

**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL** 

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas



SECCIÓN DE ESTUDIO DE POSGRADO DE LA ESIQIE

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN METALURGIA Y MATERIALES

# Estimación de la incertidumbre en las mediciones de eficiencia de inhibidores de corrosión para ductos de transporte de hidrocarburos

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

# PRESENTA

ING. RODRÍGUEZ RUIZ OSCAR DAVID

# BAJO LA DIRECCIÓN DE

DR. GODÍNEZ SALCEDO JESÚS GILBERTO

MÉXICO, D.F. 2015



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

 En la Ciudad de
 México, D. F.,
 siendo las
 12:00
 horas del día
 8
 del mes de

 Diciembre
 del
 2014
 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada

 por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de
 ESIQIE

 para examinar la tesis titulada:

"Estimación de la incertidumbre en las mediciones de eficiencia de

inhibidores de corrosión para ductos de transporte de hidrocarburos"

Presentada por el alumno:

RODRÍGUEZ	RUÍZ		OS	CAR	DAV	'ID			
Apellido paterno	Apellido materno			Nomb	ore(s)				
		Con registro:	В	1	2	0	4	4	9

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALURGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron *SU APROBACIÓN DE LA TESIS*, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

	Director de tesis
VELÁZOUEZ	DR JESTS GIL BERTO GODINEZ SALCEDO
TES ROSALES	DRA MANUELADIAZ CRUZ
1 L	$\langle \rangle$
LINAS A	DR. JOSÉ FEDERICO CHÁVEZ ALCALÁ
2	EL PRESIDENTE DI
7	
	DR. ELIAS RANGE
TES ROSALES	DR. JESOS GILBERTO GODINEZ SALCEDO DRA MANUELA DIAZ CRUZ DR. JOSÉ FEDERICO CHÁVEZ ALCALÁ EL PRESIDENTE DI DR. ELIAS RANGET



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

# CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 18 del mes de Diciembre del año 2014, el que suscribe Oscar David Rodríguez Ruiz alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica, con número de registro B120449, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado de la ESIQIE, manifiesto que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Jesús Gilberto Godínez Salcedo y cede los derechos del trabajo titulado Estimación de la Incertidumbre en las Mediciones de Eficiencia de Inhibidores de Corrosión para Ductos de Transporte de Hidrocarburos, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y el director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones: aceshigh1018@hotmail.com y jesus.godinez@icloud.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Oscar David Rodriguez Ruiz

Nombre y firma del alumno(a)



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIA EXTRACTIVAS



# DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN METALURGIA Y MATERIALES

# "ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LAS MEDICIONES DE EFICIENCIA DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN PARA DUCTOS DE TRANSPORTE DE HIDROCARBUROS"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

PRESENTA

ING. RODRÍGUEZ RUIZ OSCAR DAVID

BAJO LA DIRECCIÓN DE

DR. GODÍNEZ SALCEDO JESÚS GILBERTO

MÉXICO, D.F.

# ÍNDICE

			PÁG.
RESUMEN			V
Abstract			VI
LISTA DE FIGU	RAS		VII
LISTA DE TABI	LAS		IX
INTRODUCCIÓ	N		XI
JUSTIFICACIÓ	n y Obje	ETIVOS	XIII
CAPÍTULO 1.	Consi	DERACIONES TEÓRICAS	14
1.1	DEFIN	ición de Corrosión.	14
1.2	FORM	as de Corrosión.	15
	1.2.1	Corrosión Uniforme.	16
	1.2.2	Corrosión Galvánica.	17
	1.2.3	CORROSIÓN POR FISURAS. (CREVICE)	17
	1.2.4	CORROSIÓN POR PICADURAS. (PITTING)	19
	1.2.5	Corrosión Intergranular.	20
	1.2.6	Corrosión Erosión.	21
	1.2.7	Agrietamiento Inducido por el ambiente.	22
1.3	Funda	Amentos Termodinámicos de la Corrosión.	24
1.4	NATUR	raleza Electroquímica de la Corrosión.	25
	1.4.1	REACCIONES Y CELDAS ELECTROQUÍMICAS.	26
	1.4.2	Electrodos de Referencia y la Serie Electromotriz.	28
1.5	Cinét	ICA DE LA CORROSIÓN ACUOSA.	29
	1.5.1	REACCIONES DE CORROSIÓN.	29
	1.5.2	Teoría del Potencial Mixto.	31
	1.5.3	Teoría de Polarización.	31
	1.5.4	Resistencia a la Polarización.	36
1.6	PREVE	ención de la Corrosión.	40
	1.6.1	Selección de Materiales Apropiados.	41
	1.6.2	CAMBIO DEL MEDIO.	41
		1.6.2.1 Inhibidores de Corrosión.	42
	1.6.3	DISEÑO ADECUADO.	45

	1.6.4	PROTECCIÓN CATÓDICA Y PROTECCIÓN ANÓDICA.	45
	1.6.5	Aplicación de Recubrimientos.	46
1.7	Conceptos Estadísticos.		47
CAPÍTULO 2.	DESAR	rollo Experimental y Teórico	52
2.1	Prueb Corro Media	a Electroquímica para Determinar la Velocidad de osión de una Muestra en un Medio sin Inhibidor ( <i>Blanco</i> ) nte la Técnica de Rp. ( <i>ASTM G59</i> )	53
	2.1.1	Selección del Material.	53
	2.1.2	MATERIALES Y EQUIPOS. (ASTM G59, NACE 1D 196)	54
	2.1.3	Preparación de la Muestra (Electrodo de Trabajo). ( <i>NACE 1D 196</i> )	56
	2.1.4	Montaje Experimental. (Preparación y Acondicionamiento del Medio) ( <i>NACE 1D 196</i> )	59
	2.1.5	MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE CORROSIÓN. (ASTM G59)	61
	2.1.6	DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN SIN INHIBIDOR ( <i>Blanco</i> ). ( <i>NRF-005-PEMEX-2009, ASTM G59</i> )	63
2.2	Prueb Corro Técnio	a Electroquímica para Determinar la Velocidad de dsión de una Muestra en un Medio con Inhibidor Mediante la ca de Rp. ( <i>ASTM G59</i> )	64
	2.2.1	DOSIFICACIÓN DEL INHIBIDOR DE CORROSIÓN. ( <i>NRF-005-PEMEX-2009</i> )	64
	2.2.2	DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN CON Inhibidor. ( <i>NRF-005-PEMEX-2009, ASTM G59</i> )	65
2.3	DETER	minación de la Eficiencia del Inhibidor de Corrosión.	65
2.4	PLANT PARA L	eamiento y Desarrollo Teórico del Modelo Matemático la Estimación de la Incertidumbre.	66
CAPÍTULO 3.	RESUL	tados y Análisis Experimentales	70
3.1	RESUL	tado del Cálculo Estadístico del Área de la Muestra.	70
3.2	Anális	SIS DEL ÁREA.	70
3.3	RESUL <sup>7</sup> (DENS	tados del Valor de las Propiedades Físicas del Acero. idad y Peso Equivalente)	71
3.4	Anális Equiva	sis de las Propiedades Físicas del Acero. (Densidad y Peso alente)	72
3.5	RESUL	tados del Potencial de Corrosión.	73
3.6	Anális	sis del Potencial de Corrosión.	73
3.7	RESUL	tados de la constante B (Pendientes de Tafel).	73
3.8	Anális	SIS DE LA CONSTANTE B (PENDIENTES DE TAFEL).	74
3.9	Resultados de la Velocidad de Corrosión sin y con Inhibidor.		74

3.10	Análisis de la Velocidad de Corrosión sin y con Inhibidor.	75
3.11	RESULTADOS DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (RP).	75
3.12	ANÁLISIS DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (RP).	75
3.13	Obtención de la Eficiencia del inhibidor de Corrosión.	76
3.14	Análisis de la Eficiencia del Inhibidor de Corrosión.	76
CAPÍTULO 4.	Resultados y Análisis Teóricos	78
4.1	RESULTADOS DEL MODELO DE INCERTIDUMBRE.	78
4.2	Elaboración de la Hoja de Cálculo para la Estimación de la Incertidumbre.	80
4.3	Análisis General Acerca de la Estimación de la Incertidumbre.	81
CONCLUSIONES	5	82
ANEXO		83
BIBLIOGRAFÍA		96

# **RESUMEN**

Este trabajo tiene la finalidad de estimar la incertidumbre, obteniendo las fuentes de incertidumbre generadas al evaluar la eficiencia de inhibidores de corrosión, planteando un modelo matemático de la incertidumbre a partir de estas fuentes para satisfacer los criterios de calidad de las normas de referencia. Se realizarán pruebas para determinar velocidades de corrosión, se determinó la eficiencia del inhibidor de corrosión, se identificaron las fuentes de incertidumbre y finalmente se planteó el modelo de estimación de la incertidumbre.

A partir de una muestra de acero AISI SAE 1018 y un medio corrosivo (salmuera NACE 1D 196), de acurdo con los lineamientos de las normas de referencia: NRF-005-PEMEX-200, ASTM G59 y NACE 1D-196; se realizaron pruebas para obtener las velocidades de corrosión de las muestras en un medio con y sin inhibidor, mediante la técnica electroquímica de resistencia a la polarización (Rp), haciendo uso de un potenciostato, un equipo de computo y un programa llamado: Power CORR Version 2.56.

Posteriormente con los datos de las velocidades de corrosión se evaluó la eficiencia del inhibidor de corrosión y se realizaron graficas de eficiencia para un periodo de 24 horas, analizando las variables experimentales que intervinieron en el proceso de medición se determinaron las fuentes de incertidumbre generadas, y finalmente se elaboró el modelo de estimación de la incertidumbre en las mediciones de eficiencia de inhibidores de corrosión para ductos de transporte de hidrocarburos.

Se pretende que el trabajo desarrollado mediante la metodología descrita en las normas de referencia: NRF-005-PEMEX-2009, ASTM G 59 y NACE 1D-196; sea aplicable para: mantener el control de calidad de los métodos de trabajo, garantizar el dominio de las técnicas desarrolladas y brindar certeza de los datos obtenidos dentro del "Laboratorio de Corrosión cubículo 31 IPN- ESIQIE CEPROMIM".

# ABSTRACT

This work aims to estimate uncertainty, obtaining sources generated uncertainty in assessing the efficiency of corrosion inhibitors, posing a mathematical model of uncertainty from these sources to meet the quality criteria of reference standards. Tests to determine corrosion rates will be made, the efficiency of the corrosion inhibitor was determined, the sources of uncertainty were identified and finally the model estimation uncertainty arose.

From a sample of AISI SAE 1018 steel and a corrosive environment (brine 1D NACE 196) accord with the guidelines of reference standards: NRF-005-PEMEX-200, ASTM G59 and NACE 1D-196; Tests were conducted for the corrosion rates of the samples in a medium with and without inhibitor, by the electrochemical technique of polarization resistance (Rp), using a Potentiostat, and computer equipment called a program: Power CORR Version 2.56.

Subsequently the data of the corrosion inhibitor efficiency of corrosion was evaluated and performed graphs efficiency for a 24 hour period, analyzing the experimental variables intervening in the measurement process sources generated uncertainty is determined, and finally the model estimation uncertainty in the measurement of efficiency of corrosion inhibitors for pipelines transporting hydrocarbons are produced.

It is intended that the work done by the methodology described in the reference standards: NRF-005-PEMEX-2009, ASTM G 59 and NACE 1D-196; applicable to: maintain quality control methods work, ensure mastery of the techniques developed and provide certain data obtained within the "Corrosion Laboratory bay 31 IPN- ESIQIE CEPROMIM".

# LISTA DE FIGURAS

		PÁG.
FIGURA 1.	Factores que afectan la resistencia a la corrosión de un metal.	15
FIGURA 2.	Representación esquemática de la corrosión uniforme (corrosión generalizada).	16
FIGURA 3.	Representación esquemática de la corrosión galvánica.	17
FIGURA 4.	Representación esquemática del mecanismo de corrosión por fisuras (crevice), Etapa inicial y Etapa posterior.	18
FIGURA 5.	Diferentes formas de picaduras.	19
FIGURA 6.	Formación de picaduras.	20
FIGURA 7.	Representación esquemática de la corrosión intergranular.	21
FIGURA 8.	Tipos de Corrosión Erosión posibles, a) Impacto, b) flujo, c) retiro de productos de corrosión.	22
FIGURA 9.	Diferentes tipos de Agrietamiento inducido por el ambiente.	23
FIGURA 10.	Celda Electroquímica.	27
FIGURA 11.	Representación esquemática de la presencia de barreras de energía correspondientes al avance y retroceso de las reacciones de corrosión y reducción, en estado de equilibrio.	32
FIGURA 12.	Representación esquemática de la presencia de barreras de energía correspondientes al avance y retroceso de las reacciones de corrosión y reducción, cuando se aplica un sobrepotencial $\eta_A$ , estado polarizado.	32
FIGURA 13.	Representación esquemática de la ecuación 40, corriente resultante debido a un sobrepotencial anódico aplicado.	34
FIGURA 14.	Representación esquemática de la ecuación 53, corriente resultante debido a un sobrepotencial catódico aplicado.	36
FIGURA 15.	La pendiente de la grafica se define como resistencia de polarización (Rp).	39
FIGURA 16.	Diagrama de bloques mostrando las etapas correspondientes al desarrollo experimental y teórico.	52
FIGURA 17.	Potenciostato galvanostato, EG&G Instruments, Princeton Applied Research Model 263A.	55
FIGURA 18.	Computadora DELL Dimension E520.	55
FIGURA 19.	Parrilla eléctrica con agitación magnética, IKA C-MAG Model HS 10.	56
FIGURA 20.	Celda de corrosión K0047 Priceton Applied Reserach.	56
FIGURA 21.	Muestra cilíndrica de un acero AISI SAE 1018, donde "H" es la altura, "D" es el diámetro.	56
FIGURA 22.	Resina epoxica de alta transparencia y catalizador.	57
FIGURA 23.	Esquema dónde se muestran las partes importantes del electrodo de trabajo.	57
FIGURA 24.	Electrodo de trabajo pulido y limpio, antes de realizar la prueba electroquímica.	58
FIGURA 25.	Reactivos para la preparación de la salmuera NACE 1D 196.	59
FIGURA 26.	Keroseno para la preparación de la salmuera NACE 1D 196.	59

FIGURA 27.	Celda de corrosión completamente acondiciona, y lista para la prueba electroquímica.	61
FIGURA 28.	Electrodo de trabajo a aproximadamente 2 o 3 mm de distancia del capilar de Luggin.	62
FIGURA 29.	Grafica de la eficiencia del inhibidor contra el número de mediciones para el experimento T32.	87
FIGURA 30.	Grafica de la eficiencia del inhibidor contra el número de mediciones para el experimento T48.	88
FIGURA 31.	Grafica de la eficiencia del inhibidor contra el número de mediciones para el experimento T49.	89
FIGURA 32.	Grafica de la eficiencia del inhibidor contra el número de mediciones para el experimento T127.	90
FIGURA 33.	Grafica de la eficiencia del inhibidor contra el número de mediciones para el experimento T129.	91
FIGURA 34.	Grafica de la eficiencia del inhibidor contra el número de mediciones para el experimento T132.	92
FIGURA 35.	Grafica de la eficiencia del inhibidor contra el número de mediciones para el experimento T180.	93
FIGURA 36.	Grafica de la eficiencia del inhibidor contra el número de mediciones para el experimento T199.	94
FIGURA 37.	Grafica de la eficiencia del inhibidor contra el número de mediciones para el experimento T201.	95

# LISTA DE TABLAS

		PÁG.
TABLA 1.	Serie electromotriz.	28
TABLA 2.	Composición química de la barra de Acero al Carbono AISI-SAE 1018.	53
TABLA 3.	Valores del potencial de corrosión para cada experimento a 5 y 55 minutos.	73
TABLA 4.	Valores de la velocidad de corrosión sin y con inhibidor para cada experimento en (mpa).	74
TABLA 5.	Valores de la resistencia a la polarización sin y con inhibidor para cada experimento en ( $\pmb{\Omega}$ ).	75
TABLA 6.	Valores de la velocidad de corrosión sin y con inhibidor, y porcentaje de eficiencia del inhibidor de corrosión.	76
TABLA 7.	Valores de la resistencia a la polarización (Rp), velocidad de corrosión, coeficientes de sensibilidad e incertidumbre para el caso de la velocidad de corrosión sin inhibidor.	79
TABLA 8.	Valores de la resistencia a la polarización (Rp), velocidad de corrosión, coeficientes de sensibilidad e incertidumbre para el caso de la velocidad de corrosión con inhibidor.	80
TABLA 9.	Valores de las contantes para los cálculos de los coeficientes de sensibilidad e incertidumbre.	80
TABLA 10.	Valores de las incertidumbres y los coeficientes de sensibilidad para la eficiencia del inhibidor.	81
TABLA 11.	Estadística de 30 mediciones del diámetro de la muestra de acero 1018 y valor del área calculada.	83
TABLA 12.	Valores mínimos y máximos de elementos aleantes presentes en un acero 1018.	83
TABLA 13.	Valor de la densidad de un acero 1018 con el mínimo de elementos de aleación.	84
TABLA 14.	Valor de la densidad de un acero 1018 con el máximo de elementos de aleación.	84
TABLA 15.	Valor de la densidad de un acero 1018 con los valores conocidos de los elementos de aleación.	84
TABLA 16.	Valor del peso equivalente de un acero 1018 con el mínimo de elementos de aleación.	85
TABLA 17.	Valor del peso equivalente de un acero 1018 con el máximo de elementos de aleación.	85
TABLA 18.	Valor del peso equivalente de un acero 1018 con los valores conocidos de los elementos de aleación.	85
TABLA 19.	Valores del potencial de corrosión para los experimentos con menos del 90% de eficiencia a 5 y 55 minutos.	86
TABLA <b>20.</b>	Valores de la velocidad de corrosión sin y con inhibidor para los experimentos con menos del 90% de eficiencia en (mpa).	86
TABLA <b>21</b> .	Valores de la resistencia a la polarización sin y con inhibidor para los experimentos con menos del 90% de eficiencia en ( <b>û</b> ).	86
TABLA 22.	Valores de la velocidad de corrosión sin y con inhibidor, y porcentaje de eficiencia del inhibidor de corrosión, para los experimentos con menos del 90% de eficiencia.	86
TABLA <b>23.</b>	Resultados de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión promedio y eficiencia del inhibidor para el experimento T32.	87
TABLA <b>24</b> .	Resultados de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión promedio y eficiencia del inhibidor para el experimento T48.	88

TABLA 25.	Resultados de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión promedio y eficiencia del inhibidor para el experimento T49.	89
TABLA 26.	Resultados de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión promedio y eficiencia del inhibidor para el experimento T127.	90
TABLA 27.	Resultados de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión promedio y eficiencia del inhibidor para el experimento T129.	91
TABLA 28.	Resultados de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión promedio y eficiencia del inhibidor para el experimento T136.	92
TABLA 29.	Resultados de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión promedio y eficiencia del inhibidor para el experimento T180.	93
TABLA 30.	Resultados de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión promedio y eficiencia del inhibidor para el experimento T199.	94
TABLA 31.	Resultados de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión promedio y eficiencia del inhibidor para el experimento T201.	95

# **INTRODUCCIÓN**

La corrosión es el principal mecanismo de deterioro que presentan los metales por la acción del medio ambiente. En los países industrializados, las pérdidas económicas causadas por la corrosión son extremadamente altas, representan del 1,5% al 3,5% del producto interno bruto de estos países. Los datos estadísticos muestran que las fallas debidas a la corrosión en la industria del petróleo oscilan entre el 25% y el 30% de las pérdidas totales [7].

Para controlar eficazmente la naturaleza destructiva de la corrosión, es necesario conocer los efectos de la corrosión interna de los ductos de transporte de hidrocarburos y aplicar los principios electroquímicos de corrosión, conocer las propiedades mecánicas de los materiales y las técnicas de análisis de la corrosión.

La mitigación de la corrosión dentro del oleoducto aún permanece como un desafío de enormes proporciones, además de los continuos esfuerzos que se están haciendo para resolver o minimizar este problema. Hoy en día se conocen muchos métodos disponibles para prevenir la corrosión al interior de los oleoductos en ambientes agresivos, siendo uno de los métodos más económicos es la aplicación de inhibidores de corrosión. Las pruebas de laboratorio, especificaciones de calidad y selección de los inhibidores de corrosión se han realizado principalmente con base en la experiencia debido a los resultados obtenidos en la evaluación de la corrosión interior e inyección de inhibidores en ductos.

