



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS

**“Corrosión Inducida por Bacterias Sulfato Reductoras
Termófilas de 60°C en la Unión Soldada del Acero API 5L-
X60.”**

TESIS

Para Obtener el grado de:

**Maestro en Metalurgia y
Ciencia de los Materiales**

Presenta:

Ing. Justo Román Romero Romero

ASESOR:

Dr. Rubén Torres Sánchez

MORELIA, MICH., AGOSTO DE 2009.

ÍNDICE	Pag.
RESUMEN	viii
INTRODUCCIÓN	ix
JUSTIFICACIÓN	x
OBJETIVOS	xi
HIPÓTESIS	xi
CAPÍTULO 1.- ANTECEDENTES	1
1.1 GENERALIDADES DE LA CORROSIÓN	1
1.1.1 CORROSIÓN	1
1.1.2 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	4
1.1.3 REACCIONES QUIMICAS Y ELECTROQUIMICAS	9
1.2 TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN	10
1.2.1 POTENCIAL DE ELECTRODO	10
1.2.2 ENERGÍA LIBRE (G)	12
1.2.3 CRITERIO DE ESPONTANEIDAD	13
1.2.4 POTENCIAL QUÍMICO (μ_i)	13
1.2.5 CAMBIOS DE ENERGÍA LIBRE EN UNA REACCIÓN QUÍMICA	14
1.2.6 CAMBIOS DE ENERGÍA LIBRE EN UNA REACCIÓN ELECTROQUÍMICA.	14
1.2.7 ECUACIÓN DE NERNST	15
1.3 CINÉTICA DE LA CORROSIÓN	16
1.3.1 EXPRESIONES PARA LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	16
1.3.2 LEYES DE FARADAY	17
1.3.3 POTENCIAL DE CORROSIÓN	18
1.3.4 POLARIZACIÓN Y SOBREPOTENCIAL (η)	20
1.3.5 ECUACIÓN DE TAFEL	21

1.3.6 CURVAS DE POLARIZACIÓN	22
1.3.7 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSION	23
1.3.8 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL	25
1.3.9 POLARIZACIÓN LINEAL O R_p	26
1.3.10 RUIDO ELECTROQUÍMICO	28
1.4 CORROSIÓN INDUCIDA POR MICROORGANISMOS (MIC)	30
1.4.1 SECUENCIA DE PRODUCCIÓN DE LA CORROSIÓN METÁLICA Y EL BIOENSUCIAMIENTO.	32
1.4.2 CLASIFICACIÓN DE ORGANISMOS CAUSANTES DE MIC	34
1.4.3 BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS (BSR)	35
1.4.4 CRECIMIENTO MICROBIANO	37
1.4.5 CRECIMIENTO DE POBLACIONES	38
1.4.6 CRECIMIENTO EXPONENCIAL	38
1.4.7 CICLO DE CRECIMIENTO DE POBLACIONES	38
1.4.8 IMPACTO ECONÓMICO DE LA MIC	40
1.5 ACERO API 5L – X60	41
CAPÍTULO 2.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 DIAGRAMA EXPERIMENTAL	43
2.2 AISLAMIENTO DE BACTERIAS	44
2.3 SELECCIÓN DEL MEDIO DE CULTIVO	44
2.4 PREPARACIÓN DE MUESTRAS METÁLICAS	45
2.4.1 METALOGRAFÍAS	45
2.4.2 IDENTIFICACIÓN DE LA UNIÓN SOLDADA	46
2.4.3. PRUEBAS MICROBIOLÓGICAS Y ELECTROQUÍMICAS	46
2.5 INOCULACIÓN DEL MEDIO CON BSR	47

2.6 EXPOSICIÓN DE LA MUESTRA METÁLICA EN EL MEDIO DE CULTIVO	47
2.7 MEDICIÓN DEL pH	48
2.8 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL H ₂ S	48
2.9 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	49
2.10 ANALISIS SUPERFICIAL DE LA MUESTRA METÁLICA EXPUESTA	49
2.10.1 MICROSCOPIA ÓPTICA	49
2.10.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	50
CAPÍTULO 3.- RESULTADOS Y DISCUSIONES	51
3.1 ASPECTOS MICROBIOLÓGICOS	51
3.2 IDENTIFICACIÓN DE LA UNIÓN SOLDADA Y CORTE DE MUETRAS	53
3.3 MEDICIÓN DEL pH Y DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL H ₂ S	54
3.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	56
3.4.1 CURVAS POTENCIODINÁMICAS	56
3.4.2 RUIDO ELECTROQUÍMICO	64
CAPÍTULO 4.- CONCLUSIONES	75
RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO	75
REFERENCIAS	76

LISTA DE FIGURAS	Pag.
CAPÍTULO 1.- ANTECEDENTES	
Figura 1.1. Dirección del flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión.	5
Figura 1.2. Sentido del flujo de electrones y del flujo convencional de la corriente eléctrica en una celda de corrosión.	8
Figura 1.3. Separación de cargas en la interfase metal-solución (electrolito). Dipolos o moléculas de agua, iones cargados positivamente.	11
Figura 1.4. Estructura esquemática de la superficie de electrodo con su equivalente de capacitor eléctrico.	12
Figura 1.5. Proceso de corrosión del acero en medio ácido.	19
Figura 1.6. Representación esquemática de las velocidades de reacción de oxidación y de reducción, expresadas como densidades de corriente, en la interfase metal-medio corrosivo, a un valor de sobrepotencial negativo.	20
Figura 1.7. Representación esquemática de las velocidades de reacción de oxidación y de reducción, expresadas como densidades de corriente, en la interfase metal-medio corrosivo.	21
Figura 1.8. Representación gráfica de la ecuación de Tafel para una reacción anódica y para una reacción catódica.	22
Figura 1.9. Técnica de polarización lineal o R_p para la determinación de la velocidad de corrosión ($m =$ pendiente).	28
Figura 1.10. Variaciones aleatorias del potencial de electrodo (E) y la corriente (I) con el tiempo (t), obtenidas en un ensayo de ruido electroquímico. Acero al carbón en medio saturado con mezcla de gases 10% H_2S – 90% N_2 , 60°C, condiciones estáticas.	30
Figura 1.11. Proceso de la formación de biopelículas en la interfase metálica.	33
Figura 1.12. Secuencia de cambios biológicos y electroquímicos en la interfase metal/solución durante el formación de biopelículas.	33
Figura 1.13. (a) Influencia de la BSR sobre la corrosión del acero. (b) Variaciones a través del espesor de la biopelícula.	36

Figura 1.14. Despolarización catódica de la superficie debido a la utilización de hidrógeno por la hidrogenasa produciendo microorganismos.	37
Figura 1.15. Curva típica de crecimiento de una población bacteriana. 1 Fase de latencia; 2 Fase exponencial; 3 Fase estacionaria o meseta; 4 Fase de muerte.	39
Figura 1.16. Industria afectada por la corrosión en Estados Unidos.	40

CAPÍTULO 2.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

Figura 2.17. Diagrama esquemático del desarrollo experimental.	43
Figura 2.18. Representación esquemática de la obtención de muestra metálica.	
Figura 2.19. Muestra Metálica obtenida para metalografía.	45
Figura 2.20. Muestras metálicas para pruebas microbiológicas y electroquímicas a) muestra metálica sin desbaste, b) representación esquemática de los cortes para obtener las muestras utilizadas en las pruebas microbiológicas y electroquímicas, c) muestras metálicas utilizadas en las pruebas microbiológicas y electroquímicas.	46
Figura 2.21. Representación esquemática de la inoculación de la muestra metálica.	47

CAPÍTULO 3.- RESULTADOS Y DISCUSIONES.

Figura 3.22. Colonias de BSR formadas en medio sólido postgate a los 5 días de incubación a 60°C.	51
Figura 3.23. a) Frotis usado para la identificación de la bacteria. b) BSR obtenidas con el microscopio óptico a 100X.	52
Figura 3.24. a) Micrografía de MEB a 3000X de la Unión Soldada a 15 días de exposición. b) Aumento de BSR.	53
Figura 3.25. Micrografía a 200X. a) Unión soldada, b) Zona de Fusión, c) Zona Afectada Térmicamente d) Metal Base.	54
Figura 3.26. Curvas potenciodinámicas de muestras de acero X-60 del MB inmerso en medio postgate chantereau a 60°C.	56

Figura 3.27. Curvas potenciodinámicas de muestras de acero X-60 de US inmerso en medio postgate chantereau a 60°C.	57
Figura 3.28. Evolución de los potenciales del MB y US del acero X-60 expuesto al medio de cultivo postgate con BSR a 60°C.	58
Figura 3.29. Curvas Potenciodinámicas a los 5, 15 y 30 días de exposición de las muestras de acero API X-60 de Metal Base (MB) inmersas en medio postgate chantereau a 60°C.	59
Figura 3.30. Curvas Potenciodinámicas a los 5, 15 y 30 días de exposición del acero API X-60 de US y BSR a 60°C.	61
Figura 3.31. Micrografías del MEB a 1000X a los 5, 15 y 30 días de exposición del acero API X-60 inmerso en medio postgate chantereau con BSR a 60°C.	64
Figura 3.32. Series de tiempo de Ruido Electroquímico de la muestra blanco MB y US de acero X-60 inmerso en el medio de cultivo postgate chantereau a 60°C.	65
Figura 3.33. Series de tiempo de Ruido Electroquímico de la muestra de MB y US de acero X-60 inmerso en el medio de cultivo postgate chantereau a los 5 días de incubación a 60°C.	67
Figura 3.34. Series de tiempo de Ruido Electroquímico de la muestra de MB y US de acero X-60 inmerso en el medio de cultivo postgate chantereau a los 15 días de incubación a 60°C.	68
Figura 3.35. Series de tiempo de Ruido Electroquímico de la muestra de MB y US de acero X-60 inmerso en el medio de cultivo postgate chantereau a los 30 días de incubación a 60°C.	70
Figura 3.36. Susceptibilidad al Ruido Electroquímico e índice de localización del acero X-60 en medio de cultivo postgate con BSR a 60°C.	72
Figura 3.37. Micrografías de MEB a 100x. a) MB a 5 días de exposición, b) Unión soldada a 5 días de exposición, c) MB a 15 días de exposición, d) Unión soldada a 15 días de exposición, e) MB a 30 días de exposición, f) Unión soldada a 30 días de exposición.	73

LISTA DE TABLAS	Pag.
Tabla 1.1. Criterios termodinámicos de espontaneidad.	13
Tabla 1.2. Tabla de Potenciales estándar.	16
Tabla 1.3. Técnicas electroquímicas.	24
Tabla 1.4. Clasificación de MIC.	34
Tabla 1.5. Tabla de de temperatura optima de crecimiento.	34
Tabla 1.6. Clasificación de las BSR en subgrupo.	35
Tabla 1.7. Composición química del acero API 5L –X60	42
Tabla 3.8. Resumen de la medición de pH y determinación de la concentración de H ₂ S con respecto al tiempo.	55
Tabla 3.9. Cálculos obtenidos de las curvas potenciodinámicas de las figuras 3.26 y 3.27.	57
Tabla 3.10. Cálculos obtenidos de las curvas potenciodinámicas del MB del acero API X-60.	61
Tabla 3.11. Cálculos obtenidos de las curvas potenciodinámicas de US del acero API X-60.	63
Tabla 3.12. Cálculos obtenidos del Ruido Electroquímico del MB del acero X-60 de la figuras 3.32 a), 3.33 a), 3.34 a) y 3.35 a).	71
Tabla 3.13. Cálculos obtenidos del Ruido Electroquímico del MB del acero X-60 de la figura 3.34.	71

RESUMEN

En esta investigación se estudio el efecto de la corrosión inducida por Bacterias Sulfato Reductoras (BSR) termófilas a 60°C en el metal base (MB) y la unión soldada (US) del acero API X-60.

