



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

*“Estudio del proceso y propuesta del mecanismo de
corrosión para acero API 5L X52 en agua producida de
yacimientos petroleros”*

PRESENTA:

Ing. Mónica Corrales Luna

Asesor interno:

Dr. J. Manuel Hallen López

Asesor externo:

Dra. Natalya Victorovna Likhanova

Octubre 2013



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14-BIS

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 29 del mes de Noviembre del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:
“Estudio del proceso y propuesta del mecanismo de corrosión para acero API 5L X52 en agua producida de yacimiento petrolero”.

Presentada por el alumno:

CORRALES
Apellido paterno

LUNA
Apellido materno

MÓNICA
Nombre(s)

Con registro:

B	1	1	0	6	2	2
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

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

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DR. JOSÉ MANUEL HALLEN LÓPEZ

DRA. NATALYA VICTORIVNA LIKHANOVA

DRA. ELSA MIRIAM-ARCE ESTRADA



DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

DR. CRESENCIO OCTAVIO OLIVARES XOMETL

DR. VICTOR MANUEL LÓPEZ HIRATA

ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES
DE INVESTIGACIÓN

DR. ROGELIO SOTELO BOYÁS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 10 del mes de Diciembre del año 2013, la que suscribe Monica Corrales Luna alumna del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica e Industrias Extractivas, con número de registro B110622, adscrita a la Sección de estudios de posgrado e investigación E.S.I.Q.I.E , manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. J. Manuel Hallen López y la Dra. Natalya Victorivna Likhanova y cede los derechos del trabajo titulado Estudio del proceso y propuesta del mecanismo de corrosión para acero API 5L X52 en agua producida de yacimiento petrolero, 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 (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones monis_c5@hotmail.com . Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Monica Corrales Luna

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional, a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas por darme la oportunidad de formarme profesionalmente y pertenecer a su comunidad durante la realización de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) así como al CIDIM por su apoyo económico para la realización de este proyecto.

A mi director de tesis el Doctor José Manuel Hallen López, por brindarme todo su apoyo y permitirme pertenecer en su grupo de trabajo y así como compartir sus conocimientos para enriquecer este trabajo.

Un especial agradecimiento a la Doctora Natalya Victorovna Lokhanova por ser mi guía durante todo este tiempo, por su comprensión, paciencia y por compartir conmigo una hermosa amistad.

A la Doctora Elsa M. Arce Estrada por abrirme las puertas, por sus consejos y su apoyo incondicional.

A los profesores: Dra. Elia Guadalupe Palacios Beas, y Dr. Víctor Manuel López Hirata por su tiempo, sus comentarios, sus consejos que me ayudaron a enriquecer este trabajo.

Al Doctor Octavio Olivares Xometl primeramente por ser mi amigo incondicional, por su valiosa aportación en esta tesis y por ser mi guía y consejeros durante todos estos años, me gustaría expresar que usted y su familia son de suma importancia en mi vida, los aprecio mucho.

DEDICATORIAS

Principalmente a Dios por siempre guiarme por el mejor camino.

A mis padres C.P. Ma. Luisa Luna Torres y Dr. V. Antonio Corrales Burgeño por creer en mí y el apoyo para concretar este sueño, los amo son lo más importante de mi vida, mil gracias.

A mi hermano Alejandro Corrales Luna quien me ha enseñado a enfrentar la vida y ser mi compañero, amigo y apoyo, te quiero mucho, Gracias.

A mi compañero de vida Ing. Erick Moran Olivares, por tu infinita paciencia y por enseñarme que por más difícil que sea el camino siempre hay una solución, gracias a ti el pasar por esta vida ha sido más sencillo y divertido te amo.

A mis primos: Angélica, Jessica y Joe por todo el apoyo y las porras que me echaron durante el camino ustedes son mis hermanos de alma y los quiero mucho.

A mis amigos Mayra, Cristhian, Gaby, Sergio, Alejandro, Valentín, Sarahi y Rene que gracias a dios tuve la oportunidad de conocerlos y ser parte de este sueño, porque su amistad me ha demostrado que siempre es necesario tener buenos amigos los quiero.

ÍNDICE GENERAL

	Página
Índice de Figuras	I
Índice de Tablas	V
Resumen	VII
Abstract	IX
Introducción	XI
 CAPITULO I.- MARCO TEÓRICO	
1.1	Fenómenos de corrosión 1
1.2	Corrosión en la industria petrolera inducida por agua de producción 9
 CAPITULO II.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1	Preparación del electrodo 21
2.1.1	Caracterización de agua producción 22
2.2	Análisis de la superficie metálica 22
2.2.1	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X 22
2.2.2	Microscopia electrónica de barrido y Espectrometría de energía dispersa 23
2.3	Construcción de celda electroquímica 23
2.4	Evaluación el acero API 5L X52 usando técnicas electroquímicas 24
2.5	Espectroscopia de impedancia electroquímica. 24
2.6	Análisis de productos de corrosión 24
2.6.1	Difracción de rayos X (DRX) y Mössbauer 24
2.6.2	Espectroscopia Infrarroja y Visible 25

CAPITULO III.- RESULTADOS

3.1	Caracterización del agua de producción	26
3.2	Caracterización de la superficie metálica	31
3.2.1	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	31
3.3	Microscopia electrónica de barrido (MEB) y Espectrometría de energía dispersa (EDS)	40
3.3.1	Análisis después de tres meses de inmersión	40
3.4	Análisis de los productos de corrosión	45
3.4.1	Espectroscopia ultravioleta-visible	45
3.4.2	Difracción de Rayos X (DRX)	46
3.4.3	Mössbauer	50
3.5	Pruebas electroquímicas	55
3.5.1	Curvas potenciodinamicas en presencia de oxígeno	55
3.5.2	Curvas potenciodinamicas en ausencia de oxígeno	59
3.6	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	63
3.6.1	Estudios realizados en presencia de oxígeno	63
3.6.2	Estudios realizados en ausencia de oxígeno	73
3.7	Mecanismo de corrosión en medio de agua de producción	79
	CONCLUSIONES	83
	REFERENCIAS	85

ÍNDICE DE FIGURAS

			Página
Figura	1.1	Efectos de la corrosión.	1
Figura	1.2	Diagrama representativo de corrosión electroquímica.	3
Figura	1.3	Esquema de la clasificación de los tipos de corrosión.	4
Figura	1.4	Mecanismo de corrosión en medio acuoso.	5
Figura	1.5	La distribución de los fluidos en un yacimiento típico antes de comenzar la producción.	11
Figura	1.6	“Ciclo del agua” en el campo petrolero.	11
Figura	1.7	Esquema de separación del agua de producción	13
Figura	1.8	Picaduras presentes en ductos de gas natural.	16
Figura	1.9	Superficie del acero expuesta en salmuera sintética saturada con CO_2 por 240 hr. a) 30 °C y b) 60 °C.	17
Figura	1.10	Imágenes de SEM de la superficie corroída de diferentes muestras sumergidas en AP saturada con CO_2 durante 96 horas a diferentes temperaturas a) 60 °C, b) 90 °C, c) 120 °C, d) 150 °C.	18
Figura	2.1	a) Celda electroquímica convencional de vidrio y b) celda electroquímica construida para el desplazamiento de oxígeno.	23
Figura	3.1	Análisis de “Stiff & Davis”.	29
Figura	3.2	Espectros XPS general de la superficie del acero API 5L X52 expuesta en AP durante 60 días en la presencia de oxígeno.	32
Figura	3.3	Espectros XPS general de la superficie del acero API 5L X52 expuesta en AP durante 60 días en ausencia de oxígeno.	32

Figura 3.4	Espectros XPS general de la superficie del acero API 5LX 52 expuesto en AP durante 60días en presencia de oxígeno al final del decapado (nivel 6).	34
Figura 3.5	Perfil del porcentaje atómico de los elementos presentes en las superficie de acero API 5L X52 expuesto en AP durante 60días en presencia de oxígeno al inicio (nivel 0) y final del decapado (nivel 6).	35
Figura 3.6	Espectro XPS de Fe 2p de alta resolución de la muestra de acero API 5L X52 expuesto en AP durante 60días en la presencia de oxígeno al inicio (nivel 0) del decapado.	36
Figura 3.7	Perfil del porcentaje atómico de Fe 2p de la muestra de acero API 5LX528 expuesto en AP durante 60días en la presencia de oxígeno al inicio (nivel 0) y final del decapado (nivel 6).	37
Figura 3.8	Espectro XPS de Fe 2p de alta resolución de la muestra de acero API 5L X52 expuesto en AP durante 60días en la presencia de oxígeno al final (nivel 6) del decapado.	37
Figura 3.9	Espectro XPS de Fe 2p de alta resolución de la muestra de acero API 5L X52 expuesto en AP durante 60días en ausencia de oxígeno.	38
Figura 3.10	El porcentaje atómico de las especies de hierro de la muestra de acero API 5L X52 expuesto en AP durante 60días en ausencia de oxígeno.	39
Figura 3.11	Análisis del acero API 5L X52 después de 90 días de inmersión en AP en presencia de oxígeno: a) Imagen de SEM de sales y b) análisis EDS.	40
Figura 3.12	Análisis del acero API 5L X52 después de 90 días de inmersión en AP en ausencia de oxígeno: a) Imagen SEM de la superficie con sales y b) análisis EDS.	41
Figura 3.13	Análisis del acero API 5L X52 después de 180 días de inmersión en AP en presencia de oxígeno: a) Imagen SEM de la superficie porosa, b) Imagen de SEM de sales y c) análisis EDS.	42
Figura 3.14	Análisis del acero API 5L X52 después de 180 días de inmersión en AP en ausencia de oxígeno: a) Imagen SEM de	43

	la superficie con daño localizado, b) Imagen de SEM de sales y c) análisis EDS.	
Figura 3.15	Análisis del acero API 5L X52 después de 270 días de inmersión en AP en presencia de oxígeno: a) Imagen SEM de la superficie dañada y b) análisis EDS.	44
Figura 3.16	Análisis del acero API 5L X52 después de 270 días de inmersión en AP en ausencia de oxígeno: a) Imagen SEM de la superficie porosa y b) análisis EDS.	44
Figura 3.17	a) Espectro DRUV de los productos de corrosión formados en medio de AP en presencia de oxígeno y b) en ausencia de oxígeno durante 270 días.	45
Figura 3.18	Espectros de reflectancia para óxidos de hierro.	46
Figura 3.19	Patrón de rayos X de un acero API 5L X52 inmerso durante 90 días en AP en ausencia de oxígeno.	47
Figura 3.20	Patrón de rayos X, de un acero API 5L X52 inmerso durante 180 días en AP en presencia y ausencia de oxígeno.	48
Figura 3.21	Patrón de rayos X, de un acero API 5L X52 inmerso durante 270 días en AP en presencia y ausencia de oxígeno.	49
Figura 3.22	Espectroscopia Mössbauer para un acero API 5L X52 a 90 días de inmersión: a) en presencia de oxígeno y b) ausencia de oxígeno.	51
Figura 3.23	Espectroscopia Mössbauer para un acero API 5L X52 a 180 días de inmersión: a) en presencia de oxígeno y b) en ausencia de oxígeno.	52
Figura 3.24	Espectroscopia Mössbauer para un acero API 5L X52 a 270 días de inmersión a) en presencia de oxígeno y b) en ausencia de oxígeno.	52
Figura 3.25	Diagrama cambio de fases.	54
Figura 3.26	Curvas de polarización de Tafel para el acero API 5L X52 en agua de producción a) a 25°C y b) a 45° C en diferentes tiempos de inmersión en presencia de oxígeno.	55

Figura	3.27	Comportamiento del AP a 25 y 45°C en los diferentes tiempos de inmersión en presencia de oxígeno.	59
Figura	3.28	Curvas de polarización de Tafel para el acero API 5L X52 en agua de producción a) a 25°C y b) a 45° C en diferentes tiempos de inmersión en ausencia de oxígeno.	60
Figura	3.29	Comportamiento del AP a 25°C y 45°C en los diferentes tiempos de inmersión en ausencia de oxígeno.	62
Figura	3.30	Curvas de Nyquist para un sistema en presencia de AP a 25°C en presencia de oxígeno a diferentes tiempos de exposición.	63
Figura	3.31	Diagrama de Bode a 32 y 80 días de exposición del acero API 5L X52 en AP a 25 °C en presencia de oxígeno.	65
Figura	3.32	Circuitos eléctricos equivalentes usados para explicar la respuesta EIS de un acero API 5 L X52 en AP a 25 ° C en presencia de oxígeno.	67
Figura	3.33	Curvas de Nyquist para un sistema en presencia de AP a 45°C en presencia de oxígeno a diferentes tiempos de exposición.	70
Figura	3.34	Diagrama de Bode a 32 y 80 días de exposición del acero API 5L X52 en AP a 45 °C en presencia de oxígeno.	71
Figura	3.35	Circuitos eléctricos equivalentes usados para explicar la respuesta EIS de un acero API 5 L X52 en AP a 45 ° C en presencia de oxígeno.	71
Figura	3.36	Curvas de Nyquist del acero API 5L X52 en AP a 25°C en ausencia de oxígeno a diferentes intervalos de tiempo.	73
Figura	3.37	Diagrama de Bode a 32 y 80 días de exposición del acero API 5L X52 en AP a 25 °C en ausencia de oxígeno.	74
Figura	3.38	Curvas de Nyquist para un sistema en presencia de AP a 45°C en ausencia de oxígeno a diferentes tiempos de exposición.	76
Figura	3.39	Diagrama de Bode del sistema acero API 5L X52/AP a 45 °C en ausencia de oxígeno: a) a 32 días y b) 80 días.	77
Figura	3.40	Mecanismo de corrosión para un acero API 5L X52 en AP.	79

ÍNDICE DE TABLAS

			Página
Tabla	1.1	Costos de eliminación de AP de los campos petroleros de EUA en los establecimientos comerciales fuera de las instalaciones.	14
Tabla	1.2	Comparación de mpy con equivalentes de velocidad en unidades métricas.	16
Tabla	2.1	Composición química del acero API 5L X52 (balance de Fe, peso %).	21
Tabla	3.1	Los aniones detectados en agua analizada por espectroscopia de emisión de plasma.	27
Tabla	3.2	Los metales detectados en agua analizada por espectroscopia de emisión de plasma.	27
Tabla	3.3	Análisis composicional del agua por método de “Stiff and Davis”.	28
Tabla	3.4	Los porcentajes atómicos de los elementos presentes en las superficie de acero API 5L X52 expuesto en AP durante 60días.	33
Tabla	3.5	Parámetros de Mossbauer de las muestras analizadas.	50
Tabla	3.6	Parámetros electroquímicos ($-E_{corr}$, j_{corr} , β_a , β_c) asociados con las mediciones de la polarización del acero API 5LX52 en AP a 25°C en presencia de oxígeno.	57
Tabla	3.7	Parámetros electroquímicos ($-E_{corr}$, j_{corr} , β_a , β_c) asociados con las mediciones de la polarización del acero API 5L X52 en AP a 45°C en presencia de oxígeno.	57
Tabla	3.8	Parámetros electroquímicos ($-E_{corr}$, j_{corr} , β_a , β_c) asociados con las mediciones de la polarización del acero API 5L X52 en AP a 25°C en ausencia de oxígeno.	61

Tabla 3.9	Parámetros electroquímicos ($-E_{\text{corr}}$, j_{corr} , β_a , β_c) asociados con las mediciones de la polarización del acero API 5L X52 en AP a 45°C en ausencia de oxígeno.	61
Tabla 3.10	Parámetros cinéticos calculados para para un sistema AP/API 5L X52 a 25 °C en presencia de oxígeno.	68
Tabla 3.11	Parámetros cinéticos calculados para para un sistema AP/API 5L X52 a 45 °C en presencia de oxígeno.	72
Tabla 3.12	Parámetros cinéticos calculados para para un sistema AP/API 5L X52 a 25 °C en ausencia de oxígeno.	75
Tabla 3.13	Parámetros cinéticos calculados para para un sistema AP/API 5L X52 a 45 °C en ausencia de oxígeno.	78

RESUMEN

Entre los problemas actuales que enfrenta la Industria petrolera se encuentran los yacimientos de petróleo que al estar en una fase avanzada de explotación, así como incrementándose el contenido de agua en el crudo extraído, la misma contiene mayores concentraciones de contaminantes orgánicos e inorgánicos; Estos compuestos promueven la corrosión interna de las líneas de transporte. Esto ha originado que la industria petrolera, tenga la necesidad de conocer el mecanismo de corrosión del acero API 5L X52, que está en contacto con el agua de producción natural proveniente del yacimiento petrolero; Para lograr este objetivo, se tomó una muestra de un campo petrolero mexicano, el cual produce fluidos ligeros de 20 a 35° API y altos volúmenes de agua de producción (40%) durante la extracción de petróleo.

Dentro del presente trabajo de investigación se utilizaron dos técnicas de caracterización del agua de producción, como primera técnica se utilizó Emisión de Plasma, la cual mostró un alto contenido en sales; posteriormente se analizó a través de Stiff and Davis la dureza del agua de producción, dando como resultado que ésta tiene un índice de estabilidad de 1.24, lo que indica una tendencia a formar incrustaciones y a ser corrosiva al mismo tiempo. Dichos análisis fueron proporcionados por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

El proceso de corrosión se determinó usando diferentes técnicas electroquímicas: Resistencia a la Polarización (R_p), polarización de Tafel y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Las evaluaciones se realizaron con tiempos de exposición de 90, 180 y 270 días a temperaturas de 25 y 45°C, en presencia y ausencia de oxígeno; Los resultados mostraron que existe mayor daño de la superficie metálica en las muestras expuestas en un medio sin presencia oxígeno, encontrándose que el proceso de corrosión está en función del tiempo.

La composición de la superficie metálica del acero API 5L X52 expuesta por 90, 180 y 270 días en un medio agresivo, fue analizada a través de las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X; Los

resultados de estos análisis reafirmaron la formación de depósitos sobre la superficie de metal, en forma de sales como cloruro de sodio, calcio y hierro donde las cantidades de hierro y oxígeno, en la muestra de acero expuesta en agua de producción sin oxígeno son menores, comparando con la muestra obtenida en la presencia de oxígeno; Esto se debe principalmente a una menor formación de oxihidroxidos de Fe^{3+} ; debido a que este tipo de productos se forman en la zona interfacial de la superficie sólida y medio acuoso, sin embargo, esto no influye en la velocidad de la corrosión, pero si en el tipo de productos de corrosión, en la parte exterior de la capa formada. Estos productos de corrosión fueron removidos de la superficie metálica y del medio acuoso, analizados por técnicas de Mössbauer, Difracción de Rayos X y Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-VIS), en el rango 200-800 nm, con la técnica de Reflectancia Difusa; Los análisis confirmaron la formación de lepidocrocita, lo que respalda la información obtenida por previas técnicas de caracterización.

ABSTRACT

Nowadays, the Oil Industry is facing new challenges due to the fact that most oil wells are at an advanced exploitation stage, where oil is being extracted along with water, which contains high concentrations of organic and inorganic pollutants. These compounds, when in contact with other aggressive media, promote the corrosion of the metallic parts of the transport pipelines. This situation has triggered the necessity of eliciting the corrosion mechanism of the API 5L X52 steel that is contact with natural production water coming from the oil well so that the Oil Industry can act accordingly. In order to accomplish this aim, a sample from a Mexican Oil Well, which produces light fluids (20 to 35° API) and high production water volumes (40%) during oil production, was taken. The production water was characterized by means of the plasma emission technique, which showed its high salt content; afterwards, it was analyzed by Stiff and David in order to know its hardness, yielding a stability index of 1.24, which indicates that it is prone to both form incrustations and be corrosive.

The corrosion process was studied by using different electrochemical techniques: polarization resistance (R_p), Tafel slopes and electrochemical impedance spectroscopy. The evaluations were carried out with exposure times of 90, 180 and 270 days at 25 °C and 45 °C with and without oxygen. The results show that there is more damage of the metal surface of the samples exposed to the oxygen-free medium; in addition, it was found that the corrosion process is a function of time.

The composition of the metal surface of the API 5L X52 steel exposed to the aggressive medium for 90, 180 and 270 days was analyzed by using scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The corresponding results confirmed the formation of deposits on the metal surface in the form of salts such as sodium chloride, calcium and iron, where the iron and oxygen quantities in the steel sample without oxygen are lower than those obtained for the oxygen-exposed sample. The aforementioned is due mainly to a lower formation of Fe^{3+} oxyhydroxides, which are produced in the interfacial zone of the solid surface and the aqueous medium; however, this does not affect the corrosion velocity, but the type of corrosion products in the external part of the formed layer.

The corrosion products were removed from the metal surface and aqueous medium in order to be analyzed by the Mössbauer technique, X-ray diffraction and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis) within the 200-800 nm range by means of the diffuse reflectance technique. The corresponding results confirmed the formation of lepidocrocite, which supports the information obtained from previous characterization techniques.

INTRODUCCIÓN

Los materiales metálicos que se emplean en la industria del petróleo y petroquímica operan en condiciones de trabajo cada vez más severas, como por ejemplo, temperaturas más elevadas, diversas condiciones de flujo másico y medios de mayor agresividad química; como lo son los altos contenidos en sales, CO₂, H₂S y O₂ que son altamente dañinas a los materiales. Para que el funcionamiento de estos materiales durante el tiempo de vida útil sea satisfactorio, los requerimientos son cada vez mayores en la industria petrolera: La falla que con más frecuencia se presenta, es la asociada a procesos de corrosión interna y externa, los cuales provocan gastos elevados, daños ambientales y daños a la seguridad humana.

Para entender mejor este problema se define a la corrosión como una reacción química o electroquímica entre un metal y su medio ambiente, debido al cual se produce un deterioro en su estructura, y como consecuencia la pérdida de sus propiedades fisicoquímicas. Sus efectos han sido estudiados en diversos países, mostrando que los gastos asociados a esta problemática ascienden de 3.1 a 4.5% del producto interno bruto (PIB); En nuestro país no se tiene un cifra exacta sobre los costos ocasionados por corrosión, sin embargo, se estima que podrían ser hasta el 3.5% del PIB.

La composición y propiedades fisicoquímicas de los crudos son muy variables, haciendo que los estudios de corrosión en estos medios presenten un alto grado de dificultad. Como característica propias de los crudos son muy variables hacen que el estudio de estos medios presenten un alto grado de dificultad, las emulsiones de agua e hidrocarburos pueden ser de diferentes tipos; La emulsión más común, cuando el hidrocarburo es la fase continua, en principio parecería que no debería presentarse la corrosión, ya que el hidrocarburo condensado no presenta propiedades agresivas; sin embargo durante la transportación del crudo se lleva a cabo la ruptura parcial de emulsión, donde la fase acuosa debido a su más alta densidad fluye principalmente cerca las de paredes del medio transportados. Esta fase acuosa, es uno de los tres principales fluidos de yacimiento, que contiene agentes corrosivos como: dióxido de carbono (CO₂), gases ácidos (H₂S), sales disueltas y partículas suspendidas,

que pueden dañar de manera significativa a la partes metálicas, propiciando la corrosión del acero.

Uno de los agentes más preocupantes durante la extracción de petróleo es el agua de producción (AP), la cual es uno de los tres fluidos presentes en un reservorio, misma que se encuentra mezclada con petróleo y gas; Este fluido es toxico, corrosivo y dañino al medio ambiente, debido a su alto contenido de distintas sales incluyendo metales pesados. La producción del agua se incrementa a medida que los reservorios de petróleo y gas son drenados; Los campos de petróleo maduros producen grandes cantidades de agua, por ejemplo, PEMEX separa 14 m³ de agua producida, representando más del 40% por cada metro cubico de agua inyectada.

El AP de acuerdo a las leyes ambientales de cada país puede ser reinyectada bajo un tratamiento químico para el arrastre del crudo o puede ser separada, tratada y descargada en el medio ambiente, sin embargo, este proceso es muy costoso por lo cual el agua producción normalmente se desecha en pozos-letrinas.

Petróleos mexicanos (PEMEX) en el área de Exploración y Producción, podrán a partir de este trabajo utilizar el conocimiento generado para la prevención de la corrosión, incrementando la vida útil de las líneas de acero en esta área del proceso de la industria petrolera, en apoyo al programa estratégico de PEMEX para la revitalización de los campos petroleros maduros.

En el presente trabajo, se evaluó la caracterización del AP por las técnicas de Espectroscopia de Emisión de Plasma y análisis de Stiff and Davis, posteriormente los productos de corrosión fueron caracterizado por las técnicas de Mossbauer, U-Vis, XPS, DRX, MEB y EDS, adicionalmente una serie de estudios electroquímicos por las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Polarización de Tafel. A partir de los resultados obtenidos se estableció el mecanismo de corrosión para un acero API 5L X52 en AP.

CAPÍTULO I.- MARCO TEÓRICO

1.1 Fenómenos de corrosión

La corrosión es un fenómeno natural que resulta frecuente y persistente, generalmente pasa inadvertida, debido a que los fenómenos son lentos. Sin embargo, presenta impactos a nivel económico, social y ambiental, los cuales incrementan el requerimiento del desarrollo de nuevos materiales para su control.¹ Año tras año se ha incrementado el interés para prevenirla y controlarla, ya que afecta la estructura interna y externa de un material metálico y las pérdidas por corrosión han sido clasificadas en gastos directos (afectan directamente al material, originando derrames y contaminación de producto) e indirectos, estas involucran tres grupos de suma importancia como se ilustra en la Figura 1.1.



Figura 1.1. Efectos de la corrosión.

Por lo que respecta a la parte económica genera altas pérdidas por la sustitución de piezas deterioradas, afectando la integridad del material e incrementando su posibilidad de falla, de igual forma genera tiempos muertos durante el proceso lo que implica gastos. El impacto económico que representa la corrosión es complejo y costoso, sumado al hecho de que su control implica la inversión de recursos humanos y económicos; Es por ello, que en la mayoría de los países industrializados no se tiene un valor económico confiable sobre esta problemática.²

En un primer estudio realizado en el 2002 por Koch y colaboradores, se reportó que el impacto económico, debido a daños por corrosión en el sector industrial (infraestructura, manufactura, transportación y producción) en Estados Unidos de América fue de \$276 billones de dólares anuales, equivalentes al 3.1% de producto interno bruto (PIB); Mientras que la Comunidad Académica dedicada al estudio de la corrosión de la Universidad de Manchester, reportó en abril de 2012 un impacto económico global estimado de \$ 3,000 mil millones de dólares por daños directos por corrosión, representando esta cifra estimada en más del 3% del PIB mundial.³

La corrosión es un problema muy serio principalmente en la producción, trasportación y almacenamiento de gas y petróleo; debido a que la industria petrolera frecuentemente presenta pérdidas económicas directas e indirectas, su mayor necesidad está en el control y búsqueda de alternativas viables para disminuirla. Se ha estimado un costo total anual de \$1,372 mil millones de dólares, desglosados en \$589 millones para instalaciones en superficie, \$463 millones anuales en ductos y \$320 millones en otros gastos.⁴

Como anteriormente se mencionó este problema se potencializa cuando el material se encuentra expuesto a un medio acuoso, ya que este cataliza las reacciones de oxidación/reducción como resultado del deterioro del material “corrosión”; Para el estudio de este fenómeno, debe de tomarse en cuenta que ocurre al formarse una pila o micro celda activas, compuesta de un ánodo, cátodo, conductor metálico y una solución conductora electrólito; generándose una diferencia de potencial entre los electrodos como se muestra en la Figura 1.2.⁵

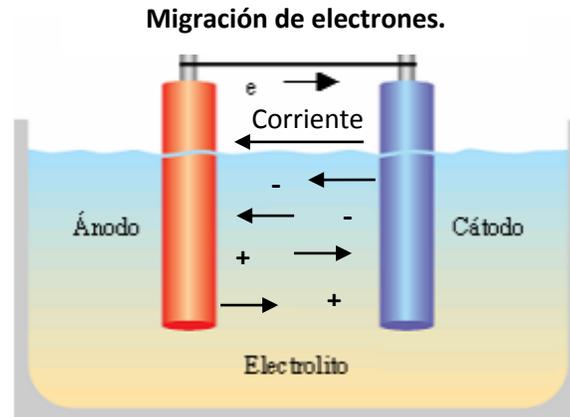


Figura 1.2. Diagrama representativo de corrosión electroquímica.