Las técnicas electroquímicas han favorecido el desarrollo de estudios sobre corrosión, estas técnicas tienen en común la aplicación de una perturbación al electrodo bajo estudio y al posterior análisis de la respuesta del sistema, ambos aspectos pueden ser realizados de diversas maneras de acuerdo a la disponibilidad instrumental comúnmente se utiliza un potenciostato/galvanostato. Las distintas perturbaciones aplicadas al electrodo son controladas por el programa utilizado, este programa puede tener distintas características de acuerdo al tipo de técnica en cuestión. Dentro de estas técnicas se tiene la resistencia a la polarización (Rp), que es una de las más comunes y sencillas, sin embargo una de las desventajas de aplicar

esta técnica es la incorporación de errores en las mediciones, y la incorrecta interpretación de los resultados en las mediciones tiene repercusiones económicas y sociales.

En un proceso de medición, el resultado de una medición es afectado por los componentes del sistema de medición: Equipos, instrumentos, patrones, ambiente, procedimientos, métodos, operadores, etc. Y lo que se busca es el resultado de la medición (el valor), normalmente dicho resultado parte de una medición o de un conjunto de repeticiones de medición, donde el valor es determinado por la media del grupo de valores. Al resultado de una medición se debe corregir de los errores (sistemáticos) conocidos y a este valor se asocia un intervalo, en el cual, dentro de un nivel de confianza estimado, debe estar contenido el valor verdadero. La diferencia entre el límite superior e inferior de este intervalo se denomina incertidumbre de medición.

# **JUSTIFICACIÓN**

Existe la necesidad por parte del sector petroquímico de obtener y manejar resultados confiables y representativos en relación a la evaluación y desempeño de los inhibidores de corrosión, de tal forma que a partir de estos, se puedan tomar decisiones y generar criterios de diseño, selección, control y optimización de equipos y procesos industriales.

El desarrollo que ha experimentado esta especialidad, hace necesario actualizar los métodos para el control de calidad de los inhibidores de corrosión que se adquieran de las compañías fabricantes, uniformizar criterios sobre las técnicas disponibles para evaluar e implantar programas de protección interior de ductos con base en inhibidores de corrosión, a fin de proteger eficientemente de la corrosión interior a los ductos de transporte de hidrocarburos.

# **OBJETIVOS**

- Determinar las velocidades de corrosión de una muestra de acero 1018 en un medio con y sin inhibidor mediante la técnica electroquímica de resistencia a la polarización.
- 2. Determinar la eficiencia del inhibidor de corrosión.
- 3. Determinación de las fuentes de incertidumbre.
- 4. Planteamiento del modelo de estimación de incertidumbre.

# **CAPÍTULO 1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS**

#### 1.1 Definición de Corrosión.

La corrosión es el resultado destructivo de la reacción química entre un metal o aleación metálica y su entorno. Los átomos metálicos en la naturaleza están presentes en los compuestos químicos (minerales). La misma cantidad de energía necesaria para extraer los metales de sus minerales se emite durante las reacciones químicas que produce la corrosión. La corrosión del metal de regreso a su estado combinado en compuestos químicos es similar o incluso idéntica a la de los minerales de donde se extrajeron los metales. Así, la corrosión se ha llamado la metalurgia extractiva en sentido inverso [9].

La corrosión es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente. Al deterioro por causas físicas no se le llama corrosión, pero se describe como erosión o desgaste. En algunos casos, los ataques químicos acompañan al deterioro físico, tal como se describe en los siguientes términos: la corrosión-erosión, desgaste corrosivo o corrosión por fricción [13].

Una interpretación usual del término corrosión es "el ataque a un material metálico por reacción con su entorno". El concepto de la corrosión también se puede utilizar en un sentido más amplio, por ejemplo a materiales no metálicos. La corrosión de los materiales metálicos se puede dividir en tres grupos principales:

1. La corrosión húmeda, en el que el ambiente corrosivo es agua con especies disueltas, donde el líquido es un electrolito y el proceso es típicamente electroquímica.

2. La corrosión en otros fluidos, tales como las sales fundidas y los metales fundidos.

3. La corrosión seca, donde el ambiente corrosivo es un gas seco. La corrosión en seco también se le llama con frecuencia a la corrosión química y el ejemplo más conocido es la corrosión de alta temperatura [6].

La resistencia a la corrosión o resistencia química depende de muchos factores. Su estudio exhaustivo y completo requiere el conocimiento de diversas áreas científicas como se indica en la (Figura 1). La

termodinámica, la física, la química, la metalurgia y la electroquímica son de gran importancia en la comprensión y el control de la corrosión.



Figura 1. Factores que afectan la resistencia a la corrosión de un metal.

### 1.2 Formas de Corrosión.

La corrosión ocurre en muchas y muy variadas formas, pero su clasificación generalmente se basa en uno de los tres siguientes factores:

1.- *Naturaleza de la substancia corrosiva.* La corrosión puede ser clasificada como húmeda o seca, para la primera se requiere un líquido o humedad mientras que para la segunda, las reacciones se desarrollan con gases a alta temperatura.

2.- *Mecanismo de corrosión.* Este comprende las reacciones electroquímicas o bien, las reacciones químicas.

3.- *Apariencia del metal corroído.* La corrosión puede ser uniforme y entonces el metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie, o bien, puede ser localizada, en cuyo caso solamente resultan afectadas áreas pequeñas.

Una falla por corrosión puede ser identificada como una *forma de corrosión* por inspección visual, ya sea a simple vista, con una lupa o con un microscopio. Dado que cada *forma de corrosión* tiene sus causas

características, se toma en cuenta una inspección visual simple. Sobre esta base, las siguientes formas de corrosión pueden ser definidas [8]:

- 1. Corrosión Uniforme.
- 2. Corrosión Galvánica.
- 3. Corrosión por Fisuras. (Crevice)
- 4. Corrosión por Picaduras. (Pitting)
- 5. Corrosión Intergranular.
- 6. Corrosión Erosión.
- 7. Agrietamiento Inducido por el ambiente.

### 1.2.1 Corrosión Uniforme.

Por definición, los ataques de este tipo se distribuyen uniformemente sobre la superficie, produciendo una reducción del espesor relativamente uniforme. Es la forma más simple de corrosión y por lo general se considera como la pérdida de metal debido a un ataque químico o la disolución del componente metálico en iones metálicos (Figura 2). Materiales homogéneos sin una tendencia significativa de pasivación en el entorno son susceptibles a esta forma de corrosión.

Tradicionalmente no se reconoce como una forma peligrosa de corrosión, debido a que:

- La predicción de la velocidad de reducción del espesor se puede evaluar por medio de pruebas sencillas.
- Los métodos de protección disponibles son por lo general tan eficientes que la velocidad de corrosión se reduce a un nivel aceptable. Los métodos actuales son la aplicación de recubrimientos, protección catódica, uso de inhibidores de corrosión o posiblemente cambio del ambiente o del material.



Figura 2. Representación esquemática de la corrosión uniforme (corrosión generalizada).

#### 1.2.2 Corrosión Galvánica.

Esta forma de corrosión a veces se refiere como *corrosión de metales disimiles*, la serie galvánica de los metales muestra como fluirá la corriente galvánica entre los dos metales y que metal se corroerá cuando estén en contacto más un electrolito presente.

Cuando se realiza un contacto metálico entre un metal más noble y un uno menos noble, la velocidad de corrosión se incrementará en este último y disminuirá en el primero. Una condición necesaria es que también exista una conexión electrolítica entre los metales, de modo que se produzca un circuito cerrado.

Cuando dos materiales metálicos diferentes están eléctricamente conectados y colocados en una solución conductora (electrolito), existe un potencial eléctrico. Esta diferencia de potencial proporcionará una fuerza de conducción más fuerte para la disolución del material menos noble (más negativo eléctricamente). También reducirá la tendencia del metal más noble para disolverse. (Figura 3)



Figura 3. Representación esquemática de la corrosión galvánica.

#### 1.2.3 Corrosión por Fisuras. (Crevice)

Es una forma de *corrosión localizada* que se produce dentro de huecos o aberturas formadas por el contacto metal-no metal o metal-metal. Es el resultado de las diferencias locales en las concentraciones de oxígeno, los depósitos asociados a la superficie metálica, se producen por debajo de juntas, cabezas de tornillos, bordes del recubrimiento de pintura, en las juntas de solape, entre tubos y placas de tubos de intercambiadores de calor, etc. La misma forma de corrosión se desarrolla también por debajo de depósitos de productos de corrosión, suciedad, arena, hojas, por lo que se le denomina corrosión por depósito en esos casos.

En un ambiente corrosivo, las áreas dentro de la fisura y fuera de la fisura se someten a la corrosión de la misma manera. En una solución neutra de cloruro, la disolución anódica se apoya en la reducción catódica del oxígeno:

# $Reaccion\ Anodica: M \to M^{n+} + ne^ Reaccion\ Catodica: O_2 + 2H_2O + 4e^- \to 4OH^-$

Como las reacciones proceden, se consume el oxígeno disuelto en un pequeño volumen de solución estancada dentro de la fisura. Sin embargo, esto no impide la reacción de disolución dentro de la fisura debido a que los electrones salen a través del metal, donde está disponible para la reducción demasiado oxígeno.

Cuando los iones cloruro están presentes, la situación se agrava aún más. Los cationes acumulados en el interior de la fisura atraen a los aniones cloruro cargados negativamente de la solución a granel. Aniones de hidróxido también migran, pero son menos móviles que los iones de cloruro. El cloruro de metal formado se hidroliza para producir hidróxido del metal y ácido clorhídrico:

### $MCl + H_2O \rightarrow MOH + HCl$

La (Figura 4) muestra dos etapas en el desarrollo de la corrosión por fisuras. Una junta de la brida de un metal M se expone al agua neutra que contiene oxígeno y NaCl.



Figura 4. Representación esquemática del mecanismo de corrosión por fisuras (crevice),

Etapa inicial y Etapa posterior.

### 1.2.4 Corrosión por Picaduras. (Pitting)

La corrosión por picaduras es en sí mismo un mecanismo de corrosión, pero también es una forma de corrosión que a menudo se asocia con otros tipos de mecanismos de corrosión. Se caracteriza por una *pérdida altamente localizada de metal*.

Esta forma de corrosión se caracteriza por hendiduras estrechas con un radio del mismo orden de magnitud, o menor que su profundidad. Las picaduras pueden ser de diferente forma (Figura 5). La corrosión por picaduras es una forma peligrosa de corrosión ya que el material en muchos casos puede ser penetrado sin una advertencia clara (debido a que las picaduras a menudo son estrechas) y su crecimiento es difícil de predecir.

Otro problema es que el tamaño crítico, es decir, la profundidad máxima de picadura, aumenta con el aumento del área superficial.



Figura 5. Diferentes formas de picaduras.

El principal factor que provoca y acelera la picadura es el contacto eléctrico entre metales diferentes. Estas parejas causan una diferencia de potencial que da como resultado una corriente eléctrica que fluye a través del agua o a través de acero húmedo, desde el ánodo al cátodo metálico en las inmediaciones. Las picaduras también se pueden desarrollar en superficies metálicas limpias a causa de irregularidades en la estructura física o química del metal.

La corrosión por picaduras se caracteriza por las siguientes características:

1. El ataque se distribuye en pequeñas áreas discretas. Las picaduras son a veces aisladas y algunas veces están muy juntas, dando a la zona de ataque un aspecto rugoso.

2. Las picaduras generalmente inician en la superficie superior de las partes colocadas horizontalmente y crecer en la dirección de la gravedad.

3. Las picaduras por lo general requiere un periodo de iniciación extendido antes de que aparezcan picaduras visibles.

4. Condiciones que prevalecen dentro de la hendidura hacen autoacelerable el proceso sin ningún estímulo externo. Una vez iniciado, la picadura crece a un ritmo cada vez mayor.

5. Condiciones de la solución estancada conducen a la picadura.

6. Los aceros inoxidables y aleaciones de aluminio son particularmente susceptibles a picaduras. Los aceros al carbono son más resistentes a las picaduras que aceros inoxidables.

7. Más picaduras se asocian con iones (cloruros, bromuros), e hipocloritos que son particularmente agresivos. lones (cúprico, férrico, y haluros de mercurio) son extremadamente agresivos.



Figura 6. Formación de picaduras.

#### 1.2.5 Corrosión Intergranular.

La corrosión intergranular es una *forma localizada de la corrosión*. Se trata de un ataque preferencial de límites de grano o de las zonas adyacentes a estos, poco o ningún ataque se observa en la parte principal del grano. Esto resulta en la pérdida de resistencia y ductilidad. El ataque es a menudo rápido, penetrando profundamente en el metal causando fallas. Los factores que contribuyen al aumento de la reactividad de la zona del límite de grano son:

1. La segregación de los elementos específicos o compuestos en el límite de grano, como en las aleaciones de aluminio o aleaciones de níquel-cromo.

2. De Enriquecimiento de uno de los elementos de aleación en el límite de grano, como en el latón.

3. El agotamiento del componente resistente a la corrosión en el límite de grano, como en los aceros inoxidables.

En la mayoría de los casos hay una zona de menos material noble en los límites de grano, que actúa como un ánodo, mientras que las otras partes de la superficie forman el cátodo. La relación de área entre el cátodo y el ánodo es muy grande, y por lo tanto la intensidad de la corrosión puede ser alta. En algunos casos, los precipitados en los límites de grano pueden ser más nobles que el material en general; estos precipitados estimularán ataques en los límites de grano, actuando como cátodos locales eficientes (por ejemplo en aleaciones de aluminio). La corrosión intergranular se produce en aceros inoxidables, aleaciones base níquel, aluminio, magnesio, cobre y zinc fundido.



Figura 7. Representación esquemática de la corrosión intergranular.

### 1.2.6 Corrosión Erosión.

El término "erosión" se aplica al deterioro debido a la fuerza mecánica. Cuando existen factores que contribuyen a la erosión para acelerar la velocidad de corrosión en un metal, el ataque se llama "corrosión Erosión." Es causada generalmente por un medio corrosivo acuoso o gaseoso que fluye sobre la superficie del metal o que incide sobre este.

El mecanismo describe que los depósitos de productos de corrosión, o sales precipitan debido al proceso de corrosión, se disuelven o se impide su formación, de manera que la superficie del material se convierte en una superficie metálicamente limpia y por lo tanto más activa. En casos extremos, la corrosión por erosión puede estar acompañada por la erosión mecánica pura, donde las partículas sólidas en el fluido pueden arrancar las partículas del material en sí y causar la deformación plástica, que puede hacer que el metal sea aún más activo.

a) Corrosión por impacto, se producen a menudo en sistemas de dos fases o de flujo multifasico, en particular cuando el flujo se ve obligado a cambiar de dirección (Figura 8a). En los casos con partículas sólidas, la situación se puede ilustrar como en la (Figura 8c), donde los productos de corrosión se retiran.

b) Corrosión por turbulencia, que se produce en zonas con fuerte turbulencia tales como la entrada en los tubos de intercambio de calor (Figura 8b).

c) Aumento de la corrosión debido a la eliminación de productos de corrosión por desgaste debido a partículas que se mueven a lo largo y en contacto con la superficie.



Figura 8. Tipos de Corrosión Erosión posibles, a) Impacto, b) flujo, c) retiro de productos de corrosión.

### 1.2.7 Agrietamiento Inducido por el Ambiente

La fractura frágil en una aleación dúctil normalmente en presencia de un ambiente que provoca corrosión uniforme se define como Agrietamiento Inducido por el Ambiente. Tres tipos relacionados pero distintos en su mecanismo de falla incluyen: *Agrietamiento por corrosión y esfuerzos (SCC), corrosión fatiga (CF), y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC).* 

*Agrietamiento por corrosión y esfuerzos (SCC)* se puede definir como la formación de grietas debido a los efectos simultáneos de tensión estática y un medio corrosivo. Los esfuerzos de tensión pueden proceder de carga externa, fuerzas centrífugas o por cambios de temperatura, o pueden ser tensiones internas inducidas por trabajo en frío, soldadura o tratamiento térmico.

*Corrosión fatiga (CF)* es la formación de grietas debido a las distintas tensiones combinadas con la corrosión. También puede ser definida como la fatiga estimulada y acelerada por la corrosión. Las típicas

fracturas por fatiga se producen en ambientes no corrosivos muestran una gran área de superficie lisa, donde la grieta ha crecido por fatiga y un área (a menudo más pequeña) muestra una superficie rugosa y cristalina formada por fractura rápida cuando la tensión máxima alcanza la resistencia final.

*Agrietamiento inducido por hidrogeno (HIC)* es un término general que se refiere a los daños mecánicos de un metal causado por la presencia, o con interacción, del hidrógeno. Los daños por hidrógeno se pueden clasificar en cuatro tipos distintos:

- La formación de ampollas por hidrógeno resulta de la penetración de hidrogeno a través del metal, el resultado es la deformación localizada.
- La fragilización por hidrogeno también es causado por la penetración de hidrogeno en el metal, resultando en una pérdida de ductilidad y resistencia a la tensión
- La descarburación o la eliminación de carbono del acero, se produce a menudo por hidrógeno húmedo a altas temperaturas.
- 4. El ataque por hidrogeno se refiere a la interacción entre el hidrógeno y el componente de una aleación a altas temperaturas.

El ataque por hidrógeno es la reacción del hidrógeno con carburos en aceros para formar metano, lo que resulta en la descarburación, huecos y ampollas en la superficie. Las ampollas por hidrógeno o grietas por hidrógeno más pequeñas se hacen evidentes cuando los huecos internos llenos de hidrógeno estallan en la superficie. Los huecos se forman cuando el hidrógeno atómico migra desde la superficie hacia los defectos e inclusiones internas, donde el gas de hidrógeno molecular puede nuclearse, la generación de una presión interna es suficiente para deformar y romper el metal localmente.



Figura 9. Diferentes tipos de Agrietamiento inducido por el ambiente.

### 1.3 Fundamentos Termodinámicos de la Corrosión.

Los estudios y cálculos termodinámica indican la dirección espontánea que tomará la reacción.

En el caso de la corrosión, los cálculos termodinámica pueden determinar si la corrosión es teóricamente posible. Frecuentemente los factores metalúrgicos tienen una marcada influencia sobre la resistencia a la corrosión. En muchos casos, la estructura metalúrgica de las aleaciones puede ser controlada para reducir el ataque corrosivo [8].

La fuerza impulsora de la corrosión es la disminución de la energía asociada con la oxidación de un metal. La termodinámica analiza y cuantifica esta fuerza impulsora. Predice si pueden o no pueden ocurrir las reacciones (es decir, si el metal será corroído o si será estable). Sabiendo la termodinámica de las posibles reacciones, es más posible comprender, predecir y controlar la corrosión [1].

El cambio en la energía libre de Gibbs  $\Delta G$ , para cualquier reacción química indica la tendencia de que la reacción se lleve a cabo. Cuando un sistema se transforma de un estado a otro, a presión y temperatura constantes, el sistema está sujeto a un cambio de entalpía libre (o energía libre de Gibbs) dado por:

 $\Delta G$  = (Trabajo máximo disponible desde el sistema a través del estado de transición), cuando el trabajo está dado en sentido positivo.

$$\Delta G = -(W_m - P\Delta V) \tag{Ec 1}$$

Se sabe que el sistema tiende a transformar a niveles más bajos de energía por sí mismo; es decir, una transición de estado neto (una reacción neta) que se produce sin ningún suministro externo de energía, se acompaña de una  $\Delta G$  negativa [13]. Tal reacción es llamada reacción espontánea. Así tenemos:

ΔG Negativa Reacción espontánea, el sistema puede llevar a cabo el trabajo y libera energía.

 $\Delta G = 0$  El sistema está en equilibrio.

 $\Delta G$  Positiva La energía debe ser suministrada para obtener esta.

#### 1.4 Naturaleza Electroquímica de la Corrosión.

La corrosión de los metales y aleaciones en ambientes acuosos u otros líquidos iónicamente conductor es casi siempre de naturaleza electroquímica. Se produce cuando dos o más reacciones electroquímicas tienen lugar sobre una superficie metálica. Una de estas reacciones resulta en el cambio del metal o en alguno de los elementos dentro de la aleación a partir de un estado metálico a un estado no metálico. Los productos de la corrosión se pueden disolver en especies o productos de corrosión sólidos. Dado que las reacciones electroquímicas son el origen de la corrosión, la superficie de metal que se corroe se considera como un electrodo. El líquido iónicamente conductor es el electrolito en el que las reacciones tienen lugar.