Las bacterias sulfato reductoras fueron aisladas en el medio sólido postgate con la técnica de estriado, y fueron resembradas hasta obtener la misma morfología. El medio postgate fue seleccionado entre otros medios de cultivo, por el óptimo crecimiento que presento la BSR.

Se prepararon muestras metálicas para pruebas microbiológicas y electroquímicas de metal base y de la unión soldada del acero X-60. Las muestras metálicas para las pruebas microbiológicas fueron inmersas en el medio de cultivo postgate con periodos de incubación de 5, 15 y 30 días a 60°C. Las pruebas electroquímicas fueron: curvas potenciodinámicas y ruido electroquímico.

A la finalización de los periodos de incubación se realizó: medición del pH, determinación del H₂S, pruebas electroquímicas, análisis superficial de la muestra metálica expuesta.

Se realizó medición del pH y se determino el H₂S y se observó que a los 15 días de inoculado el medio postgate con la bacteria sulfato reductora, se tiene la concentración máxima de H₂S, y el valor mínimo de pH.

De los datos obtenidos de las pruebas electroquímicas se determinó la velocidad de corrosión (V_{corr}) reportados en las respectivas tablas para MB y US del acero X-60, se obtuvo mayor velocidad de corrosión en todos los periodos de incubación para US con respecto a MB inmerso en el medio de cultivo postgate con BSR a 60°C, por lo que se puede decir que US es más susceptible a la corrosión.

A la muestra metálica inoculada para el análisis morfológico, se le realizó la fijación de la materia inorgánica para ser observadas en el MEB.

INTRODUCCIÓN

La corrosión es uno de los enemigos naturales más perseverantes y silenciosos de las obras materiales del hombre. Es el principal mecanismo de deterioro que presentan los metales dadas las condiciones ambientales y las leyes físico-químicas que rigen el pasaje de los electrones de un compuesto a otro en la naturaleza.

En los países industrializados, las pérdidas económicas causadas por la corrosión son elevadísimas. Recientemente, se han estimado los costos derivados de problemas por corrosión de metales en 26 sectores industriales de los Estados Unidos. El costo directo se estimó en 300 mil millones de dólares por año, lo que representa el 4,1% ciento del producto interno de dicho país de 2001¹. Estas cifras pueden considerarse conservadoras, teniendo en cuenta que en la mayoría de los casos, incluyen solo los costos directos ocasionados por las medidas preventivas, de mantenimiento o derivadas de la sustitución de partes corroídas².

Sin embargo, estos daños y, por ende, los costos originados por la corrosión pueden reducirse drásticamente y, a veces, incluso evitarse. Para ello, es necesario definir métodos de protección confiable y económicamente viables, tanto en el diseño como en el mantenimiento de las partes susceptibles de corrosión.

Algunas de las áreas industriales más afectadas son: Industria química, producción de energía, centrales nucleares, industria del petróleo. Debido a los tipos de procesos utilizados en estas industrias, son más propensas a la reproducción de las bacterias sulfato reductoras (BSR), por las condiciones físico químicas.

JUSTIFICACIÓN

La red de ductos que tiene Petróleos Mexicanos (PEMEX) cuenta con aproximadamente 56 mil kilómetros, donde 54 mil son terrestres y dos mil marinos, los cuales transportan gas amargo, petróleo crudo, etc. Es importante mencionar que cerca del 50 por ciento de ellos tienen más de 30 años de servicio, por lo que con el paso del tiempo han sufrido fallas originadas principalmente por la corrosión de las bacterias, golpes de maquinaria, tomas clandestinas y fisuras en soldaduras además de los causados por los fenómenos climáticos³.

La corrosión inducida por bacterias, actualmente, está adquiriendo gran importancia. Se ha demostrado que los microorganismos han causado grandes problemas de corrosión, que en tiempos anteriores, no se había considerado pudieran afectarla.

En realidad la corrosión inducida por microorganismos no presenta una nueva forma, sino establece la influencia de organismos vivos involucrados en reacciones electroquímicas específicas. La actividad microbiana se puede considerar como la culpable de acentuar las condiciones geométricas y ambientales para el desarrollo de la corrosión.

El costo de la corrosión inducida por microorganismos es muy significativa; varias estimaciones se han realizado en los Estados Unidos de América, Reino Unido y Australia.

La corrosión inducida por bacterias es una de las causas del deterioro de los ductos. Unas de las bacterias más importantes de la Corrosión Inducida por Bacterias son las Bacterias Sulfato Reductoras (BSR)⁴.

OBJETIVOS

- ◆ Aislar e identificar bacterias Termófilas del petróleo crudo.
- ◆ Determinar la velocidad de la corrosión inducida por bacterias Termófilas en la Unión Soldada del acero API 5L-X60 mediante técnicas electroquímicas.
- ◆ Realizar el análisis cinético de la corrosión del acero API 5L-X60 mediante curvas de polarización.
- ◆ Realizar el estudio del fenómeno de corrosión mediante la técnica ruido electroquímico.
- ◆ Determinar la morfología de la corrosión del acero API 5L-X60 en el medio Postgate Chantereau con BSR.

HIPÓTESIS

Comprobar y determinar la diferencia de velocidad de corrosión entre la unión soldada y el metal base del acero API 5L-X60 por medio de las técnicas electroquímicas.

CAPÍTULO 1.- ANTECEDENTES

1.1 GENERALIDADES DE LA CORROSIÓN

1.1.1 CORROSIÓN

La corrosión es una disciplina que estudia el comportamiento de aleaciones de gran interés práctico, como pueden ser aceros inoxidables, aceros comerciales, bronces, aleaciones de aluminio, latones, aleaciones de titanio, etc., en aplicaciones tan particulares, como medio marino, suelos, industria química, industria petrolera, producción de energía a partir de combustibles fósiles o nucleares, industria aeroespacial, etc. Cada aleación en contacto con diferentes medios representa una problemática diferente.

Las plantas generadoras de electricidad, ya sean nucleares o de combustible fósil, requieren de costosas aleaciones así como de elaborados y costosos sistemas de enfriamiento de agua para evitar la corrosión. La industria petrolera está plagada de problemas de corrosión ya que muchos pozos contienen H_2S , el cual contribuye no solo a la acidificación del medio en la industria petrolera, sino también con los iones sulfuro (S^{-2}), ambos aceleran la corrosión. Las refinerías de petróleo tienen infinidad de complejos químicos, a menudo a altas temperaturas, y los sistemas de control de corrosión y las aleaciones de construcción son complejas y costosas.

La corrosión es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su ambiente. Las cantidades de energía necesarias para extraer los metales de sus minerales son las que se emiten durante las reacciones químicas que producen la corrosión. La corrosión regresa al metal de su estado combinado a los compuestos químicos que son similares o idénticos a los minerales de donde se extrajo el metal. A esto se le llama metalurgia extractiva inversa¹.

Comunmente, la corrosión de los metales es un proceso electroquímico, es decir, ocurre mediante una transformación impulsada por un potencial eléctrico y controlado por un flujo de electrones. A este proceso varios autores lo denominan como una pila voltaica y esto es debido a la diferencia en la estructura de una aleación metálica en contacto con un medio electrolítico.

Muchos ambientes son corrosivos, y por causas diferentes: aire y humedad, agua salada, atmósfera urbana, industrial y aún rural, vapor de agua y otros gases, como amoníaco, dióxido de sulfuro, vapores de combustibles, suelos, solventes, petróleo y sus derivados, productos alimenticios, etc. En general, los materiales inorgánicos son más corrosivos que los orgánicos.

La corrosión puede clasificarse de acuerdo a la morfología que se manifiesta en el metal corroído.

- Corrosión Uniforme
- Corrosión Localizada
 - Corrosión Galvánica
 - Corrosión por Hendiduras
 - Corrosión por Picadura
 - Corrosión Intergranular
 - Corrosión por Erosión

Corrosión Uniforme.- Se espera que la remoción de metal sea regular y uniforme en toda la superficie. El medio corrosivo debe tener el mismo acceso a todas las partes de la superficie metálica, el metal mismo debe ser uniforme en cuanto a metalurgia y su composición.

Corrosión Galvánica.- Cuando dos metales diferentes se acoplan en presencia de electrolito corrosivo, uno de ellos es corroído preferentemente mientras que el otro se protege de la corrosión. Ambas aleaciones tienen diferentes potenciales de corrosión E_{corr} .

Corrosión por Hendiduras.- Ocurre al interior de hendiduras, huecos, u otras áreas en las cuales se ha tapado por acción de empaques u otros elementos sólidos como pintura, caucho, o arena.

Corrosión por Picadura.- El ataque localizado en una superficie resistente produce corrosión por picaduras. Los agujeros pueden ser profundos o superficiales y es considerado a ser más peligroso que la corrosión uniforme porque es más difícil de predecir.

Corrosión Intergranular.- Es un ataque localizado a lo largo de los límites de grano provocando la separación de dichos granos. La resistencia a la corrosión se ve afectada por la segregación de impurezas y el decremento de la concentración de elementos como el cromo en los límites de granos².

Corrosión por Erosión.- La combinación de un fluido corrosivo y alta velocidad da como resultado erosión-corrosión. Un fluido corrosivo de rápido movimiento físicamente erosiona y remueve la película protectora del producto de corrosión (óxidos), y expone la superficie activa y acelera la corrosión. La arena o lodos aumentan y aceleran el ataque por erosión-corrosión. El ataque por lo general sigue la dirección de un flujo localizado.

Otra clasificación de la corrosión es de acuerdo a su mecanismo de reacción la cual clasifica al fenómeno de corrosión en: corrosión química, corrosión electroquímica y microbiológica.

Desde el punto de vista de la mecánica de materiales, la corrosión tiene algunos efectos directos:

- (a) Reducción del espesor efectivo del material.
- (b) Microfisuración y cambios en fisuración.
- (c) Cambios en la resistencia a fatiga.
- (d) Concentra esfuerzos.