Cuando los materiales metálicos se encuentran expuestos a medios acuosos corrosivos, se presenta el fenómeno de corrosión, que se define como la interacción fisicoquímica entre el metal y el medio acuoso que lo rodea, afectando la funcionalidad del material. En este proceso los átomos metálicos pierden uno o varios electrones aumentando su número de oxidación; la forma en que se manifiesta este fenómeno está ligado a la composición química del metal o aleación y defectos durante su fabricación (presencia de inclusiones, grietas y poros), así como, por el tipo del medio corrosivo, presencia de corriente eléctrica aislada de fuentes externas, factores ambientales y los efectos galvánicos entre diferentes materiales, generando diferentes tipos de corrosión. En la Figura 1.3 se observa una clasificación de los tipos de corrosión.⁷⁻¹⁰

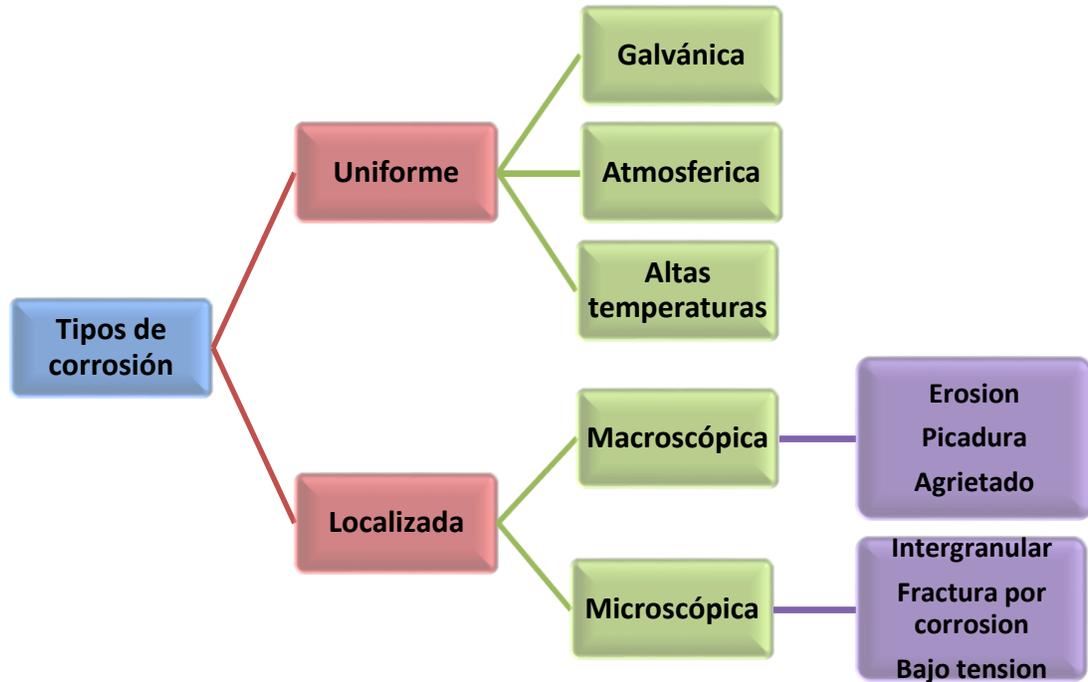


Figura 1.3. Esquema de la clasificación de los tipos de corrosión.

Conocer las propiedades físicas y químicas de este proceso, permitirá saber el grado del daño al material, en ciertas ocasiones el material metálico no presenta pérdidas significativas de masa así como de daño superficial, estos como consecuencia de que las propiedades sufrieron cambios en su estructura interna; por lo que, la falla del material solo dependerá de la forma en que se presente la corrosión, el tiempo y del medio en que se encuentre expuesto.⁶ Los que se encuentran en medios acuosos tiene un tipo de corrosión uniforme y localizada; la uniforme se desarrolla a una misma velocidad en toda la superficie del material, mientras que la localizada ataca un sitio superficial determinado, debido a la separación de las zonas anódica y catódica; originadas por desigualdades de la estructura, tomando forma de cavidades llamadas picaduras y afectando al material que se corroe.

La corrosión por picadura es un tipo especial de corrosión localizada y se define como una forma de ataque de metales pasivos que da lugar a cavidades muy estrechas y profundas. Cuando un material metálico se encuentra expuesto a un medio agresivo, las reacciones de oxidación/reducción se catalizan como se muestra en la Figura 1.4, presentándose las siguientes partes.

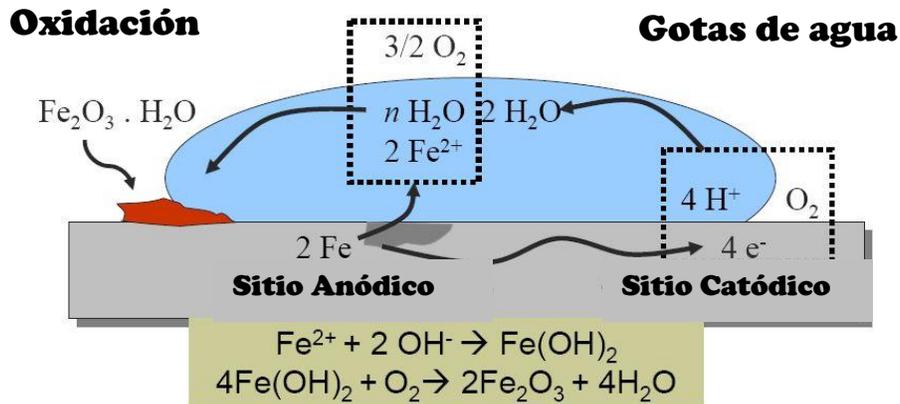
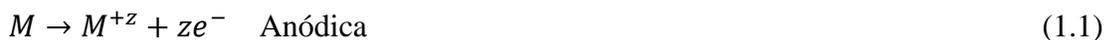


Figura 1.4. Mecanismo de corrosión en medio acuoso.

- Zona anódica: lugar donde se liberan los electrones del electrolito y el metal se oxida.
- Zona catódica: en la que los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados cationes presentes en el electrolito.
- Electrólito: es una sustancia análoga a una solución conductiva, que contienen iones, llamados cationes y aniones.
- El ion: es un átomo que pierde o gana electrones.

El ejemplo más común para explicar este tipo de mecanismo, es cuando el metal se encuentra inmerso en una solución de H_2SO_4 se presenta la oxidación y reducción del mismo, a través de la reacción anódica y catódica, como se muestra en las siguientes reacciones:



Donde: M : Metal, H^+ : protón, z : valencia o estado de oxidación, M^{+z} : catión metal y HSO_4^- : anión bisulfato.

Además, de los medios ácidos corrosivos (H_2SO_4 , HCl , CO_2 , etc) los medios amargos H_2S también tienen un fuerte impacto sobre la integridad de los materiales metálicos, por lo tanto, la cinética de las reacciones están íntimamente ligadas al medio corrosivo y el mecanismo de corrosión será diferente aunque el metal sea el mismo.^{11, 12}

En un medio amargo, la evolución de hidrógeno se realiza de la siguiente manera:



Esta reacción procede en dos etapas:



La segunda etapa de reducción de H_2S a H_2 es la siguiente:



En la parte anódica, el metal con estado de oxidación cero Fe^0 pasa al catión soluble Fe^{2+} . La disolución del acero en contacto con el ion bisulfuro está dada por las siguientes reacciones:¹³



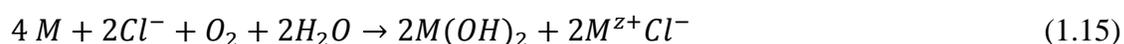
Sin embargo, conforme avanza el proceso de corrosión del acero en medios amargos (H_2S) la interface experimenta cambios en el valor de potencial de corrosión; este fenómeno

se modifica cuando el H_2S está en contacto con el oxígeno disuelto y puede producir azufre que es un agente que bloquea ciertos sitios.

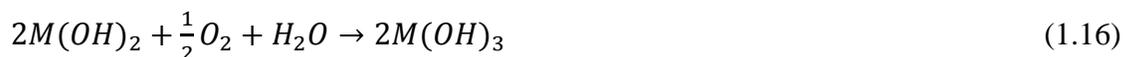


Autores estadounidenses¹⁴, reportaron un estudio de corrosión de un acero de bajo carbono en H_2S , encontrando grandes cantidades de depósito de sulfuro de hierro que funcionan como una capa protectora, en condiciones reductoras, sin embargo, observaron que el aumento de la temperatura impide la formación de dicha película protectora sobre la superficie del metal, incrementándose la velocidad de corrosión; además la presencia de FeS puede incrementar la velocidad de corrosión bajo condiciones oxidantes; al mismo tiempo, se afirma que cantidades pequeñas de sales de cloruros (0.2 %) incrementan drásticamente la velocidad de corrosión (en 50-100 %) bajo condiciones oxidantes y altas temperaturas, formando $FeCl_2$ bajo de la capa Fe_3O_4/FeS .

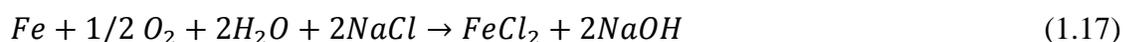
En un electrolito acuoso que contiene iones cloro Cl^- derivados del ácido clorhídrico o sales de cloruros hidrolizados y moléculas de oxígeno, el proceso de corrosión se presenta de la siguiente manera:



El hidróxido del metal $2M(OH)_2$ es inestable al reaccionar con el oxígeno y el agua, formando el producto de corrosión final de acuerdo con la siguiente ecuación:



En el caso particular para el acero, la sal de $FeCl_2$ que se forma en la reacción de corrosión se hidroliza para formar óxihidroxidos de hierro, liberando ion de cloruro que nuevamente puede reaccionar para formar $NaCl$; las reacciones pueden resumirse de la siguiente manera:



Donde HCl es el ácido clorhídrico, se tiene un incremento de concentración en el ion hidrógeno H^+ en mol/L y presenta una disociación del ácido que está definido por:

$$pH = -\log[H^+] \quad (1.19)$$



En algunos medios corrosivos neutros como es aguas carbonatadas con altas concentraciones de oxígeno disuelto, se promueve una corrosión severa del hierro incluso a temperatura ambiente; este proceso de oxidación se puede dividir en las siguientes etapas:



Los iones OH^- que se originan en la reacción (1.21) dan lugar a que el $CaCO_3$ se precipite en la interface hierro-agua por la siguiente reacción:



Produciendo una capa de productos de corrosión, compuesta por el óxido de hierro Fe_2O_3 y asociada con el $CaCO_3$ que puede jugar el rol de una capa protectora natural sobre los materiales férricos; la formación de dicha capa, se basa en el equilibrio existente entre $CaCO_3$ y el CO_2 , los factores de este equilibrio son los iones CO_3^{2-} , HCO_3^- y Ca^{2+} , así como el pH y el CO_2 libre, los cuales intervienen conjuntamente en el proceso de formación del depósito; el CO_2 en el agua puede formar H_2CO_3 el cual podría aumentar la acidez de la solución, disolver las capas calcáreas protectoras y acelerar la corrosión. El agua que contiene un exceso de CO_2 tienen un índice de saturación negativo que impide la formación de capas protectoras.¹⁴⁻¹⁵

En otro estudio se reporta el fenómeno de la corrosión en aceros tipo X52, X60, X65 y X70 por técnicas electroquímicas en medio acuoso de cloruro de sodio saturado con dióxido de carbono, a temperatura ambiente en estado estacionario y régimen turbulento; los resultados confirmaron la formación de carbonatos de hierro, que pueden ser disueltos a pH menores de 4 formando hidróxidos de hierro y además la velocidad de corrosión dependió estrechamente de la saturación de dióxido de carbono en la solución, flujo y los procesos de activación y difusión.¹⁶

Elementos como el Ca^{2+} y el Mg^{2+} tienden a precipitarse en forma de carbonatos e hidróxidos de baja solubilidad sobre las áreas catódicas en donde tiene lugar una alcalinización del electrolito, producido por la reducción del oxígeno en la reacción catódica (ecuación 1.13); esta precipitación frena el proceso catódico de reducción del O_2 con ello, el proceso global de corrosión.

Es frecuente que en este tipo de medios a parte de iones calcio y magnesio, también estén presentes otros componentes como bicarbonatos, sulfatos, cloruros y carbonatos, que presentan una tendencia a formar capas escasamente adheridas bajo las cuales se produce un ataque al material de forma irregular.^{17,18}

En la industria petrolera la producción, transporte y el procesamiento del petróleo consume 8% de todo el metal que se hace en el mundo, siendo este porcentaje lógico al relacionarlo con el impacto que los medios anteriormente descritos causan en la integridad del metal, en todas las etapas de producción.

La presencia de los diferentes medios corrosivos que coexisten con el petróleo en su transportación, aceleran el daño por corrosión que sufrirán los equipos durante el proceso de refinado del crudo; por la heterogeneidad del fluido, el cual suele contener gases corrosivos (dióxido de carbono CO_2 y/o sulfuro de hidrógeno H_2S) además del grado de mineralización en la fase acuosa.¹⁹

1.2 Corrosión en la industria petrolera inducida por agua de producción

El problema más grave que presenta en la industria petrolera es la corrosión, en todas sus etapas: extracción, transportación y refinación; debido a que las instalaciones se encuentran expuestas a diferentes medios corrosivos. Esta industria tiene como característica el depender del tipo de yacimiento petrolífero del cual proviene el crudo, condiciones de transporte y de procesamiento las cuales pueden estar constituidas por:

- Concentraciones variables de oxígeno (condiciones aeróbicas y anaeróbicas)
- Concentraciones variables de dióxido de carbono
- Alta salinidad, variable del sulfuro de hidrógeno
- Condiciones de flujo variables
- Condiciones de temperatura variables

Bajo estas condiciones se observan mecanismos diferentes de corrosión, debido al medio corrosivo, por ejemplo, en el cabezal del pozo productor, en ductos de transporte, desaladoras y en tanques de almacenamiento el tipo de corrosión es ocasionado por el agua que se produce en altos volúmenes junto con el petróleo.

El agua afecta todas las etapas de vida del campo petrolero desde la exploración, el contacto agua-petróleo es un factor fundamental para determinar el tipo de petróleo en el sitio, hasta el abandono del campo, pasando por el desarrollo y la producción del mismo (Figura 1.5); cuando se extrae petróleo de un yacimiento tarde o temprano la presencia del agua es inevitable, la cual provendrá de un acuífero subyacente o de los pozos inyectoros. Esta agua se mezclará con la reserva de crudo y será producida junto con el petróleo, este flujo de agua en el yacimiento, es el que invade la tubería de producción y las instalaciones de procesamiento en la superficie, que generalmente es extraída en la emulsión agua-crudo y es desechada o bien, se inyecta nuevamente para mantener la presión del yacimiento, este proceso recibe el nombre de “ciclo del agua”. El agua obtenida en este ciclo recibe el nombre de agua de producción (AP) (Figura1.6).²⁰

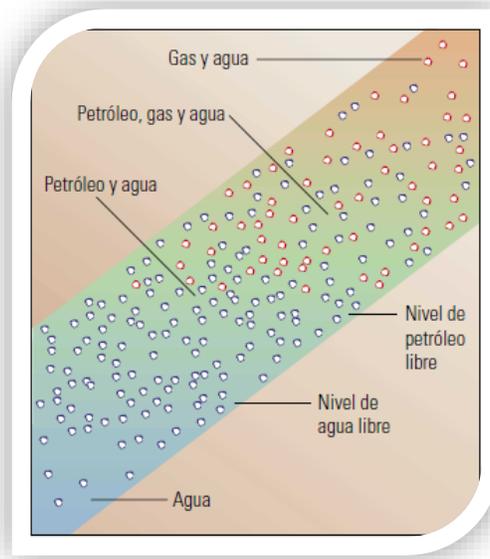


Figura 1.5. La distribución de los fluidos en un yacimiento típico antes de comenzar la producción.

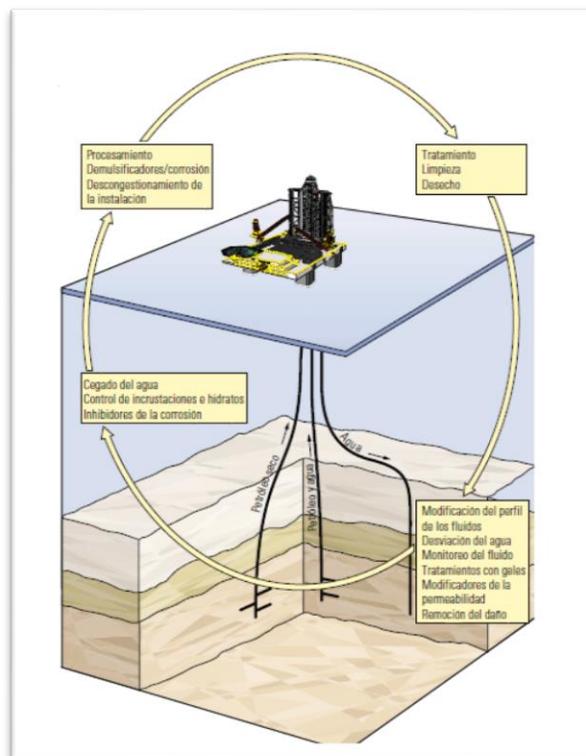


Figura 1.6. “Ciclo del agua” en el campo petrolero.

Los autores brasileños Fabiana Alves y colaboradores²¹ presentaron un análisis factorial paralelo (PARAFAC) para la caracterización del AP de 8 pozos petroleros, por lo que recolectaron muestras de un año (del 2004 al 2005) para cuantificar la variación de la concentración de sales en el agua con respecto al tiempo; el método fue utilizado para identificar las concentraciones de agua de mar y agua de formación, donde se observan los cambios en la salinidad. En este estudio, se estableció que la concentración de calcio y estroncio se encuentra relacionada a la composición del agua de formación, mientras que la de magnesio y sulfato está asociada con el agua de mar que se utiliza para la inyección a los campos petroleros; la mezcla de estas dos aguas dan como producto AP, por lo que los autores resaltan la importancia de conocer las variables de cada tipo de agua; así mismo, observaron que la concentración de sulfatos y magnesio van en aumento con respecto al tiempo, mientras que del Bario por lo general disminuye.

Se puede observar en la Figura 1.7 el esquema de separación del agua y del crudo, en las líneas de transporte se encuentra el mayor contenido de AP (los volúmenes generados son muy grandes, dificultando su almacenamiento) hasta en un 80 % la cual, esta esencialmente compuesta por tres tipos de agua: del acuífero subyacente, congénita y de inyección, debido a que el AP contiene grandes concentraciones de sales y metales pesados así como otros contaminantes tóxicos, esta pasa por tres tratamientos:

- 1) Separación de sólidos;
- 2) Desalado parcial, su objetivo será ser reutilizada nuevamente para inyectarse en un campo petrolero.
- 3) Eliminación de agentes contaminantes, esto con el objetivo que el agua tratada será descargada al medio ambiente, como el mar o agua de riego sin producir daños ecológicos. Esta etapa es muy costosa, por esta razón, muchas compañías petroleras prefieren desechar el agua a los pozos – letrinas o reinyectarla a los yacimientos.

Al tener en cuenta que la producción mundial de petróleo es de 75 millones bbr/día y la extracción es 210 millones de bbr/día la diferencia de esta hacen que las compañías se hayan convertido en empresas productoras de agua. El costo del manejo del agua puede ascender a los cuatro dólares por barril de petróleo producido; bajo estas condiciones la

producción del agua aumenta a la misma proporción en que se reducen las tasas de producción del petróleo en los yacimientos.²⁰

Investigadores estadounidenses comentaron²² que el AP es la corriente de desechos de mayor volumen en la producción de petróleo; evaluaron los costos de energía incurridos por la extracción del agua, los cuales fueron de US \$ 0.17 por barril (o \$ 0.004 por galón) de agua producida.

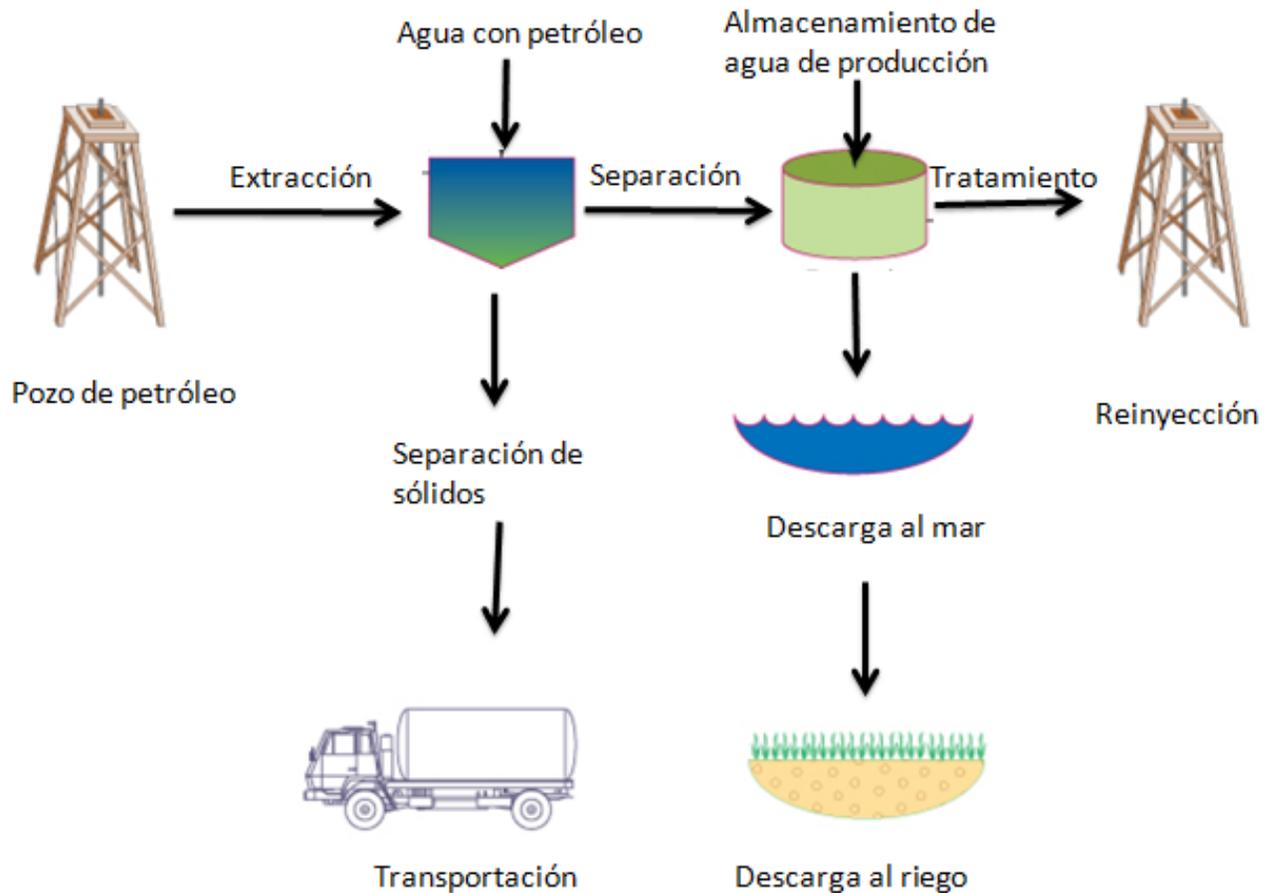


Figura 1.7. Esquema de separación del agua de producción.

El investigador Bader presentó un estudio sobre las ventajas y desventajas del desecho de AP;²³ debido a los grandes volúmenes producidos el AP podría ser nuevamente inyectado a los campos petroleros para el desplazamiento de petróleo, pero esta técnica resulta ser muy costosa; históricamente, el agua producida era dispuesta en largos pozos de evaporación. Este

método se volvió una técnica inaceptable para el medio ambiente y para las poblaciones circundantes; el autor presentó una comparación de los costos para los Estados Unidos de Norte America (EUA) en la eliminación del AP a los pozos-letrinas o pozos de evaporación, tal y como se observa en la Tabla 1.1; además en este trabajo se plantea la necesidad de conocer nuevos métodos de tratamiento de esta agua para su re-inyección y no para el desecho.²⁴⁻²⁶

Tabla 1.1. Costos de eliminación de AP de los campos de petroleros de EUA en los establecimientos comerciales fuera de las instalaciones.

Estado	Numero de Instalación	Método de eliminación	Costo (\$/Barril)
Kentucky	1	pozos – letrinas	1.0
Luisiana	23	pozos – letrinas	0.2–4.5
New México	4	pozos de evaporación	0.24–0.81
New México	1	Pozos de evaporación y eliminación	0.69
New México	1	pozos – letrinas	0.69
Oklahoma	1	pozos – letrinas	0.30
Texas	9	pozos – letrinas	0.23–4.5
Utah	5	pozos de evaporación	0.50–0.75
Wyoming	10	pozos de evaporación	0.5–2.5
Wyoming	3	pozos – letrinas	0.6–8.0

Onojake y Abanum²⁷ presentaron un estudio sobre la evaluación de los componentes tóxicos presentes en el AP, como la concentración de metales pesados e hidrocarburos solubles; los autores monitorearon 10 diferentes campos de gas, en las muestras obtenidas de AP de los residuos en la producción de gas se analizaron los siguientes parámetros: pH, temperatura, alcalinidad, salinidad, turbidez, conductividad eléctrica, contenido total de sólidos disueltos y la concentración de dióxido de carbono, además, se determinaron las trazas de metales pesados por espectroscopia de absorción atómica; los resultados de los

estudios de propiedades físico-químicas del AP revelaron que en algunos campos de gas, la cantidad de sólidos disueltos y la concentración de sales de metales pesados presentes en el AP son superiores a los regulados por las normas ambientales, a pesar de su tratamiento.²³
25,26

Tan y coautores²⁸ recolectaron salmueras de diferentes campos del yacimiento petrolero chino Qaidam para conocer su composición química, con la finalidad de poder reutilizar los cationes de metales presentes en AP, debido a que los elementos como K, B, Sr, Br y Li tienen un excelente potencial para ser reutilizados en un futuro; la mayor parte de las sales disueltas en AP contenían elementos como: Ca, Mg, K, B, Sr y Li; dependiendo de la geología del yacimiento y profundidad de la cual fue tomada la muestra; analizando la distribución de isotopos de los elementos como H, O, He y Sr los autores concluyeron que gran parte de AP es originaria de fluidos magmáticos derivados del manto superior. El estudio sirvió como fuente para que en un futuro los compuestos de esta agua puedan ser reutilizables, dado que los volúmenes generados son muy elevados.

Los autores Irakies Fakhru'l-Razi Ahmadun y colaboradores²⁹ definieron el AP como una mezcla de compuestos orgánicos e inorgánicos complejos. A pesar de ser tratada por varios métodos físicos, químicos y biológicos la tecnología actual no puede eliminar pequeñas partículas suspendidas, gotas de aceite y otros elementos disueltos como metales pesados haciendo estos métodos costosos.

El estudio presentado demostró las características y el grado de contaminación del AP, así como los diferentes métodos para su tratamiento y eliminación de compuestos tóxicos, observando que para su tratamiento aún no se tiene un método confiable que elimine en su totalidad estos compuestos. Si se utiliza un método adecuado de tratamiento; puede ser reutilizada sin causar daño alguno a los ductos que la transportan, o puede ser desechada al riego sin ninguna consecuencia secundaria.

Existen diversos estudios relacionados sobre la corrosión que sufre el acero utilizado en las áreas de extracción y producción en la industria petrolera, provocada por la presencia de minerales en el AP, como el trabajo de Sorbie.^{30,31}

La mayoría de los trabajos que usaron AP de yacimiento petrolero, se enfocan principalmente a determinar la velocidad de corrosión, sin profundizar la discusión del mecanismo o fenómenos de corrosión. En este sentido los autores Mansoori y colaboradores³² presentaron un estudio de corrosión interna en ductos de acero API 5L X65, que transportan nafta y condensados de gas en combinación con AP, en el cual utilizaron las técnicas de pérdida de peso y curvas de polarización electroquímica. Sus estudios realizados bajo la norma NACE RP0775 revelaron que la velocidad de corrosión es baja y presenta un valor de 1.9 mpy (Tabla 1.2) sin embargo, al analizar la superficie del acero se encontró un grave daño de corrosión por picaduras, como se muestra en las micrografías de la Figura 1.8, paulatinamente los análisis de difracción de rayos X revelaron que los productos de corrosión principales son carbonatos de hierro, Wustita, Hematita y Magnetita. Los autores confirmaron que a inyección de 0.1 ppm de oxígeno en AP se incrementa considerablemente la velocidad de corrosión.^{31,32}



Figura 1.8. Picaduras presentes en ductos de gas natural.

Tabla 1.2. Comparación de mpy con equivalentes de velocidad en unidades métricas.

Resistencia a la corrosión	mpy	mm/año	micra/año	nm/h	pm/s
Sobresaliente	<1	<0.02	<25	<2	<1
Excelente	1-5	0.02-0.1	25-100	2-10	1-5
Bueno	5-20	0.1-0.5	100-500	10-50	5-20
Regular	20-50	0.5-1	500-1000	50-150	20-50
Malo	50-200	1-5	1000-5000	150-500	50-200
Inaceptable	200 +	5 +	5000 +	500 +	200 +

Es conocido que la mayoría de los estudios de corrosión se realizan en salmueras sintéticas que representan el AP. Existe una serie de artículos de investigadores chinos que estudiaron el fenómeno de la corrosión del acero en las salmueras sintéticas, como el presentado por Zhang, que utilizó una salmuera sintética saturada con dióxido de carbono para evaluar la corrosión localizada que sufre el acero de tipo X65,^{33,34} las técnicas utilizadas para este estudio fueron espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), curvas de polarización potenciodinámicas, corriente galvánica, microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis de dispersión de energía de rayos X (EDS). Basándose en las mediciones de corriente, mostraron que existe un efecto galvánico entre el metal no oxidado que sirve como cátodo y el metal que presenta productos de corrosión en la superficie actuando como ánodo; al aumentar la temperatura la capa de óxido se compacta formando una película protectora que contra la corrosión, como se muestra en la Figura 1.9.

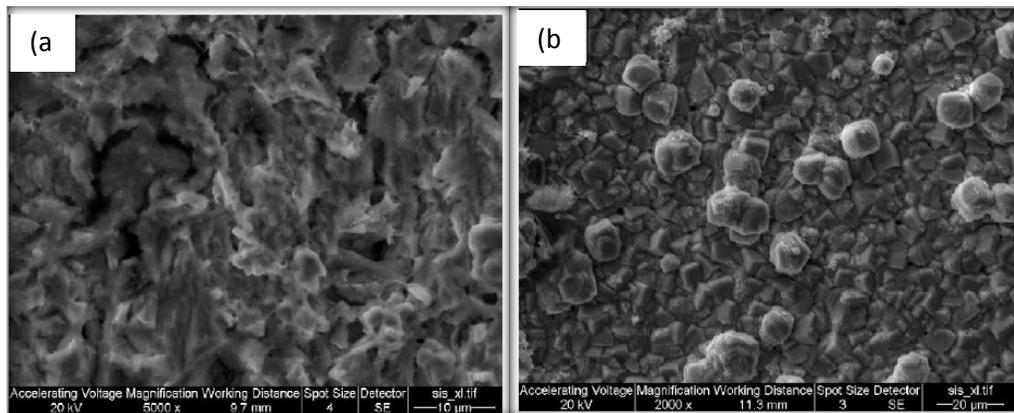


Figura 1.9. Superficie del acero expuesta en salmuera sintética saturada con CO_2 por 240 hr.
a) 30 °C y b) 60 °C.