*La estructura de la interfaz electrodo / electrolito*: Hay una separación de cargas entre los electrones en el metal y los iones en el electrolito, la creación de una doble capa cargada eléctricamente. Los iones en la solución interactúan con moléculas de agua.

*Transporte de especies químicas*: Esta se lleva a cabo a través de la doble capa y en el electrolito por difusión.

La diferencia de potencial a través de la interfaz electrodo / electrolito: El potencial del electrodo necesita ser medido para evaluar el comportamiento de la corrosión de un metal. La medición del potencial requiere el uso de electrodos de referencia.

Los procesos que rigen la corrosión: Se trata de procesos del electrodo, que implican reacciones de oxidación y reducción (reacciones anódicas o catódicas). El sistema de corrosión no produce ninguna carga neta y, por lo tanto, los electrones producidos por la oxidación electroquímica del metal (reacción anódica) deben ser consumidos por una reacción de reducción electroquímica (reacción catódica).

Las reacciones electroquímicas son reacciones que se producen con transferencia de carga entre los reactivos neutros o iónicos y un material conductor, llamado el electrodo, actuando como una fuente de electrones o un sumidero de electrones. Las reacciones electroquímicas implican un cambio de valencia; es decir, la oxidación o reducción de los elementos que reaccionan. La oxidación es la sustracción de

los electrones de los átomos, lo que resulta en un aumento de la valencia, y la reducción es la adición de electrones a los átomos dando lugar a una disminución de la valencia [1].

#### 1.4.1 Reacciones y Celdas Electroquímicas.

Las reacciones electroquímicas pueden dividirse en al menos dos semirreacciones, cada media-reacción implica la pérdida o ganancia de electrones por especies químicas que, se someten a cambios de valencia. Las medias reacciones implican: (1) la superficie del metal en la que los iones metálicos pasan o se depositan desde la solución, o (2) el estado de valencia de otras especies es cambiado. Si se producen las medias reacciones de los metales separadas físicamente en un medio conductor apropiado (normalmente una solución acuosa), se observa que existe una diferencia de potencial eléctrico entre ellos. Por ejemplo, considere la siguiente reacción de corrosión:

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$$
 (Ec 2)

O si se toman en cuenta los estados de ionizados del HCl y  $FeCl_2$ , las reacciones, equivalentes son:

$$Fe + 2H^+ + 2Cl^- \to Fe^{2+} + 2Cl^- + H_2$$
 (Ec 3)

$$Fe + 2H^+ \to Fe^{2+} + H_2 \tag{Ec 4}$$

La (*Ec* 4) es la suma de las siguientes semirreacciones:

$$Fe \to Fe^{2+} + 2e^{-} \tag{Ec 5}$$

$$2H^+ + 2e^- \to H_2 \tag{Ec 6}$$

Donde el Hierro, después de haber perdido los electrones para formar iones ferrosos, se oxida, y los iones de hidrógeno se reducen a gas hidrógeno. Conceptualmente, las dos medias reacciones pueden ocurrir en superficies físicamente distintas mediante la colocación de hierro en una solución de iones ferrosos y de platino, que normalmente es químicamente inerte, en una solución de iones hidrógeno en la que se hace burbujear gas hidrógeno. Una barrera porosa separa los dos electrodos, a través de la cual puede ocurrir la conducción eléctrica iónica (con un mezclado mínimo de las soluciones). Hay una diferencia de potencial en esta barrera líquido / líquido, pero es generalmente pequeña en comparación con otras diferencias de potencial [10].

Ahora vamos a considerar una celda electroquímica con electrodos del metal **A** y del metal **B**, respectivamente, como se muestra en la (Figura 10). Una pared porosa evita la mezcla de los electrolitos de los dos compartimentos en la celda.



Figura 10. Celda Electroquímica.

Los metales *A* y *B* están en equilibrio con sus respectivos iones  $A^{Z+}$  y  $B^{Z+}$ en el líquido, es decir, que se ha establecido el equilibrio para las reacciones:

$$A^{z+} + ze^- \leftrightarrow A \tag{Ec 7}$$

$$B^{z+} + xe^- \leftrightarrow B \tag{Ec 8}$$

Esta celda se llama celda reversible (no hay pérdida debido al flujo de corriente).

En el voltímetro podemos leer un voltaje  $E_0$ . La máxima energía eléctrica que se puede lograr de la celda es equivalente al trabajo máximo, es igual a (*voltaje* \* *carga*) =  $E_0 * Q$ . Al mismo tiempo, por definición, también es =  $-\Delta G$ . Ahora bien, las leyes de Faraday nos dicen que por cada mol de una especie (de valencia *z*) que reacciona en un electrodo, una carga de Q = zF está circulando a través de la celda.  $F = Constande de Faraday \approx 96500 \frac{C}{mol e^{-1}}$ . De aquí tenemos que el cambio de entalpía libre por mol de una especie que reacciona con el electrodo, se puede expresar por:

$$\Delta G = -zFE_0 \tag{Ec 9}$$

Por esto, se han logrado avances considerables: la función termodinámica más importante se ha relacionado con el voltaje de pila eléctrica. Mediante la (Ec 9) también hemos definido la señal del voltaje de celda como una reacción espontánea que corresponde a un voltaje de celda positivo. Para forzar la reacción en la dirección opuesta, un voltaje externo contrario de al menos la misma magnitud tiene que aplicarse, este voltaje contrario se define negativo [6].

Por definición, las reacciones catódicas son los tipos de reacciones que dan lugar a la reducción, tales como:

$$M^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow M(s) \tag{Ec 10}$$

Las reacciones anódicas son los tipos de reacciones que dan lugar a la oxidación, tales como:

$$M(s) \to M^{2+}(aq) + 2e^{-}$$
 (Ec 11)

Debido a la producción de electrones durante la oxidación y el consumo de electrones durante la reducción, la oxidación y la reducción son eventos que se acoplan [1].

Es útil establecer una representación más generalizada para las reacciones en la celda electroquímica, de la siguiente manera:

$$xM + mX^{x+} \leftrightarrow xM^{m+} + mX \tag{Ec 12}$$

Que es la suma de las siguientes dos reacciones de células medio:

$xM \leftrightarrow xM^{m+} +$	(xm)e	(	(Ec 13)	
--------------------------------	-------	---	---------	--

$$mX^{x+} + (xm)e \leftrightarrow + mX \tag{Ec 14}$$

$$x(M \leftrightarrow M^{m+} + me) \tag{Ec 15}$$

$$m(X^{x+} + xe \leftrightarrow X) \tag{Ec 16}$$

#### **1.4.2** Electrodos de Referencia y la Serie Electromotriz.

Los potenciales estándar al equilibrio para algunas reacciones de media celda se muestran en la (Tabla 1). Al electrodo normal de hidrógeno se le asigna arbitrariamente un potencial de 0,0*V*; a los demás potenciales de media celda se les menciona con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

Reacción de media celda.	Potencial estándar, 25 °C
$Au^{3+} + 3e^- = Au$	1,50 V
$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	0,854 V
$Ag^+ + e^- = Ag$	0,800 V
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000 V Referencia
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,440 V
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,763 V
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,660 V

Tabla 1. Serie electromotriz.

El signo que se le debe dar al potencial se determina por la dirección de la reacción espontánea en el electrodo cuando está acoplado a un electrodo normal de hidrógeno.

El electrodo de referencia de Calomel ha sido durante mucho tiempo un electrodo de referencia estándar que se utiliza en el laboratorio. Se compone de mercurio en equilibrio con  $Hg_2^{2+}$ , la actividad de los cuales se determina por la solubilidad del  $Hg_2Cl_2$  (cloruro de mercurio). La media reacción es la siguiente [13].

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \to 2Hg + \sim 2Cl^ \phi^{\circ} = 0.268 V$$
 (Ec 17)

### 1.5 Cinética de la Corrosión Acuosa.

El concepto de tendencia a la corrosión se basa en la termodinámica. En la práctica, sin embargo, estamos preocupados principalmente con las velocidades de corrosión, es decir, con la cinética. Algunos metales con tendencia pronunciada a reaccionar (por ejemplo, el aluminio), reaccionan tan lentamente que cumplen los requisitos de un metal estructural, cuando en realidad pueden ser más resistentes en algunos medios que otros metales que tienen inherentemente menos tendencia a reaccionar. Un enfoque fundamental de los estados de no equilibrio, junto con el cálculo de las velocidades de corrosión, comienzan con la consideración primordial de que el equilibrio ha sido perturbado. Por lo tanto, es necesario conocer el estado de equilibrio del sistema antes de poder apreciar los diversos factores que controlan la velocidad a la que el sistema tiende al equilibrio, es decir, la velocidad de corrosión [14].

#### 1.5.1 Reacciones de Corrosión.

La corrosión acuosa es un proceso electroquímico que ocurre en la interfase entre un material y una solución acuosa (comúnmente, pero no exclusivamente, un metal). Para que se produzca la corrosión, una reacción de oxidación (en general, la disolución de metal y/o la formación de óxido metálico) y una reacción de reducción (comúnmente, protones, agua, o la reducción del oxígeno disuelto) deben ocurrir simultáneamente.

En términos electroquímicos, una reacción anódica (oxidación Ox):

$$M \to M^{n+} + ne^- \tag{Ec 18}$$

Donde *M* representa un metal y  $M^{n+}$  un catión del metal disuelto, está acoplada a una reacción catódica (reducción *R*):

$$Ox + ne^- \rightarrow Red$$
 (Ec 19)

Donde Ox representa un oxidante soluble y Red la forma reducida del oxidante que puede o no ser una especie soluble. Un ejemplo de un reactivo catódico que produce un producto soluble es la reducción del oxígeno:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \to 4OH^-$$
 (Ec 20)

Un ejemplo de una reacción catódica que produce un producto gaseoso es la reducción de protones:

$$2H^+ + 2e^- \to H_2 \tag{Ec 21}$$

La suma de dos medias reacciones electroquímicas, una anódica (*Ec* 18) y una catódica (*Ec* 19), es la reacción global de corrosión:

$$M + Ox \to M^{n+} + Red \tag{Ec 22}$$

Un ejemplo es la disolución de hierro en una solución airada:

$$2Fe + O_2 + 2H_2O \to 2Fe^{2+} + 4OH^-$$
 (Ec 23)

Por lo tanto, la corrosión es el acoplamiento de la unión de dos reacciones electroquímicas en la misma superficie. Este acoplamiento se produce en un único potencial, conocido como el potencial de corrosión  $(E_{corr})$ . Este potencial dependerá de las velocidades relativas de las reacciones anódicas y las reacciones catódicas, y el estado de oxidación del catión de metal disuelto puede cambiar como  $(E_{corr})$ . Por lo tanto, un oxidante capaz de conducir el potencial de corrosión a un valor más positivo podría producir un estado de oxidación más alto del metal (por ejemplo,  $Fe^{3+}$  en lugar de  $Fe^{2+}$ ).

Para mantener un equilibrio, la cantidad de reactivo catódico (Ox) consumido debe ser igual a la cantidad de producto de corrosión ( $M^{n+}$ ) formada. Debido a que los electrones son liberados por la reacción anódica, y consumidos por la reacción catódica, la corrosión se puede expresar en términos de una corriente electroquímica (i). Además, el requisito de balance de masas requiere que la corriente que fluye en la reacción catódica debe ser igual a la corriente que fluye fuera de la reacción anódica [1].

#### 1.5.2 Teoría del Potencial Mixto.

La Teoría del Potencial Mixto consta de dos simples hipótesis:

- Cualquier reacción electroquímica se puede dividir en dos o más reacciones parciales, una de oxidación y otra de reducción.
- No puede haber ninguna acumulación neta de carga eléctrica durante una reacción electroquímica.

Se puede demostrar experimentalmente que las reacciones electroquímicas se componen de dos o más reacciones parciales de oxidación o de reducción. La segunda hipótesis es una reformulación de la ley de conservación de la carga. De ello depende que, durante la corrosión de un metal, la suma de todas las reacciones de oxidación sean igual a la suma de todas las reacciones de reducción.

$$\sum R. O. = \sum R. R. \tag{Ec 24}$$

### 1.5.3 Teoría de Polarización.

Si el equilibrio a un electrodo se ve perturbado, una corriente neta fluye a través de su superficie desplazando el potencial en una dirección y en una medida dependiendo de la dirección y magnitud de la corriente. El cambio de potencial se llama polarización y su valor ( $\eta$ ) es el sobrepotencial [9].

Cuando una reacción se mueve lejos del equilibrio, se obtiene una corriente resultante en una de las direcciones. Una resistencia mayor o menor siempre actuará en contra del flujo de corriente a través de la interfase, se requiere un cierto sobrepotencial para hacer frente a esta resistencia. La polarización es causada por la resistencia contra la propia reacción en la interfase metal-solución. Hay una barrera de energía que los átomos o iones reales tienen que superar para ser transferidos a un nuevo estado. Para la polarización la relación entre la densidad de corriente, ( $i_0$ ), y el sobrepotencial, ( $\eta$ ), (Figuras 11, 12).



Figura 11. Representación esquemática de la presencia de barreras de energía correspondientes al avance y retroceso de las reacciones de corrosión y reducción, en estado de equilibrio.



**Figura 12.** Representación esquemática de la presencia de barreras de energía correspondientes al avance y retroceso de las reacciones de corrosión y reducción, cuando se aplica un sobrepotencial  $\eta_A$ , estado polarizado.

El cambio total de energía libre ( $\Delta G^*$ ) debido al sobrepotencial aplicado ( $\eta$ ) se deduce de la ecuación general:

$$\Delta G^* = -zE_0F = -z\eta_A F (Jouls) = \frac{z\eta_{AF}}{4.18} \quad (Calorias) \tag{Ec 25}$$

Donde:

 $\Delta G^*$  = Energía Libre.

z = Numero de electrones que intervienen.

 $E_0$  = Potencial de corrosión.  $E_{corr}$ 

*F* = Constante de Faraday =  $96500 \frac{C}{mol e^{-}}$ 

 $\eta_A$  = Sobrepotencial anódico.  $E - E_{corr}$ 

$$i_{corr} = L_A e^{\frac{-\Delta G^*_A}{RT}} = L_C e^{\frac{-\Delta G^*_C}{RT}}$$
(Ec 26)

 $L_A$ ,  $L_C$  Son parámetros con constantes dimensionales.  $i_R(resultante)$ 

Si  $i_R$  es la densidad de corriente resultante debido al sobrepotencial aplicado ( $A\ cm^{-2}$ )

$$i_{R} = L_{A}e^{\frac{-\left[\Delta G_{A}^{*} - \frac{\alpha z \eta_{A}F}{4.18}\right]}{RT}} - L_{C}e^{\frac{-\left[\Delta G_{C}^{*} + \frac{(1-\alpha)z\eta_{C}F}{4.18}\right]}{RT}}$$
(Ec 27)

$$i_{R} = L_{A} e^{\frac{-[\Delta G_{A}^{*}]}{RT}} e^{\frac{\alpha z \eta_{A} F}{4.18RT}} - L_{C} e^{\frac{-[\Delta G_{C}^{*}]}{RT}} e^{\frac{-(1-\alpha)z \eta_{C} F}{4.18RT}}$$
(Ec 28)

Donde:

$$i_{corr} = e^{\frac{-[\Delta G_A^*]}{RT}} - e^{\frac{-[\Delta G_C^*]}{RT}}$$
(Ec 29)

Sustituyendo la (Ec 29) en la (Ec 28) queda:

$$i_{R} = i_{corr} \left[ e^{\frac{\alpha z \eta_{A} F}{4.18RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha)z \eta_{C} F}{4.18RT}} \right]$$
(Ec 30)

Para valores demasiado altos de sobrepotencial ( $\eta_A$  ↑), y reajustando el segundo término de la (*Ec* 30), queda:

$$e^{\frac{\alpha z \eta_A F}{4.18RT}} \to \infty, e^{\frac{(1-\alpha)z \eta_C F}{4.18RT}} \to 0$$
 (Ec 31)
El segundo término de la (*Ec* 30) tiende a cero, se hace despreciable dicho término, experimentalmente se ha visto que para valores  $\eta_A > 25 \ mV$ , solamente se considera el primer término exponencial de la (*Ec* 30) y queda:

$$i_R = i_{corr} \left[ e^{\frac{\alpha z \eta_A F}{4.18 R T}} \right]$$
 (Ec 32)

Aplicando logaritmo natural a la (*Ec* 32) queda:

$$\ln i_R = \ln i_{corr} + \ln e^{\frac{\alpha z \eta_A F}{4.18RT}}$$
(Ec 33)

Desarrollando la (*Ec* 33) queda:

$$\ln i_R = \ln i_{corr} + \frac{\alpha z \eta_A F}{4.18RT}$$
(Ec 34)

Donde:

$$\frac{\alpha z \eta_A F}{4.18RT} = \ln i_R - \ln i_{corr} = 2.303 \left( \log i_R - \log i_{corr} \right)$$
(Ec 35)

Despejando el sobrepotencial ( $\eta_A$ ) de la (*Ec* 35) queda:

$$\eta_A = \frac{(2.303)(4.18)RT}{\alpha zF} \log i_R - \frac{(2.303)(4.18)RT}{\alpha zF} \log i_{corr}$$
(Ec 36)

El término se define: 
$$\frac{(2.303)(4.18)RT}{\alpha zF} \equiv b_A$$
(*Ec* 37)

Sustituyendo  $\boldsymbol{b}_A$  en la (*Ec* 36) queda:  $\eta_A = b_A \log i_R + -b_A \log i_{corr}$  (*Ec* 38)

El término se define: 
$$-b_A \log i_{corr} \equiv a_A$$
 (*Ec* 39)

Sustituyendo  $a_A$  en la (*Ec* 38) queda:  $\eta_A = b_A \log i_R + a_A$  (*Ec* 40)





Si se aplica un sobrepotencial catódico, más negativo que el potencial de corrosión, esto es:

$$\eta_C = E_{corr} - E \tag{Ec 41}$$

Retomando la (Ec 30) y reescribiéndola queda:

$$i_R(C) = i_{corr} \left[ e^{\frac{\alpha z \eta_A F}{4.18RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha)z \eta_C F}{4.18RT}} \right]$$
(Ec 42)

Para valores muy altos de ( $\eta_{\ell}$  ^), el segundo término de la (*Ec* 42), queda:

$$e^{\frac{\alpha z \eta_A F}{4.18RT}} \to 0, e^{\frac{-(1-\alpha)z \eta_C F}{4.18RT}} \to \infty$$
 (Ec 43)

El primer término de la (Ec 42) tiende a cero, se hace despreciable dicho término, solamente se considera el segundo término exponencial de la (Ec 42) y queda:

$$i_r(C) = -i_{corr} \left[ e^{\frac{-(1-\alpha)z\eta_C F}{4.18RT}} \right]$$
(Ec 44)

Considerando valores absolutos la (Ec 44) queda:

$$|i_R(\mathcal{C})| = i_{corr} \left[ e^{\frac{-(1-\alpha)z\eta_C F}{4.18RT}} \right]$$
(Ec 45)

Aplicando logaritmo natural a la (*Ec* 45) queda:

$$\ln|i_R(C)| = \ln i_{corr} \left[ e^{\frac{-(1-\alpha)z\eta_C F}{4.18RT}} \right]$$
 (Ec 46)

Desarrollando la (*Ec* 46) queda:

$$\ln|i_R(C)| = \ln i_{corr} - \frac{(1-\alpha)z\eta_C F}{4.18RT}$$
 (Ec 47)

Donde:

$$\frac{(1-\alpha)z\eta_{C}F}{4.18RT} = \ln i_{corr} - \ln|i_{R}(C)| = 2.303 \left(\log i_{corr} - |i_{R}(C)|\right) \quad (Ec\,48)$$

Despejando el sobrepotencial ( $\eta_{\it C}$ ) de la ( $\it Ec\,48$ ) queda:

$$\eta_{C} = \frac{(2.303)(4.18)RT}{(1-\alpha)zF} \log i_{corr} - \frac{(2.303)(4.18)RT}{(1-\alpha)zF} \log |i_{R}(C)|$$
(Ec 49)

El término se define: 
$$\frac{(2.303)(4.18)RT}{(1-\alpha)zF} \equiv b_C$$
 (Ec 50)

Sustituyendo  $\boldsymbol{b}_{\boldsymbol{C}}$  en la (*Ec* 49) queda:  $\eta_{\boldsymbol{C}} = b_{\boldsymbol{C}} \log i_{corr} + -b_{\boldsymbol{C}} \log |i_{\boldsymbol{R}}(\boldsymbol{C})|$  (*Ec* 51)

El término se define:  $-b_c \log i_{corr} \equiv a_c$  (*Ec* 52)

Sustituyendo  $a_c$  en la (*Ec* 52) queda:  $\eta_c = b_c \log |i_R(c)| + a_c$  (*Ec* 53)



Figura 14. Representación esquemática de la ecuación 53, corriente resultante debido a un sobrepotencial catódico aplicado.