Desde el punto de vista de la ingeniería, la corrosión puede producir (a) Falla inesperada, lo cual puede cerrar una planta o parte de ella. A veces un cambio en las condiciones de producción cambia las condiciones del ambiente, que puede agredir al material. (b) Una apariencia no aceptable (del mismo modo que no aceptamos deflexiones grandes aunque no comprometan la seguridad estructural), (c) Contaminación de un producto que se almacena y se transporta. (d) Perforación de una tubería con pérdida del líquido que se transporta, y sus consecuencias posteriores, o bien que descargan productos tóxicos al ambiente³.

1.1.2 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica. Tal corrosión es un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica, un electrolito o conductor iónico y un conductor electrónico, siendo imprescindible la presencia de estos 4 elementos para que la corrosión pueda existir.

El término *ánodo* se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión (disolución) y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrolito.

Reacción de Oxidación o anódica, la cual libera un número “n” de electrones (ne). Ésta reacción es la causante de la destrucción del metal, al provocar que el metal sólido (M^0) se disuelva y pase a solución como ión M^{n+} . Esto se puede representar como:



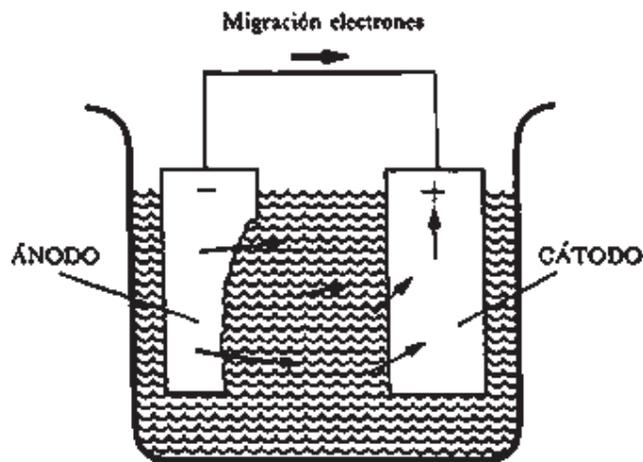


Figura 1.1. Dirección del flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión.

El término *cátodo* se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito.

En el cátodo, la corriente eléctrica sale del electrolito para entrar al metal (figura 1.1), cerrándose el circuito eléctrico a través de un conductor metálico externo.

Los componentes esenciales se presentan en la figura 1.1. Las flechas representan corrientes eléctricas (no electrones) fluyendo a la solución desde el ánodo (—) al cátodo (+).

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

Al cambiar continuamente de posición estas zonas anódicas y catódicas, llega un momento en que el metal se disuelve continuamente. Este tipo de corrosión se caracteriza porque

casi siempre es más pronunciada en una zona que en otras, y su forma de manifestarse más característica es la aparición de picaduras.

Por lo que hace referencia al metal más comúnmente empleado, el hierro, la presencia de la herrumbre constituye la manifestación de que se está desarrollando un proceso de corrosión.

El producto primario de la oxidación del hierro es el hidróxido ferroso blanco, Fe(OH)_2 que a su vez se oxida a hidróxido férrico de color rojizo, Fe(OH)_3 .

Reacción de reducción o catódica. Para que la reacción catódica suceda, alguna especie iónica en solución, X^{n+} , tendrá que consumir el “n” número de electrones que fueron generados en el ánodo y así reducirse en la superficie del metal para transformarse en una especie con un menor estado de oxidación (X^0), de acuerdo a:



Por lo tanto la reacción total de corrosión estará dada por la suma de las reacciones (1) y (2) dando:



Cualquier metal comúnmente usado no es material uniforme, ya que esta formado por pequeñas microestructuras o pequeños cristales, los cuales pueden actuar como ánodos y cátodos al entrar en contacto con un medio corrosivo.

REACCIONES ANÓDICAS IMPORTANTES EN CORROSIÓN.

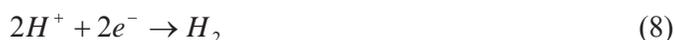
De manera general la reacción anódica más importante en corrosión es la disolución de cualquier metal.

A continuación se muestran cuatro reacciones anódicas de interés en, ingeniería de corrosión y corresponden a la corrosión de hierro, aluminio, magnesio y zinc.



REACCIONES CATÓDICAS IMPORTANTES EN CORROSIÓN.

- Liberación de hidrógeno gas (H_2) en medio ácido, a partir de “protones” presentes en el medio (H^+).



- Reducción del oxígeno disuelto en el medio (O_2) a pH menores a 7 (ácidos) generando moléculas de agua.



- Reducción del oxígeno disuelto en el medio (O_2) a pH igual a 7 (neutro) o mayor (alcalino) generando moléculas de agua.



- Reducción de algún ión metálico presente en el medio.



- Reducción de alguna especie metálica en solución, M^{n+} , dando como resultado el metal sólido M^0 .



Las reacciones anódicas y catódicas deben ocurrir simultáneamente y a la misma velocidad. Este es uno de los grandes principios básicos de la corrosión. Durante la

corrosión metálica, la velocidad de oxidación es igual a la velocidad de reducción (en términos de producción y consumo de electrones).

Los sitios donde ocurren las reacciones anódicas y catódicas son determinados por muchos factores y no necesariamente se dan en una región en específico sino que se pueden encontrar en todas las superficies cercanas, o bien separadas.

Podemos resumir lo anterior diciendo que para que exista corrosión deben cumplirse unas ciertas condiciones mínimas. Éstas son:

1. Debe haber un ánodo y un cátodo.
2. Debe existir un potencial eléctrico entre los dos electrodos (ánodo y cátodo).
3. Debe haber un conductor metálico que conecte eléctricamente el ánodo y el cátodo.
4. Tanto el ánodo como el cátodo deben estar sumergidos en un electrolito conductor, el cual está ionizado.

Una vez cumplidas estas condiciones, puede circular una corriente eléctrica dando lugar a un consumo de metal (corrosión) en el ánodo.

La diferencia de potencial creada entre el ánodo y el cátodo provoca una migración de electrones desde el *ánodo al cátodo* a lo largo del conductor metálico externo, un alambre de cobre por ejemplo, como se indica en la figura 1.2.

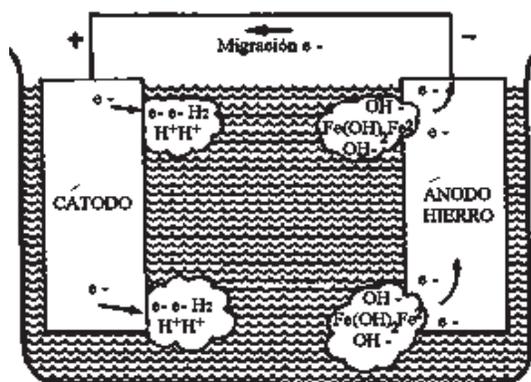


Figura 1.2. Sentido del flujo de electrones y del flujo convencional de la corriente eléctrica en una celda de corrosión.

Conviene recordar los siguientes puntos, en los términos del flujo de corrientes convencionales:

- 1) En el electrolito, el transporte de la corriente eléctrica tendrá lugar entonces del ánodo al cátodo.
- 2) Habrá un consumo y por tanto la consiguiente pérdida de metal, en aquellos lugares del ánodo en que la corriente abandone el electrodo para pasar al electrolito.

PARÁMETROS ELÉCTRICOS UTILIZADOS EN EL ESTUDIO DE LA CORROSIÓN.

Corriente eléctrica (I).- es la cantidad de carga eléctrica que pasa por un conductor por unidad de tiempo y se expresa en coulombs (C) por segundo. Este parámetro tiene como unidades el Amperio (A), siendo $1A = 1Cs^{-1}$.

Resistencia Eléctrica (R).- es la tendencia de un conductor a oponerse al paso de corriente eléctrica y tiene como unidades el ohm (Ω).

Potencial (E).- es una medida de la energía potencial de una unidad de carga en algún punto de un circuito eléctrico y sus unidades son el volt (V). Este parámetro permite el movimiento de carga eléctrica en un circuito⁴.

Estos parámetros eléctricos se relacionan entre si mediante la ley de ohm, de acuerdo a:

$$E = RI \quad (13)$$

Densidad de Corriente.- Es la corriente eléctrica por unidad de área de conductor en contacto con un medio corrosivo y tiene como unidades Acm^{-2} .

1.1.3 REACCIONES QUIMICAS Y ELECTROQUIMICAS

Reacciones químicas, son aquellas reacciones que dependen del potencial (E). En este tipo de reacciones no existen cambios de estado de oxidación. La siguiente reacción, correspondiente a la formación del producto de corrosión hidróxido de hierro, $(Fe(OH)_2)$

común en la corrosión del acero en medio neutro o alcalino, es un ejemplo de reacciones químicas:



Reacciones electroquímicas, son aquellas reacciones que dependen del potencial (E). En este tipo de reacciones hay un cambio de estado de oxidación. La reacción de disolución de fierro, importante en la corrosión del acero, es un ejemplo de reacción electroquímica.



En la reacción 15 el fierro cambia de estado de oxidación cero a estado de oxidación 2+, liberando electrones^{5,6}.

1.2 TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN

La termodinámica nos explica los cambios de energía involucrados en las reacciones de corrosión. Estos cambios de energía conducen la fuerza electromotriz y controlan la dirección espontánea para una reacción química.

La termodinámica muestra que condiciones pueden ajustarse para hacer la corrosión imposible, pero cuando la corrosión es posible la termodinámica no puede predecir la velocidad, la corrosión puede ir de muy lenta a muy rápida⁵.

1.2.1 POTENCIAL DE ELECTRODO

Un electrodo se define como un conductor eléctrico, usualmente un metal, que conduce corriente hacia y desde un medio electrolítico. Un electrolito puede entenderse como una sustancia que puede conducir electricidad debido al movimiento de partículas cargadas denominadas iones.

Como resultado de fenómenos electrostáticos, los iones presentes en el electrolito son rodeados por moléculas de agua, fenómeno conocido como solvatación. Cuando un electrodo metálico está en contacto con un medio electrolítico, los iones solvatados se ordenan en la zona próxima a la superficie del metal y entonces una separación de cargas sucede espontáneamente. La zona cercana al metal tiene unas propiedades y estructuras complejas.

La separación de cargas tiene como consecuencia una diferencia de potencial eléctrico, denominada “potencial de electrodo” y de acuerdo a la ley de Ohm, es precisamente este potencial de electrodo el causante del movimiento de cargas eléctricas en la interfase metal-electrolito y por lo tanto estará relacionado al fenómeno de corrosión.