En otro trabajo Zhang y Cheng propusieron un mecanismo de corrosión para el acero X65 en CO_2 -ácido acético, estableciendo que las reacciones anódicas son responsables de la disolución directa de hierro, $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ y la formación de productos de corrosión $Fe + HCO_3^- \rightarrow FeCO_3 + H^+ + 2e$.³³ En el proceso catódico se obtuvo una reducción de H^+ , HCO_3^- , H_2O y HA_C , donde la tendencia a la corrosión es en la zona catódica; al agregar el HA_C , el pH de la solución disminuyó propiciando el aumento de la velocidad de corrosión en la zona anódica como catódica, debido a la degradación de la capa de productos de corrosión, como $FeCO_3$.

En otro estudio Cui y colaboradores presentaron un trabajo sobre la corrosión de acero una salmuera saturada con CO_2 , la cual simulaba el AP de tres gasoductos.³⁴ Los investigadores usaron la técnica de pérdida de peso y realizaron la caracterización de la superficie del metal por SEM, DRX y XPS, observaron que la velocidad de corrosión disminuye con el aumento de la temperatura en modo estacionario; el análisis de la superficie metálica reveló la formación de una capa compuesta principalmente por (Fe , $CaCO_3$ y un $FeOOH$) que no es homogénea como se muestra en la Figura 1.10, pero con el incremento de la temperatura la capa tiene una mayor adherencia Figura 1.10 (2d).³⁵

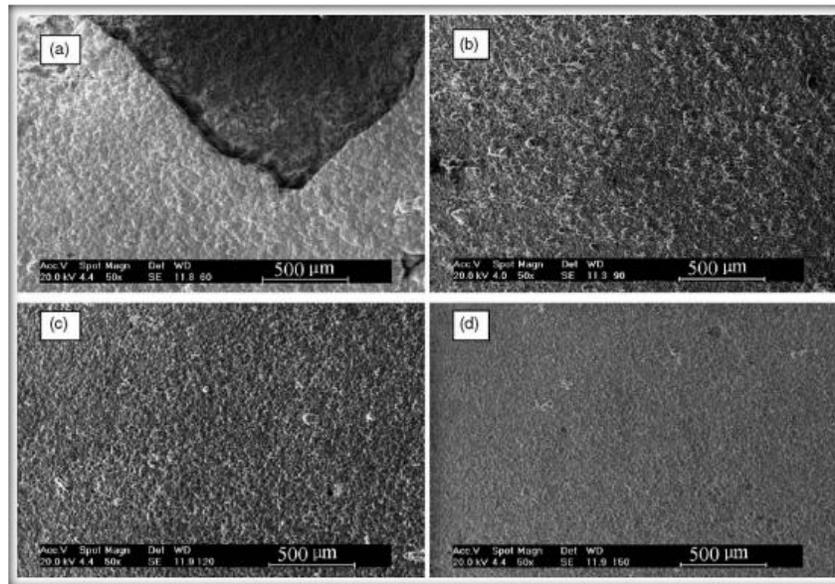


Figura 1.10. Imágenes de SEM de la superficie corroída de diferentes muestras sumergidas en APS saturada con CO_2 durante 96 horas a diferentes temperaturas a) 60 °C, b) 90 °C, c) 120 °C y d) 150 °C.

Los autores estadounidenses Yoon-Seok y colaboradores calcularon el potencial de corrosión, de un acero al carbono de un ducto en un medio sintético AP saturado con CO_2 , en un rango de presiones 40-80 bar y temperatura de 50 °C;³⁶ la velocidad de corrosión fue determinada por la técnica de pérdida de peso y la caracterización de la superficie por las técnicas de microscopía electrónica de barrido y EDS donde encontraron que la solubilidad del CO_2 en el agua disminuye con el aumento de la temperatura, sin embargo las concentraciones de salinidad del agua permanecieron igual; mientras que al aumentar la

presión las concentraciones de CO_2 y H_2CO_3 aumentan como resultado la corrosión del metal incremento.

Carew y colaboradores confirman que la corrosión es dependiente de los niveles de gases y ácidos disueltos como el CO_2 y el H_2S lo que lleva, al desarrollo de nuevos criterios para relacionar el riesgo ocasionado por la corrosión.³⁷ Los parámetros que influyen principalmente en la corrosión del acero que se encuentra en contacto con fluidos de producción AP son el corte de agua, la presión parcial del gas, la temperatura, la composición del agua y composición de petróleo; en este trabajo los autores proponen que la corrosión del acero L 80 está en función del porcentaje del agua de producción y los daños significativos aparecen a partir de 30% y 40% del volumen de agua producida cuando hay presencia de petróleo crudo. El tipo de corrosión que se presenta bajo estas condiciones es localizada, generalizada y se produce cuando el acero está expuesto a niveles mayores del 40% en volumen del agua de producción.

En la actualidad la mayoría de los estudios reportados sobre análisis de corrosión están enfocados a medios sintéticos, debido a la complejidad que presenta un medio real. Esto ha originado que no se tenga un completo entendimiento de los múltiples procesos que se desarrollan en un medio de AP, como consecuencia, no se tiene un modelo adecuado para prevenir el daño ocasionado por el transporte de esta agua, propiciando daños por corrosión en los metales y aleaciones en las diferentes etapas del proceso de extracción de petróleo.

Por todo lo anterior, en el presente trabajo se realizaron los estudios de corrosión, para establecer el mecanismo de la corrosión en presencia de AP de un yacimiento petrolero, debido al gran impacto económico y ecológico que genera la producción de esta agua; la velocidad y los fenómenos de la corrosión fueron establecidos por técnicas electroquímicas tales como: polarización de Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica; posteriormente, se realizaron análisis de la superficie metálica por Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría de energía dispersa (EDS) y Espectroscopia Foelectrónica de rayos X; los productos de corrosión fueron analizados por las técnicas de Mössbauer, Espectroscopia de Infrarrojo-Visible y Difracción de rayos X.

Los resultados generados de esta investigación están encaminados a la utilización correcta de los resultados, conocimiento del fenómeno y mecanismo de corrosión propuesto en AP a fin de que el área de Exploración y Producción de PEMEX los utilice en campos de petróleo maduros en México; así mismo, podrán ser utilizados para la correcta selección e implementación de la técnica para inhibir la corrosión del acero, en presencia de este tipo de medio agresivo.

CAPÍTULO II.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describen las condiciones experimentales, usadas para proponer el mecanismo de corrosión del acero API 5L X52 en agua de producción (AP), del yacimiento petrolero Activo Cinco Presidentes. Las técnicas electroquímicas empleadas fueron: Polarización de Tafel y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS); adicionalmente, se realizaron análisis superficiales del acero por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Fotoelectrones Inducidos por Rayos X (XPS). Los productos de corrosión fueron analizados por las técnicas: Difracción de Rayos X (DRX), Mössbauer, Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) y Reflectancia Difusa en rango Visible (DRUV).

2.1 Preparación del electrodo

En la industria petrolera, la transportación del crudo se realiza a través de la red de ductos, siendo común el uso del acero API 5L X52; la Tabla 2.1 muestra la composición típica de este tipo de acero, donde el remanente corresponde al Fe.

Tabla 2.1. Composición química del acero API 5L X52 (balance de Fe, peso %).

ACERO	%C	%Si	%Mo	%Cu	%Ni	%P	%S	%V
API 5L X52	0.24	0.05	0.001	0.01	0.021	0.018	0.014	0.092

Para las pruebas de corrosión del acero API 5L X52, se maquilaron testigos de forma cilíndrica (0.19 cm X 2.0 cm), que fueron embebidos en una barra de teflón teniéndose un área de contacto de 0.19 cm.

La superficie del electrodo de trabajo (ET) fue desbastada con papel de carburo de silicio grado 240, 400, 600, 1000 y 2000; lavados con agua y acetona, finalmente sometida a un baño de limpieza ultrasónico en etanol por 5 minutos para eliminar las impurezas sólidas adheridas sobre la superficie, seguido de un secado con un flujo de gas de nitrógeno.

2.1.1 Caracterización de agua producción

Para la caracterización del agua de producción (AP) del campo petrolero, se tomó una muestra del Activo Integral Cinco Presidentes, ubicado entre la frontera de Veracruz y Tabasco; la caracterización del AP fue realizada por las técnica de “Emisión de plasma”, utilizando los métodos basados en las normas EPA 6010 C para los cationes y ASTM D 4327 para los aniones; Posteriormente el agua fue analizada con diagramas de Stiff and Davis; dicho análisis fue proporcionado por el laboratorio de análisis de tratamiento de agua del Instituto Mexicano del Petróleo, estas técnicas se realizaron por su alto grado de sensibilidad para cuantificar iones en muestra complejas.

2.2 Análisis de la superficie metálica

2.2.1 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

La técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), permitió analizar la composición de la superficie metálica, para obtener los estados de oxidación de las especies químicas presentes, de acuerdo a la asignación de las señales de los elementos encontrados.

Para ello, dos testigos metálicos con dimensiones de 1 cm^2 fueron sumergieron en el AP por 60 días, en presencia y ausencia de oxígeno respectivamente. Concluido este tiempo, los cupones metálicos fueron retirados de la solución y secados con un flujo de nitrógeno. Los análisis XPS, fueron realizados en un espectrómetro equipado con una fuente de rayos X de $K\alpha$ de 1486,6 eV. La energía del analizador fue 23.5 eV y la presión base de $4.5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$.

Los espectros generales fueron utilizados para identificar los elementos presentes en la superficie del acero, los espectros obtenidos fueron ajustados al pico de C 1s (284.6 eV); la determinación de las especies químicas se derivó del ajuste de las curvas de los espectros usando la distribución Gaussiana; estos en alta resolución tuvieron formas complejas que fueron asignadas a las especies correspondientes a través de un procedimiento de convolución; la asignación de los picos de los elementos característicos encontrados fue realizada con bases de datos.

2.2.2 Microscopia electrónica de barrido y Espectrometría de energía dispersa

Las micrografías de las superficies atacadas fueron tomadas en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) modelo SEM JEOL-JSM-6300, equipado con un módulo de Espectrómetro de Energía Dispersa (EDS EnergyDispersiveSpectrometer); los parámetros utilizados fueron, un voltaje de aceleración 20 kV y una distancia de trabajo de 39 mm; mediante esta técnica se realizó el análisis cualitativo químico composicional de la superficie metálica de los ET, que fueron sumergidos en la solución de AP por un periodo 90, 180 y 270 días a temperaturas de 25 y 45 °C, antes de cada análisis de SEM/EDX, los electrodos de trabajo fueron secados.

2.3 Construcción de celda electroquímica

La Figura 2.1 muestra los dos tipos de celdas electroquímicas utilizadas en este trabajo: (a) celda convencional de vidrio de 50 mL con tres orificios para las pruebas realizadas en presencia de oxígeno y b) celda de naylamid para tres ET para el desarrollo de las pruebas sin oxígeno en el medio; ambas celdas, fueron enchaquetadas para el control de la temperatura. El electrodo de referencia empleado fue de Calomel Saturado (ECS, $E_0 = 0.2415$ V), un contra electrodo de grafito de 6 x 70 mm y el de trabajo (ET) fue soportado por un capilar de Luggin. Todos los potenciales están referidos al electrodo ECS.

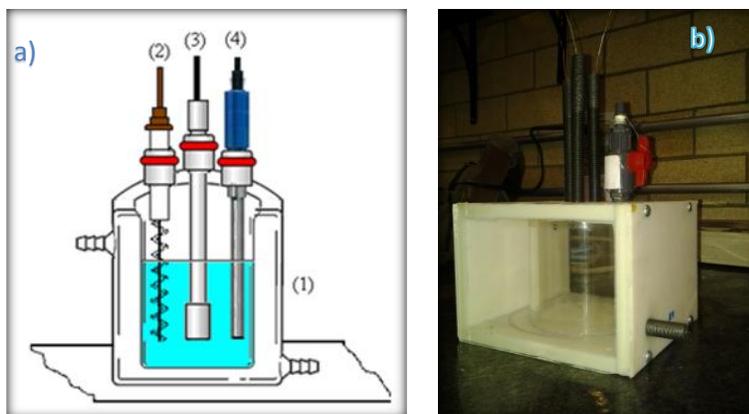


Figura 2.1. a) Celda electroquímica convencional de vidrio y b) celda electroquímica construida para el desplazamiento de oxígeno.

2.4 Evaluación del acero API 5L X52 usando técnicas electroquímicas

Las pruebas electroquímicas fueron realizadas en un potenciostato/galvonostato AUTOLAB, modelo PGSTAT302N conectado a una PC para el control y adquisición de datos mediante el software NOVA 1.8. La medición de la polarización de Tafel se realizó en el rango de ± 250 mV con respecto al OCP utilizando la velocidad de barrido de 0.166 mV/s.

2.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se llevaron usando una señal AC de amplitud de 5mV pico a pico con respecto al OCP en un rango de frecuencia de 100 kHz a 10 Hz y 50 pasos. Para ello, se empleó el software FRA (Frequency Response Analyzer System).

2.6 Análisis de productos de corrosión

2.6.1 Difracción de rayos X (DRX) y Mössbauer

Testigos del acero API 5L X52 de 5.08 cm x 2.54 cm x 2.54 cm, fueron expuestos durante 90 días en 200 mL de agua de producción, con y sin la presencia de oxígeno a temperatura ambiente; concluido este tiempo los productos de corrosión fueron recolectados del medio acuoso para su análisis por las técnicas de DRX y espectroscopia de Mössbauer.

Los patrones de DRX fueron obtenidos en un difractómetro modelo Siemens D500, empleando un ánodo de cobre con una $K\alpha$ de 1.5405 Å, operando a 35kV y 25 mA, los patrones de difracción fueron obtenidos en el rango de $2\theta = 4-70$ con un paso de 0.03°.

El uso de la técnica de Espectroscopia Mössbauer se justifica en este trabajo, por ser la técnica más adecuada para identificar y cuantificar las fases presentes de hierro en los productos de corrosión.

Los Espectros Mössbauer fueron obtenidos a temperatura ambiente en un espectrómetro convencional, marca Wissel, modelo MRG-500 operando en la forma de aceleración constante. El detector utilizado fue un proporcional de kriptón. La fuente radiactiva usada fue Co en una matriz de Rodio, con una actividad de 925 MBq (25 mCi); los corrimientos isoméricos reportados son con respecto al α -Fe. Los espectros se ajustaron

mediante el programa NORMOS, que utiliza parámetros de entrada como una primera aproximación de ajuste de los datos experimentales.

2.6.2 Espectroscopia Infrarroja y Visible

Los productos de corrosión que fueron recolectados para su análisis por la técnica de DRX y espectroscopia de Mössbauer también fueron analizados por la técnica de espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y reflectancia difusa en rango visible (DRUV); utilizando los espectrómetros Thermoscientific modelo Nicolet 8700 para FTIR y modelo Evolution 600 para DRUV en un rango de temperaturas de 50 °C hasta 150 °C.

CAPÍTULO III.- ANÁLISIS Y RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a través de las técnicas empleadas, para proponer un mecanismo de corrosión del acero API 5L X52 en AP de un campo petrolero. Para discernir elementos ajenos al medio acuoso empleado, primeramente se caracterizó la composición química del agua usada durante de la experimentación; la formación de los productos de corrosión debido al desarrollo de las reacciones de óxido/reducción, se llevó a cabo por inmersión de los testigos metálicos previamente descritos.

3.1 Caracterización del agua de producción

El agua de producción del campo petrolero fue muestreada de la batería de separación de crudo en el Activo Integral Cinco Presidentes, el cual está ubicada en la frontera de Veracruz y Tabasco. Es importante mencionar que la composición del agua depende de una serie de parámetros que incluyen el ambiente depositacional, la mineralogía de la formación, su historia de presión y temperatura, y el influjo o migración de fluidos. El AP fue caracterizada por el laboratorio de análisis tratamiento de agua del IMP por la técnica de emisión de plasma, bajo las normas (EPA 6010-C y ASTM D 4327). Mediante espectroscopia de emisión de plasma de acoplamiento inductivo y cromatografía iónica para aniones; fue posible, determinar de forma cuantitativa todos los elementos presentes en la solución acuosa a niveles de traza. La Tabla 3.1 muestra los iones presentes, donde la mayor concentración de aniones en el agua son cloruros, sulfatos y nitratos (norma ASTM D 4327), mientras que los metales están representados por sodio, calcio, magnesio y estroncio entre otros (norma EPA 6010C), como se reporta en la Tabla 3.2. El método de análisis por emisión de plasma, proporcionó la información sobre los tipos de iones, sin embargo, esta técnica no permite conocer la relación entre ellos. Por esa razón se realizó el análisis por el método de "Stiff & Davis".

Tabla 3.1. Aniones detectados en el agua analizada por cromatografía de aniones.

Aniones	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Concentración, mg/L	444,30	188900,00	≤0,010	1603,70	2424,90	≤0,010	1961,97

Tabla 3.2. Metales detectados en el agua analizada por espectroscopia de emisión de plasma.

Metales	Ca	Mg	Na	K	Fe	Ba	Sr
Concentración mg/L	19700	4773,00	44600	857,40	19,95	317,10	1334,00

El sistema de caracterización de Stiff y Davis se aplica a aguas asociadas al crudo de los campos petroleros, el método está basado en las relaciones de concentración de aniones (hacia la derecha) y cationes (hacia la izquierda). Consiste en la construcción de cuatro líneas equidistantes paralelas; a modo de crear diez divisiones con una vertical central de valor cero para escala lineal. El método permite predecir la tendencia que presentan las aguas de producción de acuerdo a su índice de estabilidad; la ecuación 3.5 fue desarrollada en función del índice de estabilidad iónica, tomando en cuenta, las altas concentraciones de sales disueltas presente en el AP. En el diagrama obtenido por el método, se observa de lado izquierdo los iones positivos o cationes (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Fe^{2+}) y en el lado derecho los iones negativos o aniones (Cl^- , HCO_3^- , SO_3^{2-} y CO_3^{2-}) en mg/L. Posteriormente, los puntos que representan los aniones y cationes se unen con líneas continuas formando de esta manera un polígono, que permite ver los valores de las relaciones iónicas con respecto a la unidad y la variación de las relaciones entre cationes y entre aniones de la muestra. El tamaño del polígono da idea relativa del contenido iónico total del agua.

Los resultados obtenidos por este método pueden ser interpretados de la siguiente manera:

- Si el índice de estabilidad es negativo, el agua está saturada de $CaCO_3$, la formación de incrustaciones es difícil, por lo tanto, su tendencia a formar incrustaciones.
- Si el índice de estabilidad es positivo el agua esta sobresaturada de $CaCO_3$, esto indica la formación de incrustacion.

- Si el índice de estabilidad es igual a cero el agua está en condiciones de equilibrio, es decir está saturada con CaCO_3 .³⁸

Una vez explicada esta técnica la muestra del agua de producción fue analizada por el método gráfico de “Stiff and Davis” el cual permitió obtener los parámetros reportados en la Tabla 3.3, como fueron el índice de estabilidad, concentraciones y la constante basada en la salinidad, temperatura y composición del agua (K).

Tabla 3.3. Análisis composicional del agua por método de “Stiff and Davis”.

Dureza de Calcio (CaCO_3) mg/L	41 193
Dureza de Magnesio (CaCO_3) mg/L	57 751
Dureza Total (CaCO_3) mg/L	98 944
Alcalinidad Total (CaCO_3) mg/L	637
Alcalinidad F (CaCO_3) mg/L	0.00
Cloruros (Cl) mg/L	166 260
Sulfatos (SO_4^-) mg/L	3.90
Fierro (Fe) mg/L	19.95
pH	4.82
Salinidad (NaCl) mg/L	228 000

Cationes	mg/L	Cte.	meq/L
Sodio	61 740.00	0.04	2 685.69
Calcio	16 477.20	0.05	822.21
Magnesio	14 033.49	0.08	1 153.55
Fierro	19.95	0.04	0.71

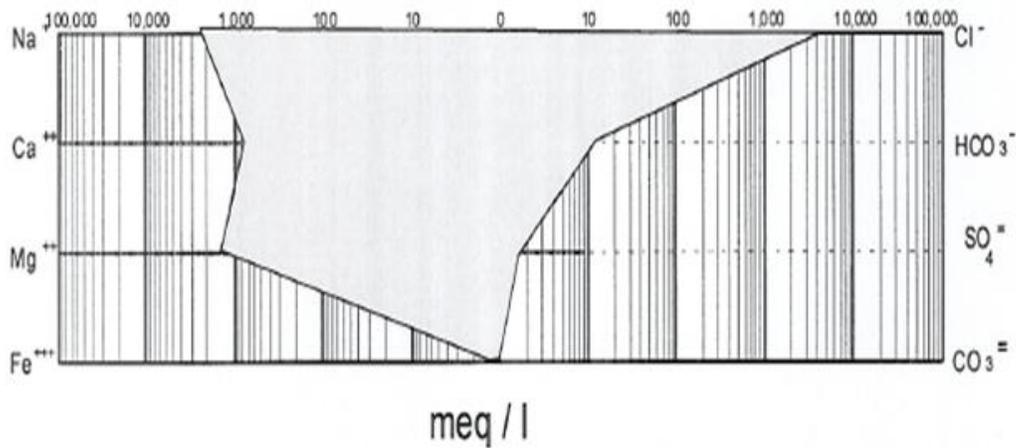
Aniones	mg/L	Cte.	meq/L
Cloruros	166 260.00	0.03	4 688.53
Bicarbonatos	777.14	0.02	12.75
Sulfatos	3.90	0.02	0.08
Carbonatos	0.0	0.03	0.00

E.I= 5.67

K= 1.12

Índice de estabilidad (SI)= 1.24

De acuerdo al análisis anterior se construyó el diagrama de tipo poligonal, en donde se observa cómo está distribuida la concentración de aniones y cationes presentes en el agua de producción (Figura 3.1):



Figura

3.1. Análisis de “Stiff & Davis”.

La medición de dureza en agua es una medida del contenido de sales de Calcio y Magnesio, los cuales tienen la capacidad de precipitar; se reporta en mg/L como CaCO_3 de acuerdo a la norma NMX-AA-072-SCFI-2001 (La determinación de dureza no asegura la presencia de los iones $=\text{CO}_3$); sin embargo para poder efectuar el cálculo del Índice de estabilidad de Stiff and Davis se requiere conocer la cantidad de iones Carbonato y Bicarbonato presentes en la muestra, para lo cual se recurre a Estándar Methods for the Examination of Water and Wastewater, A fin de hacer la cuantificación específica de los iones $=\text{CO}_3$ y $-\text{HCO}_3$.^{39,40}

En el análisis se puede observar que la mayor concentración de cationes nuevamente es el sodio y como aniones los cloruros, este resultado es respaldado en el diagrama donde se observa que la mayor parte corresponde a la presencia de sodio con 2685.69 meq/l y de iones cloro con 4688.53 meq/l. Otro catión importante es el ion Mg^{2+} cuya concentración también es muy alta de 1 153.55 meq/l con respecto a los sulfatos de concentración menor de 0.08 meq/l.

Además, este análisis nos permitió medir un parámetro importante para conocer la dureza del agua y el parámetro como el índice de estabilidad, calculado para un rango de fuerza iónica entre 0 y 3.6. Cuando el índice de estabilidad es positivo el agua es capaz de formar incrustaciones. La American Society for Testing of Materials (ASTM) propone una

definición universal de incrustación, la define como un tipo específico de depósito inorgánico, formado a partir de una solución acuosa directamente en contacto con una superficie confinada. De acuerdo a lo anterior, la formación de las incrustaciones inicia cuando se perturba el estado de cualquier fluido natural, de forma tal, que se excede el límite de solubilidad de uno o más de sus componentes. Las solubilidades de los minerales, por sí sola, tiene una complicada dependencia respecto a la temperatura y la presión. Por lo general, el incremento de la temperatura provoca el aumento de la solubilidad del mineral en el agua: más iones se disuelven a temperaturas más elevadas. Algunas de las características principales de las incrustaciones son:

- No es un material puro debido a diferencias en composición y características físicas.
- Su color puede variar desde el blanco hasta el negro.
- Puede ser una masa homogénea o formadas por capas, o bien, por distintas áreas distribuidas a lo largo de la masa.
- Pueden ser duras, frágiles y suaves en textura.
- Sus características físicas reflejan la composición y la forma en que se formó.
- Mayormente están formadas por minerales de baja solubilidad como: carbonato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de bario, sulfato de estroncio, carbonato de hierro, sales de magnesio y sílice (poco común).

Existen dos condiciones que guían a la formación de incrustaciones. La primera es que el agua este sobresaturada de mineral incrustante, y la segunda son los cambios en alguna de las condiciones del agua, estos pueden ser tanto físicos como químicos.

3.2 Caracterización de la superficie metálica

3.2.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica muy importante para la caracterización de las superficies metálicas. Mediante el uso de esta técnica, se obtuvieron los perfiles de profundidad de los elementos presentes sobre la superficie del metal, además, se determinaron los estados de oxidación de las especies químicas presentes. La medida de la fotoemisión de los picos de los elementos presentes se utilizó, para evaluar la composición química de los productos de corrosión; formados en la superficie de acero. En esta parte del trabajo, se presentan los resultados del análisis de las muestras del acero, después de sumergirlos en el agua de producción por 60 días en presencia y ausencia de oxígeno, respectivamente.

La Figura 3.2 muestra el espectro general obtenido después de la exposición del metal en AP durante 60 días en presencia de oxígeno. Mientras que la Figura 3.3 corresponde a “survey” en ausencia de oxígeno, al mismo intervalo de tiempo. En estos espectros se pueden observar los picos característicos de los elementos: O, Cl, Fe, Na, Ca, C, y S. Adicionalmente, se aprecia que la intensidad de las señales para O, Cl y Fe es mayor que el resto de los elementos presentes, debido a que estos elementos son asociados con los diferentes tipos de productos de corrosión presentes en la base de sus estructuras químicas.

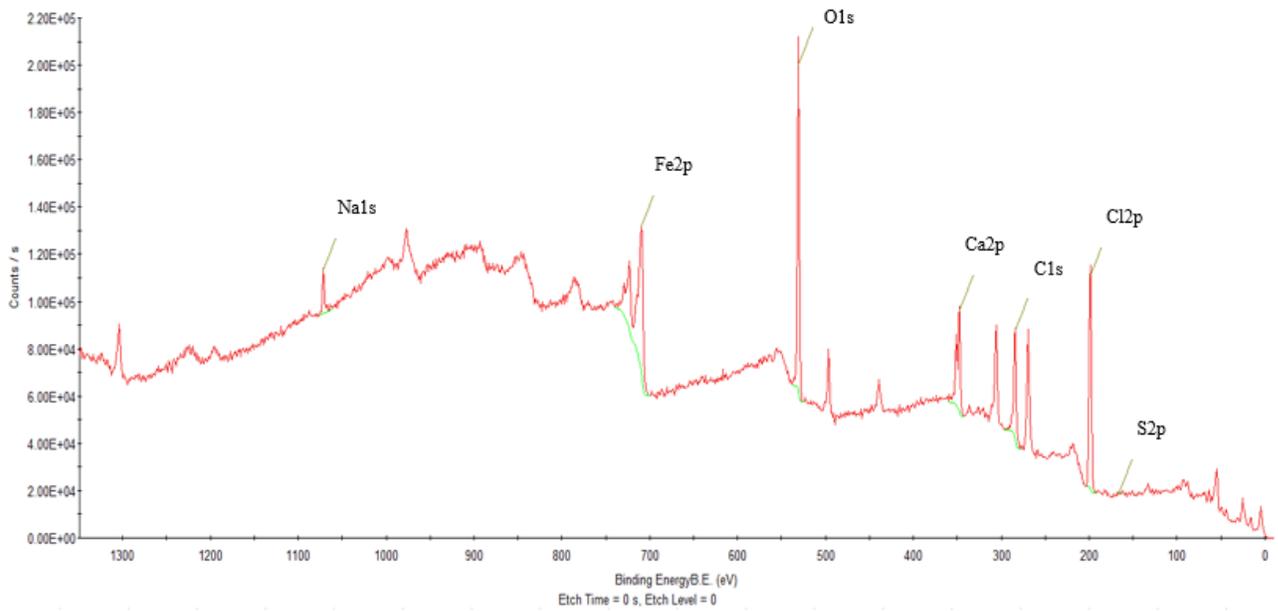


Figura 3.2. Espectros XPS general de la superficie del acero API 5L X52 expuesta en AP durante 60 días en la presencia de oxígeno

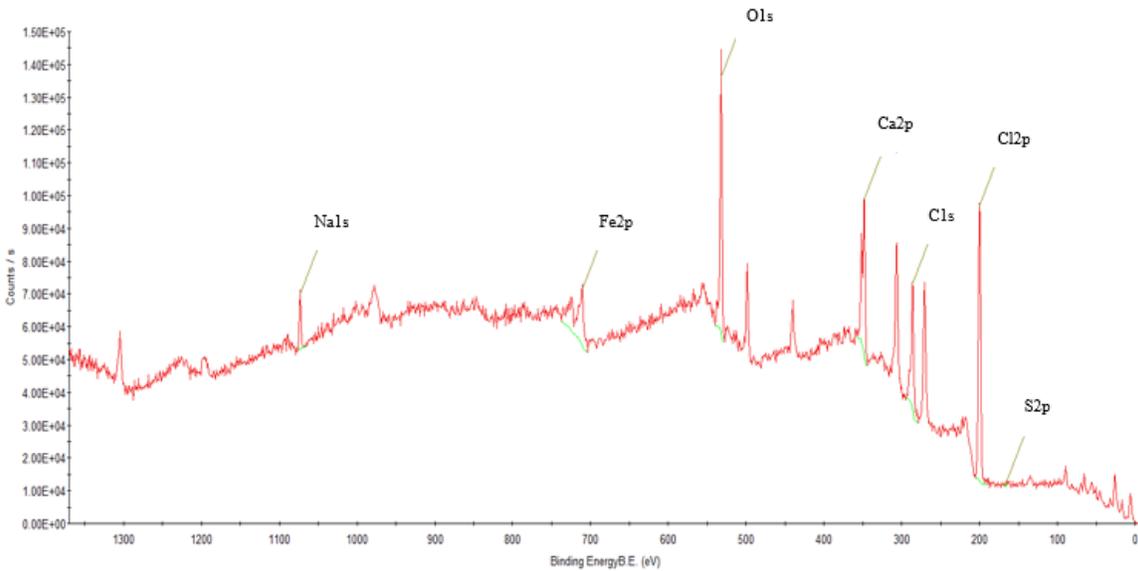


Figura 3.3. Espectros XPS general de la superficie del acero API 5L X52 expuesta en AP durante 60 días en ausencia de oxígeno.