#### 1.5.4 Resistencia a la Polarización.

Una de las técnicas electroquímicas de corriente continua para obtener información de la cinética de corrosión es la resistencia a la polarización (**Rp**). La técnica consiste en aplicar un barrido de potencial desde  $E_{corr} = -25 \ mV$  a  $E_{corr} = +25 \ mV$ , registrando la variación de potencial ( $\Delta E$ ) y de corriente ( $\Delta I$ ) en el sistema debido a este barrido.

La principal ventaja de resistencia a la polarización es que es un método no destructivo que emplea bajas perturbaciones ( $\pm 25 mV$ ) permitiendo determinar la velocidad de corrosión cuando se ha alcanzado el estado estacionario ( $E_{corr}$ ). Así mismo, pueden estimarse valores de resistencia a la corrosión y ésta convertirse a velocidades de corrosión, permitiendo determinar la rapidez con la que se corroerá el metal para estimar la vida útil del mismo [9].

Los materiales que son susceptibles de ser evaluados mediante la aplicación de resistencia a la polarización deben estar en electrolitos conductores, es decir, que la resistividad de las soluciones no

sea alta, y deben encontrarse libres de películas resistivas, pues la Rp es una técnica inclusiva que globaliza todas las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas.

Las medidas de Rp presentan varias limitaciones como son, que solamente miden corrosión general y no pueden determinar tipo de corrosión ó qué tipo de cinética controla el proceso, es decir su mecanismo de corrosión. Sin embargo las condiciones bajo las cuales la ecuación de Stern-Geary es válida y en consecuencia, puede ser aplicada sin restricción, son muy simples y pueden resumirse de la siguiente manera: son todas las condiciones que limitan a la ecuación de Butler-Volmer [9].

La técnica electroquímica llamada Resistencia a la Polarización es el resultado de la aproximación de bajo campo a la ecuación de Butler-Volmer [9].

A partir de la (Ec 30):

$$i_{R} = i_{corr} \left[ e^{\frac{\alpha z \eta_{A} F}{4.18 R T}} - e^{\frac{-(1-\alpha) z \eta_{C} F}{4.18 R T}} \right]$$
(Ec 30)

Ocupando terminología de corrosión se tiene que:

$$\eta = E - E_{corr}$$
  
 $E =$  Potencial de equilibrio  
 $E_{corr} =$  Potencial de corrosión.  
 $i_{corr} =$  Corriente de corrosión.  
 $i_R =$  Corriente resultante.

Quedando la (Ec 30) así:

$$i_{R} = i_{corr} \left[ e^{\frac{\alpha zF (E - E_{corr})}{4.18RT}} - e^{\frac{-(1 - \alpha)zF (E - E_{corr})}{4.18RT}} \right]$$
(Ec 54)

Retomando el desarrollo de Tafel, las ecuaciones se pueden reescribir así:

$$\beta_a = b_A \equiv \frac{(2.303)(4.18)RT}{\alpha z F}$$
(Ec 55)

$$\therefore \frac{1}{\beta_a} = \frac{\alpha z F}{(2.303)(4.18)RT}$$
 (Ec 56)

$$\beta_c = b_c \equiv -\frac{(2.303)(4.18)RT}{(1-\alpha)zF}$$
(Ec 57)

$$\therefore \frac{1}{\beta_c} = -\frac{(1-\alpha)zF}{(2.303)(4.18)RT}$$
 (Ec 58)

Sustituyendo las (*Ec* 55) y (*Ec* 57) en la (*Ec* 54) queda:

$$i_{R} = i_{corr} \left[ e^{\frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta_{a}}} - e^{\frac{-2.303(E-E_{corr})}{\beta_{c}}} \right]$$
(Ec 59)

Desarrollando serie de potencias:

$$e^{x} = 1 + x + \frac{x^{2}}{2!} + \frac{x^{3}}{3!} + \frac{x^{4}}{4!} + \cdots \frac{x^{n}}{n!}$$

$$x \to 0; \frac{\Delta E}{\beta} < 0.1$$

$$e^{x} = 1 + x$$

$$x \equiv 2.303(E - E_{corr})$$
Sustituyendo:
$$2.303(E - E_{corr}) = x$$

$$e^{\frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta_a}} = e^{\frac{x}{\beta_a}}$$
(Ec 60)  
$$e^{\frac{-2.303(E-E_{corr})}{\beta_c}} = e^{-\frac{x}{\beta_c}}$$
(Ec 61)

Sustituyendo la  $(Ec \ 60)$  y la  $(Ec \ 61)$  en la  $(Ec \ 59)$  queda:

$$i_R = i_{corr} \left[ e^{\frac{x}{\beta_a}} - e^{-\frac{x}{\beta_c}} \right]$$
 (Ec 62)

Si  $x \to 0$ ;  $E \to E_{corr}$ 

$$e^{\frac{x}{\beta_a}} \to 1 + \frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_a}$$
(Ec 63)

$$e^{-\frac{x}{\beta_c}} \to 1 - \frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_c}$$
(Ec 64)

Sustituyendo la (Ec 63) y la (Ec 64) en la (Ec 62) queda:

$$i_R = i_{corr} \left[ 1 + \frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_a} - 1 + \frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_c} \right]$$
(Ec 65)

Desarrollando la (Ec 65) queda:

$$i_R = i_{corr} \left[ \frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_a} + \frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_c} \right]$$
(Ec 66)

Despejando  $(E - E_{corr})$  de la (Ec 66) queda:

$$i_R = 2.303 i_{corr} \left[ \frac{\beta_c + \beta_a}{\beta_a \beta_c} \right] (E - E_{corr})$$
(Ec 67)

$$(E - E_{corr}) = \frac{i_R}{2.303 i_{corr} \left[\frac{\beta_c + \beta_a}{\beta_a \beta_c}\right]}$$
(Ec 68)

$$(\Delta E) = \frac{1}{2.303i_{corr}} \left[ \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_c + \beta_a} \right] i_R \tag{Ec 69}$$

Despejando (E) de la (Ec 68) queda:

$$E = E_{corr} + \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 i_{corr} (\beta_c + \beta_a)} i_R$$
 (Ec 70)

Gráficamente: 
$$Rp \equiv \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 i_{corr} (\beta_c + \beta_a)}$$
 (Ec 71)



Figura 15. La pendiente de la grafica se define como resistencia de polarización (Rp).

Una vez que se calcula  $i_{corr}$  a partir de Rp y las constantes de Tafel, se puede calcular la velocidad de corrosión  $V_{corr}$  considerando la siguiente ecuación basada en la Ley de Faraday:

$$V_{corr} = C \frac{P_{eq} i_{corr}}{A\rho}$$
(Ec 72)

C: Constante de conversión que depende de las unidades de Vcorr

 $C = 1.287 \times 10^5$ , mpa.  $C = 3.268 \times 10^5$ , mmpa.

 $P_{eq}$ : Peso equivalente de la muestra en g.

- A: Área de la muestra en cm<sup>2</sup>.
- $\rho$ : Densidad de la muestra en g/ml.

Despejando  $i_{corr}$  de la (*Ec* 71) y sustituyendo en la (*Ec* 72) se tiene:

$$V_{corr} = \frac{C}{2.303} \frac{P_{eq}}{A\rho} \frac{\beta_a \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{Rp}$$
(Ec 73)

# 1.6 Prevención de la Corrosión.

El concepto básico para la mayoría de los métodos de protección contra la corrosión es eliminar uno o más de estos componentes de la celda electroquímica de manera que el metal o aleación del metal de interés no se corroa. Otro enfoque de protección contra la corrosión ampliamente utilizado es cambiar la naturaleza del ánodo de manera que se convierte en cátodo [1].

Cinco principios diferentes pueden ser usados para prevenir la corrosión [6]:

- 1. Selección de materiales apropiados.
- 2. Cambio del medio.
- 3. Diseño adecuado.
- 4. Electroquímico, es decir protección catódica y protección anódica
- 5. Aplicación de recubrimientos.

La elección entre estas posibilidades se basa generalmente en consideraciones económicas, el medio ambiente y la seguridad. Dos o más de los cinco principios son comúnmente utilizados al mismo tiempo.

#### 1.6.1 Selección de Materiales Apropiados.

Las propiedades contra la corrosión y otras propiedades funcionales de los materiales dependen de varios factores externos tales como la geometría, la fabricación, condiciones de la superficie, los factores ambientales y las condiciones de carga mecánica. La selección de los materiales finales es a menudo el resultado de compromisos entre diversas propiedades y la dependencia de factores externos. Una selección adecuada de los materiales depende de un conocimiento suficiente de cómo las condiciones prácticas reales afectan a cada candidato. Las condiciones relevantes que afectan a cada forma de corrosión, posibilidades de cambiar las propiedades de corrosión de un determinado material, posibilidades de aplicación de diversos métodos de protección, accesibilidad para el mantenimiento, las condiciones ambientales, cargas y requisitos especiales durante de su vida, etc. junto con las propiedades contra la corrosión deben ser tratadas de manera similar.

Como pauta general para la selección de materiales por aspectos de la corrosión, se puede utilizar como razón principal la resistencia a la corrosión de los candidatos Si la resistencia se basa en:

- 1. La pasividad, la aleación es adecuada para ambientes oxidantes (sólo en la ausencia de especies que promueven la corrosión localizada).
- Inmunidad, la aleación es adecuada para reducir entornos. Esto significa que los entornos reductores son compatibles con metales nobles o aleaciones (cobre, plomo, níquel y aleaciones basadas en estos metales).

#### 1.6.2 Cambio del Medio.

El medio puede ser cambiado de la siguiente manera con el fin de reducir las tasas de corrosión:

- a) La disminución (o aumento) de la temperatura.
- b) La disminución (o aumento) de la velocidad de flujo.
- c) La disminución (o aumento) del contenido de especies agresivas o de oxígeno.
- d) Adición de inhibidores.

#### 1.6.2.1 Inhibidores de Corrosión.

Los inhibidores de corrosión son compuestos químicos capaces de retardar la corrosión del metal inclusive en pequeñas adiciones dentro de medios agresivos. Son capaces de cambiar la cinética de las reacciones electroquímicas que dan lugar a la corrosión de manera que la velocidad de corrosión del proceso es retarda significativamente.

Se incluyen miles de formas que difieren en su propósito, las propiedades físico-químicas y mecanismos. Los inhibidores son muy importantes para la prevención de la corrosión en plantas de producción de petróleo y gas. Las cantidades, el costo y las consecuencias de un tratamiento incorrecto son tan enormes que la selección y la concentración del inhibidor deben ser decididas por verdaderos especialistas en la materia. Las empresas especializadas en inhibidores pueden ser consultados, las compañías petroleras han patrocinado y llevado a cabo su propia investigación sobre el tema.

Los inhibidores de corrosión utilizados históricamente en el campo petrolero se pueden clasificar debido a su mecanismo de acción. Esta clasificación comprende a los inhibidores pasivadores, convertidores de película, inhibidores de adsorción ó fílmicos, neutralizantes, secuestrantes y misceláneos. Los primeros tres grupos son los más numerosos y corresponden a compuestos que pueden formar barreras entre el metal y el medio agresivo, mientras que los secuestradores y neutralizadores actúan sobre el medio, eliminado agentes agresivos, tales como el ion hidrógeno o el oxígeno disuelto entre otros.

Para la protección interior de ductos, la familia de inhibidores más utilizada es la de los inhibidores que actúan por adsorción o fílmicos. Este tipo de compuestos se adsorben sobre la superficie del metal formando películas delgadas que resultan de la atracción física o química entre el compuesto y la superficie del metal. Su nivel de protección depende tanto de su concentración, que conduzca a una cobertura de la superficie, como de la fuerza de atracción entre el metal y el compuesto. Las barreras de inhibidor formadas son hidrofóbicas, las cuales rechazan la fase acuosa que contiene las especies corrosivas.

42

De acuerdo a otras formas de clasificación, estos inhibidores pueden clasificarse en anódicos, catódicos o mixtos, de acuerdo a la reacción que inhiben preferencialmente, o bien, de acuerdo a su composición química, estos compuestos son de tipo orgánico.

Por otro lado, dentro de los inhibidores misceláneos se encuentran los biocidas, los cuales son compuestos químicos que se utilizan para disminuir y controlar la población de bacterias. Pueden ser considerados como inhibidores de la corrosión, ya que al disminuir la población bacteriana, la corrosión ocasionada por la presencia de esta clase de microorganismos, también disminuye.

Los inhibidores que se seleccionen para el control de la corrosión interior en ductos que transportan hidrocarburos dulces o amargos pueden ser [12]:

- Formadores de película.
- Solubles en aceite y dispersables en agua.
- Solubles en agua y dispersables en aceite.
- Parcialmente solubles en agua y en aceite.
- Parcialmente dispersables en agua y aceite.

# Evaluación de Corrosión Interior en Blanco [12].

Para conocer los niveles de corrosión que podrían estar presentes en los ductos de transporte, es conveniente que se evalúe en condiciones originales el ducto, comúnmente denominado en blanco o de referencia (sin inhibidor) con cupones corrosimétricos, o con cualquier otro medio, sobre la posible existencia de corrosión interior. Lo que servirá de base para definir la procedencia del fenómeno de corrosión y la posibilidad de establecer un sistema de control de la corrosión interior, o un programa de inyección de inhibidores.

#### Pruebas de Aceptación de Laboratorio [12].

Las pruebas de evaluación de laboratorio se diseñan para evaluar y obtener resultados confiables, reproducibles y comparables con las condiciones de campo. Para realizar una comparación y selección

entre diferentes inhibidores, se deben realizar las evaluaciones del comportamiento anticorrosivo, calidad y resistencia eléctrica, para estar en posición de determinar la eficiencia, así como tendencia a la emulsión, formación de espuma, persistencia de película y compatibilidad de las muestras, al mismo tiempo y bajo las mismas condiciones.

Los métodos de evaluación de acuerdo al tipo de fluido evaluado, pueden ser gravimétricos, electroquímicos y porcentaje de área corroída.

En cualquiera de los métodos descritos, se debe perseguir simular las condiciones más cercanas a la realidad en campo, y considerar al menos, la información siguiente:

- Sistemas de flujo dinámico.
- Composición del fluido.
- Condiciones de operación.
- Limitaciones del tratamiento con inhibidores.

La consideración de pruebas de laboratorio específicas para determinar solubilidad, dispersabilidad y características de partición del inhibidor de corrosión, han arrojado resultados que proporcionan más elementos para realizar una selección efectiva del producto. Los factores ambientales, seguridad, salud ocupacional y la toxicidad del inhibidor son factores que deben ser considerados en el proceso de evaluación del inhibidor de corrosión.

#### Pruebas Electroquímicas [12].

Estos métodos miden la velocidad de reacción de corrosión de una muestra de metal de interés en un medio de prueba. Los métodos electroquímicos disponibles requieren de instrumentación especializada y la utilización de un medio de prueba acuoso. Los métodos de prueba que se describen a continuación, conducen a obtener experimentalmente la resistencia a la polarización (Rp), la cual es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. El procedimiento de prueba utilizando resistencia a la polarización lineal se describe en el documento NACE 1D196 y el método en el documento ASTM G59 y D2776 o equivalente.

44

#### Criterios de Aceptación para Pruebas Electroquímicas y Gravimétricas [12].

Los inhibidores de corrosión que se aprueben serán aquellos que proporcionen una eficiencia de al menos 90 %. La eficiencia de protección de los inhibidores de corrosión se evalúa al medir las velocidades de corrosión bajo un mismo método de prueba con y sin inhibidor (conocida como en blanco o de referencia). El método usual de reportar la eficiencia de corrosión es en porcentaje de protección, definido como:

Porcentaje de protección o Eficiencia

$$E = \frac{Vc_{s/i} - Vc_{c/i} * 100}{Vc_{s/i}}$$
(Ec 74)

Donde:

*Vc* Es la velocidad de corrosión y los subíndices (*s/i*) y (*c/i*) indican sin inhibidor y con inhibidor, respectivamente. La velocidad de corrosión puede expresarse en unidades velocidad de penetración como milésimas de pulgada por año:(*mpa*), en unidades internacionales (SI), mm/año o en unidades de cinética electroquímica en  $A/m^2$ .

#### 1.6.3 Diseño Adecuado.

En estos procesos los componentes individuales, las interacciones entre ellos y la relación con otras estructuras así como de sus alrededores tienen que ser tomadas en cuenta. Las distintas etapas del ciclo de vida del componente, es decir, la fabricación, el almacenamiento, el transporte, la instalación, el funcionamiento, el servicio, el mantenimiento y la destrucción deben ser considerados [6].

# 1.6.4 Protección Catódica y Protección Anódica.

Protección Catódica [5]. El procedimiento que elimina todos los ánodos de la superficie metálica haciéndola toda catódica. Conectando el metal que se trata de proteger a otro menos noble que él, es decir, más negativo en la serie electroquímica. Este sistema se conoce como protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio y consiste realmente en la creación de una pila galvánica en que el

metal a proteger actúe forzosamente de cátodo (polo positivo de la pila), mientras que el metal anódico se "sacrifica", o sea que se disuelve.

Conectando el metal a proteger al polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua, pura o rectificada, y el polo positivo a un electrodo auxiliar que puede estar constituido por chatarra de hierro, ferro-silicio, plomo-plata, grafito, etc. Este sistema se conoce con el nombre de **protección catódica con corriente impresa**.

Protección Anódica [5]. Se basa en formar una película protectora sobre metales por medio de corrientes anódicas aplicadas externamente. Usa corrientes pequeñas, pero para instalarla hace falta una instrumentación compleja.

Puede ser aplicada a materiales con una región pasiva bien definida y de baja densidad de corriente pasiva. El material se polariza en la dirección anódica de tal modo que el potencial se eleva en la región pasiva. La densidad de corriente necesaria para mantener el potencial en un valor adecuado es baja, haciendo que el método sea económico.

La protección anódica se utiliza en componentes tales como: tanques de acero para el almacenamiento y transporte de ácido sulfúrico, aparatos hechos de acero inoxidable y de titanio para el tratamiento de diversos ácidos y soluciones salinas, y para el aluminio expuesto al agua a altas temperaturas.

### 1.6.5 Aplicación de Recubrimientos.

Los recubrimientos son una suspensión homogénea de partículas sólidas, llamadas pigmentos, que se encuentran dispersas en un líquido, llamado vehículo, en presencia de otros componentes (aditivos).Los pigmentos proporcionan color, cohesión, consistencia, dureza y resistencia a la película, evitando la corrosión. Entre los pigmentos utilizados se encuentran el fosfato de zinc, el zinc metálico, óxido de hierro, aluminio, entre otros. Los solventes más empleados son los líquidos orgánicos y el agua. Los ligantes usados en pinturas son las resinas, los óleos y los silicatos solubles.

Mediante la aplicación de recubrimientos, la corrosión es impedida por alguno de los siguientes tres mecanismos o por combinación de dos de ellos:

- El efecto de barrera, en donde se impide cualquier contacto entre el medio corrosivo y el material metálico.
- La protección catódica, donde el material de recubrimiento actúa como un ánodo de sacrificio.
- La inhibición / pasivación, incluidos los casos de protección anódica.

# 1.7 Conceptos Estadísticos.

La Medición. Es un proceso que tiene por objeto determinar el valor de una magnitud particular, es decir del mesurando, siguiendo una serie de operaciones bien definidas, las cuales deben estar documentadas. Este proceso incluye el acto en sí de medir la adquisición de datos, el procesamiento de los mismos y la expresión del resultado.