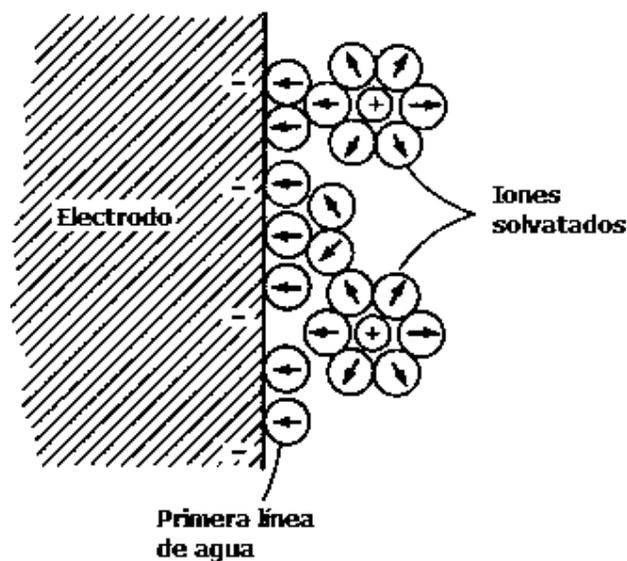


Figura 1.3. Separación de cargas en la interfase metal-solución (electrolito).  Dipolos o moléculas de agua,  iones cargados positivamente.

Un metal que contiene electrones móviles forma una interfase compleja en contacto con una solución acuosa. Las moléculas polares, asimétricas, de H_2O (átomos de Hidrógeno positivos, y átomos de oxígeno negativos en la molécula) son atraídas a la superficie conductiva formando una capa de solvente orientada, la cual evita la aproximación de iones de la solución. Los iones cargados también atraen su propia capa de moléculas de

agua, las cuales los aíslan de la superficie conductora. El plano de Helmholtz es el plano más cercano de cationes cargados positivamente a la superficie cargada negativamente, como se ve en la Fig. 1.4

El campo eléctrico de la doble capa previene la facilidad de transferencia de carga limitando las reacciones electroquímicas en la superficie.

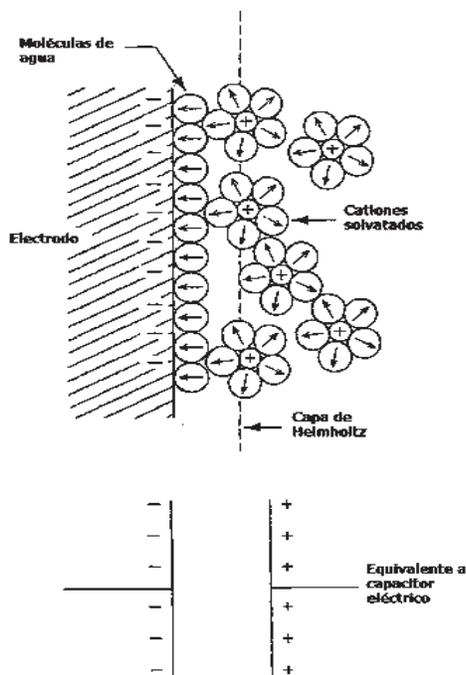


Figura 1.4. Estructura esquemática de la superficie de electrodo con su equivalente de capacitor eléctrico.

1.2.2 ENERGÍA LIBRE (G)

El concepto de energía libre es importante para predecir si una reacción química o electroquímica puede suceder o no suceder. En términos prácticos, la energía libre se define como la energía máxima que puede obtenerse de un sistema para realizar un trabajo. La función termodinámica de estado más comúnmente usada en química para medir la energía libre es la energía libre de Gibbs (G) la cual se define como:

$$G = H - TS \quad (16)$$

En donde:

H es la entalpía del sistema (relacionada con la energía interna de un sistema).

T es la temperatura.

S es la entropía del sistema.

1.2.3 CRITERIO DE ESPONTANEIDAD

Los cambios en energía libre pueden ser usados para determinar si una transformación (o reacción) puede o no suceder espontáneamente. En condiciones de temperatura y presión constantes, una transformación sucederá espontáneamente si la energía libre de Gibbs del estado final, es menor que la energía libre de Gibbs del estado inicial. Esto es, si la diferencia de energía libre (ΔG) es negativa.

Tabla 1.1. Criterios termodinámicos de espontaneidad.

$\Delta G < 0$	La transformación sucederá espontáneamente
$\Delta G > 0$	La transformación no sucederá espontáneamente
$\Delta G = 0$	Equilibrio

1.2.4 POTENCIAL QUÍMICO (μ_i)

El potencial químico de una sustancia indica como cambia la energía libre de Gibbs a medida que aumenta la cantidad de dicha sustancia en un sistema, esto a condiciones de presión (P), temperatura (T) y cantidad de cualquier otra sustancia “y” constante. El potencial químico para una especie “i” μ_i se define como la variación de la energía libre de Gibbs (∂G) con respecto a la variación de la cantidad de moles de i (∂n_i) en un sistema:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,y} \quad (17)$$

1.2.5 CAMBIOS DE ENERGÍA LIBRE EN UNA REACCIÓN QUÍMICA

Una reacción química puede escribirse de manera general como:



En esta reacción los reactivos son “A” y “B”, los productos son “C” y “D”. Las literales “a”, “b”, “c” y “d” indican las cantidades, en moles, de cada producto y reactivo. Entonces, para una reacción química en cambio de energía libre (ΔG) estará dado por:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right) \quad (19)$$

En donde, ΔG° es el cambio de energía libre para el sistema en condiciones estándar

R es la constante de los gases.

T es la temperatura.

a es la actividad de cada especie.

Bajo ciertas condiciones especiales la actividad, a , es igual a la concentración de cada especie.

1.2.6 CAMBIOS DE ENERGÍA LIBRE EN UNA REACCIÓN ELECTROQUÍMICA.

Para una reacción electroquímica (involucra un intercambio de electrones), el cambio de energía libre (ΔG) está asociado con el potencial del electrodo de acuerdo a:

$$\Delta G = -nFE \quad \text{Reacción anódica} \quad (20)$$

$$\Delta G = nFE \quad \text{Reacción catódica} \quad (21)$$

En donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción y

F es la constante de Faraday ($96\,500 \text{ Coulomb mol}^{-1}$).

Las ecuaciones (20) y (21) muestran que el potencial de electrodo (E) está directamente relacionado con el cambio de energía libre de una reacción electroquímica y por lo tanto puede ser una medida para poder predecir la espontaneidad de que una reacción electroquímica suceda o no.

1.2.7 ECUACIÓN DE NERNST

La energía libre de un sistema electroquímico varía al variar la concentración de las especies con carga eléctrica en solución (iones). Del mismo modo el potencial del electrodo (E) variará. Esta variación puede ser estimada mediante la "Ecuación de Nernst" (Walther Germann Nernst, Alemania, 1864-1941)⁷.

Considerando una reacción electroquímica, en la cual una especie o ión con carga eléctrica en solución (M^{n+}) consume un n número de electrones (e^-) y se reduce a una especie M , puede ser escrita como:



Esta reacción, que representa una sola reacción (reducción) se denomina "media celda" y la ecuación de Nernst correspondiente estará dada por:

$$E_{M/M^{n+}} = E^\circ_{M/M^{n+}} + 2.303 \frac{RT}{nF} \log a_{M^{n+}} \quad (23)$$

En donde $E^\circ_{M/M^{n+}}$ se denomina "potencial estándar" y es el potencial de la media celda, representada por la ecuación (22), en condiciones estándar y referidas al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

Los valores de E para distintas medias celdas se encuentran reportados en la bibliografía. La Tabla 1.2 muestra valores seleccionados de potencial estándar para algunas medias celdas o equilibrios. Un listado como el de la Tabla 1.2 frecuentemente recibe el nombre de "Serie de Fuerza Electromotriz".

Tabla 1.2. Tabla de Potenciales estándar

Media celda	E° (VvsENH)
$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1.498
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1.229
$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+0.401
$2H + 2e^- = H_2$	0
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.440
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1.662
$Na^+ + e^- = Na$	-2.714

1.3 CINÉTICA DE LA CORROSIÓN

La cinética de los procesos de corrosión, permite estimar la velocidad a la cual sucede la destrucción de un metal o aleación, en un medio determinado mediante el parámetro "velocidad de corrosión" (V_{corr}). Cuando se conoce la V_{corr} de un metal en un medio agresivo, se puede realizar predicciones referentes a la vida útil de alguna instalación o equipo, por esto, la determinación de este parámetro es de particular importancia.

1.3.1 EXPRESIONES PARA LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

- Cantidad de corriente por unidad de área. Por ejemplo amperes por centímetro cuadrado (Acm^{-2}). La velocidad de corrosión así expresada se denomina "densidad de corriente de corrosión" (i_{corr}). Esta forma de expresar la V_{corr} es de utilidad en cálculos de sistemas de protección catódica.
- Peso de metal oxidado por unidad de tiempo, por ejemplo gramos por año. Esta velocidad de corrosión suele denominarse "perdida de peso" y es muy usada para determinar la cantidad de metal perdido en mediciones de campo que utilizan los llamados "cupones corrosimétricos".

- Longitud por unidad de tiempo. Por ejemplo "MPY" (milésimas de pulgada por año) ó mm/y (milímetros por año).

Conociendo la V_{corr} se puede calcular, tanto la cantidad de metal, como el espesor que puede perder una superficie metálica que se encuentre en contacto con un medio corrosivo, en un determinado tiempo.

1.3.2 LEYES DE FARADAY

En 1833 Michael Faraday (Inglaterra 1791-1867)⁷ enunció las leyes de la electrólisis que nos permiten relacionar los fenómenos electroquímicos con la destrucción de una pieza metálica por corrosión. Las leyes de Faraday pueden ser enunciadas como:

- La cantidad de metal que sufre un cambio químico producido por el paso de una corriente eléctrica en una interfase electrodo - electrolito, es proporcional a la cantidad de electricidad usada.
- La cantidad de material que sufre un cambio químico por el paso de la corriente eléctrica es proporcional a su peso "equivalente".
- El peso equivalente de un metal cualquiera es su peso atómico dividido entre el número de electrones que puede liberar. Para el caso del hierro (Fe), cuyo peso atómico es 55.85, su peso equivalente es de 27.925, cuando libera 2 electrones.

La cantidad de carga eléctrica que causará que un equivalente de un metal se disuelva o se corra es una constante y se ha denominado "Faraday", la cual es equivalente a 9.648×10^4 Coulombs (C). Esta cantidad, para fines prácticos de cálculo, puede tomarse como 96500 C.

Mediante el uso de las leyes de Faraday la siguiente relación entre la velocidad de corrosión, expresada en MPY y la densidad de corriente de corrosión de un metal (i_{corr}), expresada en amperes por centímetro cuadrado, se puede obtener:

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} p.e.}{\rho} 1.29 \times 10^5 \quad (24)$$

Donde:

p.e. es el peso equivalente en gramos.

ρ es la densidad en gramos por centímetro cúbico.

Para el caso del hierro, el cual es el constituyente principal de los aceros al carbón, la ecuación (24) puede expresarse, considerando una densidad de $7.8g\ cm^{-3}$.

$$V_{corr} = 4.26 \times 10^5 i_{corr} \quad (25)$$

1.3.3 POTENCIAL DE CORROSIÓN

El sistema en corrosión, esquematizado en la figura 1.5, adquirirá espontáneamente un potencial, denominado "potencial de corrosión" o E_{corr} . Éste potencial es diferente del potencial de equilibrio descrito por la ecuación de Nernst (ecuación 23), ya que la reacción de oxidación y la reacción de reducción son distintas.