En ambas figuras, se observan los mismos picos característicos de los elementos presentes, sin embargo, la intensidad de las señales es diferente así como su porcentaje atómico como se muestra en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Porcentajes atómicos de los elementos presentes en la superficie de acero API 5L X52 expuesto en AP durante 60 días.

Porcentaje atómico (%)	Muestras de API 5L X52 expuestas en AP		
	En la presencia de O ₂ (nivel 0*)	En la presencia de O ₂ (nivel 6**)	En ausencia de O ₂ (nivel 0*)
C 1s	30.4	13.6	34.55
O 1s	27.5	18.38	21.87
Cl 2p	23.7	27.09	27.58
Fe 2p	8.1	21.87	3.81
Ca 2p	7.8	10.12	9.68
Na 1s	2.5	8.73	2.23
S 2p	0.0	0.22	0.29

donde (*) representa los porcentajes atómicos de los elementos presentes en la superficie metálica calculados antes de realizar el decapado de la superficie con iones de argón, (**) son las porcentajes atómicos de los elementos presentes en la superficie metálica calculados después del decapado.

La presencia del elemento Carbono sobre la superficie metálica fue atribuida a las trazas de petróleo presente en el AP, las cuales pueden “contaminar” la superficie de acero. Las concentraciones altas de cloruro, se debieron a la formación de depósito sobre la superficie de metal en forma de sales; como cloruro de sodio, calcio y hierro. Es evidente, que las cantidades de hierro y oxígeno en la muestra de acero expuesta en AP sin oxígeno son menores, comparando con la muestra obtenida en la presencia de oxígeno. Esto se debe principalmente a una menor formación de oxihidroxidos de Fe^{3+} , debido a que este tipo de productos se forman en la zona interfacial de la superficie sólida y medio acuoso; sin embargo, esto no influye en la velocidad de la corrosión, pero si en el tipo de productos de corrosión en la parte exterior de la capa formada.

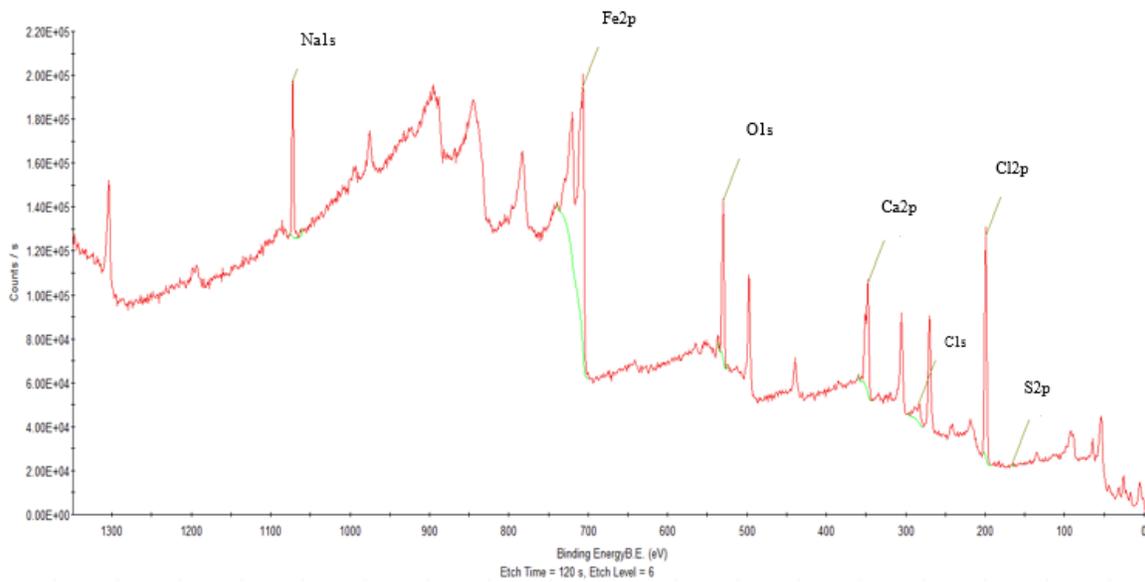


Figura 3.4. Espectros XPS general de la superficie del acero API 5L X52 expuesto en AP durante 60 días en presencia de oxígeno al final del decapado (nivel 6).

El espectro de la Figura 3.4 corresponde a la misma superficie de la muestra del acero API 5L X52 que fue expuesta en AP durante 60 días en la presencia de oxígeno; pero al final del decapado hecho con iones de Argón, se observa un incremento de la señal del Fe 2p y Na 1s, mientras que para O 1s y C 1s disminuyen. Este cambio del porcentaje atómico de los elementos en la superficie durante el decapado se muestra la Figura 3.5. Obviamente, el porcentaje atómico de Fe 2p se incrementó debido al acercamiento a la matriz del metal. El porcentaje atómico de O 1s y C 1s disminuye a causa del oxígeno que está representado mayoritariamente en forma de oxihidroxidos de hierros, que forman la capa externa de los productos de corrosión. Sin embargo, el incremento en las intensidades de las señales de Sodio y Calcio con el tiempo de decapado, puede indicar que los cloruros de sodio y calcio compiten con los iones de hidroxilo o hidronio por la superficie metálica, y forman la parte de la capa compleja que cubre la superficie metálica en este medio corrosivo.

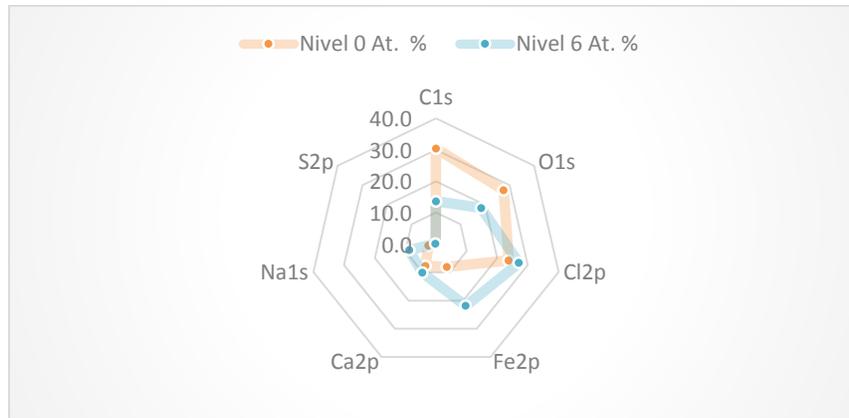


Figura 3.5. Perfil del porcentaje atómico de los elementos presentes en la superficie de acero API 5L X52 expuesto en AP durante 60 días en presencia de oxígeno al inicio (nivel 0) y final del decapado (nivel 6).

Con el propósito de identificar los estados de oxidación de los elementos presentes, se realizaron espectros de alta resolución (finos) en las regiones de interés (Fe 2p); estos presentaron formas complejas y fue necesario realizar un ajuste de las curvas. Para el análisis de las especies químicas se usaron las bases de datos de “National Institute of Advanced Industrial Science y Technology” (AIST) de Japón.

La Figura 3.6 muestra el espectro de alta resolución del Fe 2p, donde el doblete principal ubicado en la región de 708.9 eV (Fe 2p₃) y de 722.4 eV (Fe 2p₁) con sus respectivas estructuras satelitales a 715 (Fe 2p₃) y 728.8 (Fe 2p₁) eV represente en el hierro con el estado de oxidación (II). El hierro en el medio agresivo genera iones Fe^{2+} , los cuales habitualmente en pH cercanos a neutros forman hidróxidos de hierro $Fe(OH)_2 \cdot nH_2O$, que por efecto de hidrólisis y/o oxidación se transforma en “Green Rust”. La forma y posición de picos a 711.1 y 723.8 eV indican la presencia de oxihidróxidos de Fe^{3+} ($FeOOH$), los cuales pueden ser representados por lepidocrocita, goetita etc. Además, es posible distinguir dos tipos de sales de hierro, como cloruros $FeCl_2$ a 710.3 y 729.0 eV y sulfatos de hierro a 712.8 y 726.3 eV que se forman en pequeñas concentraciones sobre la superficie. Finalmente, los picos de energía en 706.5 y 719.4 eV son característicos de hierro metálico Fe^0 .

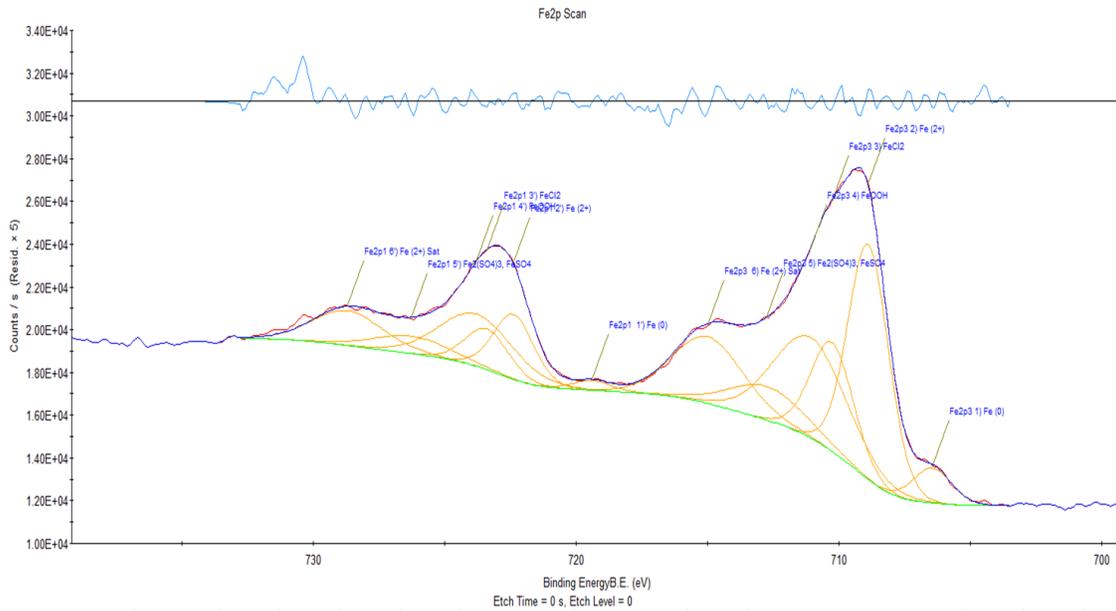


Figura 3.6. Espectro XPS de Fe 2p de alta resolución de la muestra de acero API 5L X52 expuesto en AP durante 60 días en la presencia de oxígeno al inicio (nivel 0) del decapado.

La Figura 3.7 muestra el perfil de del porcentaje atómico de Fe 2p al inicio y final del decapado con iones de argón. El porcentaje atómico de hierro metálico se incrementa drásticamente a mayor tiempo de decapado, lo que es lógico, debido a que la muestra es de acero (Figura 3.8). Las concentraciones de oxihidróxidos de Fe^{3+} ($FeOOH$) y cloruros de Fe^{2+} ($FeCl_2$) disminuyen, lo que significa que estos complejos están formado las capas superiores de todo el cúmulo de productos de corrosión.

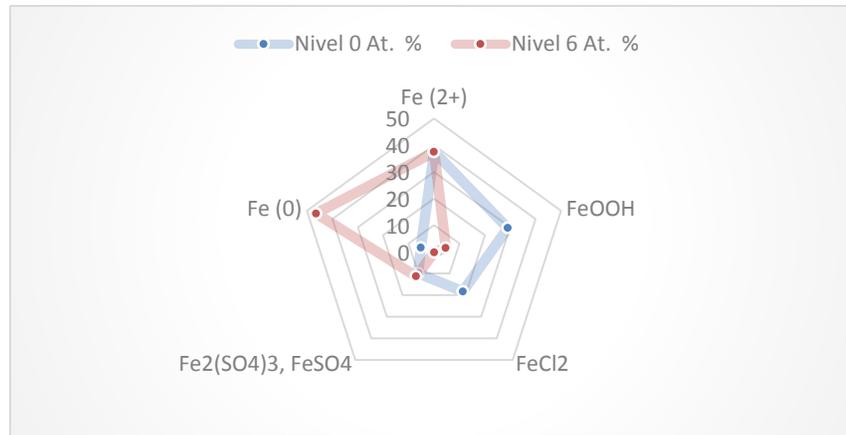


Figura 3.7. Perfil del porcentaje atómico de Fe 2p de la muestra de acero API 5L X52 expuesto en AP durante 60 días en la presencia de oxígeno al inicio (nivel 0) y final del decapado (nivel 6).

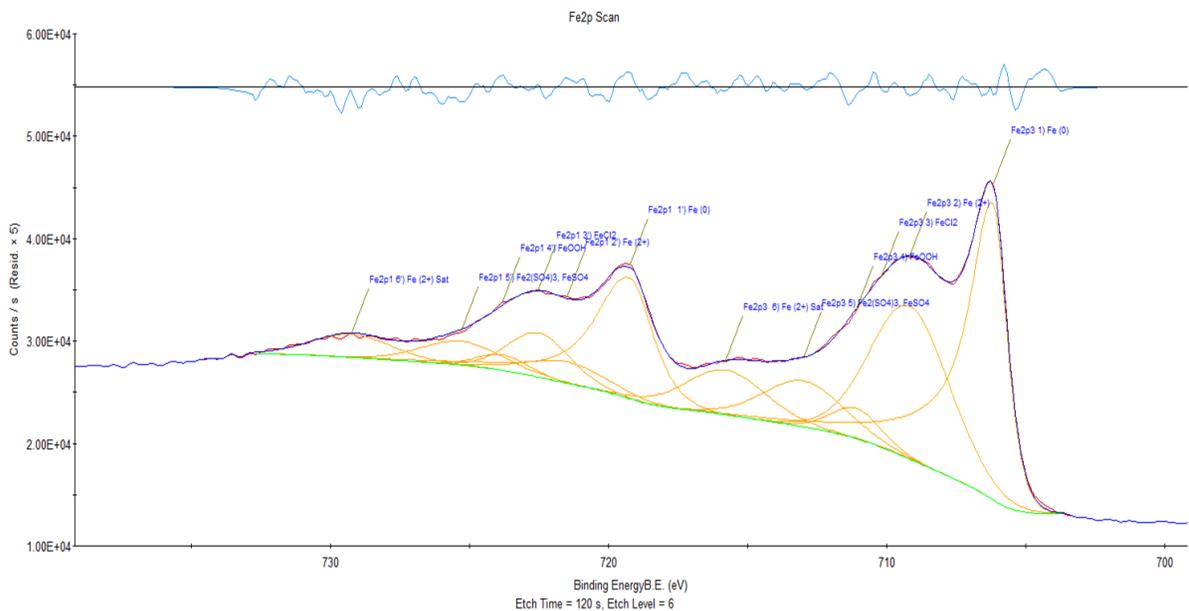


Figura 3.8. Espectro XPS de Fe 2p de alta resolución de la muestra de acero API 5L X52 expuesto en AP durante 60 días en la presencia de oxígeno al final (nivel 6) del decapado.

En el espectro de Fe 2p de alta resolución de la muestra de acero atacada en AP en ausencia de oxígeno (Figura 3.9), se observa que las especies en mayor concentración son oxihidróxidos de hierro (III) 711.1, 723.8 eV y hierro (II) ubicado en la región de 708.8 eV

(Fe 2p₃) y de 721.1 eV (Fe 2p₁) con sus respectivas estructuras satelitales a 715 (Fe 2p₃) y 728.4 (Fe 2p₁) eV. Al igual que la muestra que fue atacada en la presencia de oxígeno; es posible distinguir dos tipos de sales de hierro, cloruros $FeCl_2$ a 710.1 y 722.4 eV y sulfatos de hierro a 713.3 y 725.6 eV, que se forman en menores concentraciones sobre la superficie. Finalmente, los picos de energía a 706.4 y 719.1 eV son característicos de hierro metálico Fe^0 , con 8.8 % atómico (Figura 3.10).

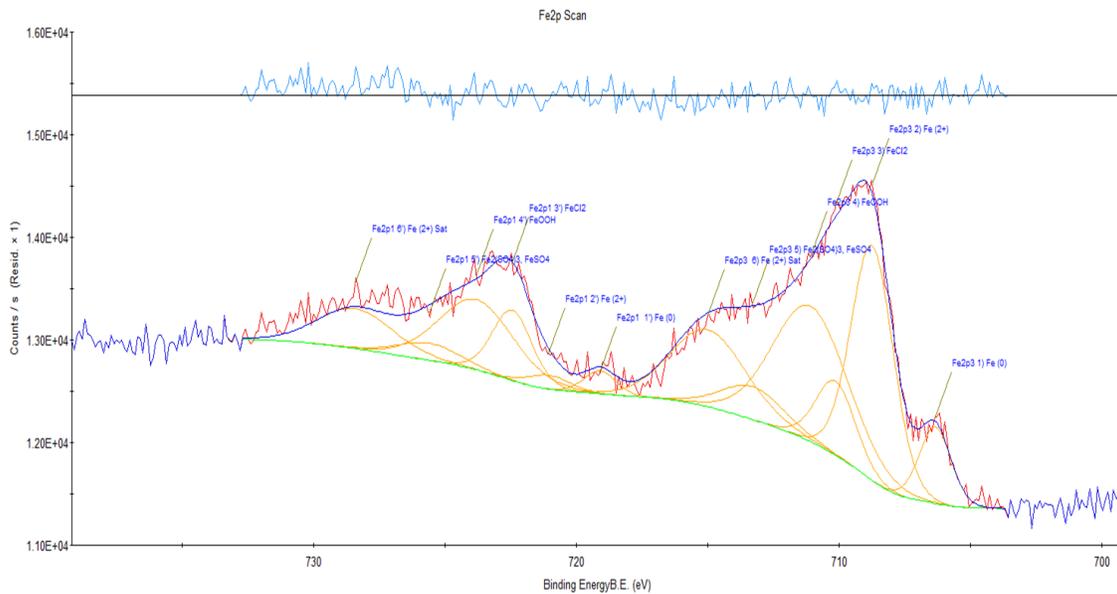


Figura 3.9. Espectro XPS de Fe 2p de alta resolución de la muestra de acero API 5L X52 expuesto en AP durante 60 días en ausencia de oxígeno.

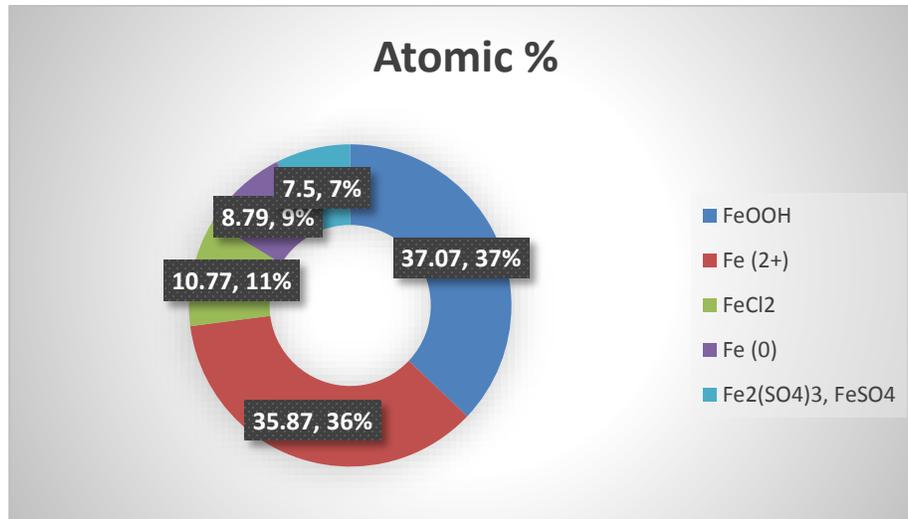


Figura 3.10. El porcentaje atómico de las especies de hierro de la muestra de acero API 5L X52 expuesto en AP durante 60 días en ausencia de oxígeno.

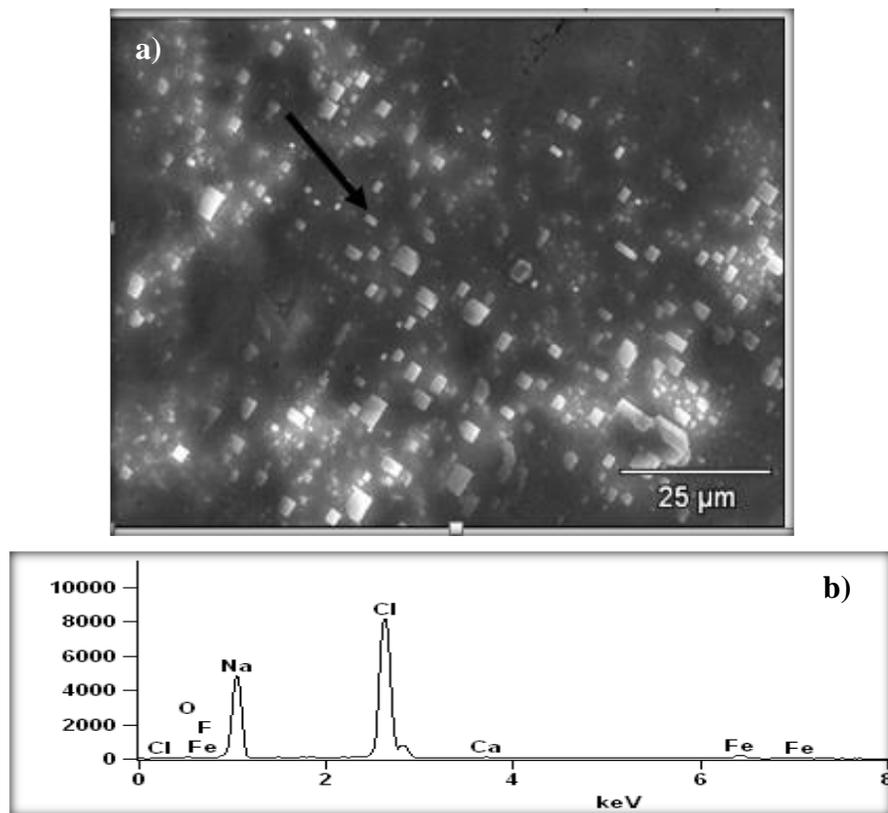
Los resultados obtenidos por la técnica de XPS, permitirán sustentar más adelante el mecanismo de corrosión. Tomando como base el perfil de los porcentajes atómicos de los elementos presentes en la superficie metálica, es posible establecer que los aniones del Cl^- o cloruros de sodio/calcio fueron adsorbidos sobre el metal primeramente, compitiendo con los moléculas de agua, debido a esto, se tiene primero la formación de $Fe(OH)_2 \cdot nH_2O$, seguido de los procesos de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} y la formación de oxihidróxidos de hierro ($FeOOH$) en las zonas fronterizas de la interface sólido/líquido. El comportamiento del perfil del porcentaje atómico de cloruro de hierro ($FeCl_2$), adicionalmente, permite establecer la existencia de procesos difusivos de cationes de Fe^{2+} a través de la capa de productos de corrosión.⁴¹⁻⁴²

3.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y Espectrometría de energía dispersa (EDS)

Con la finalidad de cuantificar el daño sufrido en la superficie del acero API 5L X52, el cual fue expuesto al medio corrosivo por un periodo de 90, 180 y 270 días, las muestras fueron analizadas por MEB y EDS.

3.3.1 Análisis después de tres meses de inmersión

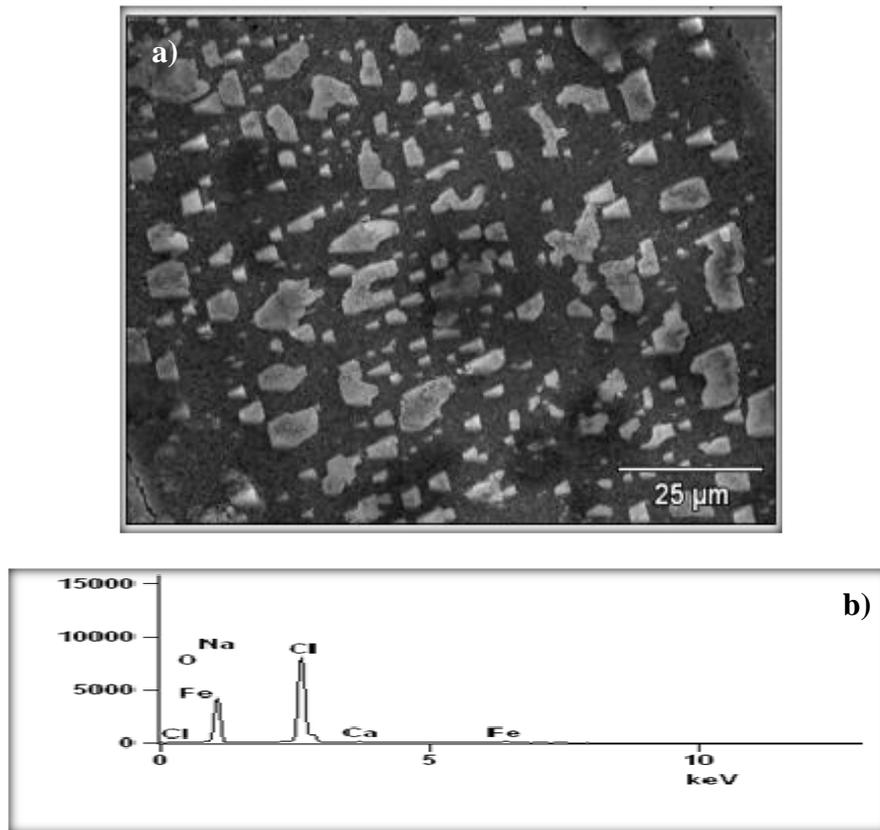
En la Figura 3.11 se muestra la superficie del acero API 5L X52 a 90 días de inmersión en presencia de oxígeno, observándose lo siguiente: la superficie presenta una corrosión general formada por complejos de óxido de hierro, adicionalmente, se observan incrustaciones formadas de sales, el EDS mostró la presencia de cloro y sodio, los cuales son soportados por el análisis químico realizado a AP, donde estos elementos se encontraron a altas concentraciones.



Magnificación 1000X

Figura 3.11. Análisis del acero API 5L X52 después de 90 días de inmersión en AP en presencia de oxígeno: a) Imagen de SEM de sales y b) análisis EDS.

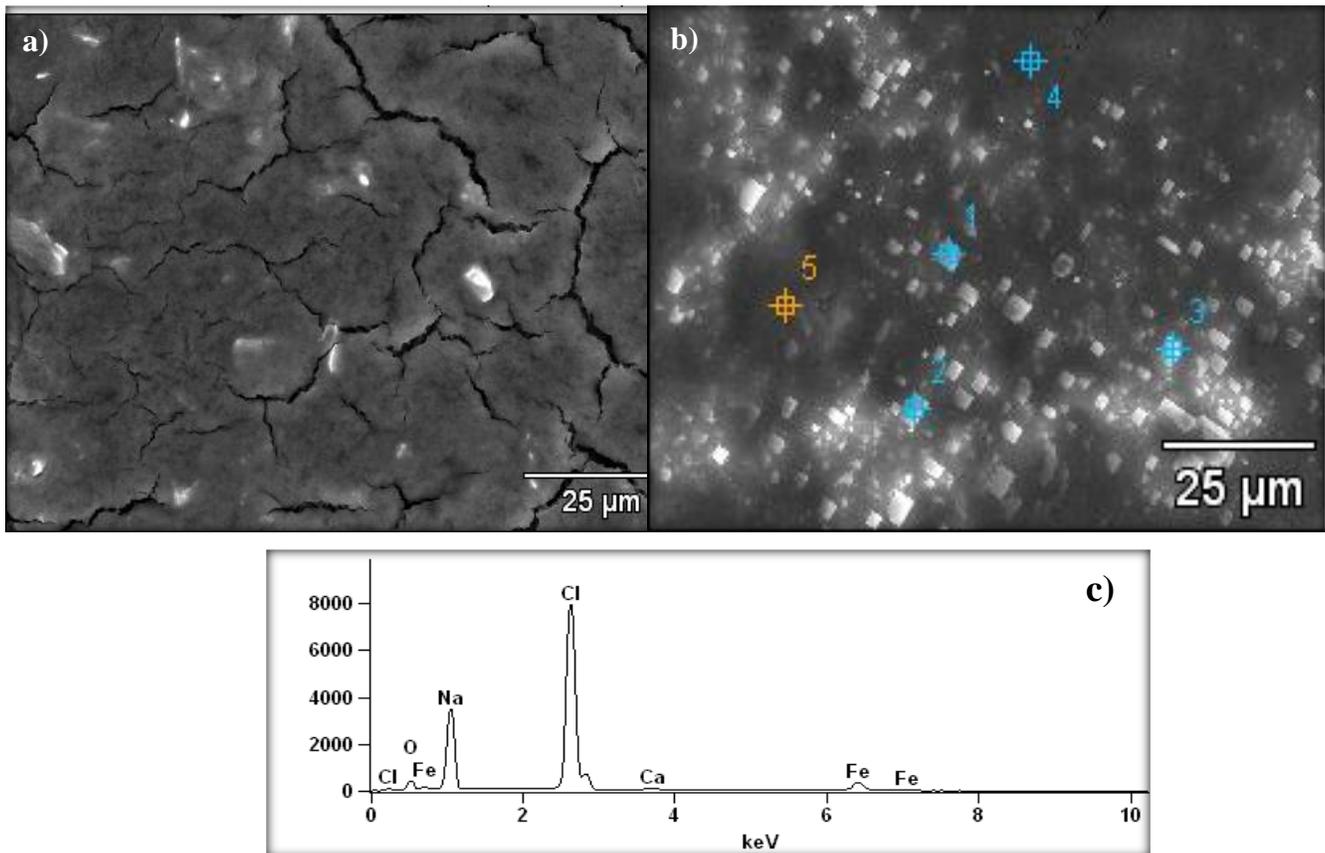
La Figura 3.12 muestra la topografía de la superficie el acero API 5L X52 en ausencia de oxígeno, revelando un mayor daño sobre la superficie, debido a que la capa de productos de corrosión es porosa, por lo tanto, menos compacta. Se tienen zonas que presentan agrietamiento, característica que permite la difusión de los iones agresivos a los sitios activos; los elementos con mayor señal son el cloro y el hierro, lo que puede propiciar a la formación de FeCl_2 , estas sales pueden formar incrustaciones, ya que estas no tienden a formar un capa uniforme y son solubles [Figura 3.12 (b)], siendo estas de mayor tamaño y de formas irregulares. Estos elementos se encuentran presentes bajo estas condiciones, debido a que el AP no sufre cambios en su composición química con el desplazamiento del oxígeno.