Siempre que se realiza una medición inevitablemente se cometen errores debido a muchas causas, algunas pueden ser controladas y otras son incontrolables o inclusive desconocidas.

Por lo tanto, para realizar mediciones con calidad y obtener resultados confiables en necesario que la persona que realice la medición, tenga el conocimiento, la técnica y la disciplina necesarios. El conocimiento y la comprensión de la metodología como ciencia de las mediciones, y el dominio de los instrumentos de medición empleados. La técnica adquirida con el hábito de medir que lleva a la formación de la experiencia y el desarrollo de habilidades, insustituibles siempre que se han de realizar buenas mediciones.

Durante la realización de una medición intervienen una serie de factores que determinan sus resultados:

- El objeto de medición.
- El procedimiento de medición.
- Los instrumentos de medición.
- El observador.
- El método de cálculo.

Además del propio mesurando, el resultado de la medición está afectado por las denominadas magnitudes de influencia. En un sentido se considera que las magnitudes de influencia incluyen no solo las que se refieren a las condiciones ambientales, como son la temperatura, presión barométrica, y la humedad sino también a fenómenos como las fluctuaciones breves de los instrumentos de medición, valores asociados con patrones de medición y datos de referencia de los cuales pueden depender el resultado de la medición.

Una medición comienza con una especificación apropiada del mesurando, del método de medición y del os procedimientos de medición.

El Método de Medición. Es la secuencia lógica de las operaciones, generalmente descritas, usadas en la ejecución de las mediciones de acuerdo con un principio de medición.

El Procedimiento de Medición. Es el conjunto de operaciones, descritas de forma específica, utilizadas en la ejecución de mediciones particulares, de acuerdo a un método de medición determinado. El procedimiento de medición se registra en un documento y contiene un nivel suficiente de detalle, que le permite a un operador realizar la medición sin información adicional.

**El Principio de Medición.** Es el fundamento científico del método de medición. Por ejemplo, el efecto fotoeléctrico aplicado a la medición de temperatura, la ecuación de Nerst que relaciona el voltaje y la temperatura con el pH, el principio de equilibrio hidrostático en las mediciones de presión, etc.

**Exactitud.** La exactitud de una medición es la cualidad que refleja el grado de concordancia entre el resultado de la medición y un valor verdadero del mesurando.

**Precisión.** La precisión caracteriza el grado de concordancia entre los resultados de ensayos independientes, obtenidos bajo condiciones estipuladas.

La Incertidumbre. Cuando se expresa el resultado de una medición, además del valor estimado del mesurando, es necesario evaluar y expresar la incertidumbre de la medición como valoración de la calidad del resultado de la medición. La incertidumbre es considerada como un índice de calidad de la medición que proporciona una base para la comparación de los resultados de las mediciones, dando una medida de la confiabilidad en los resultados.

La incertidumbre de una medición es una forma de expresar el hechos de que, para un mesurando y su resultado, no hay un solo valor, sino un número infinito de valores dispersos alrededor del resultado que son consistentes con todas las observaciones, datos y conocimientos que se tengan del mundo físico y que con distintos grados de credibilidad puede ser atribuidos al mesurando.

La incertidumbre es un Parámetro, asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que pudieran ser razonablemente atribuidos al mesurando.

Esta definición, se enfoca en el rango de valores que el observador cree que podría ser razonablemente atribuido al mesurando.

El concepto de incertidumbre no implica duda, por el contrario implica el incremento de la confianza en la validez del resultado de una medición.

**Fuentes de Incertidumbre.** La incertidumbre del resultado puede originarse de muchas fuentes posibles, entre ellas podemos mencionar:

- Definición incompleta del mesurando.
- Realización imperfecta de la medición del mesurando.
- Muestreo.
- Conocimiento inadecuado de los efectos de las condiciones ambientales sobre las mediciones.
- Errores de apreciación del operador en la lectura de instrumentos.
- Resolución finita del instrumento o umbral de discriminación finito.
- Valores inexactos de patrones de medición y materiales de referencia.
- Valores inexactos de constantes y otros parámetros obtenidos de fuentes externas y usadas en los algoritmos de reducción de datos.

**Error e Incertidumbre.** En general, todo procedimiento de medición tiene imperfecciones que dan lugar a un error en el resultado de la medición, lo que provoca que le resultado sea solo una aproximación o estimación del valor del mesurando. **Es importante distinguir entre error e incertidumbre.**  El error es definido como la diferencia entre un resultado individual de una medición y el valor verdadero del mesurando. Es decir el erro es un simple valor. En principio el valor de un error conocido puede se r aplicado como una corrección al resultado de una medición.

El valor verdadero del mesurando es aquel que caracteriza idealmente al resultado de la medición, ósea, el que resultaría de una medición perfecta

El error es un concepto idealizado y los errores no pueden ser conocidos exactamente.

La incertidumbre por otro lado, toma la forma de un rango, y, si es estimada para un procedimiento de medición, puede aplicarse a todas las determinaciones descritas en dicho procedimiento. En general, el valor de la incertidumbre no puede utilizarse para corregir el resultado de una medición.

La incertidumbre del resultado de una medición nunca debe ser interpretada como la propia representación del error ni como el error remanente después de la corrección

Es conocido que el error tiene dos componentes, una aleatoria y otra sistemática.

**Error Aleatorio.** Normalmente se origina de variaciones impredecibles de magnitudes influyentes. Estos efectos aleatorios dan origen a variaciones en observaciones repetidas del mesurando. El error aleatorio del resultado de una medición no puede ser compensado por el incremento del número de mediciones, pero este puede normalmente ser disminuido por tal incremento.

**Error Sistemático.** Es definido como la componente de error la cual en el caso de un número de mediciones del mismo mesurando permanece constante o varia de una forma predecible. Este es independiente del número de mediciones llevadas a cabo y no pueden por lo tanto ser disminuido por el incremento del número de mediciones bajo condiciones constantes de medición.

Procedimiento de Estimación de Incertidumbre. El procedimiento utilizado para La estimación de la incertidumbre total depende de datos disponibles acerca del proceso de medición, este procedimiento en general consta de los siguientes pasos:

- Especificación del mesurando.
- Establecer el modelo físico, las variables de entrada y el modelo matemático.
- Identificación de las fuentes de incertidumbre.

- Evaluación de la incertidumbre estándar.
- Evaluación de la incertidumbre estándar combinada. Se utiliza la ley de propagación de errores.

Ley de Propagación de Errores. Supongamos que w = f(x, y, z) es una función de 3 variables independientes. Por lo tanto tenemos que la variación total de w puede ser expresada de la siguiente manera:

$$dw = \left(\frac{\partial w}{\partial x}dx\right) + \left(\frac{\partial w}{\partial y}dy\right) + \left(\frac{\partial w}{\partial z}dz\right)$$
$$dw^{2} = \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)^{2}dx^{2} + \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)^{2}dy^{2} + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^{2}dz^{2}$$
$$dw = \sqrt{\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)^{2}dx^{2} + \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)^{2}dy^{2} + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^{2}dz^{2}}$$

En forma general, tenemos que la incertidumbre estándar combinada se define por:

$$uc(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2} u^2(xi)$$

Donde:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) = coeficiente \ de \ sensibilidad$$

# **CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO**

Se llevó a cabo el desarrollo experimental y teórico de acuerdo al planteamiento de la norma: (*NRF-005-PEMEX-2009*) para la evaluación de la eficiencia de inhibidores de corrosión, a la vez se hace mención de la noma: (*ASTM G59*) que indica el procedimiento de la técnica electroquímica, y de la norma: (*NACE 1D 196*) que menciona las condiciones generales para las pruebas electroquímicas.

A continuación se describe el procedimiento experimental y teórico conforme a las normas: (NRF-005-

PEMEX-2009, ASTM G59 y); (Figura 16),

1.- Prueba Electroquímica para Determinar la Velocidad de Corrosión de una Muestra en un Medio sin Inhibidor (*Blanco*) Mediante la Técnica de Rp. (*ASTM G59*)

- Selección del Material. (ACERO AISI SAE 1018).
  - Preparación de las muestras. (NACE 1D 196)
  - Montaje Experimental. (NACE 1D 196)
  - Medición del Potencial de Corrosión. (ASTM G59)
  - Determinación de la Velocidad de Corrosión sin Inhibidor (Blanco). (NRF-005-PEMEX-2009, ASTM G59)

2.- Prueba Electroquímica para Determinar la Velocidad de Corrosión de una Muestra en un Medio con Inhibidor Mediante la Técnica de Rp. (*ASTM G59*)

• Dosificación del Inhibidor de Corrosión. (NRF-005-PEMEX-2009)

• Determinación de la Velocidad de Corrosión con Inhibidor. (NRF-005-PEMEX-2009, ASTM G59)

3.- Determinación de la Eficiencia del Inhibidor de Corrosión. (NRF-005-PEMEX-2009)

4.- Planteamiento y Desarrollo Teórico del Modelo Matemático para la Estimación de la Incertidumbre.

• Identificación de las Fuentes de Incertidumbre (Pe, A, D, B, C, Rp, Vcorr) asociadas al modelo.

Figura 16. Diagrama de bloques mostrando las etapas correspondientes al desarrollo experimental y teórico.

2.1 Prueba Electroquímica para Determinar la Velocidad de Corrosión de una Muestra en un Medio sin Inhibidor (*Blanco*) Mediante la Técnica de Rp. (*ASTM G59*)

#### 2.1.1 Selección del Material.

De acuerdo a norma: (*NACE 1D 196, NRF-005-PEMEX-2009*), las muestras que se ocupan para evaluar el desempeño de inhibidores de corrosión deberán ser muestras de **Acero al Carbono grado UNS G10180 o AISI SAE 1018**. Se seleccionó una barra de acero 1018 con las siguientes dimensiones: Diámetro: 1.28 cm. Longitud: 1 metro. La composición guímica se muestra en la (Tabla 2).

Elemento.	% Peso del Elemento.
С	0.170
Mn	0.637
Р	0.007
S	0.011
Si	0.123
Fe	99.052

 Tabla 2 Composición química de la barra de Acero al Carbono AISI-SAE 1018.

**Obtención del Área de la Muestra.** Se midió el diámetro con un calibrador Vernier, posteriormente se ocupó la fórmula para determinar el área de un círculo y se calculó el área expuesta, se le dice área expuesta por que es el área en contacto con el medio. Se realizó un cálculo estadístico que se describe a detalle en la sección de resultados del área de la muestra del **Capítulo 3**.

**Obtención de la Densidad de la Muestra.** La densidad de una aleación, se calcula mediante la fórmula donde que involucran las densidades individuales de los elementos presentes en la aleación, estas densidades se tomaron del (*Manual del Ingeniero Químico, Perry, sexta edición 2001*); para el cálculo de la densidad, los valores se metieron a una hoja de cálculo (*Microsoft Excel 2008*), el valor se presenta en la sección de resultados de la densidad de la muestra del **Capítulo 3**.

**Obtención del Peso Equivalente de la Muestra.** El peso equivalente se obtuvo mediante la ecuación que se describe en la norma: (*ASTM G102*) [4]; la cual involucra el peso atómico y la valencia de cada elemento presente en la aleación, estos datos se tomaron del (*Manual del Ingeniero Químico, Perry, sexta edición 2001*); para el cálculo del peso equivalente los valores se metieron a una hoja de cálculo (*Microsoft Excel 2008*), el valor se presenta en la sección de resultados del peso equivalente de la muestra del **Capítulo 3**.

# • 2.1.2 Materiales y Equipos. (ASTM G59, NACE 1D 196)

A continuación se hace un listado de los materiales y equipos que se utilizaron para la experimentación:

### Materiales:

- Matraz de vidrio, KIMAX clase A, 1000 mL.
- Vasos de precipitado, KIMAX clase A, 50, 100 y 250 mL.
- Probeta graduada, KIMAX 100 mL.
- Pipetas volumétricas, KIMAX 10 y 20 mL.
- Resina de poliéster con catalizador.
- Alambre calibre 18.
- Cautín, soldadura y pasta para soldar.
- Cilindros de acrílico con las siguientes dimensiones: diámetro 2.50 cm y longitud 3 cm.
- Papel de lija de distintos grados: 180, 240, 320, 400, 600, 1000, 1200, 1500.

# Equipos:

- Potenciostato galvanostato, EG&G Instruments, Princeton Applied Research Model 263A.
   (Figura 17). El sistema deberá funcionar manteniendo el potencial del electrodo de trabajo a un nivel constante con respecto al potencial del electrodo de referencia mediante el ajuste de la corriente en un electrodo auxiliar. (ASTM G59)
- Computadora DELL Dimension E520 (Figura 18), con el software Power CORR Version 2.56, para el procesamiento de los datos.

- Parrilla eléctrica con agitación magnética, *IKA C-MAG Model HS 10* (Figura 19). Se utilizó para mantener la solución en una temperatura constante a 49 °C y mantener una agitación de 500 rpm. (*NACE 1D 196*)
- Celda de corrosión KOO47 Priceton Applied Reserach (Figura 20). La celda de ensayo debe estar construida con materiales que no se corroan, se deterioren, o que de otro modo contaminen la solución de prueba. (ASTM G59) La celda de prueba debe estar construida para permitir que los siguientes elementos puedan ser insertado dentro de ésta:
  - Electrodo de trabajo (muestra de acero 1018).
  - > Electrodo auxiliar (de grafito de alta densidad).
  - > Capilar de Luggin con conexión de puente salino para el electrodo de referencia.
  - > Electrodo de referencia (de Calomel saturado de KCl 3M, Corning Inc.).
  - > Entrada y salida para el gas inerte (gas nitrógeno). (NACE 1D 196)
  - > Entrada para un termómetro. (*NACE 1D 196*)
- Termómetro de mercurio, Lauka.
- Multímetro, *Fluke modelo 75*. Se utilizó para verificar la conexión entre los electrodos de la celda de corrosión y el potenciostato.
- Balanza analítica, OHAUS.



**Figura 17.** Potenciostato galvanostato, *EG&G Instruments, Princeton Applied Research Model 263A*.



Figura 18. Computadora DELL Dimension E520



Figura 19. Parrilla eléctrica con agitación magnética, *IKA C-MAG Model HS 10* 



Figura 20. Celda de corrosión K0047 Priceton Applied Reserach.

# 2.1.3 Preparación de la Muestra (Electrodo de Trabajo). (NACE 1D 196)

**Corte.** Se eligió una varilla de acero 1018, de 1 metro de longitud y 1.28 cm de diámetro, la cual se cortó con arco y segueta en pequeños cilindros con altura aproximada de 1.50 cm y un diámetro predeterminado de 1.28 cm. (Figura 21)



Figura 21. Muestra cilíndrica de un acero AISI SAE 1018, donde "H" es la altura, "D" es el diámetro.

Montaje. La muestra de acero 1018 se limpió con alcohol para eliminar algún tipo de contaminante proveniente de la herramienta de corte, con la finalidad de poder soldar en una de las caras de la muestra metálica un alambre calibre 18 con la ayuda de un cautín, pasta para soldar y soldadura de estaño; posteriormente se le aplicó una capa de pintura anticorrosiva alrededor de la parte soldada. Una vez terminado este proceso, se eligió un cilindro de acrílico de 3 cm de longitud y 2.5 cm de diámetro para contener la muestra metálica, el cilindro y la muestra metálica se colocaron y fijaron en una cinta de

doble cara y una superficie rígida. Dentro del cilindro se agrego la resina epoxica preparada con catalizador (Figura 22) y se dejó secar por un periodo de 24 horas.

Después de este tiempo se colocó al costado de la probeta un tubo delgado de acrílico para contener el contacto eléctrico, la unión de la probeta con el tubo delgado fue realizada aplicando pegamento epóxico, la (Figura 23) muestra los detalles del montaje, así como los componentes mencionados.

Cabe mencionar que el mismo proceso se realizó can cada muestra de acero 1018, de aquí en adelante a cada muestra terminada se le conocerá cono **Electrodo de Trabajo**.



Figura 22. Resina epoxica de alta transparencia y catalizador.



Figura 23. Esquema dónde se muestran las partes importantes del electrodo de trabajo.

**Desbaste y Pulido.** Lista la probeta después del proceso de montaje, se procedió al desbaste secuencial de la superficie del electrodo de trabajo mediante papel de lija grado: 180, 240, 320, 400, 600, 1000, 1200 y 1500; asegurando una superficie regular y semipulida. El pulido se realizó mediante una máquina de pulido con un disco y un paño, se ocuparon dos soluciones de alúmina y agua al 90%, una de 0.3 y otra de 0.05 micras; esto con la finalidad de eliminar las rayas producidas por el proceso de desbaste, obteniendo así un acabado superficial "tipo espejo".

Limpieza. Finalmente se verificó que la probeta contara con un acabado superficial libre de rayas y que la superficie no tuviera manchas de óxido o de alúmina; después de la inspección y de no detectar anomalías la probeta se limpió con agua destilad, con alcohol etílico y con acetona. (Figura 24)

La probeta fue colocada dentro de un desecador, manteniéndola libre de cualquier interacción con el medio ambiente, para posteriormente realizar las pruebas de corrosión.

Los procesos de desbaste, pulido y limpieza se realizaron para cada experimento con diferentes electrodos de trabajo siguiendo el procedimiento descrito con anterioridad.



Figura 24. Electrodo de trabajo pulido y limpio, antes de realizar la prueba electroquímica.

# 2.1.4 Montaje Experimental. (Preparación y Acondicionamiento del Medio) (NACE 1D 196)

Se refiere a la parte donde se cumplen las condiciones para la realización del experimento. Haciendo necesario el electrodo de trabajo y el medio para las correspondientes pruebas.

**Preparación del Medio.** Se preparó un medio, que simula las condiciones operativas típicas en un ducto de transporte de hidrocarburos, indicado por la norma (*NACE 1D 196*). Tomando los parámetros de la norma se calculó la cantidad, en gramos, de cada reactivo para preparar un litro de solución tal como se indica a continuación:

- > 2.06 g de: Cloruro de magnesio hexahidratado, 100% de pureza, J. T. Baker
- > 4.47 g de: Cloruro de calcio anhidro, 97.1% de pureza, J. T. Baker
- > 106.57 g de: Cloruro de sodio, 99.5% de pureza, *Fermont*
- 1 L de agua destilada para la disolución.

Cada reactivo se peso en una balanza analítica, posteriormente fueron disueltos en agua destilada dentro de un matraz de vidrio, *KIMAX clase A*, con capacidad de 1000 mL. Se midió el pH de la solución con ayuda de un potenciómetro, dando un resultado de pH= 5.82.

Se destinaron 900 mL. de la salmuera y se combinaron con 100 mL. De Keroseno, *J. T. Baker*, dentro de un matraz de vidrio, *KIMAX clase A*, con capacidad de 1000 mL., siguiendo la relación de 9:1 obteniendo finalmente el medio que simula las condiciones de operación en el interior de los ductos de transporte de hidrocarburos.



Figura 25. Reactivos para la preparación de la salmuera NACE 1D 196



Figura 26. Keroseno para la preparación de la salmuera NACE 1D 196

Acondicionamiento del Medio. A continuación se describe el procedimiento que se siguió para montar los elementos dentro de la celda, así como los requisitos para cumplir con las condiciones necesarias.

- Se colocó la celda de corrosión KOO47 sobre la parrilla eléctrica, en el fondo se depositó el agitador magnético y se vertió la salmuera NACE 1D 196 dentro de la celda de corrosión KOO47.
- Se colocó: el electrodo auxiliar de grafito, el capilar de Luggin y el tubo burbujeador de gas para la inyección de nitrógeno.
- Se llevó la solución a un estado de flujo dinámico de 500 rpm y a una temperatura de 49 °C por medio de una parrilla eléctrica con agitación magnética.
- Se redujeron los niveles de oxígeno en la solución antes de la inmersión del electrodo de trabajo inyectando nitrógeno a un flujo constante durante 30 minutos. La purga continúa durante toda la prueba.
- 5. Se realizaron pruebas de continuidad en las terminales de los electrodos con un multímetro para verificar que no existiera alguna anomalía antes de encender el equipo.
- 6. Se colocó el electrodo de trabajo dentro de la celda de corrosión. Inmediatamente antes de la inmersión la muestra se desengrasa con acetona y se enjuaga con agua destilada. El retardo de tiempo entre la inmersión y el enjuague debe ser mínimo.
- Antes de encender el potenciostato, se conectaron las terminales de los electrodos con las terminales del potenciostato, quedando así listos los componentes para las pruebas.