Ésta diferencia entre la reacción anódica y la reacción catódica, que es característica de los procesos de corrosión, es la razón por la cual el potencial de corrosión se considera como un "potencial mixto".

Por ejemplo, cuando una pieza de acero al carbón, constituida principalmente por hierro (Fe) se sumerge en una solución diluida de ácido clorhídrico (HCl), una reacción anódica y una reacción catódica suceden al corroerse la superficie del metal. La reacción anódica que sucede es la oxidación de Fe a Fe^{2+} (ecuación 4) y la reacción catódica es la reducción de

H^+ a gas hidrógeno (ecuación 8). La generación de hidrógeno es aparente al observarse un intenso burbujeo.

Claramente, en este ejemplo, la reacción anódica y la reacción catódica son distintas.

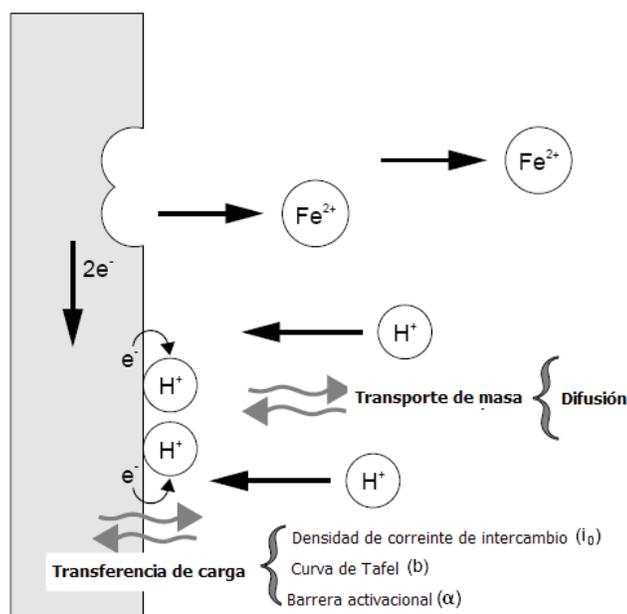


Figura 1.5. Proceso de corrosión del acero en medio ácido⁸.

Es importante indicar que, en el potencial de corrosión (E_{corr}) la velocidad a la cual sucede la oxidación y la velocidad a la cual sucede la reducción, expresadas como densidades de corriente (i_{ox}, i_{red}), son de igual magnitud.

En el E_{corr} sucede:

$$i_{ox} = i_{red} \quad (26)$$

Esto tiene como consecuencia que, la velocidad neta a la cual sucede proceso (i_{neta}), la cual puede expresarse como la diferencia entre i_{red} e i_{ox} es igual a cero, es decir:

$$i_{red} - i_{ox} = i_{neta} = 0 \quad (27)$$

Si consideramos que en un proceso electroquímico y por lo tanto en un proceso de corrosión, sólo es posible medir directamente la corriente neta y la corriente neta está relacionada directamente a la velocidad de corrosión; luego entonces la velocidad de corrosión de un sistema sólo podrá ser determinada de manera indirecta.

1.3.4 POLARIZACIÓN Y SOBREPOTENCIAL (η).

La polarización de una interfase metal-electrolito puede entenderse como el cambio de potencial que sucede cuando una corriente eléctrica pasa a través de dicha interfase.

El sobrepotencial (η) es un parámetro que cuantifica la desviación que sufre una interfase metal-electrolito, al ser polarizada desde su potencial de corrosión (E_{corr}) hasta un valor de potencial distinto (E) y se define como:

$$\eta = E - E_{corr} \quad (28)$$

El sobrepotencial puede tomar valores menores o mayores a cero. Por convención se considera que, cuando el valor de η es menor a cero, la interfase metal-electrolito (medio corrosivo) se desplaza en sentido catódico. En otras palabras, la velocidad de reacción catódica aumenta y la velocidad de reacción anódica disminuye. Esta situación se muestra esquemáticamente en la figura 1.6.

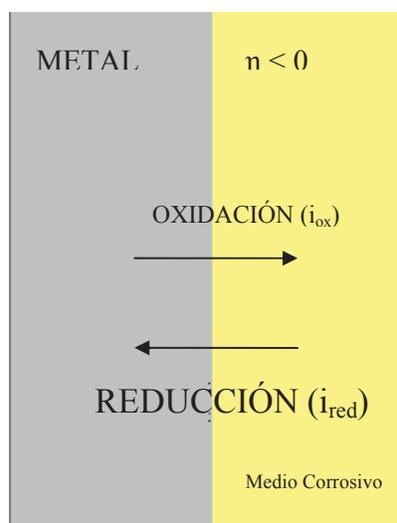


Figura 1.6. Representación esquemática de las velocidades de reacción de oxidación y de reducción, expresadas como densidades de corriente, en la interfase metal-medio corrosivo, a un valor de sobrepotencial negativo.

Así mismo, cuando el sobrepotencial es mayor a cero, la interfase metal-medio corrosivo se desplaza en sentido anódico. Es decir, la velocidad de reacción anódica aumenta y la

velocidad de reacción catódica disminuye. Esta situación se muestra esquemáticamente en la figura 1.7.

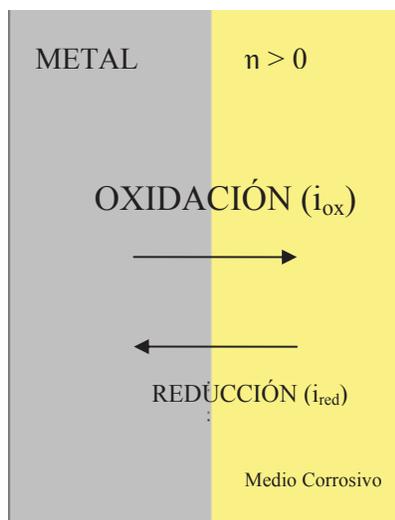


Figura 1.7. Representación esquemática de las velocidades de reacción de oxidación y de reducción, expresadas como densidades de corriente, en la interfase metal-medio corrosivo.

1.3.5 ECUACIÓN DE TAFEL

Para una reacción electroquímica la relación entre la densidad de corriente neta y el sobrepotencial no puede ser descrita por la ecuación de Ohm. En 1905 Julius Tafel encontró empíricamente que existe una relación lineal entre el η y la densidad de corriente neta (i_{net}), de acuerdo a la siguiente ecuación, en la cual "a" y "b" son valores constantes:

$$\eta = a + b \log i_{net} \quad (29)$$

Resulta claro que la ecuación 29 es la ecuación de una línea recta, con ordenada al origen "a" y pendiente "b". Esta ecuación se conoce con el nombre de Ecuación de Tafel y la constante "b" recibe el nombre de "Pendiente de Tafel". La pendiente de Tafel es un parámetro característico para cada sistema electroquímico. Esta observación empírica ha demostrado ser de utilidad en la descripción de los procesos de corrosión y desarrollos teóricos posteriores han demostrado su validez.

Es importante mencionar que la ecuación de Tafel (Ec. 29) es válida únicamente en aquellos procesos electroquímicos y de corrosión, en los cuales la etapa más lenta es el paso de cargas eléctricas (electrones) a través de la interfase metal- medio. Por lo tanto, los procesos electroquímicos o de corrosión que obedecen la ecuación de Tafel se definen como controlados por "activación" o por "transferencia de carga".

En la figura 1.8 se representa la ecuación de Tafel de manera gráfica para una reacción anódica y una reacción catódica cualquiera. Como es de esperarse, la variación de las corrientes anódica y catódica con el sobrepotencial de la interfase varía de manera lineal.

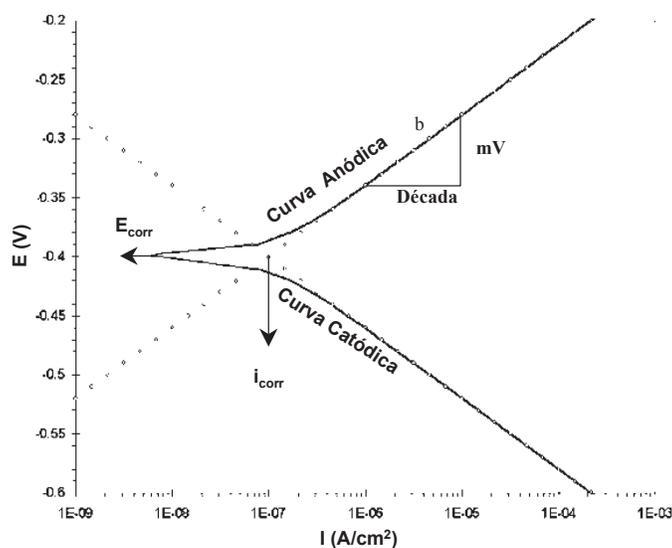


Figura 1.8. Representación gráfica de la ecuación de Tafel para una reacción anódica y para una reacción catódica⁹.

En la figura 1.8 se presenta la técnica de extrapolación de Tafel para determinar velocidades de corrosión. La intersección entre las 2 líneas rectas corresponde al valor de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) del sistema.

1.3.6 CURVAS DE POLARIZACIÓN

Únicamente es posible medir físicamente la diferencia entre i_{red} e i_{ox} , es decir la corriente neta (i_{neta}). En la figura 1.8 se muestra, como una línea continua, la diferencia entre la

corriente de reducción y oxidación ó i_{neta} . Esta línea continua puede ser obtenida experimentalmente y se conoce con el nombre de “curva de polarización”.

Las curvas de polarización y su interpretación son herramientas muy valiosas que permiten comprender y predecir el comportamiento de un metal o aleación en un medio corrosivo dado.

La obtención experimental de curvas de polarización puede realizarse de varias maneras:

- Potenciostática, en donde el potencial se mantiene constante y se mide la variación de la corriente que circula en el sistema.
- Galvanostática, en donde la corriente que circula por el sistema se mantiene constante y se mide la variación del potencial.
- Potenciodinámica, el potencial del sistema se hace variar con el tiempo de manera uniforme y se registra el cambio correspondiente que sufre la corriente que circula en el sistema.
- Galvanodinámica, la corriente que circula en el sistema se hace variar con el tiempo de manera uniforme y se registra el cambio correspondiente que sufre el potencial.

1.3.7 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

El estudio electroquímico de la corrosión ha proporcionado técnicas indirectas para determinar la velocidad de corrosión (V_{corr}) de un metal o aleación en un medio agresivo cualquiera. Éstas técnicas presentan ventajas considerables sobre los métodos tradicionales usados para determinar V_{corr} , basados en medir pérdidas de peso.

Algunas de las ventajas de las técnicas electroquímicas para medir velocidad de corrosión son:

- Pueden ser no destructivas.
- Son rápidas y precisas.

- Permiten obtener valores de velocidad de corrosión instantáneos. Esto permite que las técnicas electroquímicas sean utilizadas para el seguimiento de la corrosión en línea y en tiempo real.
- Ofrecen gran cantidad de información sobre la corrosión de un metal.