Magnificación 1000 X

Figura 3.12. Análisis del acero API 5L X52 después de 90 días de inmersión en AP en ausencia de oxígeno: a) Imagen SEM de la superficie con sales y b) análisis EDS.

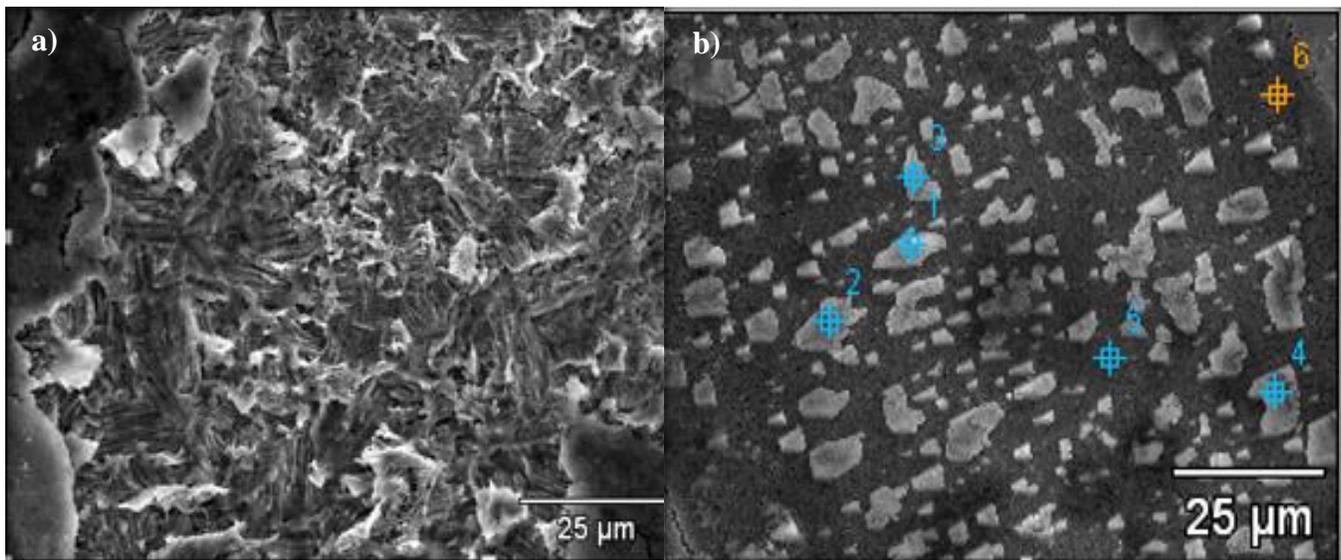
En la Figura 3.13 se muestra las micrografías del acero API 5L X52 a 1000x, en presencia de oxígeno a 180 días de inmersión del acero en AP. En la Figura 3.13 (a) se observa que a este intervalo de tiempo el daño de la superficie es mayor; como resultado la capa de productos de corrosión presenta un daño por stress, lo que significa, que los óxidos de hierro formados principalmente por Fe^{+n} dan origen a una película que no es compacta, que facilita la difusión de los iones a la interfase metal-óxidos, como resultado la superficie del metal sigue siendo altamente activa tiempo. En la Figura 3.13 (b), nuevamente se observa la incrustación de sales sobre la capa de productos de corrosión, el análisis puntual EDS confirma nuevamente altas concentraciones de Na y Cl. Así como Fe y O elementos que bajo las características composicionales del AP pueden formar goethita, lepidocrocita, ferrihidrita, FeOOH , etc.



Magnificación 1000 X

Figura 3.13. Análisis del acero API 5L X52 después de 180 días de inmersión en AP en presencia de oxígeno: a) Imagen SEM de la superficie porosa, b) Imagen de SEM de sales y c) análisis EDS.

Sin embargo, para la muestra que estuvo inmersa en la solución AP con desplazamiento de oxígeno al mismo intervalo de tiempo (Figura 3.14). Se observó un severo daño del metal, donde las reacciones de corrosión fueron más localizadas, (Figura 3.14 (a)). Este proceso se debe, a que en ausencia de O_2 la formación de óxidos de hierro (figura 3.14 (c)) es pobre, siendo el único producto de corrosión en mayor cantidad el $FeCl_2$. Este producto de corrosión es soluble dificultando su adsorción sobre la superficie, así como la posible formación de película protectora. El daño de la matriz puede también ser explicado por las altas concentraciones de Cl^- , que es elemento promotor de corrosión por picadura, daño que debido al tiempo de exposición del acero, puede combinarse a una corrosión generalizada (Figura 3.14 (a)).



Magnificación 1000 X

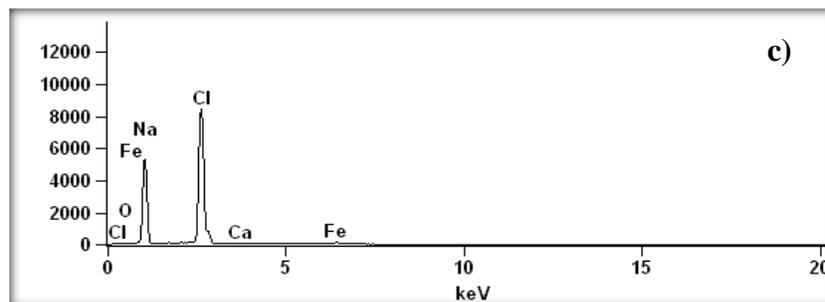
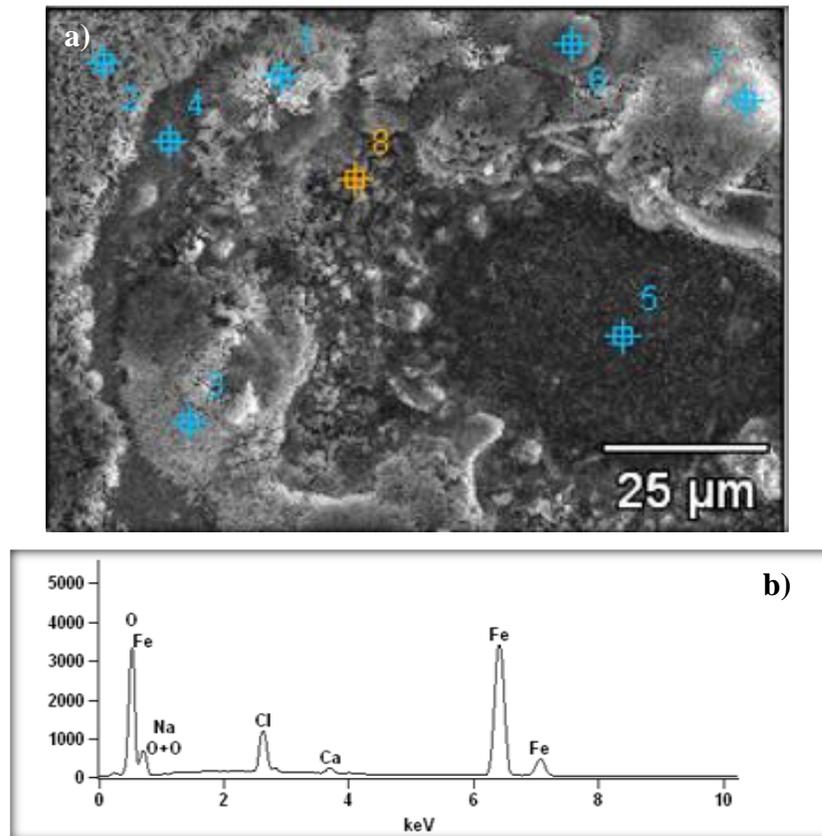


Figura 3.14. Análisis del acero API 5L X52 después de 180 días de inmersión en AP en ausencia de oxígeno: a) Imagen SEM de la superficie con daño localizado, b) Imagen de SEM de sales y c) análisis EDS.

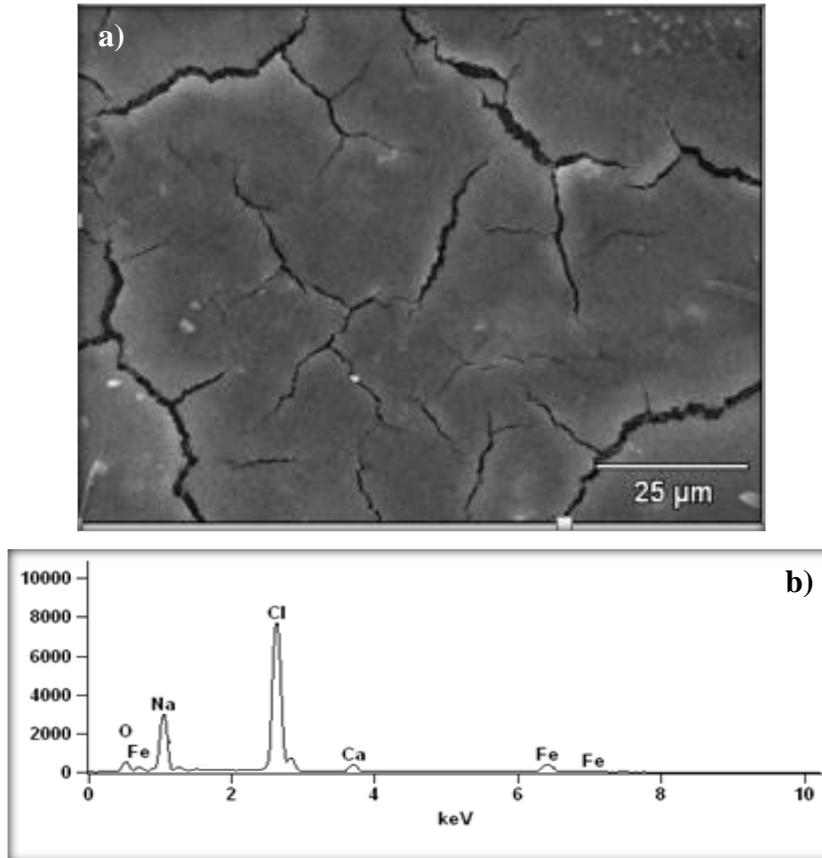
Por último, después de 270 días en que la superficie del acero API 5L X52 estuvo inmersa en AP en ausencia de oxígeno, se observa, que la acumulación de productos de corrosión es menor con la formación de una película heterogénea (Figura 3.15 (a)). Esto indica que el proceso de corrosión en la superficie del acero en sus sitios activos es dinámico. De acuerdo a M. Villarroel ⁴³⁻⁴⁵ al estudiar acero en ambiente marino, el producto de corrosión que más se favorece es la lepidocrocita (FeOOH) producto de corrosión confirmado por el análisis DRUV y DRX en nuestro caso. Adicionalmente, debido a la alta cantidad de lepidocrocita la señal de los elementos Cl y Na son menores en el espectro EDS, pero no indica que su concentración haya sido afectada, debido a que el medio acuoso de AP sigue siendo el mismo, por lo que, el daño superficial es mayor con el desplazamiento de oxígeno.



Magnificación 150 X

Figura 3.15. Análisis del acero API 5L X52 después de 270 días de inmersión en AP en presencia de oxígeno: a) Imagen SEM de la superficie dañada y b) análisis EDS.

En la Figura 3.16 muestran las micrografías a 270 días de inmersión en presencia de oxígeno, la capa de productos de corrosión muestran características similares a la reportada en la Figura 3.13; este intervalo de tiempo, permitió una mayor acumulación de productos de corrosión de tipo NaCl para formar una película sobre la superficie, esta observación se justifica con el espectro EDS de la Figura 3.16 (b), donde se confirma la señal de estos elementos.



Magnificación 1000 X

Figura 3.16. Análisis del acero API 5L X52 después de 270 días de inmersión en AP en ausencia de oxígeno: a) Imagen SEM de la superficie porosa y b) análisis EDS.

3.4 Análisis de los productos de corrosión

3.4.1 Espectroscopia ultravioleta-visible.

Para la evaluación de los productos de corrosión se utilizó la técnica de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS) en el rango 200-800 nm con la técnica de reflectancia difusa (DRUV); esta técnica permitió identificar las fases presentes en los productos de corrosión que fueron recolectados durante 90, 180 y 270 días, de exposición de acero al medio corrosivo con y sin oxígeno. De acuerdo a las señales de los espectros no se observaron cambios significativos en las muestras, por ello, solo reportaremos el espectro de los productos de corrosión obtenidos a 270 días de inmersión.

La Figura 3.17 (a) y (b) muestra el espectro de los productos de corrosión formados en presencia y ausencia de oxígeno respectivamente. Ambos espectros de reflectancia muestran el comportamiento característico de Lepidocrocita, lo que respalda la información obtenida por las técnicas de DRX y Mossbauer.

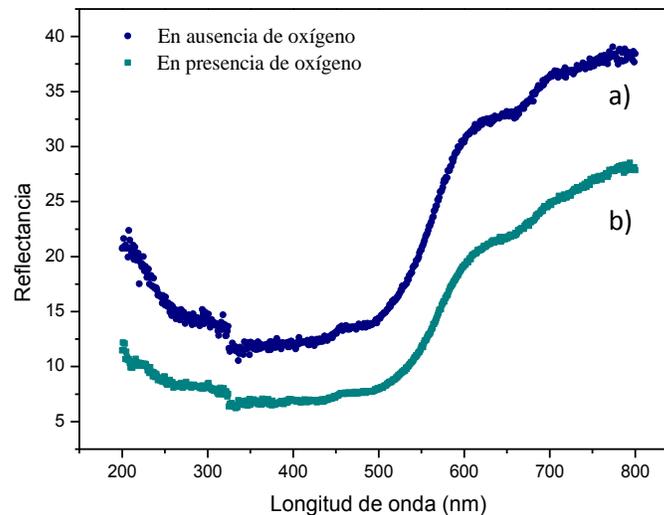


Figura 3.17. a) Espectro DRUV de los productos de corrosión formados en medio de AP en presencia de oxígeno y b) en ausencia de oxígeno durante 270 días.

En el trabajo de José Torrent ⁴⁶ se analizaron polvos de óxidos de tamaño de 500 nm, obteniendo múltiples reflexiones las cuales dependieron del tipo de óxido presente como se muestra en la Figura 3.18; en nuestro caso se confirma la presencia de la Lepidocrocita como una fase presente de óxido, sin embargo como se observa en la Figura 3.17 (a) y (b), no se obtuvieron señales adicionales de otras fases de óxidos, probablemente porque su concentración fue mínima y bloqueada por la fase en mayor concentración.

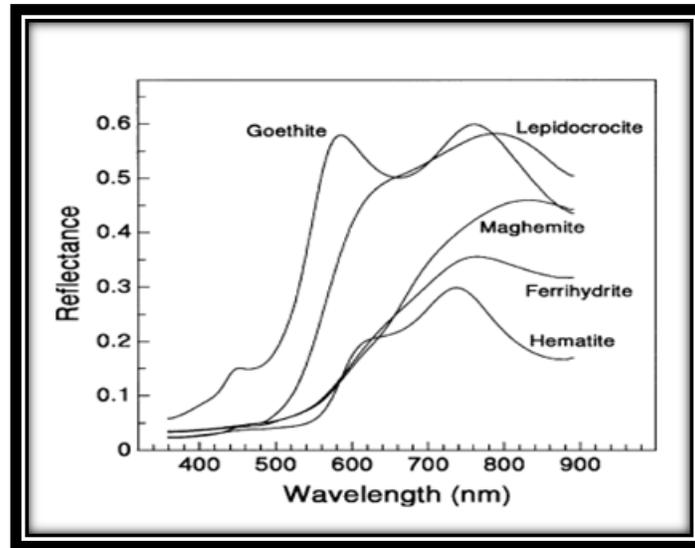


Figura 3.18. Espectros de reflectancia para óxidos de hierro.

3.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Las Figuras 3.19 a 3.21 muestran los patrones de rayos X de los productos de corrosión, obtenidos por la inmersión del acero API 5L X52 en el AP durante 90, 180 y 270 días respectivamente, a temperatura ambiente en presencia y ausencia de oxígeno. Los patrones de rayos X permiten identificar al mineral predominante, junto con impurezas y otras fases posibles.

En la Figura 3.19 se observan las señales provenientes del compuesto cloruro de sodio acorde con la tarjeta 05-0628 (JCPDS) así como el pico característico de la fase de hierro correspondiente a la lepidocrocita ($Fe^{3+}O(OH)$), acorde con las tarjetas 08-0098 y 44-1415, estos compuestos están presentes en mayor cantidad en la muestra analizada; evidentemente se tiene una alta concentración de cloruro de sodio en esta muestra lo que provoca la aparición de las señales correspondientes de alta intensidad que “opacan” las señales de baja intensidad, obtenidas en el rango 2θ de 20 – 10 correspondientes al mineral lepidocrocita. ⁴⁷⁻⁵⁰

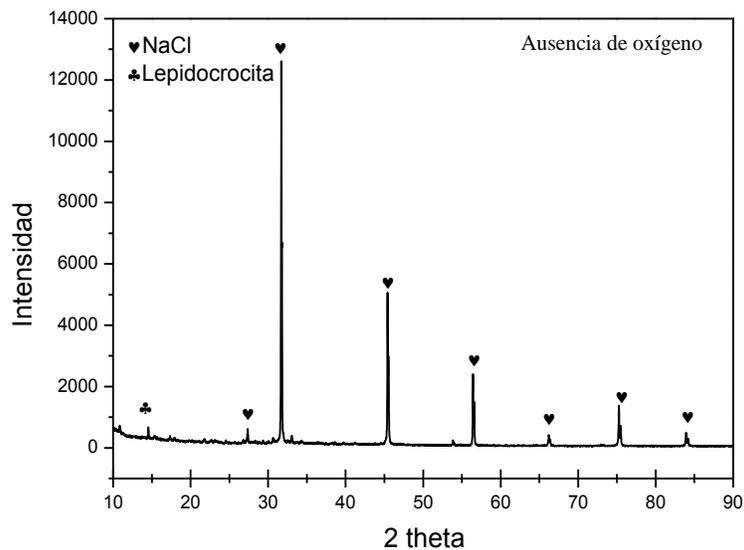


Figura 3.19. Patrón de rayos X de un acero API 5L X52 inmerso durante 90 días en AP en ausencia de oxígeno.

La Figura 3.20 muestra el patrón de rayos X de los productos de corrosión del acero API 5L X52 formados, en AP durante 180 días; siendo el compuesto principal cloruro de

sodio; al comparar los patrones 3.19 y 3.20 no se aprecian cambios importantes en las fases encontradas. La señal de los óxihidroxidos de hierro se observa un poco más intensa en los espectros de productos de corrosión formados en la presencia de oxígeno.

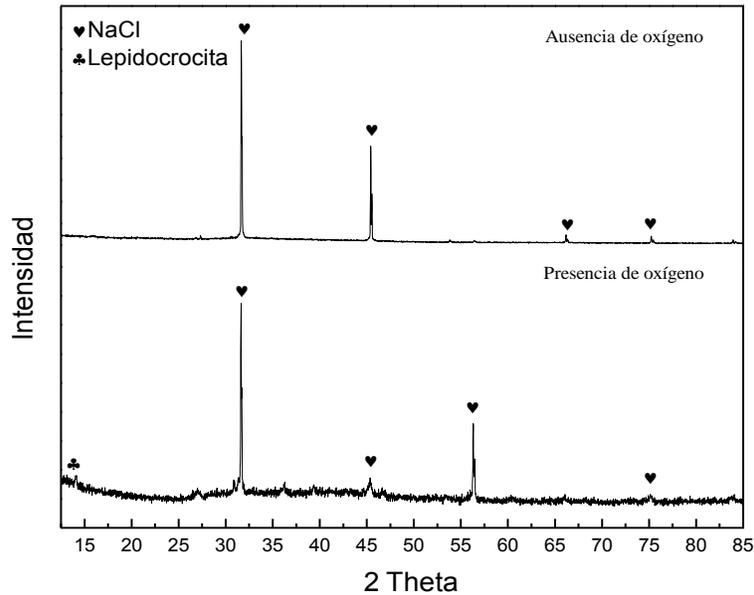


Figura 3.20. Patrón de rayos X, de un acero API 5L X52 inmerso durante 180 días en AP en presencia y ausencia de oxígeno.

La Figura 3.21 en comparación con las Figuras 3.19 y 3.20, estas muestran cambios en los patrones de rayos X con el tiempo, a pesar de que la alta concentración de cloruro de sodio sigue minimizando la intensidad de las señales de compuestos de hierro, en ausencia de oxígeno se permite identificar claramente las señales atribuidas al mineral lepidocrocita; mientras que en la presencia de oxígeno la intensidad de la señal disminuye, sin embargo da lugar a otra señal, la cual podemos atribuir a un óxido de hierro hidratado, de acuerdo a la tarjeta 22-1117. Tomando en cuenta la presencia de oxígeno en el medio corrosivo y los tiempos prolongados de la exposición de acero en AP, es factible que el proceso de corrosión de acero se encuentre en la fase más avanzada, llegando a transformar el estado de oxidación de hierro de Fe^{2+} a Fe^{3+} .

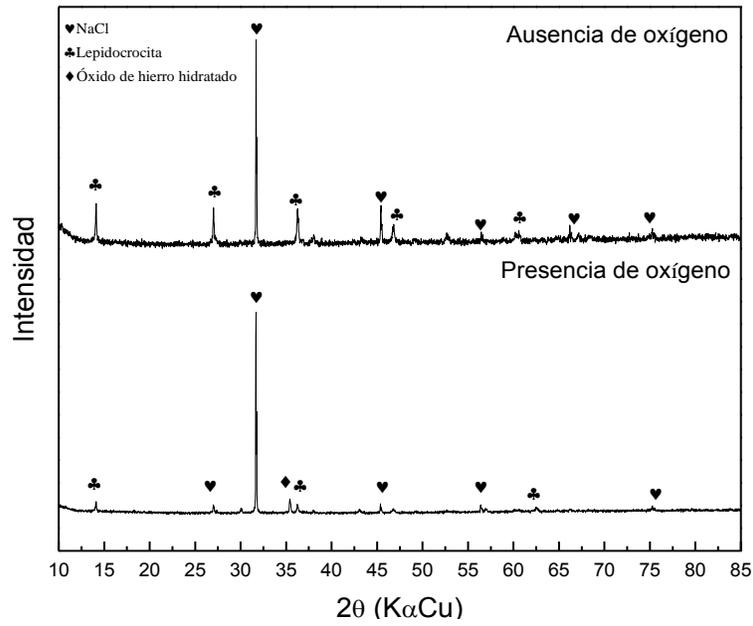


Figura 3.21. Patrón de rayos X, de un acero API 5L X52 inmerso durante 270 días en AP en presencia y ausencia de oxígeno.

3.4.3 Mössbauer

Para un estudio más detallado de los compuestos de hierro, presentes en los productos de corrosión, los análisis de DRX fueron complementados con la técnica de Espectroscopia por Mössbauer.

Existen varios parámetros, que deben de ser tomados en cuenta, al interpretar los espectros Mössbauer como las ligeras variaciones del ancho de la línea de los picos, números de dobletes ferrosos o férricos y sus áreas respectivas, los desplazamientos isoméricos (δ) y desdoblamientos cuadrupolares (Δ); los espectros son analizados comparando los parámetros hiperfinos experimentales, con los datos reportados de la literatura; estos se reportan en este trabajo son con respecto al α -Fe: ($\delta = 0.0$, $\Delta = 0.0$ y campo magnético (BHF) = 33,0) tal y como se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Parámetros de Mössbauer de las muestras analizadas.

Muestra	Medio	Fase	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	BHF (Teslas)	Área espectral (%)
90 días	Con O ₂	(γ -FeOOH)	0.320	0.591	--	100.0
	Sin O ₂	(γ -FeOOH)	0.290	0.571	--	92.8
		(α -FeOOH)	0.193	0.340	34.0	7.2
180 días	Con O ₂	(γ -FeOOH)	0.281	0.571	--	100.0
	Sin O ₂	(γ -FeOOH)	0.271	0.572	--	93.4
		(α -FeOOH)	0.300	0.450	36.2	6.6
270 días	Con O ₂	Fe ₃ O ₄	0.190	0.01	49.1	40.7
			0.443	0.01	46.1	
	Sin O ₂	(α -FeOOH)	0.201	0.320	36.6	5.0
		(γ -FeOOH)	0.270	0.572	--	54.3
		(α -FeOOH)	0.270	0.578	--	100.0

En la Figura 3.22 (a) se observa el espectro Mössbauer, de una muestra a 90 días de inmersión en presencia de oxígeno; esta presenta un doblete paramagnético bien definido que de acuerdo a los parámetros de Mössbauer es característico de la lepidocrocita ($Fe^{3+}O(OH)$); sin embargo, en la ausencia de oxígeno (Fig. 3.22 (b)) el espectro muestra la presencia de un sexteto magnético y un doblete, el sexteto de baja intensidad y con 7.2 %, de área espectral de acuerdo a sus parámetros es asignado a la goetita (hidróxido de hierro), el doblete con 92.8% de área espectral es asignado a la lepidocrocita.

La Figura 3.23 presenta espectros cuyas características indican un comportamiento semejante a la de los productos de corrosión, obtenidos durante el tiempo de 180 días, con la formación de lepidocrocita al 100 % en presencia de oxígeno y al 93.4 % en ausencia de oxígeno; evidentemente podemos apreciar mayor conversión de los óxidos “verdes” (6.6%) a lepidocrocita al comparar con la muestra de 90 días.

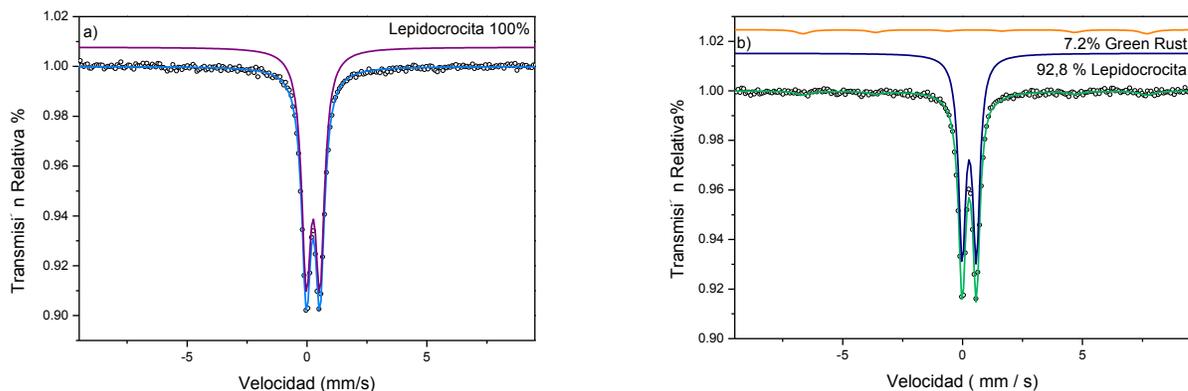


Figura 3.22. Espectroscopia Mössbauer para un acero API 5L X52 a 90 días de inmersión:
a) en presencia de oxígeno y b) ausencia de oxígeno.

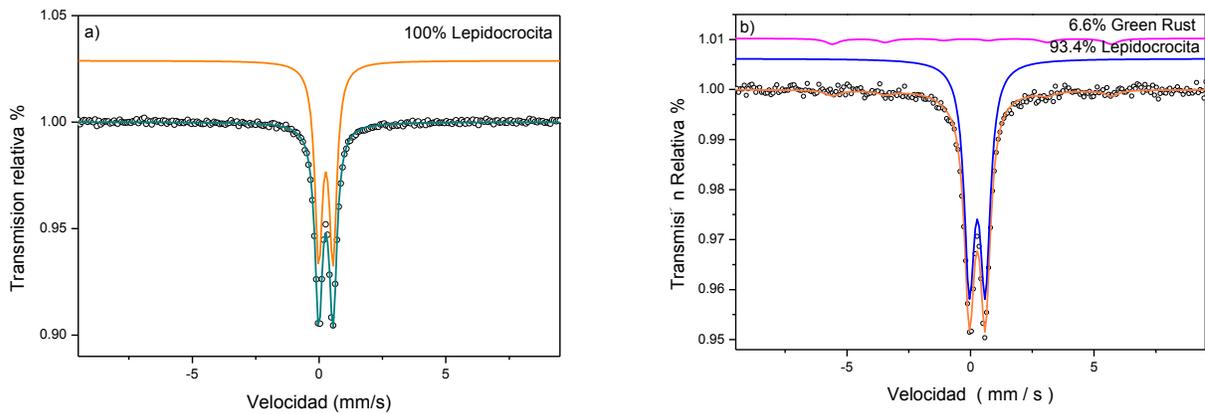


Figura 3.23. Espectroscopia Mössbauer para un acero API 5L X52 a 180 días de inmersión: a) en presencia de oxígeno y b) en ausencia de oxígeno.