Figura 27. Celda de corrosión completamente acondiciona, y lista para la prueba electroquímica

# 2.1.5 Medición del Potencial de Corrosión. (ASTM G59)

Para obtener la información de esta prueba se necesitó:

- Potenciostato. EG&G Instruments, Princeton Applied Research, Model 263A, conectado mediante las terminales a los compontes de la celda electroquímica.
- Equipo de cómputo *DELL Dimension E520,* para procesar los datos.
- Software *Power CORR Version 2.56*, este programa cuanta con ciertas ventajas como el formato de los gráficos, presentación de datos, uso accesible y compatibilidad con las últimas versiones de los sistemas operativos *Windows*.

Uno de los últimos ajustes fue colocar la superficie del electrodo de trabajo a una distancia aproximada de 2 a 3 mm con respecto de la punta del puente de Luggin (Figura 28).



Figura 28. Electrodo de trabajo a aproximadamente 2 o 3 mm de distancia del capilar de Luggin

Se encendió el equipo de cómputo, el potenciostato y se empezó con la prueba para medir el potencial de corrosión de la muestra de acero 1018 siguiendo este procedimiento en el equipo de cómputo:

- 1. Seleccione EXPERIMENT
- 2. Seleccione NEW
- 3. Seleccionar el cuadro siguiente
- 4. Seleccione POWER CORR.
- 5. Seleccione Open Circuit
- 6. Doble click
- 7. Seleccione Ecorr vs tiempo (def.)
- 8. Dé nombre a la prueba a la prueba en NAME OF DATE SET.
- 9. De siguiente
- 10. Introduzca las variables de tipo, área, densidad y peso equivalente del electrodo de trabajo.
- 11. Adicione el electrodo de referencia a utilizar SCE SATRETED CALOMEL (solución de KCI)
- 12. De Siguiente
- 13. Introduzca los parámetros y tiempo de prueba (3.600 segundos)
- 14. De siguiente
- 15. De FINISH

Para tener un registro y de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente se designó una nomenclatura para los experimentos como se describe a continuación: La letra "T" quiere decir trabajo, mientras la cifra que le sigue es el número del experimento realizado ej. T32; mientras que la letra "P" quiere decir potencial de corrosión. El valor del potencial de corrosión a 5 y 55 minutos, para cada prueba, se muestra en la sección de resultados del **capítulo 3**.

# 2.1.6 Determinación de la Velocidad de Corrosión sin Inhibidor (*Blanco*). (*NRF-005-PEMEX-2009, ASTM G59*)

Una vez obtenido el valor del potencial de corrosión a 55 minutos, se llevó a cabo la prueba electroquímica para determinar la velocidad de corrosión mediante la técnica de "Rp", para la muestra de acero 1018 siguiendo este procedimiento en el equipo de cómputo:

- 1. Seleccione EXPERIMENT
- 2. Seleccione NEW
- 3. Seleccione el cuadro siguiente
- 4. Seleccione POWER CORR y de doble click
- 5. Seleccione LINEAR SWEEP y de doble click
- 6. Seleccione LINEAR POLARIZATION (DEF)
- 7. Dé nombre del archivo en NAME OF DATE SET
- 8. De en siguiente
- 9. Introduzca las variables del electrodo de trabajo (Tiempo, área, densidad y peso equivalente)
- 10. Introduzca las variables del electrodo de referencia SCE SATURATED CALOMEL (Sat'KCI)
- 11. De siguiente
- 12. Introduzca los parámetros de prueba potencial = ±0.02 volts, velocidad de barrido 0.116mV/s
- 13. Marque los dos recuadros de VS OPEN CIRCUIT POTENCIAL
- 14. De siguiente
- 15. De FINISH

De manera similar con la nomenclatura utilizada para los experimentos del potencial de corrosión, se nombró cada experimento de acuerdo a la técnica utilizada, las letras "**Rp**" quieren decir resistencia a la polarización.

Para cada uno de los experimentos realizados se determinó la velocidad de corrosión y la resistencia a la polarización mediante la técnica de "Rp"; la medición de la velocidad de corrosión tardó aproximadamente 5 minutos, a esta velocidad de corrosión se le conoce como velocidad de corrosión sin inhibidor o simplemente "blanco"; este valor se introdujo en la ecuación de eficiencia como: velocidad de corrosión sin inhibidor.

2.2 Prueba Electroquímica para Determinar la Velocidad de Corrosión de una Muestra en un Medio con Inhibidor Mediante la Técnica de Rp. (*ASTM G59*)

# 2.2.1 Dosificación del Inhibidor de Corrosión. (NRF-005-PEMEX-2009)

Después de haber realizado la medición de la velocidad de corrosión y la resistencia a la polarización, se agregó la cantidad requerida del inhibidor de corrosión. Para los fines del presente trabajo, se eligió una concentración de 200 ppm, esta concentración fue calculada mediante una pipeta Pasteur y pesada en una balanza analítica, siguiendo este procedimiento:

- Se vertió un volumen aproximado de 20 mL del inhibidor dentro de un vaso de precipitado, KIMAX clase A de 50 mL.
- Mediante un conteo de gotas del inhibidor, se observó que 15 gotas del inhibidor pesan 200 gramos. Estos 200 gramos son equivalentes a las 200 ppm de la concentración del inhibidor.
- 3. Se extrajo un volumen suficiente del inhibidor mediante la pipeta Pasteur
- Se dosificaron 200 ppm del inhibidor seleccionado dentro de la solución en la fase del keroseno mezclándose así con el medio, se dejó pasar una hora.

# 2.2.2 Determinación de la Velocidad de Corrosión con Inhibidor. (*NRF-005-PEMEX-2009, ASTM G59*)

Cada 1 hora en un lapso total de 24 horas, se determinó la velocidad de corrosión y la resistencia a la polarización mediante la técnica de "Rp" para cada uno de los experimentos realizados, a esta velocidad de corrosión se le conoce como velocidad de corrosión con inhibidor; el ultimo valor se introdujo en la ecuación de eficiencia como: velocidad de corrosión con inhibidor.

Aproximadamente de las 11:00h a las 22:00h se tomaron 12 datos correspondientes a al velocidades de corrosión y al resistencia a la polarización; durante la noche no se realizaron mediciones, sin embargo, la prueba continúo; al día siguiente los datos tomados fueron de las 07:00h a las 10:00h, dando un total de 16 datos.

A partir de los datos de la velocidad de corrosión sin inhibidor y la velocidad de corrosión con inhibidor se calculó la eficiencia del inhibidor de corrosión y se construyeron las tablas y graficas que se muestran en la sección de **anexo**.

# 2.3 Determinación de la Eficiencia del Inhibidor de Corrosión.

Una vez obtenida la velocidad de corrosión sin y con inhibidor, a partir de la técnica electroquímica de Rp, se determinó la eficiencia del inhibidor tomando la ecuación de la norma NRF-005-PEMEX-2009 (*Ec* 74):

$$E = \frac{Vc_{s/i} - Vc_{c/i} * 100}{Vc_{s/i}}$$

Para cada experimento se determinó la eficiencia del inhibidor, después de 24 horas midiendo la velocidad de corrosión sin inhibidor, la velocidad de corrosión con inhibidor y se aplicó la ecuación de eficiencia.

A partir de los datos del número de mediciones en 24 horas contra eficiencia, se elaboraron tablas y graficas que muestran el comportamiento a lo largo de la prueba, se pueden observar en la sección de **anexo**.

# 2.4 Planteamiento y Desarrollo Teórico del Modelo Matemático para la Estimación de la Incertidumbre.

Partiendo de la ecuación de Rp (*Ec* 71):

$$Rp \equiv \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 i_{corr} \left(\beta_c + \beta_a\right)}$$

Se calculó la velocidad de corrosión  $V_{corr}$  considerando la siguiente ecuación basada en la Ley de Faraday (*Ec* 72):

$$V_{corr} = C \frac{P_{eq} i_{corr}}{A \rho}$$

Donde:

- C: Constante de conversión que depende de las unidades de Vcorr
- $C = 1.287 \times 10^5$ , mpa.  $C = 3.268 \times 10^5$ , mmpa.
- $P_{eq}$ : Peso equivalente de la muestra en g.
- *A*: Área de la muestra en  $cm^2$ .
- $\rho$ : Densidad de la muestra en g/ml.

Despejando  $i_{corr}$  de la (*Ec* 71) y sustituyendo en la (*Ec* 72) se tiene:

$$V_{corr} = C * \frac{P_{eq}}{A\rho} * \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 * (\beta_a + \beta_c)} * \frac{1}{Rp}$$
(Ec 73)

El término  $\frac{\beta_a \beta_c}{2.303 * (\beta_a + \beta_c)}$  es constante, quedando:

$$B \equiv \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 * (\beta_a + \beta_c)}$$

Sustituyendo B en la (*Ec* 73) queda:

$$V_{corr} = C * \frac{P_{eq}}{A\rho} * B * \frac{1}{Rp}$$
(Ec 75)

Simplificando:

$$V_{corr} = C * \frac{P_{eq}}{A\rho} * \frac{B}{Rp}$$
(Ec 76)

Tal como se observa en la (Ec 76), la velocidad de corrosión es función de diferentes parámetros, los cuales son: el peso equivalente, el área, la densidad, la contante B y la resistencia a la polarización:

$$V_{corr} \equiv f(P_{eq}, A, \rho, B, Rp)$$

Ahora bien, tomando la ecuación de la eficiencia NRF-005-PEMEX-2009 (Ec 74):

$$E = \frac{Vc_{s/i} - Vc_{c/i} * 100}{Vc_{s/i}}$$

Se observa que la eficiencia es una función de las velocidades de corrosión sin y con inhibidor:

$$E \equiv f(Vc_{s/i}, Vc_{c/i})$$

Donde:

 $(Vc_{s/i})$  Es la velocidades de corrosión sin inhibidor

 $(Vc_{c/i})$  Es la velocidad de corrosión con inhibidor.

Con base en estos principios, se planteó el siguiente desarrollo matemático para la eficiencia del inhibidor de corrosión:

$$E = 100 - 100 \left( \frac{Vc_{c/i}}{Vc_{s/i}} \right)$$

Se determinaron los coeficientes de sensibilidad  ${\it C}_1$  y  ${\it C}_2$ :

$$\frac{\partial E}{\partial V c_{s/i}} = \frac{100V c_{c/i}}{V c_{s/i}^2} = C_1$$
$$\frac{\partial E}{\partial V c_{c/i}} = \frac{-100}{V c_{s/i}} = C_2$$
$$dE = \sqrt{\left(C_1 dV c_{s/i}\right)^2 + \left(C_2 dV c_{c/i}\right)^2}$$

También se desarrolló el planteamiento matemático para las velocidades de corrosión.

• Para el caso de la velocidad de corrosión sin inhibidor:

$$dVc_{s/i} = \frac{\partial Vc_{s/i}}{\partial P_{eq}} dP_{eq} + \frac{\partial Vc_{s/i}}{\partial A} dA + \frac{\partial Vc_{s/i}}{\partial \rho} d\rho + \frac{\partial Vc_{s/i}}{\partial B} dB + \frac{\partial Vc_{s/i}}{\partial Rp} dRp$$

Se determinaron los coeficientes de sensibilidad ( $C_1$ ) ( $C_2$ ) ( $C_3$ ) ( $C_4$ ) ( $C_5$ ):

$$\frac{\partial V c_{s/i}}{\partial P_{eq}} = C \frac{B}{A\rho Rp} \frac{d}{dP_{eq}} = C \frac{B}{A\rho Rp} \equiv C_1$$

$$\frac{\partial V c_{s/i}}{\partial A} = C \frac{P_{eq}B}{\rho Rp} \frac{d}{dA} \left(\frac{1}{A}\right) = C \frac{BP_{eq}}{\rho Rp} \left(\frac{-1}{A^2}\right) \equiv C_2$$

$$\frac{\partial V c_{s/i}}{\partial \rho} = C \frac{B}{ARp} \frac{d}{d\rho} \left(\frac{1}{\rho}\right) = C \frac{B}{ARp} \left(\frac{-1}{\rho^2}\right) \equiv C_3$$

$$\frac{\partial V c_{s/i}}{\partial B} = C \frac{1}{A\rho Rp} \frac{d}{dB} = C \frac{1}{A\rho Rp} \equiv C_4$$

$$\frac{\partial V c_{s/i}}{\partial Rp} = C \frac{B}{A\rho} \frac{d}{dRp} \left(\frac{1}{Rp}\right) = C \frac{B}{A\rho} \left(\frac{-1}{Rp^2}\right) \equiv C_5$$

$$dVc_{s/i} = \sqrt{(C_1 dP_{eq})^2 + (C_2 dA)^2 + (C_3 d\rho)^2 + (C_4 dB)^2 + (C_5 dRp)^2}$$

$$MC = \sqrt{(C_1 M_1)^2 + (C_2 M_2)^2 + (C_3 M_3)^2 + (C_4 M_4)^2 + (C_5 M_5)^2}$$
$$MC = \sqrt{\sum_{i=1}^{5} (C_i M_i)^2}$$

• Para el caso de la velocidad de corrosión con inhibidor:

$$dVc_{c/i} = \frac{\partial Vc_{c/i}}{\partial P_{eq}} dP_{eq} + \frac{\partial Vc_{c/i}}{\partial A} dA + \frac{\partial Vc_{c/i}}{\partial \rho} d\rho + \frac{\partial Vc_{c/i}}{\partial B} dB + \frac{\partial Vc_{c/i}}{\partial Rp} dRp$$

Se determinaron los coeficientes de sensibilidad ( $C_1$ ) ( $C_2$ ) ( $C_3$ ) ( $C_4$ ) ( $C_5$ ):

$$\frac{\partial V c_{c/i}}{\partial P_{eq}} = C \frac{B}{A\rho Rp} \frac{d}{dP_{eq}} = C \frac{B}{A\rho Rp} \equiv C_1$$

$$\frac{\partial V c_{c/i}}{\partial A} = C \frac{P_{eq} B}{\rho Rp} \frac{d}{dA} \left(\frac{1}{A}\right) = C \frac{B P_{eq}}{\rho Rp} \left(\frac{-1}{A^2}\right) \equiv C_2$$

$$\frac{\partial V c_{c/i}}{\partial \rho} = C \frac{B}{ARp} \frac{d}{d\rho} \left(\frac{1}{\rho}\right) = C \frac{B}{ARp} \left(\frac{-1}{\rho^2}\right) \equiv C_3$$

$$\frac{\partial V c_{c/i}}{\partial B} = C \frac{1}{A\rho Rp} \frac{d}{dB} = C \frac{1}{A\rho Rp} \equiv C_4$$

$$\frac{\partial V c_{c/i}}{\partial Rp} = C \frac{B}{A\rho} \frac{d}{dRp} \left(\frac{1}{Rp}\right) = C \frac{B}{A\rho} \left(\frac{-1}{Rp^2}\right) \equiv C_5$$

$$dVc_{c/i} = \sqrt{(C_1 dP_{eq})^2 + (C_2 dA)^2 + (C_3 d\rho)^2 + (C_4 dB)^2 + (C_5 dRp)^2}$$

$$MC = \sqrt{(C_1M_1)^2 + (C_2M_2)^2 + (C_3M_3)^2 + (C_4M_4)^2 + (C_5M_5)^2}$$

$$MC = \sqrt{\sum_{i=1}^{5} (C_i M_i)^2}$$
## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS EXPERIMENTALES

### 3.1 Resultado del Cálculo Estadístico del Área de la Muestra.

Ocupando un calibrador Vernier, se realizaron 30 mediciones del diámetro y se utilizó la fórmula para determinar el área de un círculo, los datos se calcularon con el programa *Microsoft Excel 2008*.

$$A = \sum_{i=1}^{n} \left( \pi * \frac{di^2}{4} \right) \tag{Ec 77}$$

Donde: A=Valor del Área en (cm)

 $\pi$ =Valor tomado del programa *Microsoft Excel 2008* 

di=Valor del diámetro medido en (cm)

Se obtuvó el valor promedio del diámetro y la desviación estándar.

- Valor promedio del área=1,286 cm<sup>2</sup>
- Desviación estándar= 0,0031

### 3.2 Análisis del Área.

Para tener una incertidumbre asociada al área, se realizaron 30 mediciones correspondientes al diámetro de la muestra, se ocupó un calibrador vernier; los datos fueron ingresados a la (Ec 77) y se obtuvó el área promedio y la desviación estándar, la desviación estándar se considera como dA mientras que A es el valor del Área. Estos valores se sustituyeron para los cálculos de la incertidumbre en las mediciones de eficiencia. La tabla de las 30 mediciones se muestra en la sección de **anexo**.

### 3.3 Resultados del Valor de las Propiedades Físicas del Acero. (Densidad y Peso Equivalente)

De acuerdo a la publicación: (*ASM Handbook, Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys, Applicable to semifinished products for forging, hot-rolled and cold-finished bars, wire rods, and seamless tubing)*, se tiene un intervalo dentro del cual se encuentran valores mínimos y máximos de elementos aleantes. Considerando esto se aplicó la formula correspondiente a la densidad o al peso equivalente sustituyendo valores mínimos, máximos y el dato de referencia. La tabla del intervalo de valores para elementos alentares se muestra en la sección de **anexo**.

### Valor de la Densidad.

Conforme a la fórmula para calcular de densidad de una aleación; los datos se calcularon con el programa *Microsoft Excel 2008*.

Se obtuvó el valor la densidad cuando se tiene el máximo de elementos aleantes.

$\succ$	Densidad=7,8427 $(g/cm^3)$	Máximo.
---------	----------------------------	---------

Se obtuvó el valor la densidad cuando se tiene el dato de referencia de la densidad.

Densidad=7,8498 (g/cm³)	Referencia.

La diferencia entre el valor de densidad mínimo y máximo fue: 0,0163

~

### Valor del Peso Equivalente.

Conforme a la fórmula para calcular del peso equivalente de una aleación; los datos se calcularon con el programa *Microsoft Excel 2008*.

$$P_{eq} = \sum_{i=1}^{n} \left( \frac{Xi * P_{At} i}{NVi} \right)$$
 (Ec 79)

Donde:

 $P_{eq}$  = Peso Equivalente de la aleación.

Xi = Fracción peso del elemento presente en la aleación.

 $P_{At}i$  = Peso Atómico del elemento presente en la aleación.

NVi = Numero de Valencia más estable del elemento presente en la aleación.

Se obtuvó el valor del peso equivalente cuando se tiene el mínimo de elementos aleantes.

Se obtuvó el valor del peso equivalente cuando se tiene el máximo de elementos aleantes.

$\triangleright$	Peso Equivalente=18,1979	Máximo.
------------------	--------------------------	---------

Se obtuvó el valor del peso equivalente cuando se tiene el dato de referencia del peso equivalente.

Peso Equivalente=18,2649	Referencia

La diferencia entre el valor del peso equivalente mínimo y máximo fue: 0,1035

### 3.4 Análisis de las Propiedades Físicas del Acero. (Densidad y Peso Equivalente)

Debido a las diferencias en composición química, la densidad y el peso equivalente pueden variar dependiendo del contenido de elementos aleantes; en el caso del presente trabajo se ocupó la aleación de acero al carbono 1018;  $dP_{eq}$  y  $d\rho$  corresponden a la diferencia entre los valores mínimos y máximos de elementos aleantes, mientras que  $P_{eq}$  y  $\rho$  son los valores de peso equivalente y densidad. Estos valores se sustituyeron para los cálculos de la incertidumbre en las mediciones de eficiencia. Las tablas para los cálculos de la densidad y el peso equivalente se muestran en la sección de **anexo**.

### 3.5 Resultados del Potencial de Corrosión.

El resultado del potencial de corrosión para cada prueba se presenta en la (Tabla 3).

Experimento.	Valor del Potencial de Corrosión. <i>Ecorr</i> 5 <i>min</i> (mV)	Valor del Potencial de Corrosión. <i>Ecorr</i> 55 <i>min</i> (mV)
T32	-579	-683
T127	-458	-596
T129	-598	-600
T136	-740	-744
T180	-613	-643

Tabla 3. Valores del potencial de corrosión para cada experimento a 5 y 55 minutos.