No obstante, es necesario mencionar que algunas de estas técnicas también pueden presentar desventajas en su uso. De entre algunas desventajas es posible mencionar:

- Algunas técnicas requieren de equipo y software especializado.
- La interpretación de los datos requiere de conocimiento básico de teoría electroquímica de la corrosión.
- La interpretación de los datos generados por algunas técnicas electroquímicas es incierto, debido a que la teoría en que se sustentan aún no se encuentra totalmente desarrollada.

Las técnicas electroquímicas pueden clasificarse de acuerdo a:

- Técnicas de corriente directa.
- Técnicas de corriente alterna.
- Técnicas sin perturbación externa.

De acuerdo a esta clasificación, a continuación se presenta en la tabla 1.3 que menciona algunas técnicas electroquímicas.

Tabla 1.3. Técnicas electroquímicas.

Técnicas de corriente directa	Técnicas de corriente alterna	Técnicas sin perturbación externa
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Extrapolación de Tafel ➤ Polarización Lineal o “R_p” 	Espectroscopia de impedancia (EIS) o Impedancia Faradaica	Ruido Electroquímico

1.3.8 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.

Esta técnica se basa en la relación lineal existente entre el sobrepotencial η y la densidad de corriente (i), predicha por la ecuación de Tafel (Ec. 29).

Consiste en obtener la curva de polarización anódica, catódica o ambas, para un metal en un medio corrosivo dado y extrapolar la porción lineal de la curva a un valor de sobrepotencial 0 ($\eta = 0$) o potencial de corrosión (E_{corr}). De esta manera, la intersección entre la línea recta y la línea correspondiente al valor de E_{corr} , corresponderá a la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) del sistema.

Debido a que esta técnica requiere de polarizar la interfase metal-medio corrosivo lejos del potencial de corrosión (0.25 V al menos en sentido anódico o catódico), el uso de esta técnica puede alterar considerablemente al metal y, en caso de polarizaciones anódicas, destruirlo. Por lo tanto la técnica de Extrapolación de Tafel no suele utilizarse en instalaciones de campo.

Es claro que ésta técnica es válida únicamente cuando el proceso de corrosión en estudio cumple con la ecuación de Tafel y existe una línea recta bien definida. Se ha recomendado que la región lineal se extienda a lo largo de una década de corriente (en la escala logarítmica) a fin de poder realizar una extrapolación confiable.

La figura 1.8 ilustra esta técnica en una curva de polarización anódica obtenida experimentalmente. La intersección entre las dos líneas punteadas sucede a un valor de densidad de corriente de $6 \times 10^{-2} \text{ Am}^{-2}$, este valor corresponderá a la densidad de corriente de corrosión del metal (i_{corr}) en el medio en que se obtuvo la curva de polarización, al momento en que se realizó la curva de polarización.

1.3.9 POLARIZACIÓN LINEAL O R_p .

Esta técnica, a diferencia de la técnica de extrapolación de Tafel, consiste en obtener experimentalmente la gráfica de potencial (E) contra la densidad de corriente (i), cerca del potencial de corrosión (E_{corr}). En la región cercana al E_{corr} se puede observar que se obtiene una relación lineal entre el E e i , siempre y cuando se cumpla con algunas condiciones cinéticas.

Es posible demostrar que la pendiente de la curva de E vs i , denominada “resistencia a la polarización” (R_p), se encuentra relacionada con la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (30)$$

En la ecuación 30, B es una constante, con unidades de potencial (volts), denominada “constante de Stern-Geary” y está definida por la siguiente ecuación:

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (31)$$

Donde b_a y b_c corresponden a las pendientes anódica y catódica de Tafel respectivamente. La constante B puede obtenerse de manera experimental si se conocen las pendientes de las curvas de polarización anódica y catódica. En muchas ocasiones, no es posible obtener los valores exactos de b_a y b_c para algún sistema en particular, en éste caso, es posible encontrar valores de constantes B reportados en la literatura.

En algunos casos, cuando las reacciones catódica y anódica del proceso de corrosión están controladas por activación, suele utilizarse un valor de B de 0.026V. Éste valor corresponde a considerar que b_a y b_c son iguales y tienen un valor de 0.120V por década.

Cuando la reacción catódica del proceso de corrosión está influida por la transferencia de masa, la ecuación 31 se transforma en la siguiente expresión:

$$B = \frac{b_a}{2.303} \quad (32)$$

La figura 1.9 es una gráfica de la variación de E con i , obtenida experimentalmente cerca del potencial de corrosión (E_{corr}), para un metal en un medio corrosivo dado. De esta figura es posible calcular que la pendiente de la línea recta es igual a 250 ohm - cm². Es importante notar que, la pendiente tiene unidades de resistencia eléctrica - unidad de área, cuando se grafican valores de densidad de corriente.

Considerando un valor de $B = 0.026$ V, la densidad de corriente de corrosión para el metal de la figura 28 estará dada por:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} = \frac{0.026 \text{ V}}{250 \Omega - \text{cm}^2} = 1.04 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2} \quad (32)$$

De manera práctica, para obtener la gráfica de E con i , es recomendable un desplazamiento de ± 0.010 a 0.020 V respecto al E_{corr} .

Debido a que ésta técnica electroquímica utiliza polarizaciones muy pequeñas (a diferencia de la extrapolación de Tafel) la interfase metal-medio corrosivo no sufre cambios y por lo tanto ésta técnica es considerada como **no** destructiva. Por esto y por la sencillez de su interpretación, la técnica de polarización lineal es ampliamente utilizada para el seguimiento en línea y a tiempo real de la corrosión en instalaciones industriales.

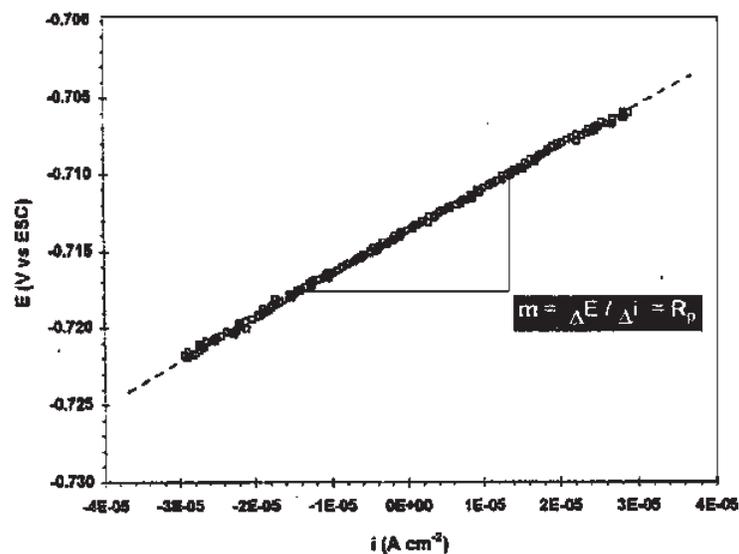


Figura 1.9. Técnica de polarización lineal o R_p para la determinación de la velocidad de corrosión ($m =$ pendiente).

1.3.10 RUIDO ELECTROQUÍMICO.

El Ruido Electroquímico es una técnica de vanguardia que ha visto su desarrollo en los últimos 10 años, no obstante, su uso práctico en la industria es poco frecuente.

Ésta técnica se fundamenta en la medición de la variación aleatoria con el tiempo, de los principales parámetros que influyen en un proceso de corrosión, potencial de electrodo (E) y densidad de corriente (i). Se ha demostrado que estos dos parámetros varían de manera aleatoria con el tiempo. Dicha variación con el tiempo se ha denominado “ruido”.

También se ha demostrado que en un proceso de corrosión espontáneo, la variación de E e i puede dar indicio de la magnitud con la cual sucede la corrosión.

Otro problema que ha causado que la técnica de Ruido Electroquímico sea poco utilizada para el seguimiento de la corrosión en campo, es la complejidad intrínseca del análisis de los resultados obtenidos. Diferentes técnicas de análisis matemático han sido aplicadas a

los análisis del ruido electroquímico de un metal tales como, análisis estadísticos, análisis espectral en el dominio de la frecuencia, teoría de caos. etc.

En fechas recientes, se ha determinado que el uso de algunos parámetros estadísticos para el análisis de datos de ruido electroquímico, puede dar indicio de la velocidad de corrosión instantánea de un metal en corrosión libre.

Entre otros muchos parámetros, los investigadores han definido la “resistencia de ruido” (R_n) como:

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_i} \quad (33)$$

En donde σ_E es la desviación estándar del registro de potencial (E) contra tiempo.

σ_i Es la desviación estándar del registro de la variación de la corriente (I) con el tiempo. Es importante mencionar que el cociente de σ_E y σ_i deben de multiplicarse por el área total de la muestra expuesta al medio electrolítico.

La ecuación 33 permite que la técnica de ruido electroquímico, pueda ser considerada como una técnica útil para el seguimiento de la corrosión en campo. Lo anterior debido a que, diversos estudios han demostrado que R_n es equivalente a la resistencia a la polarización R_p , obtenida mediante la técnica de polarización lineal.

No obstante, la correlación entre R_n y R_p no es totalmente clara aún ya que, la obtención de R_n , es dependiente de diferentes aspectos experimentales¹⁰.

La figura 1.10 muestra resultados típicos obtenidos con la técnica de ruido electroquímico.

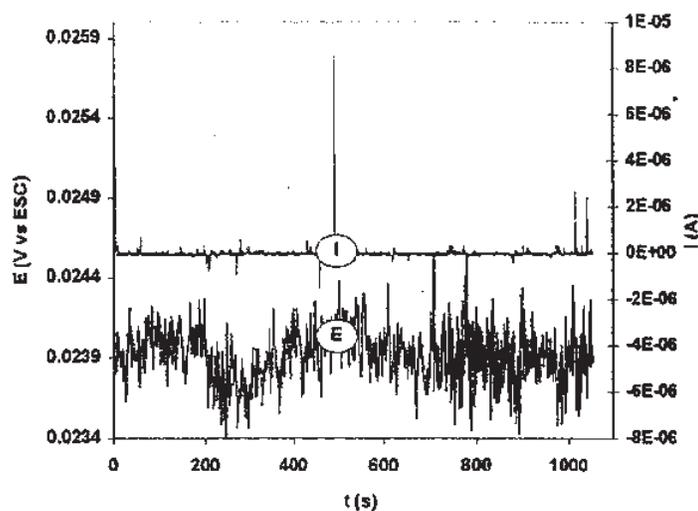


Figura 1.10. Variaciones aleatorias del potencial de electrodo (E) y la corriente (I) con el tiempo (t), obtenidas en un ensayo de ruido electroquímico. Acero al carbón en medio saturado con mezcla de gases 10% H_2S – 90% N_2 , 60°C, condiciones estáticas¹².

1.4 CORROSIÓN INDUCIDA POR MICROORGANISMOS (MIC).

Los procesos de Biodeterioro (corrosión microbiológica y bioensuciamiento) son reconocidos actualmente como la mayor fuente de problemas y fallas estructurales que afectan a una gran variedad de industrias.