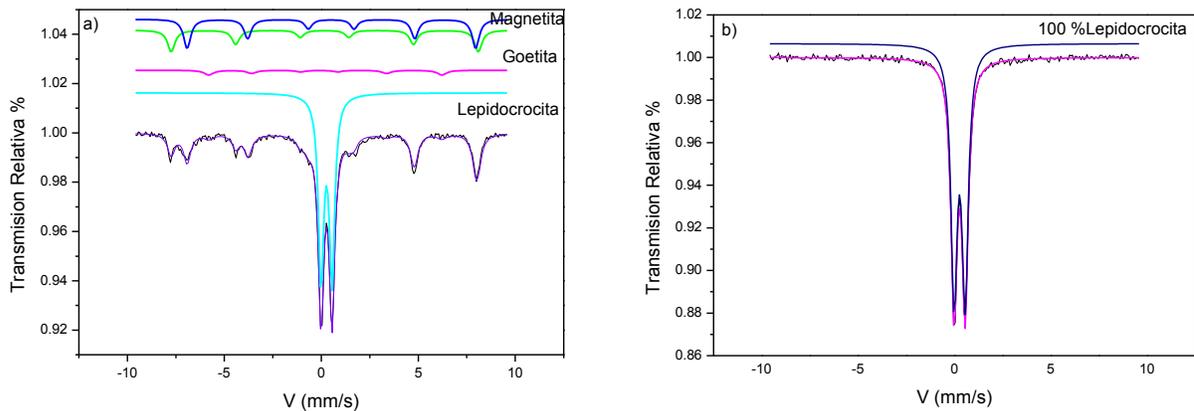
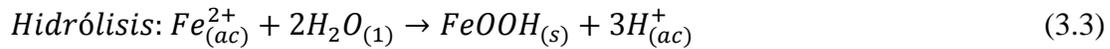
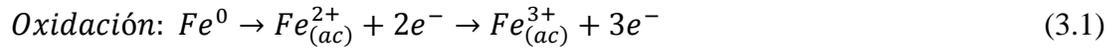


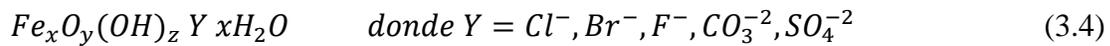
Figura 3.24. Espectroscopia Mössbauer para un acero API 5L X52 a 270 días de inmersión a) en presencia de oxígeno y b) en ausencia de oxígeno.

Los productos de corrosión, formados durante 270 días muestran cambios muy importantes, comparados con las muestras anteriores como se observa en la Figura 3.24 (a) y (b). En presencia de oxígeno el espectro Mossbauer, indica la presencia principalmente de fases de óxidos hidróxidos como lepidocrocita ($\gamma - FeOOH$), goetita ($\alpha - FeOOH$), y magnetita (Fe_3O_4); mientras que en ausencia de oxígeno el único producto de corrosión es lepidocrocita.

El proceso de formación de los productos de corrosión empieza con el proceso de disolución de hierro, transformando hierro metálico Fe^0 a cationes de hierro Fe^{2+} , las cuales posteriormente puede oxidarse a Fe^{3+} de la siguiente forma:



Existen estudios como el de Akala y colaboradores que explican la formación de productos de corrosión, donde el hierro en el medio agresivo genera iones Fe^{2+} y por efecto de hidrólisis y/o oxidación se transforma en “GreenRust” cuya fórmula general es: ⁵⁰⁻⁵²



Los compuestos denominados Green Rust son extremadamente complejos, la velocidad de oxidación de Fe^{2+} depende de la estabilidad, composición de las especies intermediarias, del pH y la temperatura. Estos factores influyen en el tipo de especies que se pueden formar por la oxidación del Fe^{2+} , así como su respectivo cambio de fase (Figura 3.25).⁵¹⁻⁵⁴

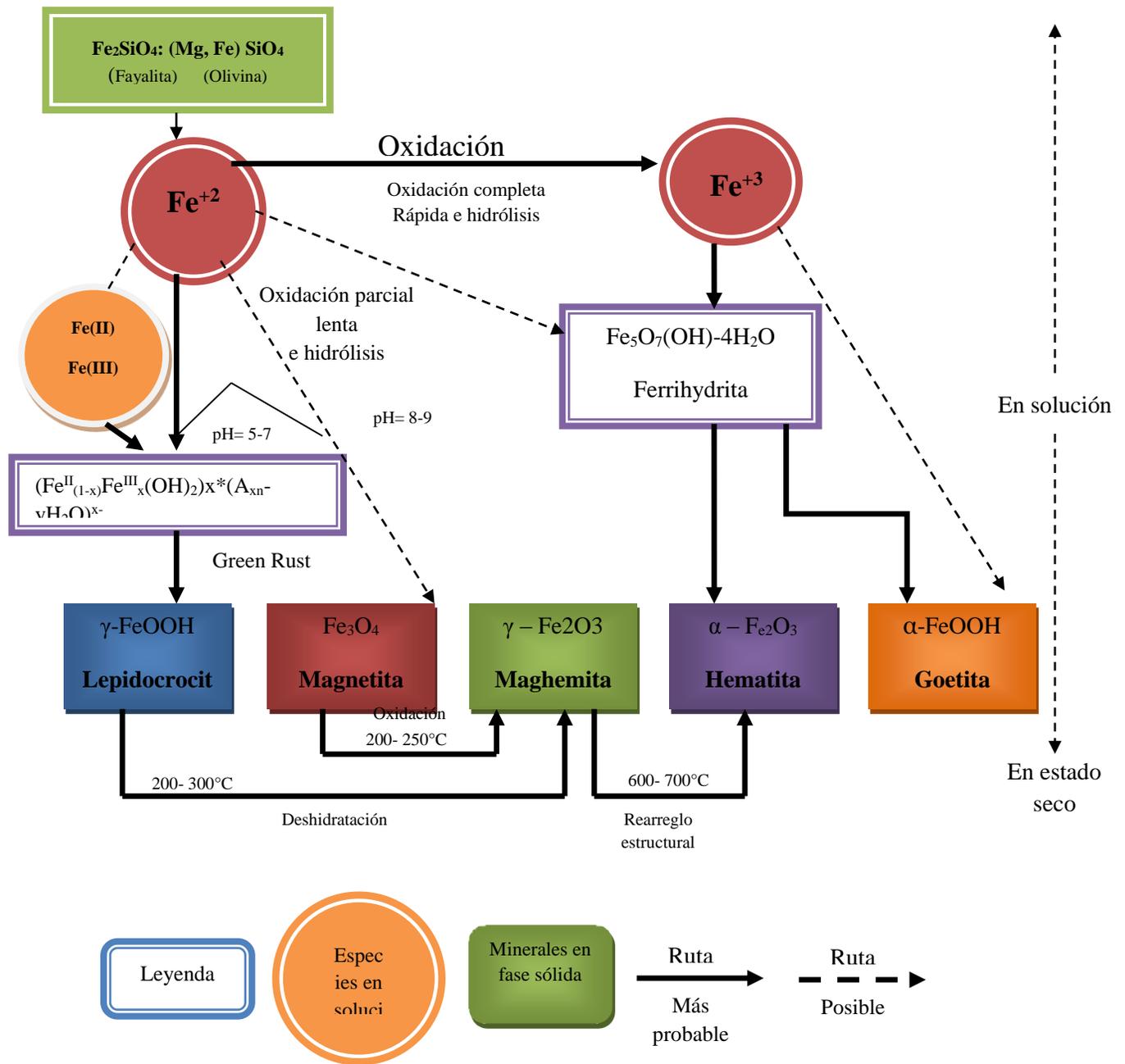


Figura 3.25. Diagrama cambio de fases.

3.5 Pruebas electroquímicas

3.5.1 Curvas potenciodinámicas en presencia de oxígeno

Las curvas de polarización obtenidas para el sistema API 5L X52 en AP, a diferentes tiempos de inmersión y temperatura de 25 y 45°C en presencia de oxígeno, como se muestra en las Figuras 3.26 (a) y (b) en el cual se observa que el tiempo no afecta la variación de la pendiente de la rama catódica, sin embargo se observa una disminución de corriente. La rama anódica presenta un efecto claro sobre el mecanismo de reacción en los sitios anódicos, con respecto al tiempo, sin embargo si hay cambios bien definidos de la rama anódica; esto significa que la superficie del acero presenta tres procesos en la parte anódica: a) disolución del metal, b) adsorción de los productos de corrosión y c) desorción de estos.

El comportamiento de las curvas de la Figuras 3.26 (a) y (b) con el tiempo indica que los sitios activos tienden a ser ocupados por productos de corrosión, afectando la velocidad de corrosión.

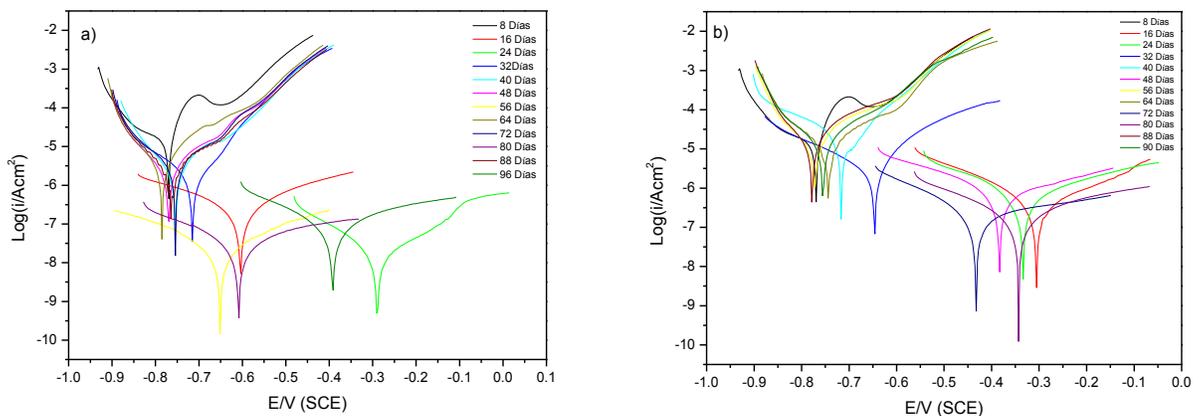


Figura 3.26. Curvas de polarización de Tafel para el acero API 5L X52 en AP a diferentes tiempos de inmersión en presencia de oxígeno: a) 25 °C y b) 45 °C.

En la Tabla 3.6 y 3.7 se reportan los parámetros electroquímicos (E_{corr} , i_{corr} , β_a y β_c), los cuales fueron obtenidos a partir del cálculo de polarización Tafel; en ambas tablas, se observan cambios de i_{corr} , asociados a la capa de productos de corrosión formada sobre la

superficie del acero, que afecta la velocidad de las reacciones de óxido-reducción, es decir, la carga eléctrica que posee la superficie del acero en función del tiempo.

Del análisis de las pendientes anódica, se puede establecer, que sus cambios se deben a la formación de una película de productos de corrosión, con la desventaja que no disminuye el proceso de corrosión, teniendo como resultado dos procesos de corrosión diferentes: uno uniforme y el segundo por picadura debido a la alta concentración de sales. Si consideramos a E_{corr} obtenido a los ocho días como potencial de referencia a 25 °C, observamos que el mayor desplazamiento de potenciales tiende a la zona anódica, por lo tanto, el proceso tiende a potenciales más activos que favorecen al proceso de oxidación.⁵⁵⁻⁵⁹

A 45 °C (Tabla 3.7) se observó que i_{corr} tiene el mismo comportamiento que a 25 °C, con la diferencia de que el incremento en la temperatura es directamente proporcional al i_{corr} , es decir, la velocidad de disolución del acero es mayor porque la barrera energética de las reacciones, es favorecida por la energía de activación. Las ramas en la parte catódica presentaron nuevamente cambios mínimos, además de ser paralelas entre ellas (Figura 3.26 (b)) indicando que la reacción catódica, solo favorece a la reacción de evolución del hidrógeno. Los valores de β_a presentaron cambios significativos influenciados por una mayor velocidad de disolución del acero así como por el incremento de la temperatura; en este caso, la temperatura origina una rápida disolución de productos de corrosión, debido a la alta actividad de los sitios activos que influyen en los cambios de la densidad de corriente.

Tabla 3.6. Parámetros electroquímicos (E_{corr} , i_{corr} , β_a , β_c) asociados con las mediciones de la polarización del acero API 5L X52 en AP a 25°C en presencia de oxígeno.

Semana	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (Vdec ⁻¹)	β_a (V/dec ⁻¹)
8	766	0.09	0.039	1.547
16	605	1.12	0.175	0.169
24	290	0.08	0.168	0.118
32	717	0.014	0.182	0.170
40	757	0.02	0.112	0.134
48	773	0.02	0.163	0.194
56	655	14.6	0.240	0.248
64	785	0.03	0.105	0.134
72	755	0.03	0.151	0.187
80	610	0.3	0.512	0.302
88	760	0.02	0.134	0.127
96	392	1.14	0.689	0.398

Tabla 3.7. Parámetros electroquímicos (E_{corr} , i_{corr} , β_a , β_c) asociados con las mediciones de la polarización del acero API 5L X52 en AP a 45°C en presencia de oxígeno.

Semana	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	β_c (Vdec ⁻¹)	β_a (V/dec ⁻¹)
8	764	0.01	0.039	0.666
16	310	3.82	0.701	0.202
24	334	2.07	0.137	0.129
32	645	0.02	0.0958	0.345
40	717	0.01	-0.264	0.081
48	375	0.02	-10.637	0.529
56	773	0.04	0.053	0.061
64	740	0.01	0.282	0.393
72	433	5.98	-0.803	0.322
80	345	2.39	0.624	0.378
88	781	1.34	0.137	0.161
96	751	0.01	0.455	0.846

Este efecto se observa con mayor claridad en las Tablas 3.6 y 3.7, donde se observa la variación del potencial y la corriente, se puede apreciar, que al aumentar la temperatura la corrosión del acero es mayor, aunado con variaciones mayores del potencial, debido al cambio en la solvatación de la doble capa; estos procesos se aceleran con el aumento de la temperatura.

La Figura 3.27 muestra el comportamiento de la velocidad de corrosión (V_{corr}) en presencia de oxígeno; a la temperatura de 25 y 45 °C se observa que la V_{corr} , a ocho días de inmersión del acero en AP es mayor, debido a que la superficie no presenta una capa de óxidos estables, igualmente presenta una mayor cantidad de sitios activos; conforme se incrementa el tiempo, las fluctuaciones de la V_{corr} tienden a ser menores debido a la adsorción de productos de corrosión en la superficie, principalmente por Fe_xO_y , $FeOOH$ y $Fe(OH)_2$ que dificultan la difusión de iones (Cl^- , O^- , OH^- , SO_4^{2-}) favoreciendo la reducción de la velocidad de corrosión; la disminución de la V_{corr} , confirma que los sitios activos son bloqueados por la película de óxidos, de esta manera los procesos de óxido-reducción son controlados por la adsorción de óxidos sobre la superficie. Los cambios que presenta el comportamiento de la V_{corr} también proporciona información del proceso de adsorción y desorción de los productos de corrosión, que están ligados a los cambios de V_{corr} .

Con el aumento de la temperatura (Figura 3.28) se observa una mayor V_{corr} , confirmando que el proceso de adsorción y desorción de los productos de corrosión es más rápido e inestable, por lo tanto la V_{corr} incrementa.

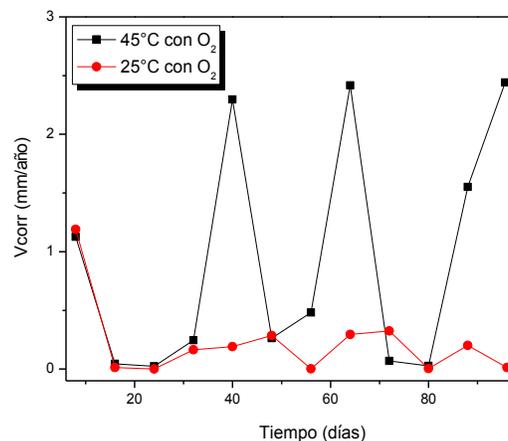


Figura 3.27. Comportamiento del AP a 25 y 45 °C en los diferentes tiempos de inmersión en presencia de oxígeno.

3.5.2 Curvas potenciodinámicas en ausencia de oxígeno

Las curvas de polarización de Tafel a 25 °C y 45 °C en ausencia de oxígeno se muestran en las Figuras 3.28 (a) y (b). Se puede observar que las curvas no presentan comportamiento Tafeliano, debido a los diferentes cambios en la pendiente anódica. En un principio se esperaría que en ausencia de oxígeno la velocidad de corrosión fuera menor, sin embargo, en nuestro caso la velocidad de corrosión se incrementó, este fenómeno está principalmente asociado con la composición del AP, la cual contiene altas concentraciones de Cl⁻; este catión se combina con Fe⁺ⁿ presente en el medio acuoso; por la disolución del acero; en combinación formarían precipitados de cloruros de hierro, los cuales serán la única capa de productos de corrosión presente sobre la superficie del acero. La desventaja de dicha capa, es su solubilidad con el medio acuoso, así como el hecho de no ser compacta y uniforme, características que son adversas a todo material de acero, las cuales bajo ciertas condiciones de un medio corrosivo forman películas de óxidos de hierro pasivadoras. Adicionalmente las sales de cloruro de sodio, magnesio y calcio presentes en el AP interactúan de manera más directa con la superficie, la resistencia de la superficie se incrementa, es decir, el flujo de corriente incrementa la velocidad de corrosión debido a la relación directa entre la densidad de corriente y V_{corr} . Sin embargo, todos estos factores son también directamente proporcionales al incremento de la temperatura, la cual funge como un catalizador, es por ello, a lo que mayor temperatura, mayor velocidad de corrosión como se observa en dichas figuras.⁶⁰⁻⁶²

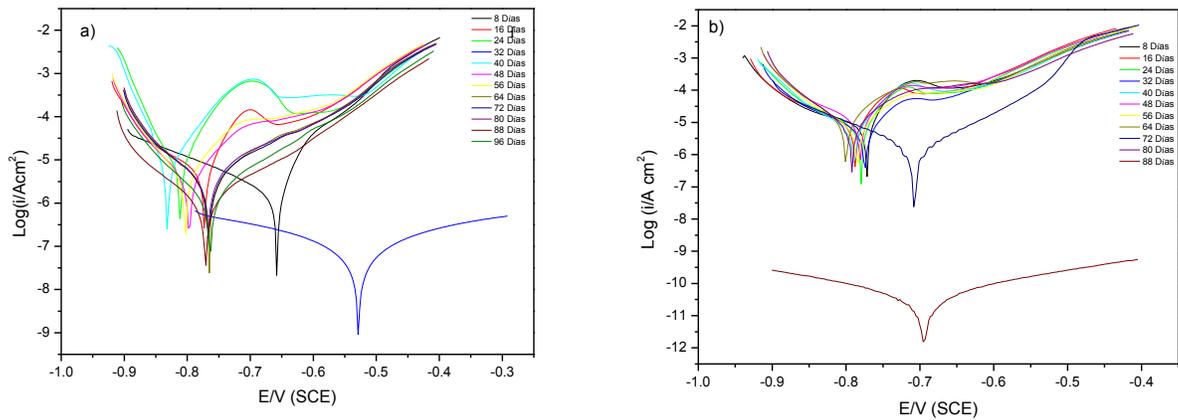


Figura 3.28. Curvas de polarización de Tafel para el acero API 5L X52 en AP a diferentes tiempos de inmersión en ausencia de oxígeno: a) 25 °C y b) 45 °C.

En las Tablas 3.8y 3.9 se reportan los desplazamientos de E_{corr} , de igual manera al tomar como referencia la prueba a 8 días, a la temperatura de 25 y 45 °C, se observa que las curvas en su mayoría presentan un desplazamiento hacia valores más activos, probablemente por la inestabilidad y propiedades físicas/químicas de la capa de productos de corrosión sobre la superficie del metal. Mientras que el comportamiento de los valores de β_a refleja una alta pérdida del metal este tiende a migrar al medio acuoso en forma iones. La Figura 3.29 muestra el comportamiento de la V_{corr} en función del tiempo, confirmando que a mayor temperatura la velocidad de corrosión será mayor, debido a una mayor actividad en los sitios activos.

Tabla 3.8 Parámetros electroquímicos (E_{corr} , i_{corr} , β_a , β_c) asociados con las mediciones de la polarización del acero API 5L X52 en AP a 25°C en ausencia de oxígeno.

Semana	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	β_c (V/dec ⁻¹)	β_a (V/dec ⁻¹)
8	652	6.90	0.033	0.136
16	769	0.03	0.042	0.164
24	813	0.04	0.041	0.062
32	525	0.9	0.402	0.493
40	833	0.03	0.050	0.030
48	795	0.02	0.070	0.083
56	806	0.025	0.068	0.077
64	759	0.024	0.112	0.144
72	768	0.03	0.150	0.171
80	771	0.02	0.120	0.137
88	771	7.67	0.124	0.144
96	768	9.30	0.104	0.114

Tabla 3.9. Parámetros electroquímicos (E_{corr} , i_{corr} , β_a , β_c) asociados con las mediciones de la polarización del acero API 5L X52 en AP a 45°C en ausencia de oxígeno.

Semana	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	β_c (V/dec ⁻¹)	β_a (V/dec ⁻¹)
8	769	7.91	0.029833	0.16403
16	784	0.063	0.047512	0.21386
24	776	7.73	0.039926	0.11434
32	770	7.71	0.058796	0.14558
40	786	7.89	0.04776	0.11049
48	779	0.022	0.069454	0.28942
56	783	0.01	0.068802	0.13065
64	799	0.013	0.062889	0.089568
72	706	15.9	0.0088453	0.017363
80	791	9.42	0.064335	0.08388
88	695	0.03	0.15348	0.13395

La Figura 3.29 muestra el comportamiento de la velocidad de corrosión (V_{corr}) en ausencia de oxígeno; a las temperaturas de 25°C y 45 °C se observa que la V_{corr} durante los primeros días de inmersión en AP aumenta, debido a la formación de una capa de precipitados, sobre la superficie esta capa no es homogénea; como se confirmó en los análisis de MEB. Esta capa es porosa, y por lo tanto, facilita la difusión de iones, las fluctuaciones van de acuerdo a la disolución de esta capa, es decir, al aumentar la temperatura es más factible que se disuelvan los productos de corrosión incrementando la V_{corr} .

El efecto que presenta en ausencia de oxígeno es la formación de sales (NaCl , FeCl_2) sobre la superficie del metal; en el caso especial del FeCl_2 que se forma en la reacción anódica este tiende a hidrolizarse liberando iones Cl^- los cuales dando origen a un proceso cíclico de reacción con la formación de FeCl_2 y NaCl con el tiempo, no permitiendo la formación de capas bien absorbida sobre la superficie del material que contribuyan a la pasivación del mismo.

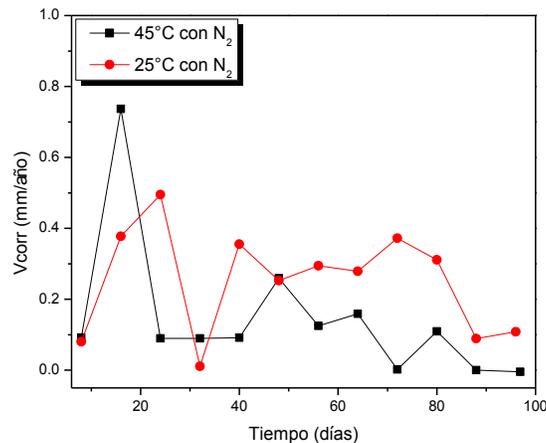


Figura 3.29. Comportamiento del AP a 25 y 45 °C en los diferentes tiempos de inmersión en ausencia de oxígeno.

3.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Las mediciones de EIS fueron realizadas para obtener información sobre la cinética de las reacciones de óxido/reducción de los procesos electroquímicos de la interface Acero-AP, así como también, se estudió el efecto de la presencia del oxígeno y el incremento de la temperatura sobre la interface AP-Acero.

3.6.1 Estudios realizados en presencia de oxígeno

Los diagramas de Nyquist obtenidos por la técnica EIS a 25 °C en presencia de oxígeno, a diferentes tiempos de emersión del acero API 5L X52 en el AP, se muestran en la Figura 3.30.

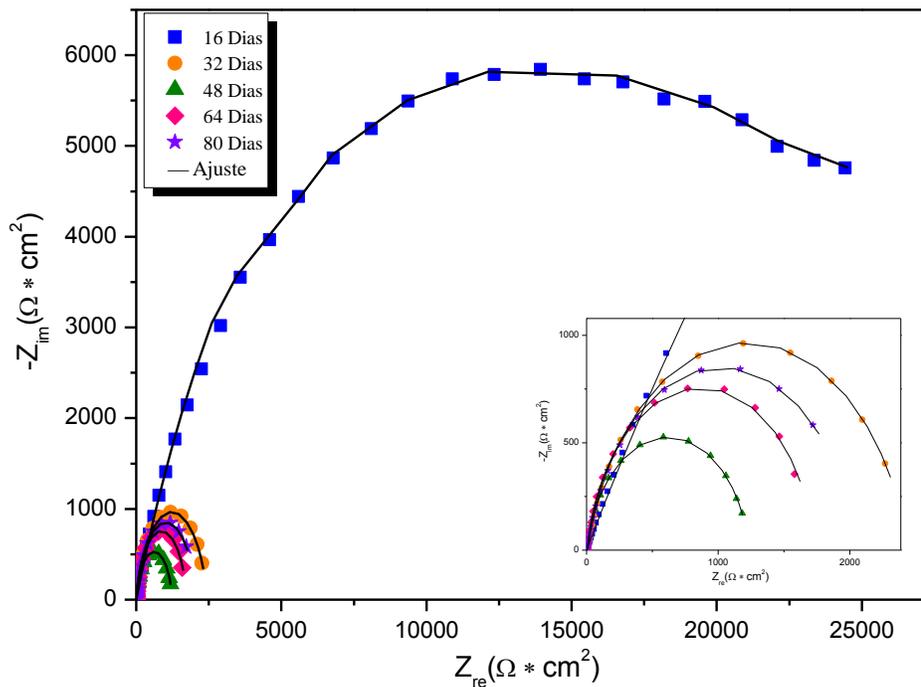


Figura 3.30: Curvas de Nyquist para un sistema en presencia de AP a 25 °C en presencia de oxígeno a diferentes tiempos de exposición.

En la Figura 3.30, el eje “y” representa el componente imaginario de la impedancia z'' (comportamiento capacitivo) y el eje “x” representa el componente real z' (comportamiento resistivo). En esta figura se observa que los espectros EIS corresponden a semicírculos completos en el rango de frecuencia estudiados. Estos disminuyen con el tiempo de inmersión, debido a que los procesos de transferencia de carga y resistivos son en función del tiempo, afectando directamente la doble capa eléctrica entre metal-solución; de acuerdo al comportamiento de los EIS la difusión de los iones a la superficie del acero a 32 y 48 días es menor, esto se debe principalmente a la formación y acumulación de los productos de corrosión sobre el acero. La película de productos de corrosión formado principalmente por $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_xO_y y FeOOH tiene la característica de ser no estable, como muestran los espectros EIS obtenidos 64 y 80 días, e los cuales se observa nuevamente el incremento de la resistencia de transferencia de carga, a los 16 días el EIS es un semicírculo el cual es atribuido para una constante de tiempo, una constante de transferencia de carga y la doble capa capacitiva. De forma general los semicírculos presentan ángulos mayores a 45° con el eje real.

En algunos trabajos un semicírculo (diagrama de Nyquist) corresponde a un proceso de tiempo constante, tomando en cuenta al fenómeno de interacción entre productos de corrosión y su adsorción en la superficie del metal, siendo la intercepciones del espectro en alto campo, la resistencia a la solución (R_s), sin embargo, de acuerdo a la Figura 3.30 los diagramas de Nyquist a tiempos mayores de 16 días presentaron un segundo proceso de tiempo constante, que es confirmado claramente en la Figura 3.31 en el diagrama de Bode. Este segundo proceso es relacionado con el proceso de adsorción y desorción de los productos de corrosión sobre la superficie, originando cambios en la velocidad de transferencia de la carga eléctrica.

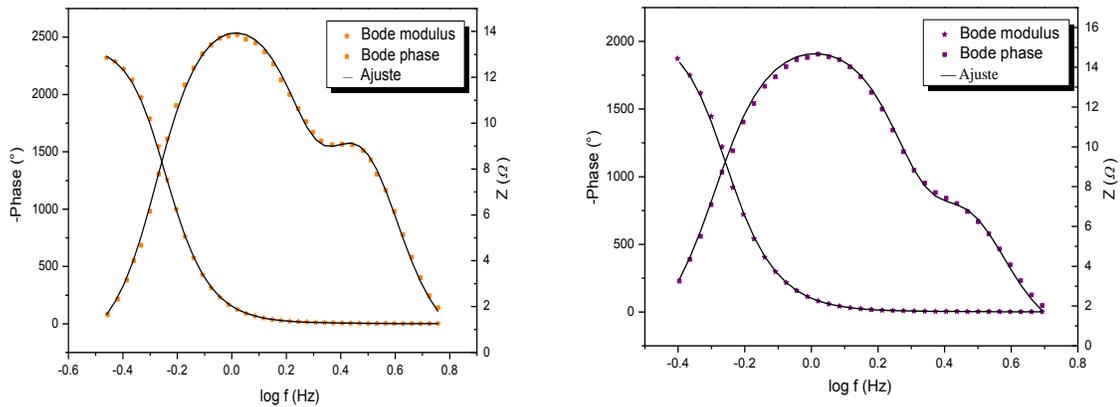


Figura 3.31. Diagrama de Bode a 32 y 80 días de exposición del acero API 5L X52 en AP a 25 °C en presencia de oxígeno.