### 3.6 Análisis del Potencial de Corrosión.

Indica la tendencia del material en el medio o en otras palabras la susceptibilidad que tiene para ser corroído. Es un dato de la termodinámica de las reacciones.

Se tomó el valor del potencial de corrosión después de 55 minutos, que es el tiempo indicado en la norma: *(ASTM G59)* y que corresponde a un tiempo de estabilización de las reacciones ocurridas; a partir de este dato se realiza un barrido lineal de potencial para la prueba de Rp.

Como se puede observar en la (Tabla 11) los valores correspondientes a los potenciales de equilibrio no son tan diferentes, puede decirse que las condiciones entre cada prueba no variaron significativamente.

### 3.7 Resultados de la constante B (pendientes de Tafel).

Dentro de los valores que se tomaron para la prueba de Rp; las pendientes de Tafel, anódica y catódica, fueron de 100 mV o 0,1 Volts, *(ASTM G59)*. Como se vio anteriormente a partir de la (*Ec* 73) los parámetros  $\beta_a$  y  $\beta_c$  se pueden simplificar en una expresión.

El término  $\frac{\beta_a \beta_c}{2.303*(\beta_a + \beta_c)}$  es constante, quedando:  $B \equiv \frac{\beta_a \beta_c}{2.303*(\beta_a + \beta_c)}$ 

### Valor de la constante B=0,0217 Volts

Los valores que pueden tomar las pendientes de Tafel van desde 60 hasta 120 mV,

- Valor de la constante B a 0,06 V=0,0130 Volts
- Valor de la constante B a 0,12 V=0,0260 Volts

La diferencia entre el valor de la pendiente de Tafel mínimo y máximo fue: 0,0130

### 3.8 Análisis de la constante B (pendientes de Tafel).

La constante B se considera un parámetro del desarrollo electroquímico de la prueba de Rp, este valor también está involucrado en la incertidumbre de la eficiencia; B es el valor de la constante, en tanto dB corresponde a la diferencia entre el valor mínimo y máximo de los valores que pueden tomar las pendientes de Tafel.

### 3.9 Resultados de la Velocidad de Corrosión sin y con Inhibidor.

El resultado de la velocidad de corrosión sin y con inhibidor para cada prueba se presenta en la (Tabla 4). La velocidad de corrosión con inhibidor es la velocidad de corrosión que se obtuvó al final de la prueba electroquímica de Rp, es decir la última medición después de 24 horas.

Experimento.	Velocidad de Corrosión sin inhibidor. <i>mpa</i>	Velocidad de Corrosión con inhibidor. <i>mpa</i>
Т32	2,87	0,13
T127	9,55	0,91
T129	9,56	0,09
T136	6,67	0,09
T180	8,12	0,07

Tabla 4. Valores de la velocidad de corrosión sin y con inhibidor para cada experimento en (mpa).

### 3.10 Análisis de la Velocidad de Corrosión sin y con Inhibidor.

Como se ha hecho referencia anteriormente, a partir de los datos del potencial de equilibrio se realizó un barrido lineal de potencial, técnica de Rp, se pueden observar en la (Tabla 4) que las velocidades de corrosión con inhibidor son considerablemente más bajas que las velocidades de corrosión sin inhibidor, debido al buen desempeño del inhibidor de corrosión después de 24 horas en las que se realizó la prueba.

Los valores experimentales de las velocidades de corrosión sin y con inhibidor son:  $Vc_{s/i}$  y  $Vc_{c/i}$  respectivamente. Estos valores se sustituyeron para los cálculos de la incertidumbre en las mediciones de eficiencia.

### 3.11 Resultados de la Resistencia a la Polarización (Rp).

El resultado de la resistencia a la polarización para cada prueba se presenta en la (Tabla 5).

Experimento.	Resistencia la polarización sin inhibidor. $arOmega$	Resistencia la polarización con inhibidor. $arOmega$
T32	5135,79	112893,92
T127	1530,70	16647,34
T129	1530,70	175959,82
T136	2194,42	174237,14
T180	1800,83	209209,12

**Tabla 5.** Valores de la resistencia a la polarización sin y con inhibidor para cada experimento en  $(\Omega)$ .

#### 3.12 Análisis de la Resistencia a la Polarización (Rp).

A partir de técnica de Rp, se determinó la velocidad de corrosión, otro dato importante que se obtuvó fue la resistencia a la polarización, matemáticamente es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, esto significa que a valores altos de velocidad de corrosión la resistencia a la polarización será baja, mientras que para valores bajos de velocidad de corrosión la resistencia a la polarización será alta, por lo anterior se puede considerar como una medida de resistencia a la corrosión para valores altos de Rp.

Los valores experimentales de resistencia a la polarización sin y con inhibidor son:  $Rp_{s/i}$  y  $Rp_{c/i}$  respectivamente, en tanto  $dRp_{s/i}$  y  $dRp_{c/i}$  son valores de la desviación estándar correspondientes al proceso de ajuste de mínimos cuadrados que ocupa el software para el cálculo de los valores de Rp. Estos valores se sustituyeron para los cálculos de la incertidumbre en las mediciones de eficiencia.

### 3.13 Obtención de la Eficiencia del inhibidor de Corrosión.

La eficiencia se calculó mediante la ecuación tomada de la norma: (NRF-005-PEMEX-2009)

$$E = \frac{Vc_{s/i} - Vc_{c/i} * 100}{Vc_{s/i}}$$
(Ec 74)

Se construyeron tablas para la eficiencia del inhibidor en 24 horas, para todos los experimentos las tablas se muestran a detalle en la sección de **anexo**.

Experimento.	Velocidad de Corrosión sin inhibidor. <i>mpa</i>	Velocidad de Corrosión con inhibidor. <i>mpa</i>	Eficiencia del Inhibidor. (%)
Т32	2,87	0,13	95,47
T127	9,55	0,91	90,47
T129	9,56	0,09	99,05
T136	6,67	0,09	98,65
T180	8,12	0,07	99,13

Tabla 6. Valores de la velocidad de corrosión sin y con inhibidor, y porcentaje de eficiencia del inhibidor de corrosión.

#### 3.14 Análisis de la Eficiencia del Inhibidor de Corrosión.

Con la finalidad de observar el comportamiento del inhibidor de corrosión durante la prueba, se realizaron mediciones cada hora, a partir de esto se realizaron graficas del número de mediciones contra eficiencia del inhibidor.

Para cada experimento, los valores de resistencia a la polarización, velocidad de corrosión sin y con inhibidor y eficiencia del inhibidor se muestran en tablas y graficas en la sección de **anexo**.

Conforme a la norma: (*NRF-005-PEMEX-2009*) un inhibidor de corrosión cumple con su función si al final de la prueba de 24 horas tiene como mínimo un 90% de eficiencia. Por esta razón en el presente trabajo solamente se consideran aquellos experimentos donde la eficiencia del inhibidor superó el 90% de eficiencia, estos son los experimentos: (T32), (T127), (T129), (T136), (T180); los demás experimentos se muestran en la sección de **anexo** (T48), (T49), (T199), (T201).

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS TEÓRICOS

### 4.1 Resultados del Modelo de Incertidumbre.

Retomando el desarrollo del modelo de Incertidumbre para el caso de la velocidad de corrosión sin inhibidor:

$$dVc_{s/i} = \frac{\partial Vc_{s/i}}{\partial P_{eq}} dP_{eq} + \frac{\partial Vc_{s/i}}{\partial A} dA + \frac{\partial Vc_{s/i}}{\partial \rho} d\rho + \frac{\partial Vc_{s/i}}{\partial B} dB + \frac{\partial Vc_{s/i}}{\partial Rp} dRp$$

Se determinaron los coeficientes de sensibilidad ( $C_1$ ) ( $C_2$ ) ( $C_3$ ) ( $C_4$ ) ( $C_5$ ):

$$\frac{\partial V c_{s/i}}{\partial P_{eq}} = C \frac{B}{A\rho Rp} \frac{d}{dP_{eq}} = C \frac{B}{A\rho Rp} \equiv C_1$$
$$\frac{\partial V c_{s/i}}{\partial A} = C \frac{P_{eq} B}{\rho Rp} \frac{d}{dA} \left(\frac{1}{A}\right) = C \frac{B P_{eq}}{\rho Rp} \left(\frac{-1}{A^2}\right) \equiv C_2$$
$$\frac{\partial V c_{s/i}}{\partial \rho} = C \frac{B}{ARp} \frac{d}{d\rho} \left(\frac{1}{\rho}\right) = C \frac{B}{ARp} \left(\frac{-1}{\rho^2}\right) \equiv C_3$$
$$\frac{\partial V c_{s/i}}{\partial B} = C \frac{1}{A\rho Rp} \frac{d}{dB} = C \frac{1}{A\rho Rp} \equiv C_4$$
$$\frac{\partial V c_{s/i}}{\partial Rp} = C \frac{B}{A\rho} \frac{d}{dRp} \left(\frac{1}{Rp}\right) = C \frac{B}{A\rho} \left(\frac{-1}{Rp^2}\right) \equiv C_5$$

Donde se tienen los valores constantes para cada experimento:

$$P_{eq} = 18,265$$

$$dP_{eq} = 0,103$$

$$\rho = 7,849$$

$$d\rho = 0,016$$

$$A = 1,286$$

$$dA = 0,003$$

$$B = 0,021$$

$$dB = 0,013$$

$$C = 128700$$

Además los valores correspondientes a la Rp sin inhibidor; la velocidad de corrosión sin inhibidor y los coeficientes de sensibilidad para cada experimento (Tabla 7)

Incertidumbre  $Rp_{s/i}$ Experimento.  $dRp_{s/i}$  $Vc_{s/i}$  $\mathcal{C}_1$  $C_2$  $C_3$  $C_4$  $C_5$  $Vc_{s/i}$ T32 5135,79 4,1E-06 2,87 0,0538 -0,7650 -0,0068 2,4823 -1,0E-05 0,0328 T127 1530,70 8,1E-06 9,55 0,1807 -2,5669 -0,0230 -0,0001 0,1101 8,3289 T129 1530,72 10E-06 9,56 0,1807 -2,5669 -0,0230 8,3289 -0,0001 0,1101 T136 2194,42 3,7E-06 6,67 0,1260 -1,7905 -0,0160 5,8097 -5,7E-05 0,0768 T180 1800,83 5,1E-06 8,12 0,0936 -8,5E-05 0,1536 -2,1819 -0,0195 7,0795

 Tabla 7. Valores de la resistencia a la polarización (Rp), velocidad de corrosión, coeficientes de sensibilidad e incertidumbre para el caso de la velocidad de corrosión sin inhibidor.

Ahora para el caso de la velocidad de corrosión con inhibidor:

$$dVc_{c/i} = \frac{\partial Vc_{c/i}}{\partial P_{eq}}dP_{eq} + \frac{\partial Vc_{c/i}}{\partial A}dA + \frac{\partial Vc_{c/i}}{\partial \rho}d\rho + \frac{\partial Vc_{c/i}}{\partial B}dB + \frac{\partial Vc_{c/i}}{\partial Rp}dRp$$

Se determinaron los coeficientes de sensibilidad ( $C_1$ ) ( $C_2$ ) ( $C_3$ ) ( $C_4$ ) ( $C_5$ ):

$$\frac{\partial Vc_{c/i}}{\partial P_{eq}} = C \frac{B}{A\rho Rp} \frac{d}{dP_{eq}} = C \frac{B}{A\rho Rp} \equiv C_1$$
$$\frac{\partial Vc_{c/i}}{\partial A} = C \frac{P_{eq}B}{\rho Rp} \frac{d}{dA} \left(\frac{1}{A}\right) = C \frac{BP_{eq}}{\rho Rp} \left(\frac{-1}{A^2}\right) \equiv C_2$$
$$\frac{\partial Vc_{c/i}}{\partial \rho} = C \frac{B}{ARp} \frac{d}{d\rho} \left(\frac{1}{\rho}\right) = C \frac{B}{ARp} \left(\frac{-1}{\rho^2}\right) \equiv C_3$$
$$\frac{\partial Vc_{c/i}}{\partial B} = C \frac{1}{A\rho Rp} \frac{d}{dB} = C \frac{1}{A\rho Rp} \equiv C_4$$
$$\frac{\partial Vc_{c/i}}{\partial Rp} = C \frac{B}{A\rho} \frac{d}{dRp} \left(\frac{1}{Rp}\right) = C \frac{B}{A\rho} \left(\frac{-1}{Rp^2}\right) \equiv C_5$$

Donde se tienen los valores constantes para cada experimento:

$$P_{eq} = 18,265$$
  

$$dP_{eq} = 0,103$$
  

$$\rho = 7,849$$
  

$$d\rho = 0,016$$
  

$$A = 1,286$$
  

$$dA = 0,003$$
  

$$B = 0,021$$
  

$$dB = 0,013$$
  

$$C = 128700$$

Además los valores correspondientes a la Rp con inhibidor; la velocidad de corrosión con inhibidor y los coeficientes de sensibilidad para cada experimento (Tabla 8)

Experimento.	Rp <sub>c/i</sub>	dRp <sub>c/i</sub>	Vc <sub>c/i</sub>	<i>C</i> <sub>1</sub>	<i>C</i> <sub>2</sub>	<i>C</i> <sub>3</sub>	<i>C</i> <sub>4</sub>	<i>C</i> <sub>5</sub>	Incertidumbre Vc <sub>c/i</sub>
T32	112893,92	6,2E-06	0,13	0,0024	-0,0348	-0,0003	0,1129	-2,1E- 08	0,0014
T127	16647,34	9,2E-06	0,91	0,0166	-0,2360	-0,0021	0,7658	-9,9E- 07	0,0101
T129	175959,82	9,1E-06	0,09	0,0015	-0,0223	-0,0002	0,0724	-8,9E- 09	0,0009
T136	174237,14	8,6E-06	0,09	0,0015	-0,0225	-0,0002	0,0731	-9,1E- 09	0,0009
T180	209209,12	9,1E-06	0,07	0,0013	-0,0187	-0,0001	0,0609	-6,3E- 09	0,0008

 Tabla 8. Valores de la resistencia a la polarización (Rp), velocidad de corrosión, coeficientes de sensibilidad e incertidumbre para el caso de la velocidad de corrosión con inhibidor.

### 4.2 Elaboración de la Hoja de Cálculo para la Estimación de la Incertidumbre.

Esta parte del trabajo se divide en pasos que a continuación se describen:

 Para el cálculo de la incertidumbre se elaboró un programa en (*Excel*), se construyeron tablas para sustituir los valores en las formulas. Como se observa: (peso equivalente), (densidad), (área), (constante B), (constante C) son constantes para cada experimento.

Experimento.	$P_{eq}$	$dP_{eq}$	ρ	d ho	Α	dA	В	dB	С
Т32	18,265	0,103	7,849	0,016	1,286	0,003	0,021	0,013	128700
T127	18,265	0,103	7,849	0,016	1,286	0,003	0,021	0,013	128700
T129	18,265	0,103	7,849	0,016	1,286	0,003	0,021	0,013	128700
T136	18,265	0,103	7,849	0,016	1,286	0,003	0,021	0,013	128700
T180	18,265	0,103	7,849	0,016	1,286	0,003	0,021	0,013	128700

Tabla 9. Valores de las contantes para los cálculos de los coeficientes de sensibilidad e incertidumbre.

2. Tomando los valores de los resultados de Rp con y sin inhibidor, velocidad de corrosión con y sin inhibidor, se determinaron los coeficientes de sensibilidad para cada caso.

3. A partir de las formulas  $dVc_{s/i} = \sqrt{(C_1 dP_{eq})^2 + (C_2 dA)^2 + (C_3 d\rho)^2 + (C_4 dB)^2 + (C_5 dRp)^2}$ 

y  $dVc_{c/i} = \sqrt{(C_1 dP_{eq})^2 + (C_2 dA)^2 + (C_3 d\rho)^2 + (C_4 dB)^2 + (C_5 dRp)^2}$  se determinaron las incertidumbres, de la velocidad de corrosión sin inhibidor y de la velocidad de corrosión con inhibidor.

4. Finalmente con estas incertidumbres y los coeficientes de sensibilidad, a partir de las formulas

 $\frac{\partial E}{\partial V c_{s/i}} = \frac{100V c_{c/i}}{V c_{s/i}^2} = C_1 \text{ y } \frac{\partial E}{\partial V c_{c/i}} = \frac{-100}{V c_{s/i}} = C_2 \text{ se sustituyeron los coeficientes de sensibilidad y las incertidumbres de las velocidades de corrosión en esta formula <math display="block">dE = \sqrt{\left(C_1 dV c_{s/i}\right)^2 + \left(C_2 dV c_{c/i}\right)^2}, \text{ donde obtenemos para cada experimento el valor final de la incertidumbre en la medición de eficiencia. (Tabla 10)}$ 

Experimento.	dVc <sub>s/i</sub>	dVc <sub>c/i</sub>	<i>C</i> <sub>1</sub>	<i>C</i> <sub>2</sub>	Incertidumbre de la eficiencia
T32	0,0328	0,0014	1,5782	-34,8432	0,0734
T127	0,1101	0,0101	0,9977	-10,4712	0,1527
T129	0,1101	0,0009	0,0984	-10,4602	0,0147
T136	0,0768	0,0009	0,2022	-14,9925	0,0212
T180	0,0936	0,0008	0,1061	-12,3152	0,0140

Tabla 10. Valores de las incertidumbres y los coeficientes de sensibilidad para la eficiencia del inhibidor.

### 4.3 Análisis General Acerca de la Estimación de la Incertidumbre.

Con base al desarrollo matemático se elaboró el programa en Excel para calcular los parámetros requeridos; los valores con los que se calcularon los coeficientes de sensibilidad no involucraron diferencias ya que se tomaron datos conocidos o referencias, también fueron los valores experimentales para cada caso en particular. Para los valores de las diferencias se tomaron datos de normas, estudios previos y las incertidumbres debidas a la naturaleza del proceso de medición.

Uniendo estos conocimientos se estimaron las incertidumbres de las eficiencias para cada experimento.

### CONCLUSIONES

Debido a la cantidad de pruebas realizadas para el presente trabajo, puede mencionarse que: se adquirió la experiencia necesaria para el dominio de las técnicas experimentales indicadas en las normas NRF-005-PEMEX-2009, ASTM G59 y NACE 1D-196, esto quiere decir que estamos garantizando la confiabilidad de la metodología seguida en el desarrollo de las pruebas.

A partir de la técnica de Rp, se evaluó la eficiencia del inhibidor de corrosión mediante la fórmula de la norma: NRF-005-PEMEX-2009, teniendo eficiencias alrededor del 90% de protección para el caso de los experimentos (T32), (T127), (T129), (T132) y (T180), para el caso de los experimentos (T48), (T49), (T199), y (T201) la eficiencia del inhibidor de corrosión fue menor al 90% y no se consideraron en los cálculos de incertidumbre; para ambos casos, se logró mantener el control de calidad de las pruebas realizadas.

Se determinó que las siguientes variables: el resultado de la velocidad de corrosión sin y con inhibidor, el resultado de la resistencia a la polarización, junto con los valores del: área, densidad, peso equivalente y la constante B; intervienen para el cálculo de incertidumbre en las mediciones de eficiencia del inhibidor de corrosión. Considerándose como fuentes de incertidumbre.

Con base al análisis de los resultados obtenidos se desarrolló el modelo para la estimación de la incertidumbre en las mediciones de eficiencia de inhibidores de corrosión; a partir de este modelo se elaboró un programa en Excel involucrando todos los datos y resultados que intervinieron.

Finalmente se obtuvó una estimación de la incertidumbre en las mediciones de eficiencia de inhibidores de corrosión logrando cumplir satisfactoriamente todos los objetivos planteados al principio del trabajo.

### ANEXO

 Tabla 11. Estadística de 30 mediciones del diámetro de la muestra de acero 1018 y valor del área calculada.