La biocorrosión y el bioensuciamiento de las superficies metálicas se deben a procesos biológicos y electroquímicos que ocurren mediante la participación de microorganismos adheridos a las superficies a través de biopelícula. Estas películas biológicas modifican drásticamente las condiciones de la interfase metal/solución formando una barrera al contacto entre el metal y el medio líquido circundante.

La biopelícula puede ser considerada como una matriz gelatinosa de material polimérico extracelular (MPE) de naturaleza polisacáridica, con un elevado contenido de agua (Aprox. 95 % de la masa), células microbianas y detritos inorgánicos variados. Las reacciones que se producen entre los metabolitos microbianos y la superficie metálica tienen lugar por debajo del biofilm o dentro de su estructura. Por ello, un factor clave para

la modificación de las condiciones fisicoquímicas en la superficie metálica y por ende la aceleración o retardo de la corrosión es la formación del biopelícula.

El conocimiento del efecto de las biopelículas sobre la reacción de corrosión es necesario para implementar medidas de prevención y control adecuadas en sistemas industriales. Los efectos derivados de los procesos de corrosión inorgánica y el bioensuciamiento deben ser controlados si se pretende que las condiciones de operación sean efectivas durante el mayor tiempo posible.

Una planta industrial contiene diversos ambientes donde la biocorrosión y el bioensuciamiento son un riesgo potencial. Los sistemas de intercambio calórico, tanques de almacenamiento, sistemas de tratamiento de agua y de efluentes, filtros y tuberías en general son afectados por problemas de biocorrosión.

Hasta la década del 80 muchos tratamientos típicos de aguas se basaban en la utilización de mezclas sinérgicas de inhibidores de corrosión anódicos y catódicos, tales como el cromato y el zinc, a veces combinados con fosfatos y polímeros para disminuir los efectos agresivos del agua concentrada. El control de incrustaciones ("scaling") se realizaba por el agregado de ácido sulfúrico de modo de mantener un pH ligeramente ácido, promoviendo la disolución de bicarbonatos insolubles. Los posibles efectos negativos de operar a un pH ligeramente ácido (6.0-7.0) eran adecuadamente contrabalanceados por los inhibidores de corrosión antes mencionados. El biofouling era mantenido bajo control con el uso de cloro (efectivo a pH ácido) y en ocasiones se reforzaba con pentaclorofenol o compuestos de amonio cuaternario.

Desde el comienzo de la década del 90 se produjo un drástico cambio en las estrategias empleadas en el tratamiento de aguas industriales como consecuencia de una mayor presión por parte de las legislaciones vigentes sobre preservación del medio ambiente.

El uso de cromatos ha sido prohibido y se utilizan valores de pH más altos (entre 7.0 y 9.0), usándose fosfonatos orgánicos como inhibidores de corrosión asociados a policarboxilatos para controlar los depósitos inorgánicos. Las consecuencias no deseadas de éste cambio de estrategia resultaron en un incremento en la cantidad de sólidos en

suspensión, un mayor número y una mayor variedad de microorganismos y una mayor acumulación de depósitos orgánicos e inorgánicos.

1.4.1 SECUENCIA DE PRODUCCIÓN DE LA CORROSIÓN METÁLICA Y EL BIOENSUCIAMIENTO.

Una superficie metálica en contacto con aguas industriales o naturales experimenta una serie de cambios biológicos e inorgánicos que conducen al fouling y la corrosión respectivamente. La secuencia de cambios biológicos es debida a la adherencia irreversible de diferentes tipos de microorganismos (bacterias, microalgas, hongos y protozoos) sobre el metal, a través de la producción de MPE. Ésta fijación de tipo irreversible es la que resulta finalmente en la producción de la biopelícula (Figura 1.11). Éste es la consecuencia de un proceso de acumulación en la interfase metal/solución que no es necesariamente uniforme ni en el tiempo ni en el espacio.

La precipitación de incrustaciones o "scaling" es un proceso que ocurre cuando las sales inorgánicas cristalinas insolubles se depositan en las paredes de las tuberías. La velocidad de éste proceso es función de una serie de variables como la temperatura, concentración de sales formadoras de depósitos, pH, calidad del agua de alimentación y condiciones de flujo. La secuencia de procesos inorgánicos se completa con el proceso de disolución metálica (corrosión) y de deposición de productos de corrosión (pasivación) que ocurren simultáneamente con los procesos de bioensuciamiento. Si bien son simultáneos en el tiempo, las direcciones en que se desarrollan ambos procesos son opuestas: la corrosión y la formación de depósitos de productos de corrosión, se dirige desde la superficie hacia la solución, mientras que el bioensuciamiento y el "scaling" provienen del seno de la solución y se depositan sobre el metal. A consecuencia de éstos procesos simultáneos resulta una nueva interfase metal/solución que es controlada por variables de origen biológico (el bioensuciamiento) y electroquímico (la corrosión) (Figura 1.12). El comportamiento del metal en ese medio será la resultante de las interacciones entre ambos tipos de variables¹¹.

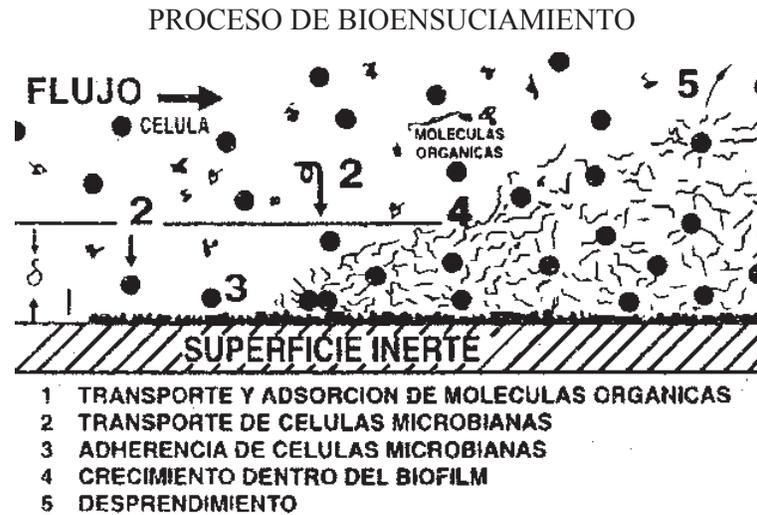


Figura 1.11. Proceso de la formación de biopelículas en la interfase metálica¹³.

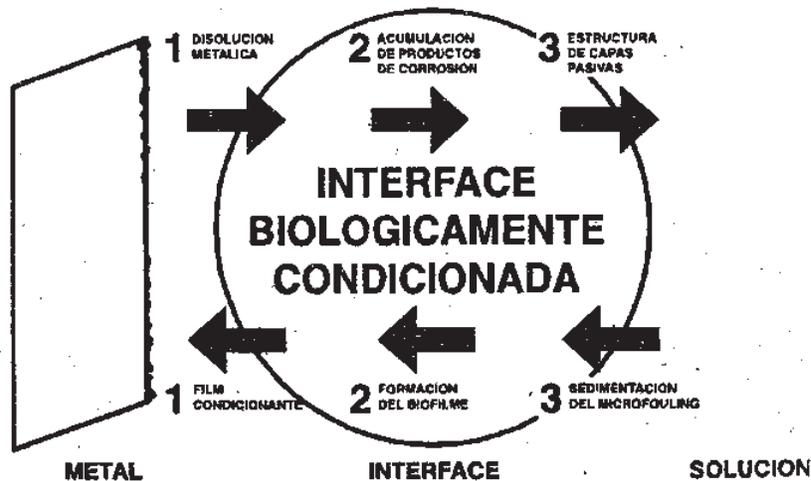


Figura 1.12. Secuencia de cambios biológicos y electroquímicos en la interfase metal/solución durante el formación de biopelículas¹³.

Hay una gran lista de microorganismos que pueden participar en las reacciones de corrosión incluyendo tipos aeróbicos o anaeróbicos.

Ellos pueden también metabolizar nutrientes en el sistema (sulfatos, nitratos, hierro) o en otro caso acelerar el ataque del acero¹².

Los microorganismos participan en el proceso de corrosión por:

- Producción de sustancias corrosivas, originadas por su metabolismo, que transforman un medio originalmente inerte en agresivo.
- Por destrucción de cubiertas protectoras sobre el metal, que son metabolizadas por organismos.
- Consumir sustancias inhibidoras de la corrosión y facilitando de esa forma la acción de iones agresivos presentes en el medio o producidos por el metabolismo microbiano, como es el caso de la corrosión microbiológica de aleaciones de aluminio en los sistemas agua/combustible.
- La participación directa de los microorganismos en la cinética de reacción de corrosión. Algunos autores estudian el caso de la despolarización catódica atribuida a las bacterias reductoras de sulfatos (BSR).

1.4.2 CLASIFICACIÓN DE ORGANISMOS CAUSANTES DE MIC.

Los microorganismos relacionados con MIC se pueden clasificar de acuerdo a la tabla 1.4 y 1.5:

Tabla 1.4. Clasificación de MIC.

Fuente de Energía	Bacterias sulfato reductoras (utilizan el oxígeno del sulfato para su respiración).
	Bacterias del hierro (utilizan el sustrato como fuente de energía).
	Bacterias sulfa-oxidantes (utilizan el azufre como fuente de energía).
Fuente de Carbono	Heterótrofas (el carbón lo obtienen de la materia orgánica).
	Autótrofas (obtienen energía de las reacciones de CO ₂).
Forma de Respiración	Aerobias (requieren de oxígeno libre para vivir).
	Anaerobias (viven en ausencia de oxígeno libre).

Tabla 1.5. Tabla de de temperatura optima de crecimiento.

Clasificación	Rango de Temperatura (°C)	Temperatura Óptima (°C)
Mesofilicos	20 a 45	25 – 40
Termofilicos	45 a 90	55 – 65

1.4.3 BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS (BSR).

La bacteria sulfato reductora reduce el sulfato o sulfuro, a menudo la corrosión en acero y hierro ocurre bajo condiciones anaerobias en presencia de BSR. La BSR usa el ión sulfato para producir sulfuro de hidrogeno.

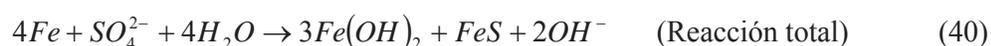
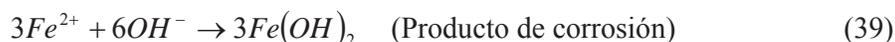
Las BSR entre otros autores los clasifican de la siguiente manera:

Tabla 1.6. Clasificación de las BSR en subgrupo¹³.

Subgrupo 1	Subgrupo 2	Subgrupo 3	Subgrupo 4
Desulfotomaculum	Desulfobulbus	Desulfobacter	Desulfurella desulfuromonas
	Desulfomicrobium	Desulfobacterium	
	Desulfomonas	Desulfococcus	
	Desulfovibrio	Desulfomonile	
	Termodesulfobacterium	Desulfonema	
		Desulfosarcina	

Esta clasificación ha sido la más importante asociada con corrosión y son la principal causa de problemas de MIC.