Tomando como base el análisis anterior se propusieron modelos de circuito equivalente para interpretar el significado físico de los EIS en presencia y ausencia de oxígeno a las temperaturas evaluadas. La Figura 3.32 (a) muestra el circuito equivalente simple que formado por dos resistencias y una constante de fase de elemento (CPE), este circuito fue usado para ajustar los datos experimentales a 16 días de inmersión del acero API 5L X52 en AP. Mientras que para el resto de los EIS se usó el circuito de la Figura 3.32 (b), que consiste de Q_1 en paralelo con dos resistencias (R_1 y R_2) y un Q_2 en paralelo con R_3 . Los circuitos utilizados en este estudio constan de:

R_s : Resistencia a la solución

CPE_1 : Elemento de fase constante relacionado con la doble capa capacitiva

R_{tca} : Resistencia a la transferencia de carga

CPE_2 : Elemento de fase constante relacionado con los procesos de adsorción

R_3 : resistencia de la película de los productos de corrosión.

El uso del elemento de fase constante (CPE) en el circuito equivalente, es definido de la siguiente manera:

La impedancia, Z , del CPE toma la forma:

$$Z_{CPE} = [Q(i\omega)^N]^{-1} \quad (3.5)$$

Donde:

Q: es una combinación de las propiedades superficiales y las especies electroactivas

ω : frecuencia angular (rads^{-1})

$i=-1$: número imaginario

N: exponente del CPE

Dependiendo de n, CPE puede representar una resistencia ($N=0$, $Q=R$), capacitor ($N=1$, $Q=C$), inductancia ($N=-1$, $Q=L$) y una Warburg ($N=0.5$, $Q=W$). Estos valores hacen posible diferenciar entre el comportamiento ideal de un capacitor y el de un CPE ($N<1$).

El CPE fue introducido en los circuitos equivalentes para representar la no-idealidad del comportamiento capacitivo, debido al fenómeno físico de la heterogeneidad superficial que se debe a la rugosidad, impurezas, dislocaciones, límite de grano, distribución de los sitios activos, adsorción de un inhibidor, formación de capas porosas. En este contexto, “N” puede ser usada para representar la no-uniformidad superficial que influye en la distribución de la carga sobre la superficie. Los valores de los parámetros obtenidos mediante los circuitos equivalentes derivados de los datos experimentales son resumidos en la Tabla 3.10. Se observa que la resistencia a la transferencia de carga (R_{tca}) es afectada con el tiempo; el decremento en los valores de R_{tca} indica la adsorción de precipitados de FeOOH , Fe_xO_y y $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sobre la superficie del acero, este resultado es respaldado por los resultados obtenidos por las DRX, Moosbauer y XPS, afectando la difusión de especies activas. El incremento de CPE_1 fue correlacionada con la pasivación que presentó el acero debido a la adsorción de productos de corrosión. Debido a que el sistema no tiene un comportamiento ideal, el valor N_1 fue relacionado con la formación de la película de productos de corrosión, que en este caso fue porosa con topografía irregular confirmada por los análisis SEM. Este resultado también es acorde con estudios realizados en salmueras tipo NACE en aceros API, en donde los investigadores establecen que el rango de $0.5 < N < 1$, determina una superficie es irregular. El aumento de los valores de N_2 puede deberse a dos factores: a la existencia de un desequilibrio de adsorción-desorción y a la heterogeneidad de la superficie, o bien la caída de la corriente óhmica. El comportamiento de CPE_1 y CPE_2 indican una fuerte influencia sobre las condiciones superficiales y propiedades químicas próximas a la superficie. Por tal

motivo, fueron relacionadas con la información de la doble capa y los productos de corrosión adsorbidos.⁶³⁻⁶⁶

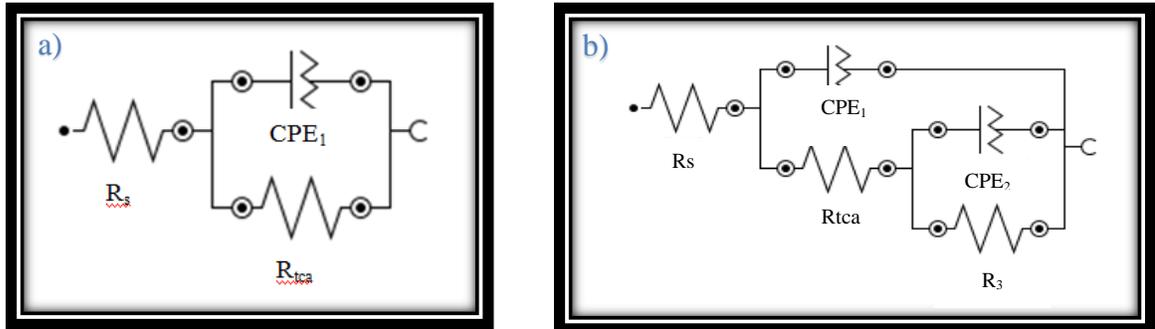


Figura 3.32. Circuitos eléctricos equivalentes usados para explicar la respuesta EIS de un acero API 5 L X52 en AP a 25 °C en presencia de oxígeno.

De estos circuitos mencionados, el modelo de la Figura 3.32 (a) describe un proceso simple de la oxidación/reducción sobre la superficie del acero. Donde se representa la depositación de los productos de corrosión sobre el acero y su continuo proceso de oxidación. Este modelo de circuito consiste en una resistencia asociada a solución, R_s , en serie con una conexión en paralelo de la capacitancia de la doble capa y la impedancia farádica. El modelo de la Figura 3.32 (b) puede representar dos cambios de fase en el diagrama de Bode, donde el semicírculo a altas frecuencias está relacionado con las reacciones de reducción propiciada por la formación de iones hidronio los cuales son adsorbidos sobre la superficie del metal. De los datos a altas frecuencias en el diagrama de Nyquist, para este modelo se obtienen los valores de la resistencia a la transferencia de carga del proceso de adsorción, R_{tca} , y el elemento de fase constante se asocia a la capacitancia de la doble capa.

En la Tabla 3.10 se muestran los valores de los parámetros cinéticos calculados para las pruebas. Para determinar el valor de la capacitancia asociada al semicírculo en altas frecuencias, se consideró, que es incorrecto igualar el parámetro de la admitancia (Q) debida al CPE con la capacitancia interfacial. Para su cálculo se consideró la ecuación de Brug propuesta por que establece la relación entre dichos parámetros:⁶⁷

$$C = [QR^{(1-n)}]^{1/n} \quad (3.6)$$

Considerando esta propuesta los resultados del CPE (Q) presentados en la Tabla 3.10, fueron afectados por la relación de la ecuación (3.8).

Tabla 3.10 Parámetros del circuito equivalente calculados para un sistema AP/API 5L X52 a 25 °C en presencia de oxígeno.

Días	R_s (Ωcm^2)	CPE_1 ($\mu F/cm^2$)	N	R_{tca} (Ωcm^2)	CPE_2 ($\mu F/cm^2$)	N	R_3 (Ωcm^2)
16	1.27	1.10E-07	.79	587.11	N/A	N/A	N/A
32	1.45	2.11E-04	0.82	16.16	8.45E-04	0.88	2427.05
48	1.36	3.22E-04	0.88	6.00	7.57E-04	0.92	1228.15
64	3.16	3.49E-04	0.90	5.99	7.57E-04	0.92	1722.10
80	1.50	3.15E-04	0.85	6.27	1.24E-03	0.91	2042.89

En la Tabla 3.10 se observa que R_s , se permanece constante a los 48 días, posteriormente a 64 días incremento y finalmente a 80 días su valor tiende a disminuir. Los valores de R_{tca} disminuyen con el tiempo, debido a la alta concentración de productos de corrosión depositados así como de sales, las cuales fueron reportadas en la Tabla 3.10. Los valores de CPE_1 se tiene un aumento considerable con el tiempo de exposición, teniéndose el menor valor a 16 días de inmersión. A partir de 32 días de inmersión del electrodo en AP, el circuito eléctrico contiene dos CPE. Los valores de CPE_2 disminuyen con el tiempo, esto puede atribuirse a la velocidad de adsorción y desorción la capa de productos de corrosión.

Las diferencias observadas en las magnitudes de los espectros de impedancia, así como en la forma de los semicírculos y adición de constantes de tiempo, de forma general reflejan cambios en la interface entre metal-productos de corrosión, los cuales afectan la

velocidad de transferencia de carga eléctrica en la doble capa. Estos procesos pueden estar afectados por los cambios en la morfología de las películas, en el su grosor o su composición química.

En la Figura 3.33, se muestran los espectros EIS obtenidos a 45 °C en presencia de oxígeno a diferentes tiempos de emersión del acero API 5L X52 en AP. Se observa el estado activo y de adsorción característicos por los diferentes ángulo máximo de frecuencias de los semicírculos. De acuerdo a las carteristas de los EIS se identifican dos constantes de tiempo, las cuales fueron confirmadas por los diagramas de Bode. Es importante observar que no presentan una misma tendencia; al presentar variaciones importantes con respecto a Z_{re} vs Z_{im} con el tiempo. Debido a la modificación de los procesos de transferencia de carga y resistivos, el EIS a 64 y 80 días presentan un comportamiento capacitivo en la zona de alta frecuencia, indicando que la superficie fue parcialmente cubierta con productos de corrosión que tiene un efecto de almacenar y ceder corriente eléctrica, favoreciendo la reducción de iones de hidrógeno en la interfaz, por la inestabilidad de los productos de corrosión.

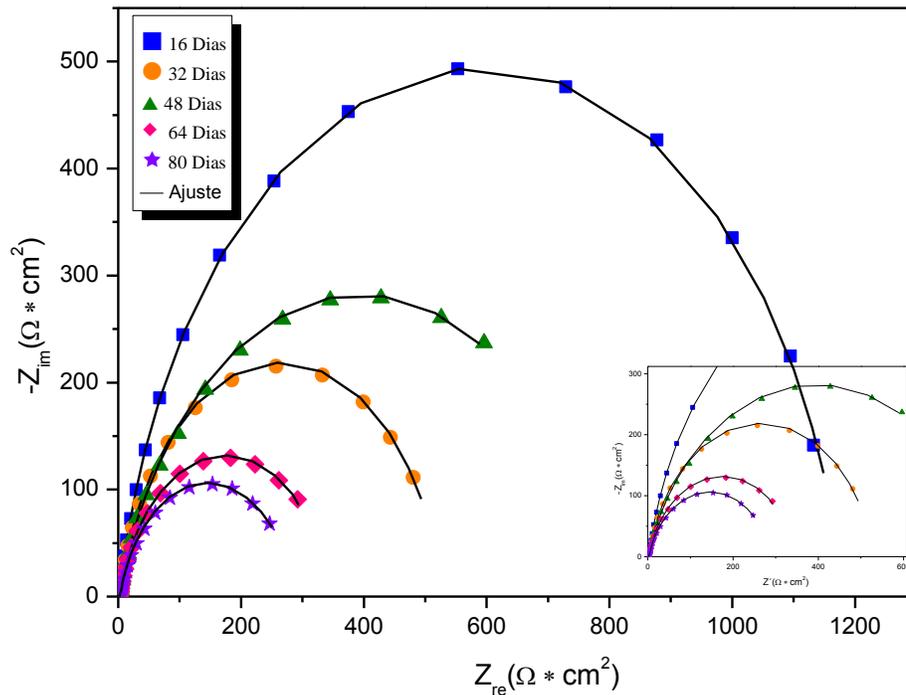


Figura 3.33. Curvas de Nyquist para un sistema en presencia de AP a 45 °C en presencia de oxígeno a diferentes tiempos de exposición.

Adicionalmente, para el resto de los EIS se observa un incremento paulatino de la resistencia de transferencia de carga eléctrica. Los valores de CPE_2 incrementan con el tiempo de inmersión, debido a que la temperatura potencializa la velocidad de disolución y formación de la capa de productos de corrosión, dando las características de una película densa y porosa, permitiendo la difusión de los iones (Cl^- , O^- , OH^- , SO_4^{2-}) a la interfase metal-óxidos. Este comportamiento, es respaldado por los valores de N , que son menor a la unidad, indicando que la superficie del metal es altamente activa con el tiempo, debido a los defectos en la película pasiva.

En la Figura 3.34 en el diagrama de Bode muestra la presencia de las fases involucradas en el sistema, las cuales confirman el proceso de adsorción y desorción de los productos de corrosión sobre la superficie, que originaron los cambios en la velocidad de transferencia de carga eléctrica.

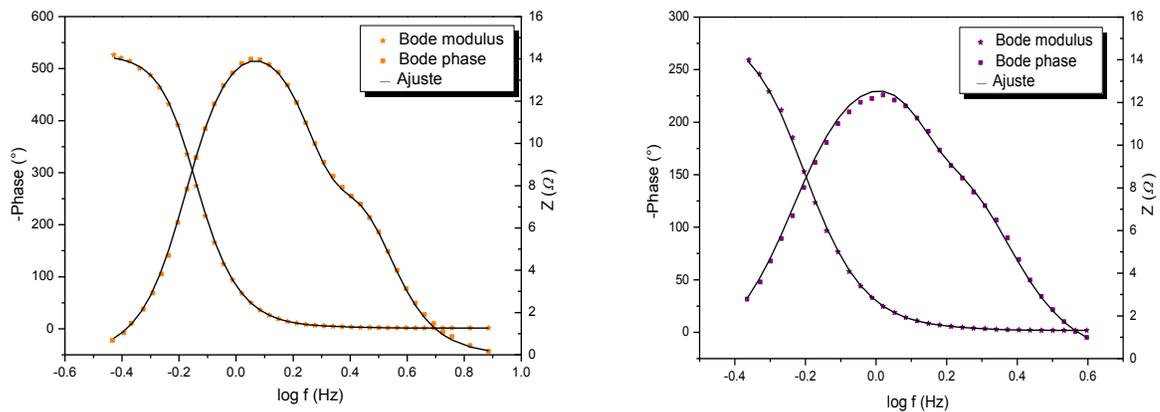


Figura 3.34. Diagrama de Bode a 32 y 80 días de exposición del acero API 5L X52 en AP a 45 °C en presencia de oxígeno.

Para el ajuste de los datos experimentales a 64 y 80 días, se usó el circuito equivalente de la Figura 3.35, el cual consta del mismo arreglo con la diferencia que el circuito anidado presenta una capacitancia. La cual fue sustituida posteriormente por un elemento de fase constante, CPE, para su interpretación.

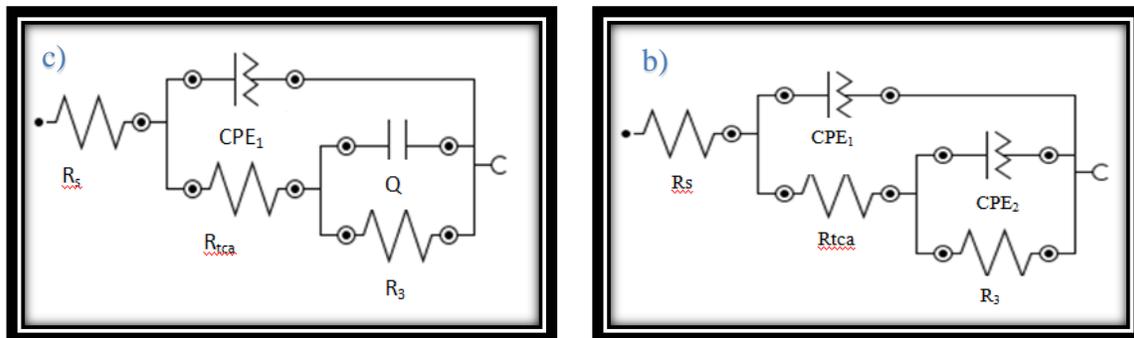


Figura 3.35. Circuitos eléctricos equivalentes usados para explicar la respuesta EIS de un acero API 5 L X52 en AP a 45 °C en presencia de oxígeno.

En la Tabla 3.11 se observa que R_s no presenta cambios significativos a los diferentes tiempos, pero los valores de R_{tca} incrementaron por el efecto de la película de productos de corrosión. Los valores de CPE_1 y CPE_2 presentan un decremento mínimo conforme pasa el tiempo, sin embargo, indican que el proceso de corrosión cambia con el tiempo.

Tabla 3.11 Parámetros cinéticos calculados para para un sistema AP/API 5L X52 a 25 °C en presencia de oxígeno.

Días	R_s (Ωcm^2)	CPE₁ ($\mu F/cm^2$)	N	R_{tca} (Ωcm^2)	CPE₂ ($\mu F/cm^2$)	N	R₃ (Ωcm^2)
16	1.08	8.28E-05	0.87	6.92	1.21-04	0.90	1173.59
32	1.43	9.39E-05	0.85	6.22	2.27E-04	0.909	521.17
48	0.90	1.39E-04	0.76	15.91	2.89E-04	N/A	776.40
64	1.08	2.17e-04	0.79	16.09	5.269E-04	N/A	334.06
80	1.71	2.56E-04	0.77	19.39	6.67E-04	N/A	271.10

3.6.2 Estudios realizados en ausencia de oxígeno

Las mediciones de EIS para el sistema acero API 5L X52/ AP en ausencia de oxígeno se realizaron a 25 °C y 45 °C. Los diagramas de Nyquist obtenidos a diferentes tiempos de inmersión del acero a 25 °C se muestran en la Figura 3.36.

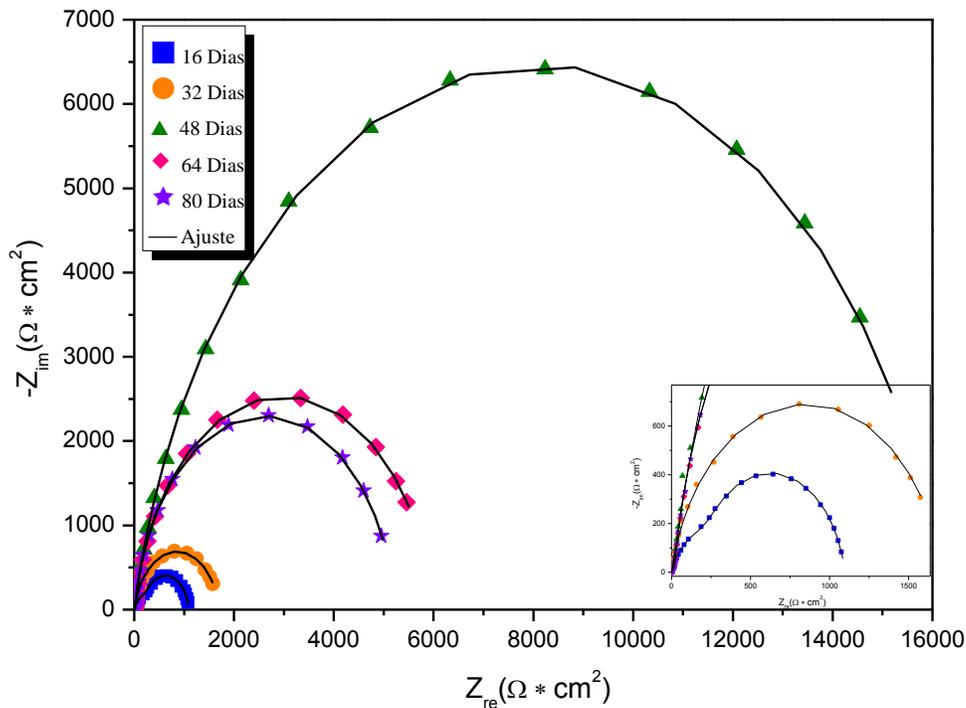


Figura 3.36. Curvas de Nyquist del acero API 5L X52 en AP a 25 °C en ausencia de oxígeno a diferentes intervalos de tiempo.

En los diagramas de Nyquist se puede observar que los valores de Z_{re} y Z_{im} incrementan con el tiempo de inmersión, fenómeno atribuido a la película de productos de corrosión que permite la difusión de iones Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , etc (Tabla 3.1) favoreciendo la oxidación del acero. En medios corrosivos en ausencia de oxígeno se ha reportado, que la velocidad de corrosión disminuye, sin embargo, en el presente estudio el proceso de corrosión incrementó como se observa en los diagramas 3.36 y 3.34.⁶⁸⁻⁷⁰ Bajo estas circunstancias se puede pensar que la corrosión del acero en ausencia de oxígeno, pasa a ser controlada anódicamente por la formación de una película no pasiva de $FeCl_2$, así como de precipitados

de NaCl y Carbonatos. En el caso del FeCl_2 que se forma en la reacción anódica, este precipitado tiende a hidrolizarse, liberando nuevamente los iones Cl^- dando origen a un proceso cíclico de reacción con la formación de FeCl_2 y NaCl con el tiempo. Afectando las curvas de Nyquist con el tiempo. Estos productos depositados sobre la superficie afectan la respuesta Z_{im} vs Z_{re} . Los diagramas de Bode de la Figura 3.37 corresponden a 32 y 80 días, donde se pueden observar dos constantes de tiempo. Similar comportamiento fue obtenido a 16, 48 y 64 días, debido al proceso de corrosión dinámico.

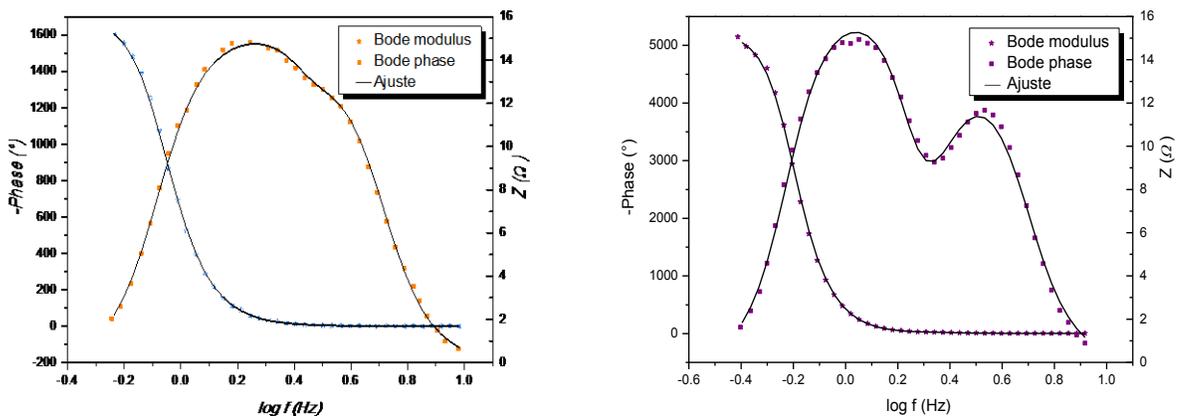


Figura 3.37. Diagrama de Bode a 32 y 80 días de exposición del acero API 5L X52 en AP a 25 °C en ausencia de oxígeno.

La Tabla 3.12 muestra los valores de los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales. Los circuitos eléctricos utilizados corresponden a los descritos previamente en la Figura 3.32 (b) y 3.35 (a). En el circuito 3.35 (a) debido a que no se tiene un comportamiento lineal, es frecuente la recomendación de reemplazar la capacitancia por una CPE que sería en nuestro caso equivalente a CPE_2 , que está en función de la frecuencia cuya fase es independiente de ella.

En la Tabla 3.12 se puede observar que el valor de R_s , aumenta constantemente, mientras que el CPE_1 tiende a disminuir respecto al tiempo de inmersión, los valores de N son aproximados a la unidad. Los valores de R_{ica} no presentan una tendencia, debido al cambio que sufre la interface metal-electrolito por la difusión del electrolito, que afecta la

doble capa eléctrica. Este cambio en la superficie hace factible que exista un daño por picadura del acero por la alta concentración de iones Cl^- , de acuerdo a estudios reportados en medios salinos.⁷¹⁻⁷⁶

Tabla 3.12 Parámetros cinéticos calculados para para un sistema AP/API 5L X52 a 25 °C en ausencia de oxígeno.

Días	R_s (Ωcm^2)	CPE_1 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	N	R_{tca} (Ωcm^2)	CPE_2 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	N	R_3 (Ωcm^2)
16	0.71	1.34E-04	0.80	30.85	5.05E-04	N/A	666.94
32	0.69	2.22E-05	0.85	37.42	1.14E-04	N/A	1677.04
48	1.00	3.17E-05	0.83	108.02	9.74E-05	N/A	16171.39
64	1.00	6.58E-05	0.89	34.86	2.21E-04	0.91	5890.57
80	1.19	6.55E-05	0.89	30.06	2.21E-04	0.93	5205.09

En la Figura 3.38 se muestran los diagramas de Nyquist para el sistema a 45°C en ausencia de oxígeno. Los espectros presentan comportamiento similar al presentado a 25°C (Figura 3.36). No obstante, a 45 °C el proceso de difusión de iones en la interfaz metal-solución ocurre a más rápidamente, debido a que la velocidad de las reacciones de óxido-reducción obedece la ecuación de Arrhenius. Es decir, la velocidad de corrosión es directamente proporcional con la temperatura, por los efectos sinérgicos que origina en la cinética de las reacciones. Esto afecta la resistencia de transferencia de carga como se observa en la Tabla 3.12 propiciando el incremento la velocidad de corrosión.

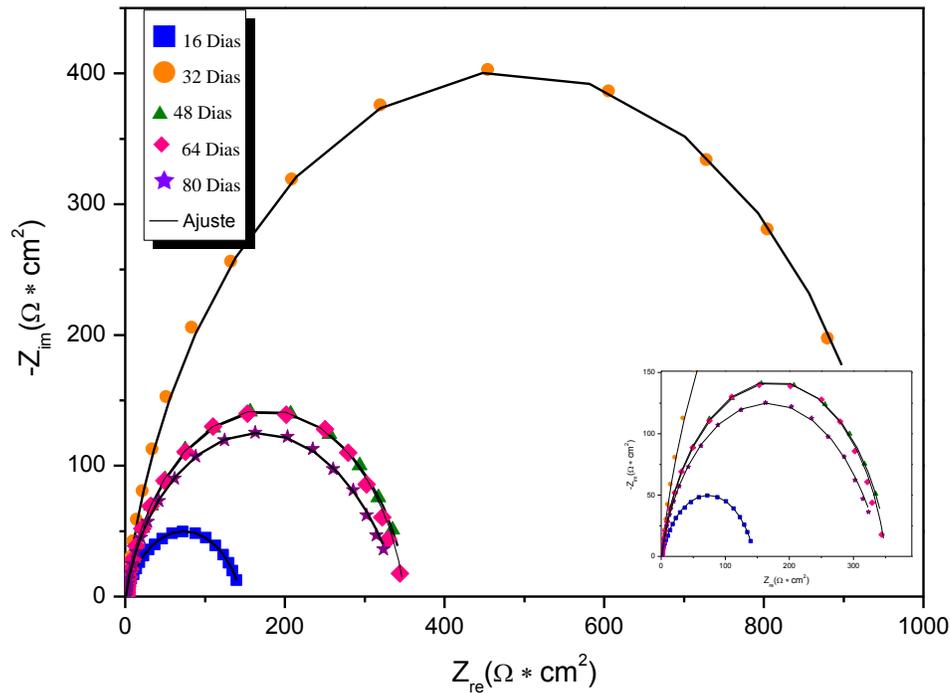


Figura 3.38. Curvas de Nyquist para un sistema en presencia de AP a 45°C en ausencia de oxígeno a diferentes tiempos de exposición.

Al ocurrir la reacción de óxido-reducción nuevamente se presenta formación de sales y FeCl_2 , por que la concentración de ellas no cambio en el AP, no obstante, su velocidad de formación y disolución si es mayor por el aumento de la temperatura. Lo cual puede observarse al comparar la Figura 3.34 respecto a 3.38. La formación de dicha capa se basa en el equilibrio entre las sales y el medio, los factores de equilibrio son los iones cloruros, sulfatos y carbonatos presente en el AP, como se reportó en el estudio de Stiff and Davis en la Tabla 3.3.

La Figura 3.39 muestra el diagrama de Bode a 32 y 80 días a 45 °C, para el caso de 6, 32, 48 y 64 los diagramas fueron semejantes presentando una sola fase. Para 80 días no se observaron físicamente dos fases, sin embargo, el circuito equivalente empleado corresponde a la de la Figura 3.39 (b) y para el resto el 3.39 (a).

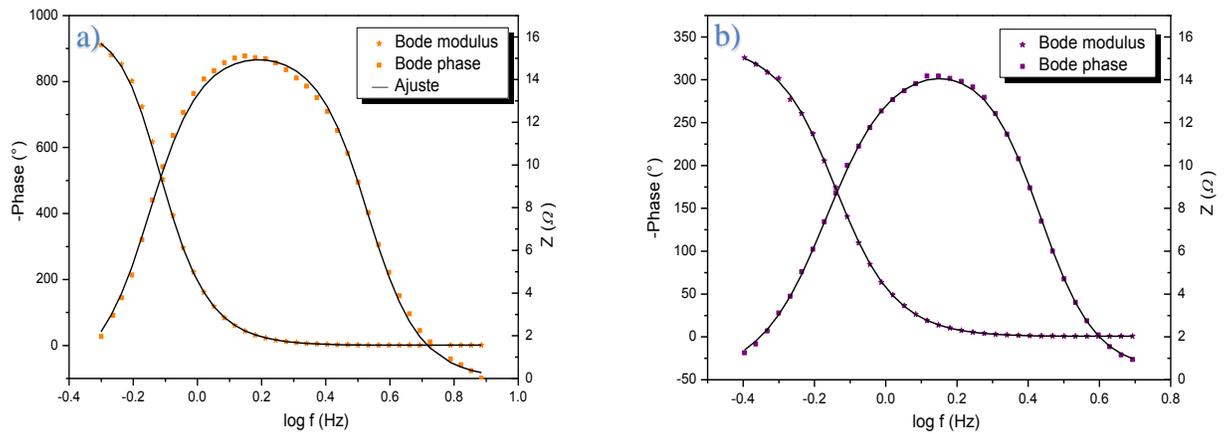


Figura 3.39. Diagrama de Bode del sistema acero API 5L X52/AP a 45 °C en ausencia de oxígeno: a) a 32 días y b) 80 días.