Medición del diámetro.	Valor del diámetro. (mm)	Valor del diámetro. (cm)	Valor del área. (cm <sup>2</sup> )
1	12,80	1,280	1,286
2	12,81	1,281	1,288
3	12,77	1,277	1,280
4	12,79	1,279	1,284
5	12,80	1,280	1,286
6	12,81	1,281	1,288
7	12,79	1,279	1,284
8	12,82	1,282	1,290
9	12,83	1,283	1,292
10	12,81	1,281	1,288
11	12,78	1,278	1,282
12	12,80	1,280	1,286
13	12,79	1,279	1,284
14	12,79	1,279	1,284
15	12,80	1,280	1,286
16	12,78	1,278	1,282
17	12,79	1,279	1,284
18	12,81	1,281	1,288
19	12,80	1,280	1,286
20	12,79	1,279	1,284
21	12,77	1,277	1,280
22	12,78	1,278	1,282
23	12,80	1,280	1,286
24	12,78	1,278	1,282
25	12,82	1,282	1,290
26	12,81	1,281	1,288
27	12,81	1,281	1,288
28	12,80	1,280	1,286
29	12,83	1,283	1,292
30	12,81	1,281	1,288

Tabla 12. Valores mínimos y máximos de elementos aleantes presentes en un acero 1018.

Elemento.	% Peso del Elemento. Mínimo	% Peso del Elemento. Máximo
С	0,150	0,200
Mn	0,600	0,900
Р	0	0,040
S	0	0,050
Si	0	0,123
Fe	99,250	98,687

Elemento.	% Peso del Elemento. (mínimo)	Fracción peso del Elemento. <i>Xi</i> (mínimo)	Densidad del Elemento. <i>di</i> (g/cm <sup>3</sup> )	Valor de la Densidad. $ ho Xi$ (g/cm $^3$ )
С	0,150	0,0015	2,25	0,0033
Mn	0,600	0,006	7,44	0,0446
Р	0	0	1,82	0
S	0	0	2,07	0
Si	0	0	2,33	0
Fe	99,250	0,9925	7,87	7,8109

 Tabla13. Valor de la densidad de un acero 1018 con el mínimo de elementos de aleación.

Tabla 14. Valor de la densidad de un acero 1018 con el máximo de elementos de aleación.

Elemento.	% Peso del Elemento. (máximo)	Fracción peso del Elemento. <i>Xi</i> (máximo)	Densidad del Elemento. $di$ (g/cm <sup>3</sup> )	Valor de la Densidad. ho Xi (g/cm <sup>3</sup> )
С	0,200	0,0020	2,25	0,0045
Mn	0,900	0,0090	7,44	0,0669
Р	0,040	0,0004	1,82	0,0007
S	0,050	0,0005	2,07	0,0010
Si	0,123	0,00123	2,33	0,0028
Fe	98,687	0,98687	7,87	7,7666

Tabla 15. Valor de la densidad de un acero 1018 con los valores conocidos de los elementos de aleación.

Elemento.	% Peso del Elemento. (real)	Fracción peso del Elemento. Xi (real)	Densidad del Elemento. <i>di</i> (g/cm <sup>3</sup> )	Valor de la Densidad. $\rho Xi$ (g/cm <sup>3</sup> )
С	0,170	0,0017	2,25	0,0038
Mn	0,637	0,0063	7,44	0,0473
Р	0,007	0,00007	1,82	0,0001
S	0,011	0,00011	2,07	0,0002
Si	0,123	0,00123	2,33	0,0028
Fe	99,052	0,99052	7,87	7,7953

Elemento.	% Peso del Elemento. (Mínimo)	Fracción peso del Elemento. <i>Xi</i> (Mínimo)	Peso Atómico del Elemento. P <sub>At</sub> i (g/mol)	Numero de Valencia. <i>NVi</i>	Valor del Peso Equivalente. P <sub>eq</sub> Xi
С	0,150	0,0015	12,0107	4	7,6E-06
Mn	0,600	0,006	54,9380	4	5,2E-06
Р	0	0	30,9738	5	0
S	0	0	32,0650	2	0
Si	0	0	28,0855	2	0
Fe	99,250	0,9925	55,8470	3	18,3008

 Tabla 16. Valor del peso equivalente de un acero 1018 con el mínimo de elementos de aleación.

 Tabla 17 Valor del peso equivalente de un acero 1018 con el máximo de elementos de aleación.

Elemento.	% Peso del Elemento. (Mínimo)	Fracción peso del Elemento. <i>Xi</i> (Mínimo)	Peso Atómico del Elemento. P <sub>At</sub> i (g/mol)	Numero de Valencia. <i>NVi</i>	Valor del Peso Equivalente. P <sub>eq</sub> Xi
С	0,200	0,0020	12,0107	4	1E-05
Mn	0,900	0,0090	54,9380	4	0,0007
Р	0,040	0,0004	30,9738	5	1,7E-07
S	0,050	0,0005	32,0650	2	8,8E-07
Si	0,123	0,00123	28,0855	2	2,1E-05
Fe	98,687	0,98687	55,8470	3	18,1970

Tabla 18. Valor del peso equivalente de un acero 1018 con los valores conocidos de los elementos de aleación.

Elemento.	% Peso del Elemento. (Real)	Fracción peso del Elemento. <i>Xi</i> (Real)	Peso Atómico del Elemento. P <sub>At</sub> i (g/mol)	Numero de Valencia. <i>NVi</i>	Valor del Peso Equivalente. P <sub>eq</sub> Xi
С	0,170	0,00170	12,0107	4	8,6E-06
Mn	0,637	0,00637	54,9380	4	0,0005
Р	0,007	0,00007	30,9738	5	3E-08
S	0,011	0,00123	32,0650	2	2,1E-05
Si	0,123	0,00011	28,0855	2	1,9E-07
Fe	99,052	0,99052	55,8470	3	18,2643

Tabla 19. Valores del potencial de corrosión para los experimentos con menos del 90% de eficiencia a 5 y 55 minutos.

Experimento	Valor del Potencial de Corrosión	Valor del Potencial de Corrosión	
Experimento.	<i>Ecorr</i> 5 <i>min</i> (mV)	<i>Ecorr</i> 55 <i>min</i> (mV)	
T48	-491	-602	
T49	-521	-698	
T199	-600	-681	
T201	-591	-719	

Tabla 20. Valores de la velocidad de corrosión sin y con inhibidor para los experimentos con menos del 90% de eficiencia en (mpa).

Experimento.	Velocidad de Corrosión sin inhibidor. <i>mpa</i>	Velocidad de Corrosión con inhibidor. <i>mpa</i>
T48	2,82	1,30
T49	8,09	5,72
T199	9,65	3,99
T201	8,17	4,26

Tabla 21. Valores de la resistencia a la polarización sin y con inhibidor para los experimentos con menos del 90% de eficiencia en( $\Omega$ ).

Experimento.	Resistencia la polarización sin inhibidor. Ω	Resistencia la polarización con inhibidor. Ω
T48	5194,06	12495,99
T49	1806,95	2722,24
T199	1515,15	3663,81
T201	1791,26	3431,74

 Tabla 22. Valores de la velocidad de corrosión sin y con inhibidor, y porcentaje de eficiencia del inhibidor de corrosión, para los experimentos con menos del 90% de eficiencia

Experimento	Velocidad de Corrosión	Velocidad de Corrosión	Eficiencia del Inhibidor.
experimento.	sin inhibidor. mpa	con inhibidor. mpa	(%)
T48	2,82	1,30	59,92
T49	8,09	5,72	35,62
T199	9,65	3,99	58,65
T201	8,17	4,26	47,85

Número de Medición	Resistencia a la	Velocidad de Corrosión	Eficiencia del Inhibider $(0())$
Numero de Medición.	polarización. ( $\Omega$ )	Promedio. ( <i>mpa</i> )	Enciencia del Inhibidor. (%)
Blanco	5135,79	2,87	N/A
1	86793,99	0,17	94,07
2	70312,69	0,21	92,68
3	73213,12	0,20	93,03
4	174237,14	0,09	96,86
5	135353,71	0,11	96,16
6	74015,42	0,20	93,03
7	148889,08	0,10	96,51
8	166115,92	0,09	96,86
9	184661,13	0,08	96,21
10	221206,63	0,07	97,56
11	163777,99	0,09	96,86
12	133631,02	0,11	96,16
13	N/A	N/A	N/A
14	N/A	N/A	N/A
15	N/A	N/A	N/A
16	N/A	N/A	N/A
17	N/A	N/A	N/A
18	N/A	N/A	N/A
19	N/A	N/A	N/A
20	N/A	N/A	N/A
21	148889,08	0,10	96,51
22	190848,73	0,08	97,21
23	163777,99	0,09	96,86
24	112893,92	0,13	95,47

# Tabla 23. Resultados de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión promedio y eficiencia del inhibidor para el experimento T32.



Figura 29. Grafica de la eficiencia del inhibidor contra el número de mediciones para el experimento T32.

Número de Medición.	Resistencia a la polarización. ( $\Omega$ )	Velocidad de Corrosión Promedio. ( <i>mpa</i> )	Eficiencia del Inhibidor. (%)
Blanco	5194,06	2,82	N/A
1	48971,00	0,30	89,36
2	22852,27	0,64	77,30
3	21506,52	0,68	75,88
4	8599,54	1,70	39,71
5	12182,39	1,20	57,44
6	9878,05	1,48	47,51
7	16611,59	0,90	68,08
8	17202,70	0,85	69,85
9	20894,51	0,70	75,17
10	15719,70	0,93	67,02
11	13061,10	1,12	60,28
12	147166,40	1,00	64,53
13	N/A	N/A	N/A
14	N/A	N/A	N/A
15	N/A	N/A	N/A
16	N/A	N/A	N/A
17	N/A	N/A	N/A
18	N/A	N/A	N/A
19	N/A	N/A	N/A
20	N/A	N/A	N/A
21	12965,22	1,13	59,92
22	11886,81	1,23	56,38
23	12495,99	1,17	58,51
24	11289 39	1.30	59 92

# Tabla 24. Resultados de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión promedio y eficiencia del inhibidor para el experimento T48.



Figura 30. Grafica de la eficiencia del inhibidor contra el número de mediciones para el experimento T48.

Númoro do Modición	Resistencia a la	Velocidad de Corrosión	Eficiencia del Inhibidor (04)
Numero de Medición.	polarización. ( $arOmega$ )	Promedio. (mpa)	
Blanco	1806,95	8,09	N/A
1	2883,41	5,07	37,33
2	3103,67	4,71	41,77
3	2805,82	5,21	35,59
4	2291,50	6,38	21,13
5	2225,08	6,57	18,78
6	2225,14	6,57	18,78
7	2152,91	6,79	16,06
8	2149,73	6,80	15,94
9	2305,81	6,34	21,63
10	2354,06	6,21	23,23
11	2361,63	6,19	23,48
12	2478,05	5,90	27,07
13	N/A	N/A	N/A
14	N/A	N/A	N/A
15	N/A	N/A	N/A
16	N/A	N/A	N/A
17	N/A	N/A	N/A
18	N/A	N/A	N/A
19	N/A	N/A	N/A
20	N/A	N/A	N/A
21	2737,53	5,34	33,99
22	2587,44	5,65	30,16
23	2555,65	5,72	29,29
24	2722,24	5,37	33,62

# Tabla 25. Resultados de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión promedio y eficiencia del inhibidor para el experimento T49.



Figura 31. Grafica de la eficiencia del inhibidor contra el número de mediciones para el experimento T49.

Número de Madición	Resistencia a la	Velocidad de Corrosión	Eficiencia del Indikiden (0()
Numero de Medición.	polarización. ( $\Omega$ )	Promedio. ( <i>mpa</i> )	Efficiencia del Inhibidor. (%)
Blanco	1530,70	9,55	N/A
1	17231,86	0,85	91,09
2	24395,99	0,60	93,71
3	20336,42	0,72	92,46
4	73440,72	0,20	97,90
5	148889,08	0,10	98,95
6	24394,63	0,60	93,71
7	21194,57	0,69	92,77
8	87521,94	0,17	98,21
9	15397,82	0,95	90,05
10	16065,25	0,91	90,47
11	67134,82	0,22	97,69
12	47286,88	0,31	96,75
13	N/A	N/A	N/A
14	N/A	N/A	N/A
15	N/A	N/A	N/A
16	N/A	N/A	N/A
17	N/A	N/A	N/A
18	N/A	N/A	N/A
19	N/A	N/A	N/A
20	N/A	N/A	N/A
21	15411,14	0,95	90,05
22	16834,20	0,87	90,89
23	13284,40	1,11	88,37
24	16647,34	0,91	90,47

# Tabla 46. Resultados de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión promedio y eficiencia del inhibidor para el experimento T127.



Figura 32. Grafica de la eficiencia del inhibidor contra el número de mediciones para el experimento T127.

Número de Medición	Resistencia a la	Velocidad de Corrosión	$\Gamma$ ficiancia dal Indihidar (0()
Numero de Medición.	polarización. ( $\Omega$ )	Promedio. ( <i>mpa</i> )	Efficiencia del Inhibidor. (%)
Blanco	1530,70	9,56	N/A
1	21206,98	0,69	92,77
2	17624,41	0,83	91,30
3	261039,30	0,06	99,37
4	168049,54	0,09	99,05
5	1044157,21	0,03	99,68
6	1471664,00	0,01	99,89
7	446667,25	0,04	99,58
8	128893,64	0,12	98,74
9	255818,51	0,06	99,37
10	163777,99	0,09	99,05
11	126429,29	0,12	98,74
12	114265,03	0,13	98,63
13	N/A	N/A	N/A
14	N/A	N/A	N/A
15	N/A	N/A	N/A
16	N/A	N/A	N/A
17	N/A	N/A	N/A
18	N/A	N/A	N/A
19	N/A	N/A	N/A
20	N/A	N/A	N/A
21	406061,13	0,04	99,58
22	300485,24	0,05	99,47
23	100973,25	0,17	98,21
24	175959,82	0,09	99,05

# Tabla 27. Resultados de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión promedio y eficiencia del inhibidor para el experimento T129.



Figura 33. Grafica de la eficiencia del inhibidor contra el número de mediciones para el experimento T129.

Número de Medición.	Resistencia a la	Velocidad de Corrosión	Eficiencia del Inhibidor. (%)
	polarización. ( $\Omega$ )	Promedio. ( <i>mpa</i> )	
Blanco	2194,42	6,67	N/A
1	2662,76	5,49	17,69
2	4527,25	3,23	51,57
3	665940,26	0,04	99,40
4	665940,26	0,04	99,40
5	1525332,22	0,01	99,85
6	1021564,34	0,02	99,70
7	735832,00	0,02	99,70
8	131531,96	0,12	98,20
9	584728,03	0,03	99,55
10	189495,19	0,08	98,80
11	732131,28	0,02	99,70
12	893334,50	0,02	99,70
13	N/A	N/A	N/A
14	N/A	N/A	N/A
15	N/A	N/A	N/A
16	N/A	N/A	N/A
17	N/A	N/A	N/A
18	N/A	N/A	N/A
19	N/A	N/A	N/A
20	N/A	N/A	N/A
21	734407,22	0,02	99,70
22	734777,29	0,02	99,70
23	367381,34	0,04	99,40
24	174237.14	0,09	98.65

# Tabla 28. Resultados de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión promedio y eficiencia del inhibidor para el experimento T136.



Figura 34. Grafica de la eficiencia del inhibidor contra el número de mediciones para el experimento T136.

Número de Medición	Resistencia a la	Velocidad de Corrosión	Eficiencia del Inhibidor (06)
Numero de Medición.	polarización. ( $arOmega$ )	Promedio. (mpa)	
Blanco	1800,83	8,12	N/A
1	10369,93	1,41	82,63
2	292602,87	0,05	99,38
3	244361,79	0,06	99,26
4	292925,39	0,05	99,38
5	292676,37	0,05	99,38
6	209354,99	0,07	99,13
7	293354,53	0,05	99,38
8	292897,19	0,05	99,38
9	293068,22	0,05	99,38
10	243817,35	0,06	99,26
11	293785,62	0,05	99,38
12	209026,95	0,07	99,13
13	N/A	N/A	N/A
14	N/A	N/A	N/A
15	N/A	N/A	N/A
16	N/A	N/A	N/A
17	N/A	N/A	N/A
18	N/A	N/A	N/A
19	N/A	N/A	N/A
20	N/A	N/A	N/A
21	295284,81	0,05	99,38
22	244043,76	0,06	99,26
23	293068,22	0,05	99,38
24	209209.12	0,07	99.13

# Tabla 29. Resultados de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión promedio y eficiencia del inhibidor para el experimento T180.



Figura 35. Grafica de la eficiencia del inhibidor contra el número de mediciones para el experimento T180.

Número de Medición.	Resistencia a la polarización. ( $\Omega$ )	Velocidad de Corrosión Promedio. ( <i>mpa</i> )	Eficiencia del Inhibidor. (%)
Blanco	1515,15	9,65	N/A
1	1608,17	9,09	5,80
2	2844,22	5,14	46,73
3	1713,75	8,53	11,60
4	3029,69	4,84	49,84
5	4027,48	3,63	62,38
6	6705,87	2,18	77,40
7	3929,75	3,72	61,45
8	4325,24	3,38	64,97
9	4457,01	3,28	66,01
10	3455,89	4,23	56,16
11	3360,72	4,35	54,92
12	3638,95	4,02	58,34
13	N/A	N/A	N/A
14	N/A	N/A	N/A
15	N/A	N/A	N/A
16	N/A	N/A	N/A
17	N/A	N/A	N/A
18	N/A	N/A	N/A
19	N/A	N/A	N/A
20	N/A	N/A	N/A
21	3740,05	3,96	58,96
22	3467,84	4,22	56,26
23	3472,29	4,21	56,37
24	3663,81	3,99	58,65

## Tabla 30. Resultados de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión promedio y eficiencia del inhibidor para el experimento T199.



Figura 36. Grafica de la eficiencia del inhibidor contra el número de mediciones para el experimento T199.

Número de Medición.	Resistencia a la polarización. ( $\Omega$ )	Velocidad de Corrosión Promedio. ( <i>mpa</i> )	Eficiencia del Inhibidor. (%)
Blanco	1791,26	8,17	N/A
1	4403,25	3,32	59,36
2	7460,75	1,96	76,01
3	1727,92	8,46	-3,54
4	12941,24	1,13	86,16
5	13794,02	1,06	87,02
6	2024,69	7,22	11,62
7	1715,76	8,52	-4,28
8	1750,70	8,35	-2,20
9	1727,92	8,46	-3,54
10	2657,96	5,50	32,68
11	3077,77	4,75	41,86
12	2947,63	4,96	39,29
13	N/A	N/A	N/A
14	N/A	N/A	N/A
15	N/A	N/A	N/A
16	N/A	N/A	N/A
17	N/A	N/A	N/A
18	N/A	N/A	N/A
19	N/A	N/A	N/A
20	N/A	N/A	N/A
21	3304,06	4,47	45,28
22	3377,50	4,33	47,00
23	3384,47	4,32	47,12
24	3431,74	4,26	47,85

# Tabla 31. Resultados de la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión promedio y eficiencia del inhibidor para el experimento T201.



Figura 37. Grafica de la eficiencia del inhibidor contra el número de mediciones para el experimento T201.

### BIBLIOGRAFÍA

- [1] ASM Handbook Committee. *ASM Handbook, Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection.* 2003. ASM International.
- [2] ASTM G 5, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. 2002. ASTM International.
- [3] ASTM G 59, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. 2003. ASTM International.
- [4] ASTM G 102, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from *Electrochemical Measurements*. 2002. ASTM International.
- [5] Ávila, J. y Genescá, J.; *Más allá de la herrumbre Tomo: I, II, III.* 1986. Fondo De Cultura Económica Colección la Ciencia desde México.
- [6] Bardal, Einar; *Corrosion and Protection: Engineering Materials and Processes*. 2004. Springer-Verlag, London.
- [7] *Costo de la Corrosión y Estrategias Preventivas en los Estados Unidos*. 2001. Informe FHWA-RD-01-156.
- [8] Fontana, Mars Guy; *Corrosion Engineering*. 1987. McGraw-Hill Inc., Ohio.
- [9] Jones, Denny A.; *Principles and Prevention of Corrosion*. 1992. Maemillan Publishing Company, New York.
- [10] Kutz, Myer; Handbook of Environmental Degradation of Materials. 2012. 2nd ed. Elsevier Inc., Oxford.
- [11] NACE 1D 196.Laboratory Test Methods for Evaluating Oilfield. 1999. USA.
- [12] PEMEX. NRF-005-PEMEX-2009, Protección interior de ductos con inhibidores.
- [13] Revie, R. Winston and Uhlig, Herbert H.; "*Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*". 2008. 4th ed. John Wiley & Sons, New Jersey.
- [14] Talbot, David and Talbot, James; *"Corrosion Science and Technology"*. 1998. CRC Press Taylor & Francis Group LLC, Florida.