En la Tabla 3.13 se puede observar que los valores de R_s se mantienen constantes de 16 a 64 días, pero a 80 días de exposición del acero en AP, se tuvo un decremento de la R_s , debido a una alta velocidad de transporte de iones. Los valores de CPE_1 no presentan un comportamiento constante, sin embargo, el cambio más drástico se tiene a 80 días, de acuerdo a lo anteriormente descrito se tiene una alta rugosidad de la superficie por sales incrustadas en la superficie y productos de corrosión sin disolver.

Tabla 3.13 Parámetros cinéticos calculados para para un sistema AP/API 5L X52 a 45 °C en ausencia de oxígeno.

Días	R_s (Ωcm^2)	CPE₁ ($\mu F/cm^2$)	N	R_{tca} (Ωcm^2)	CPE₂ ($\mu F/cm^2$)	N	R₃ (Ωcm^2)
16	0.77	6.05E-04	0.76	144.98	N/A	N/A	N/A
32	0.85	9.44E-04	0.88	967.50	N/A	N/A	N/A
48	0.87	1.90E-03	0.86	353.49	N/A	N/A	N/A
64	0.89	1.93E-03	0.87	349.64	N/A	N/A	N/A
80	0.38	7.60E-07	0.53	0.40	2.85E-03	0.87	346.92

Las diferencias observadas en las magnitudes de los espectros de EIS, forma de los semicírculos y circuitos equivalentes usados, estuvieron en función de las reacciones de óxidos-reducción que fueron afectadas por la temperatura y presencia/ausencia de oxígeno. Que dieron como resultado final la formación de películas de productos de corrosión y sales incrustadas, con características altamente rugosas e inestables.

3.7 Mecanismo de corrosión en medio de agua de producción

La superficie del acero en medios ácidos contiene sitios anódicos y catódicos, en los que simultáneamente las reacciones electroquímicas de oxidación del hierro y la evolución de hidrógeno se llevan a cabo, respectivamente (Figura 3.40).

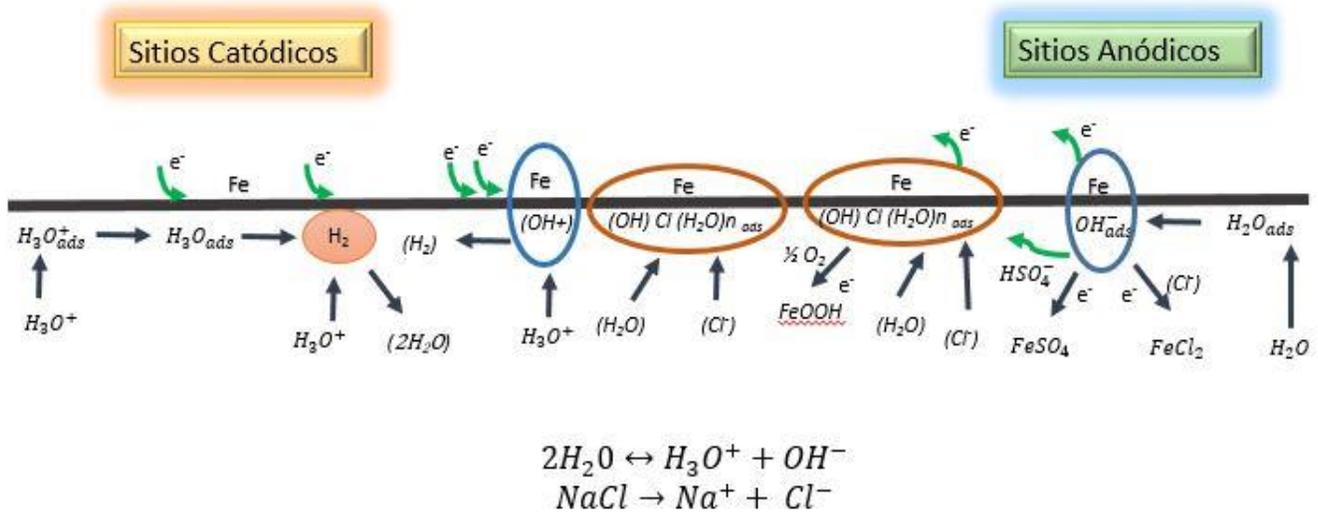


Figura 3.40. Mecanismo de corrosión para un acero API 5L X52 en AP.

La reacción de evolución de hidrógeno procede en varias etapas, incluyendo la recombinación (3.8) y desorción electroquímica (3.9):



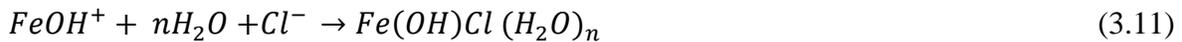
Siendo una de las etapas que define la velocidad de todo proceso, sin embargo, el proceso global de evolución de hidrógeno puede ser descrito a través de las pendientes de Tafel, lo que está explicado anteriormente en nuestro trabajo.

Desde el punto de vista de la electroquímica clásica el proceso de disolución del metal (en nuestro caso hierro), se efectúa en los sitios anódicos de la superficie metálica, basándonos en el mecanismo químico, la disolución de metal puede ocurrir en los sitios

catódicos también, la cual no depende de la concentración de iones en la solución y puede ser representada por siguiente ecuación:

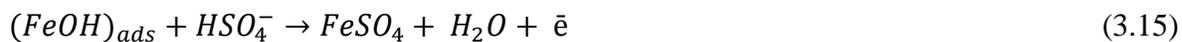


El catión de hidróxido de hierro formado puede reaccionar con los cloruros presentes en la solución, dando lugar a la formación de productos de corrosión complejos de tipo “Green Rust”:

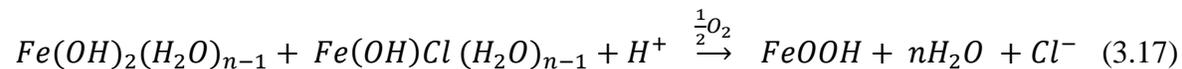
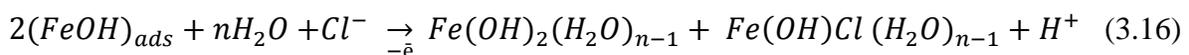


Los iones de sodio no influyen en el proceso global de evolución de hidrogeno en los sitios catódicos, debido a que el sodio metálico no puede existir en solución acuosa.

En los sitios anódicos, la disolución de hierro no solo depende de los iones OH^- , sino también de otros aniones, como en nuestro caso los iones Cl^- . Los estudios fundamentales sobre la disolución anódica de los metales fueron hechos por Kolotykin⁷⁷⁻⁸¹, donde él propuso que en la primera etapa reaccionan las moléculas de agua en lugar de OH^- , lo que es más factible para los medios con pH menores de 5:



El hidróxido del metal $(FeOH)_{ads}$ es inestable y puede reaccionar con cloruros (ecuación 3.14) o bisulfatos (ecuación 3.15), o pueden transformarse en productos de corrosión de tipo hidróxidos de hierro “Green Rust” (ecuación 3.20), los cuales se oxidan hasta óxihidroxidos de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



Los óxihidroxidos, descritos en nuestros estudios en los capítulos anteriores, están representados por los minerales lepidocrocita y goetita. Es importante enfatizar, que en presencia de oxígeno, la fases principales son lepidocrocita ($\gamma - FeOOH$) y goetita

($\alpha - FeOOH$); mientras que en ausencia de oxígeno el único producto de corrosión es lepidocrocita.

Tomando como base los resultados obtenidos del análisis de los productos de corrosión por las técnicas de Mossbauer, DRX, análisis superficiales por la técnica de XPS y MEB, así como los estudios electroquímicos; es posible establecer el mecanismo de corrosión de acero API 5L X52 en el AP, es el siguiente:

Las moléculas de agua son adsorbidas sobre el metal en una etapa inicial, provocando en la parte catódica, a través de reacciones electroquímicas la evolución de hidrógeno, por el mecanismo de las reacciones químicas se propicia la formación de productos de corrosión complejos tipo “Green Rust”. Mientras, que en los sitios anódicos la adsorción del agua origina el desarrollo de $(FeOH)_{ads}$, este hidróxido al reaccionar con iones cloruros o sulfuros promueve la formación de sales de hierro. De la misma manera $(FeOH)_{ads}$ al oxidarse forma “Green Rust”, que seguido de los procesos de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} genera oxihidróxidos de hierro ($FeOOH$). Las sales y los oxihidróxidos de hierro lepidocrocita y goetita forman cúmulos de capas superiores de productos de corrosión, los cuales, fueron encontrados como productos de corrosión predominantes que suelen desprenderse de la superficie metálica, mientras que los complejos $Fe(OH)_2(H_2O)_n$ y $Fe(OH)Cl(H_2O)_n$ se crearon como “base” de productos de corrosión, por esta razón fueron detectados por la técnica XPS en momento de decapado.

Así mismo, es importante destacar que en presencia de oxígeno los procesos de oxidación pueden ser acelerados, provocando la formación de una capa densa atribuidos a la goetita, la cual forma una barrera física entre medio agresivo y la superficie de metal, de esta manera disminuye la velocidad de corrosión, en comparación con el medio corrosivo con ausencia de oxígeno. Sin embargo, el proceso corrosivo no puede ser inhibido en AP en ausencia o presencia de oxígeno, debido a que estas capas no son compactas, como se confirmó por SEM.

Como contribución del presente trabajo se puede establecer que la agresividad de AP como medio corrosivo es alto e incluso con déficit de oxígeno disuelto, dando como resultado, que la velocidad de corrosión sea mayor en ausencia de oxígeno el AP. Obviamente, las salmueras con oxígeno disuelto promueven la aparición de productos de corrosión

“visibles” como goetita, lo que con lleva a la conclusión confusa que la velocidad de corrosión en medios acuosos en la presencia de oxígeno es más alta que con déficit de oxígeno.

CONCLUSIONES

- La caracterización del agua de producción se realizó por espectroscopia de emisión de plasma y por caracterización de Stiff y Davis, dando como resultado: a) la mayor concentración correspondió al sodio con 2685.69 meq/l, b) de iones cloro con 4688.56 meq/l, en comparación con otros iones cuyo valor fue aproximadamente de 170,000 mg/L, c) el índice de estabilidad fue igual a 1.24, expresando que el AP es corrosiva con la tendencia a formar incrustaciones.
- La técnica de Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) estableció que los iones cloruro y moléculas del agua fueron adsorbidos, primeramente en la superficie metálica formando complejos $Fe(OH)_2nH_2O$ y $Fe(OH)Cl(H_2O)_n$, los cuales secuencialmente dieron paso al proceso de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} generando oxihidróxidos de hierro ($FeOOH$) tipo lepidocrocita y goetita.
- A través del análisis de Microscopia electrónica de barrido (MEB/EDS) se observó: que la película de productos de corrosión no es compacta en ausencia y presencia de oxígeno en el AP, esta característica del producto de corrosión facilita la difusión de iones a la interfase metal/óxidos; sin embargo, las características de los óxidos y su cantidad depositada en la superficie cambia en el medio.
- La técnica de espectroscopia ultravioleta-visible permitió identificar las fases presentes en los productos de corrosión, mostrando una fase única correspondiente a la lepidocrocita.
- Difracción de rayos X (DRX), se observó altas concentraciones de cloruro de sodio, además, en ausencia de oxígeno se permite identificar claramente las señales del mineral lepidocrocita; mientras que en la presencia de oxígeno la intensidad de la

señal de esta disminuyo; sin embargo, también dio lugar a otra señal la cual fue atribuida a un óxido de hierro hidratado.

- Los espectros de Mössbauer mostraron la formación de una fase de hierro, presente en los productos de corrosión correspondiente a lepidocrocita ($\gamma - FeOOH$) y goetita ($\alpha - FeOOH$) formados en el AP en presencia de oxígeno, sin embargo, al desplazar el oxígeno del AP el único fue la lepidocrocita ($\gamma - FeOOH$).
- En la técnica de polarización de Tafel los análisis mostraron un claro efecto del E_{corr} en ausencia y presencia de oxígeno. Observándose lo siguiente, el E_{corr} tiende a desplazarse a potenciales positivos en presencia de oxígeno y en ausencia no se observó un comportamiento bien definido. Adicionalmente las curvas de Tafel presentaron cambios significativos en la pendiente anódica, debido a una clara disolución del acero en dichos medios; el comportamiento de las curvas indica dos tipos de corrosión que sufre el metal: corrosión uniforme y por picadura debido a la alta concentración de sales.
- El análisis de EIS mostró diferencias en las magnitudes de los espectros, la forma de los semicírculos y circuitos equivalentes usados estuvieron en función de las reacciones óxido/reducción, que fueron afectadas por la temperatura y presencia/ausencia de oxígeno. En todos los análisis de los espectros se observó que la velocidad de transferencia de carga eléctrica en la doble capa es afectada por los productos de corrosión.
- El mecanismo de corrosión propuesto para el acero API 5L X52 en agua de producción de yacimiento petrolero, en presencia y ausencia de oxígeno describen de una manera clara la contribución de la composición del agua y el oxígeno..

REFERENCIAS

1. BM. Crabtree, D. Eslinger, P. Fletcher, M. Miller, G. King, Removal and Prevention, Oilfield Review 11, 30-45, 1999.
2. P. Hart, The Cost of Corrosion, The Oil Drum 23, 1-4, 2009.
3. <http://www.pcimag.com/articles/97542-new-lab-to-tackle-global-cost-of-corrosion>.
4. <http://www.fleminggulf.com/conferenceview/2nd-Annual-Corrosion-Management-Summit/422>.
5. R. Pierre. Roberge, Handbook of Corrosion, Mc Graw-Hill, 99-358.
6. G. A. Zhang, Y.F Cheng, Localized Corrosion of Carbon Steel in a CO₂-Saturated Oilfield Formation Water, Electrochimica Acta 56, 1676-1685, 2011.
7. Tetsuya Saito, Leslie Smith, Springer Handbook of Materials Measurement Methods Horst, Springer, 12.2, 1208, 2006.
8. Fontana M.G., Corrosion Engineering. McGraw-Hill, Inc., 1986.
9. Otero H., Corrosión y degradación de los materiales. Madrid síntesis, 1997.
10. Coatings and Corrosion Control for Latin America, Inpra Latina, 2006.
11. J. E. Truman, The Influence of Chloride Content, pH and Temperature of Test Solution on the Occurrence of Stress Corrosion Cracking with Austenitic Stainless Steel. Corrosion, Science. 17, 737-746, 1977.
12. E.D. Burger, On the Partitioning of Hydrogen Sulfide in Oilfield Systems, SPE 164067, 2013.
13. Howard B. Bradley, Petroleum Engineering Handbook, Society of Petroleum Engineers Richardson, 1987.
14. Jeffrey L. Blough & Werner W. Seitz, Foster Wheeler Dev. Corp., Fireside Corrosion Under Iron Sulfide and Chloride Rich Deposits, NACE International Publications Division, 04521, 1-16, 2004.
15. .M.B. Kermani, A. Morshed. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Productio, A Compendium. Corrosion 59, 659-683, 2003.

16. L. M. Silva, J. Hernández and J. Genesca, Effect of Flow on the Corrosion Mechanism of Different API Pipeline Steels Grades in NaCl Solutions Containing CO₂, Corrosion 0465,2004.
17. Anshul Arora, Siddharth Kumar Pandey, Rae Bareli, Review on Materials for Corrosion prevention in oil industry, SPE 155211,28-29, 783-792, May 2012.
18. Charles C., Water Quality Control and its Importance in Water Flooding Operations, Journal of petroleum technology, 1988
19. W.J. Georgie, K.H. Bryne, and Gunnar Kjaerland, Handling of Produced Water: Looking to the Future, SPE 25040, 1992.
20. B. Bailey, M. Crabtree, J. Tyrie, J. Elphick, F. Kuchuk, C. Romano, L. Roodhart, Control del agua, boilfield Review, 2000.
21. Fabiana Alves de Lima Ribeiro, Francisca Ferreira, Maria Carmen Moreira Bezerra, André Luis Mathias Bastos, Vera Lúcia Alves de Melo, Ronei Jesus Poppi, Assessment of the Chemical Composition of Waters Associated with Oil Production Using PARAFAC, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 115, 18–24, 2012.
22. Gilbert T. Telleza, N. Nirmalakhandanb, Jorge L. Gardea-Torresdey, Performance Evaluation of an Activated Sludge System for Removing Petroleum Hydrocarbons from Oilfield Produced Water, Advances in Environmental Research 6, 455 – 470, 2002.
23. M.S.H. Bader, Seawater Versus Produced Water in oil-fields Water Injection Operations, Desalination, 208, 159–168, 2007.
24. Wang, Jing, Laboratory Study of the Electrochemical Pre-oxidation for Improving Thermodynamic Stability of an Oilfield Produced Water, Journal of Petroleum Science and Engineering, 51-56, 2011
25. S. Robinson, J. Winnick. Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States. Supplement to Materials Performance, 2002.
26. B. Kermani, A. Morshed, Carbon Dioxide Corrosion in Oils and Gas Production- A compendium. Corrosion 59, 659-683, 2003.

27. Onojake, Mudiaga Chukunedum and Abanum, Uchenna Ijeoma, Evaluation and Management of Produced Water from Selected oil Fields in Niger Delta, Archives of Applied Science Research, 4, 39-47,2012.
28. Hongbing Tan, Wenbo Rao, Haizhou Ma, Jiansheng Chen, Tingwei Li, Hydrogen, Oxygen, Helium and Strontium Isotopic Constraints on the Formation of Oilfield Waters in the Western Qaidam Basin, China, Journal of Asian Earth Sciences 40, 651–660, 2011.
29. Fakhru'l-Razi Ahmadun, Alireza Pendashteh, Luqman Chuah Abdullah, Dayang Radiah Awang Biak, Sayed Siavash Madaeni, Zurina Zainal Abidin, Review of technologies for oil and gas produced water treatment, Journal of Hazardous Materials 170, 530–551, 2009.
30. K.S. Sorbie, E.J. Mackay, Mixing of Injected, Connate and Aquifer Brines in Waterflooding and its Relevance to Oilfield Scaling, Journal of Petroleum Science and Engineering 27, 85–106, 2000.
31. J.R Valdez, Corrosion Inhibition in Oil Production of Mature Reservoirs, Corrosion, 05287, 2005.
32. H. Mansoori, R. Mirzaee, A. Mohammadi, Pitting Corrosion Failures of Natural Gas Transmission Pipelines, IPTC 16750, 2013.
33. G.A. Zhang, Y.F. Cheng, Localized Corrosion of Carbon Steel in a CO₂-saturated Oilfield Formation Water, Electrochimica Acta 56, 1676–1685, 2011.
34. G.A. Zhang, Y.F. Cheng, On the Fundamentals of Electrochemical Corrosion of X65 Steel in CO₂-containing Formation Water in the Presence of Acetic Acid in Petroleum Production, Corrosion Science 51, 87–94, 2009.
35. Z.D. Cui, S.L. Wu, S.L. Zhu, X.J. Yang, Study on Corrosion Properties of Pipelines in Simulated Produced Water Saturated with Supercritical CO₂, Applied Surface Science 252, 2368–2374, 2006.
36. Yoon-Seok Choi, Srdjan Nesi, Determining the Corrosive Potential of CO₂ Transport Pipeline in High CO₂-water Environments, International Journal of Greenhouse Gas Control 5, 788–797, 2011.

-
37. J. A. Carew, A. Al-Sayegh and A. Al Hashem, The Effect of Water-cut on the Corrosion Behaviour Carbon Steel Under Downhole Conditions, corrosion 00061, 2000.
 38. Br. Halina, Nava N, Desarrollo de Modelos Fisico-Quimicos para la Caracterización de Aguas de Formación/Inyección del Flanco Oeste de la U.E Lagomedio, Tesis, 2006.
 39. Water Analysis-Determination of Total Hardness in Natural, Wastewaters and Wastewaters Treated, (Test Method NMX-AA-072-SCFI-2001).
 40. Estándar Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association (APHA), part 2320 A and B, 2005.
 41. Eugenio A. Flores, Octavio Olivares, Natalya V. Likhanova, Marco A. Domínguez-Aguilar, Noel Nava, Diego Guzman-Lucero, Monica Corrales, Sodium phthalamatos as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Aqueous Hydrochloric Acid Solution, Corrosion Science, 53, 3899-3913, 2011.
 42. O. Olivares, N.V. Likhanova, B. Gómez, J. Navarrete, M.E. Llanos-Serrano, E. Arce, J.M. Hallen, Electrochemical and XPS Studies of Decylamides of α -amino Acids Adsorption on Carbon Steel in Acidic Environment, Applied Surface Science, 252, 2894-2909, 2006.
 43. M. Villarroel, R. Vera, A.M. Carvajal, E. Vera y C. Ortiz, Estudio de los Productos de Corrosión de Acero Embebido en Hormigon en Ambiente Marino e Industrial, CONAMET, 646-651, 2006.
 44. Z. Wank, R. Moore, A. Felmy, M. Mason and R. Kukkadapu. A Study of the Corrosion Products of Mild Steel in Hight Ionic Strength Brines, Waste Management, 21, 335-341, 2001.
 45. K. Yamashita, H. Konishi, T. Kozakura, J. Mizuki and H. Uchida. In Situ Observation of Inicial Rust Formation Process on Carbon Steel Under Na_2SO_4 and NaCl Solution Films witht wet/dry Cycles Using Synchrotron Radiation X-rays, Corrosion Science, 47, 2492–2498, 2005.
 46. José Torrent, Vidal Barrón, Diffuse Reflectance Spectroscopy of Iron Oxides, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 1438-1444, 2002.

47. AX. Morales, An X-ray Diffraction Study of Corrosion Products from Low Carbon Steel, Rev. Meud.,28-31, 2005.
48. F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, 1992.
49. NIST, X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20,1989.
50. S.K Kwon, S. Suzuki, M. Saito, T. Kamimura, H. Miyuki and Y. Waseda. Atomic-Scale Structure in β -FeOOH Particles Estimated from the Anomalous X-ray Scattering Data with Reserve Monte Carlo Simulation, Corrosion Science, 48, 1571–1584, 2006.
51. Akala. A., Study of the Corrosion Processes at the Primary Oil Refining By Moessbauer and X-ray Investigation, Water Condenser and Separators, 1993.
52. Yutaka Tamaura. Ferrite Formation From the Intermediate, Green Rust (II), in the Transformation Reaction of γ FeO(OH) in Aqueous Suspension, American Chemical Society,24,.4363– 4366, 1995
53. A. Cabral-Prieto, A.A. Reyes Felipe and M.G. Siles-Dotor, Synthesis and Characterizacion of Nanopahic Goethite, Nanostructured Material 10, 311-326, 1998.
54. Cornell R.M. and Schwertmann U. Crystal Structure in the Iron Oxides: Structures, Properties, Reactions, Ocurrences and Uses, Chap. 2, 1996.
55. A. Perez, A. Billard, C. Rebere, C. Berziou, S. Touzain, J. Creus. Influence of Metallurgical States on the Corrosión Behaviour of Al-Zn PVD Coatings in Saline Solution, Corrosion Science, 74, 240-249, 2013.
56. H.S. Kim, G.H. Kim, W.J. Kim, Enhanced Corrosion Resistance of High Strength Mg-3Al-1Zn Alloy Sheets with Ultrafine Grains in a Phosphate-Buffered Saline Solution, Corrosion Science, 74, 139-148, 2013.
57. Mohammed W.S. Jawich, G.A. Oweimreen, Shaihh A. Ali, Heptadecyl-Tailed Mono-and Bis-Imidazolines: A Study of the Newly Synthesized Compounds on the Inhibition of Mild Steel Corrosion in a Carbon Dioxide Saturared Saline Medium, Corrosion Science, 65, 104-112, 2012.

-
58. Fuyong Cao, Zhiming Shi, Guang-Ling Song, Ming Liu, Andrej Atrens, Corrosion Behaviour in Salt Spray and in 3.5% NaCl Solution Saturated with Mg (OH)₂ of as-cast and Solution Heat-treated Binary Mg-X= Mn, Sn, Ca, Zn, Al, Zr, Si, Sr, Corrosion Science, 76, 60-97, 2013.
59. J.L. Chen, Z. Li, A.Y. Zhu, L.Y. Luo, J. Liang, Corrosion Behavior of Novel Imitation-Gold Copper alloy with rare earth in 3.5% NaCl Solution, Materials & Desing, 34, 618-623, 2012.
60. M.B. Ives, Y.C Lu, J.L Luo, Cathodic Reactions Involved in Metallic Corrosion in Chlorinated Saline Enviroments, Corrosion Science, 32, 91-102, 1991.
61. A.J. Bard, L.R.Faulkner, Electrochemical Methods, John Wiley & Sons, 1980.
62. Sayed S. Abdel Rehim, Omar A. Hazzazi, On the Corrosion Inhibition of Low Carbon Steel in Concentrated Sulphuric Acid Solutions. Part I: Chemical and Electrochemical (AC and DC) studies, Corrosion Science 50, 2258-2271, 2008.
63. N. Perini, A.R. Prado, C.M.S. Sad, E.V.R. Castro, M.B.J.G. Freitas, Electrochemical Impedance Spectroscopy for in situ Petroleum Analysis and Water- in –oil Emulsion Characterization, Fuel 91, 224-228, 2012.
64. F. B. Growcock, J. H. Jasinki; Time-Resolved AC Impedance Spectroscopy of Mild Steel in Concentrated Hydrochloric Acid, J. Electrochem. Soc. 136, 2310, 1989.
65. S.J. Richard Prabakar, MyoungHo, Corrosion Protection of Aluminum in LiPF₆ by poly (3,4-ethylenedioxythiophene) nanosphere-coated Multiwalled Carbon Nanotube, Corrosion Science 57, 42-48, 2012.
66. Pradeep, Kumar Sow, Sonal Sant, Anupam Shukla, EIS Studies on Electrodialysis Cell for Concentration of Hydriodic Acid, Internacional Journal of Hydrogen Energy 35, 8868-8875, 2010.
67. E. Sosa, R Cabrera-Sierra a,b, I García, M.T Oropeza, I Gonzales, The Role of Different Surface Damages in Corrosion Process in Alkaline Sour Media, CorrosionScience, 1515–152, 2002..
68. BrugG. J., Van den Eden A. L. G., Sluyters-Rehbach M., and Sluyters J. H., The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element, J. Electroanal.Chemistry., 176, 275-295, 1984.

-
69. C. Montella, EIS study of Hydrogen Insertion Under Restricted Diffusion Conditions: I. Two-Step Insertion Reaction, *Electroanalytical Chemistry*, 497, 3-17, 2001.
70. F. Farelas, M. Galicia, B. Brown, S. Nestic, H. Castañeda, Evolution of Dissolution Processes at the Interface of Carbon Steel Corroding in a CO₂ Environment Studied by EIS, *Corrosion Science*, 52, 509-517, 2010
71. P. Zoltowski, Effects of Self-induced Mechanical Stresses in Hydrogen Sorption by Metals by EIS, *Electrochimica Acta*, 44, 4415-4429, 1999.
72. Y. Chen, W.P. Jepson, EIS Measurement for Corrosion Monitoring Under Multiphase Flow Conditions, *Electrochimica Acta* 44, 4453-4464, 1999.
73. A.M. Abdel- Gaber, B.A. Abd- El- Nabey, E. Khamis, D.E. Abd- El- Khalek, A Natural Extract as Scale and Corrosion Inhibitor for Steel Surface in Brine Solution, *Desalination* 278, 337-342, 2011.
74. Lasia A., Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, in Modern Aspects of Electrochemistry, R. E. White, B. E. Conway, and J. O. Bockris, editors, 32, 143-248, 1999.
75. Kerner Z., Pajkossy, On the origin of capacitance dispersion of solid electrodes, *J. Electrochim. Acta* 46, 207, 2002.
76. Chen L., Lasia A., Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Alloy Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 138, 3321, 1991.
77. Ya. M. Kolotyркиn, V.V. Losev, A.N. Chemodanov, Relationship Between Corrosion Processes and Oxygen Evolution on Anodes Made From Noble Metals and Related Metal Oxide Anodes, *Materials Chemistry and Physics*, 19, 1-95, 1988.
78. Ya. M. Kolotyркиn, R.M. Lazorenko-Manevich and L.A. Sokolova, Spectroscopic Studies of Water Adsorption on Iron Group Metals, *Electroanalytical Chem*, 228, 301-328, 1987.
79. Ya. M. Kolotyркиn, The Electrochemistry of Alloys, *Electrochimica Acta*, 25, 89-96, 1980.

80. Ya. M. Kolotyркиn, G.M. Florianovich, V.A. Goryachkin, F.M. Mikheyeva, Role of Oxidizers in the Active Dissolution and Passivation of Metals, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 69, 407-414, 1976.
81. S. Réguer, P. Dillmanni, F. Mirambet, Buried Iron Archaeological Artefacts: Corrosion Mechanisms Related to the Presence of Cl⁻ Containing Phases, Corrosion Science 49, 2726-2744, 2007.