En 1934, von Wolzogen Kuhr y Van der Vlugt publican artículo sobre microorganismos en el suelo produciendo corrosión a tubos de acero enterrados. Las reacciones propuestas fueron¹⁴:



El proceso se muestra gráficamente en la figura 1.13. Este ejemplo clásico, originalmente propuesto para una falla de corrosión, involucrando la eliminación de hidrogeno fue usado por la bacteria para reducir de sulfato a sulfuro. Sin la bacteria, el proceso se detienen en la ecuación 37 porque la superficie podría cubrirse por una capa de hidrogeno. Ver figura 1.14.

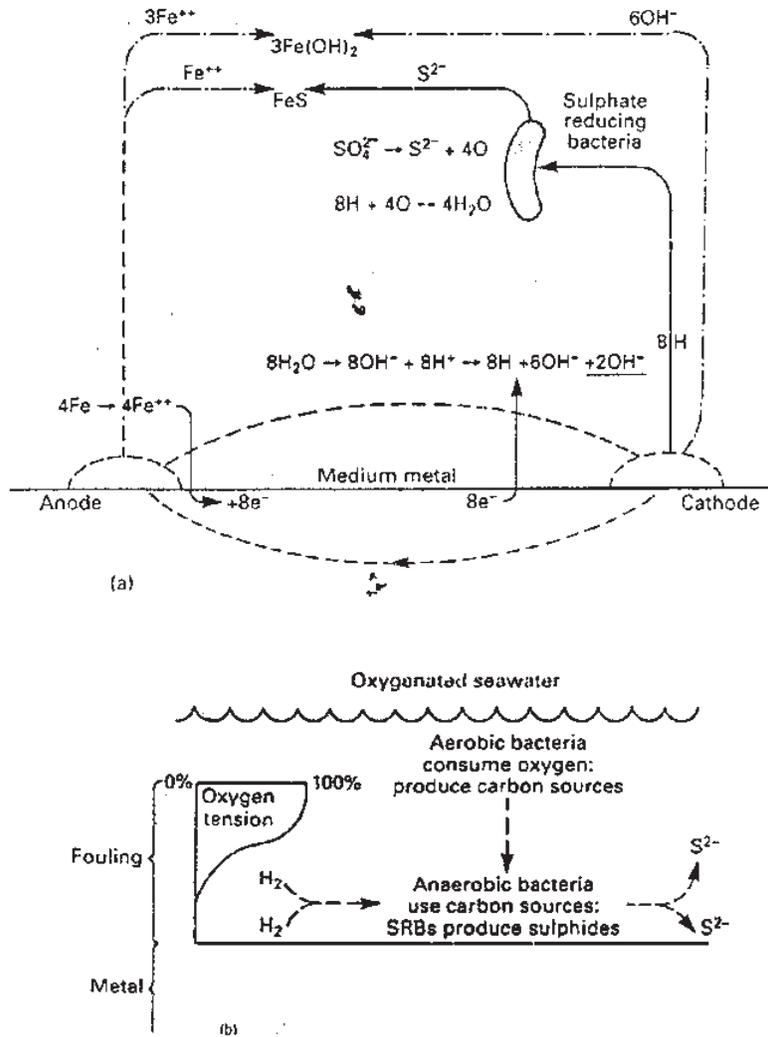


Figura 1.13. (a) Influencia de la BSR sobre la corrosión del acero. (b) Variaciones a través del espesor de la biopelícula¹⁵.

1.4.5 CRECIMIENTO DE POBLACIONES

La velocidad de crecimiento es el cambio en el número de células por unidad de tiempo. El tiempo requerido para que a partir de una célula se formen dos células o el tiempo requerido para duplicar una población de células se llama *tiempo de generación* o tiempo de duplicación. En una sola generación se duplica el número de células o masa celular, en minutos en ocasiones en horas o días.

1.4.6 CRECIMIENTO EXPONENCIAL

Modelo de incremento de la población en el que el número de células se dobla cada cierto período de tiempo. Una de las características del crecimiento exponencial es que la velocidad de incremento en el número de células es lenta inicialmente pero después incrementa constantemente. Como muestra la figura 1, típica curva de crecimiento exponencial expresada aritméticamente, la pendiente va incrementando progresivamente. Esta figura se obtuvo de un crecimiento de una única célula que tiene un tiempo de generación de 30 minutos, tabla 1. En la figura 2 se presenta el número de células en escala logarítmica versus tiempo en escala aritmética (Gráfico semilog) lo que da una línea recta, este es un inmediato indicador de que las células están creciendo exponencialmente. Este tipo de gráficos semilog es útil para la estimación de tiempos de generación a partir de datos experimentales, el tiempo de generación puede leerse directamente a partir del gráfico figura 3.

1.4.7 CICLO DE CRECIMIENTO DE POBLACIONES

Se ha visto el ciclo de crecimiento parcialmente en la parte de crecimiento exponencial. Un cultivo bacteriano simple y homogéneo tiene un ciclo de crecimiento como el que se representa a continuación:

Fase de latencia, exponencial, estacionaria y de muerte, ver figura 1.15.

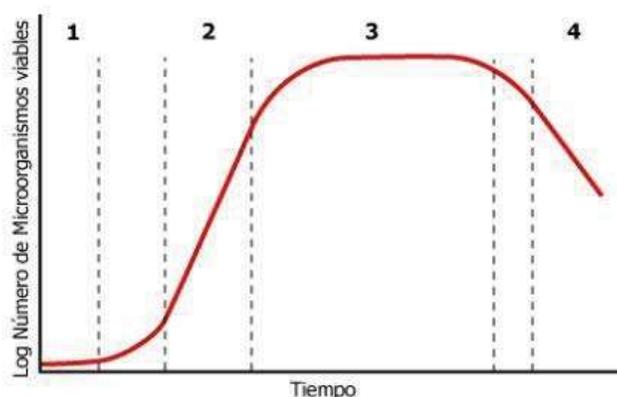


Figura 1.15. Curva típica de crecimiento de una población bacteriana. 1 Fase de latencia; 2 Fase exponencial; 3 Fase estacionaria o meseta; 4 Fase de muerte.

Fase de latencia: Cuando una población microbiana se inocula en un medio fresco, el crecimiento ocurre después de cierto tiempo. Si un cultivo en crecimiento exponencial se inocula exactamente el mismo medio, no se observa esta fase sino que sigue creciendo exponencial, se requiere cuando las células se toman de un cultivo viejo, también cuando las células han sido dañadas por tratamientos: radiaciones, tóxicos, calor, también cuando se pasan de un medio rico a un medio pobre.

Fase exponencial: Es la consecuencia de que una célula se divida en dos, estas en otras dos y así sucesivamente, la mayoría crecen exponencialmente pero las velocidades de crecimiento exponencial pueden variar esencialmente. Es influenciada por las condiciones ambientales (temperatura, composición del medio de cultivo) y por las características genéticas del microorganismo.

Fase estacionaria: En un cultivo donde no se renueva el medio un cultivo el crecimiento exponencial no puede ocurrir indefinidamente. Habitualmente un nutriente esencial del medio de cultivo se acaba, o algún producto de desecho se acumula en el medio hasta que alcanza una concentración inhibitoria de crecimiento exponencial. No hay incremento neto o decremento del número de células. Sin embargo, aunque no hay crecimiento, ocurren funciones celulares, incluyendo el metabolismo bioenergético y algunos procesos biosintéticos.

Fase de muerte: Si la incubación continúa después que la población alcanzó la fase estacionaria las células entran en fase de muerte, en algunos casos acompañada de lisis celular, es también de acuerdo a la figura 1.15 una función exponencial. Sin embargo, en muchos casos la velocidad de muerte es mucho más lenta que la velocidad de crecimiento exponencial.

1.4.8 IMPACTO ECONÓMICO DE LA MIC.

En la figura 1.16 muestra el impacto económico de Estados Unidos, el costo directo de la corrosión fue de 137.9 mil millones de dólares por año en 5 diferentes tipos de industrias⁴.

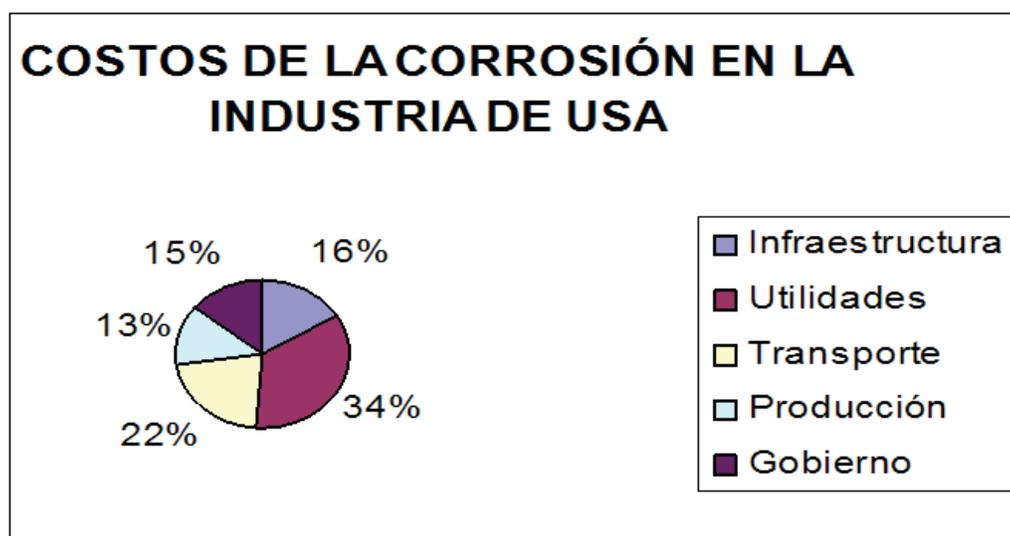


Figura 1.16. Industria afectada por la corrosión en Estados Unidos.

Se estima que el daño causado por MIC es alrededor del 20 % de todos los daños por corrosión de metales son microbiológicamente inducidos. El costo de esta deterioración es de aproximadamente \$ 55 millones de dólares en USA debido a fallas de los equipos metálicos de intercambiadores de calor solamente en los últimos 8 años; el daño en producción, transporte y almacenamiento de petróleo supera los \$ 100 millones de dólares por año, sin contar los costos por pérdida de material y contaminación ambiental y su

corrección; y se estima que en grandes centrales nucleares el impacto económico de las fallas de sus sistemas alcanza el millón de dólares por día.

1.5 ACERO API 5L – X60

Los aceros comúnmente usados para construir gasoductos y oleoductos pertenecen a la serie API 5L (American Petroleum Institute por sus siglas en inglés). Se designa con una X seguida de dos cifras, que representan los dos primeros dígitos del valor mínimo del límite de fluencia, por ejemplo un acero API X-60 designa un acero cuyo límite de fluencia es de 60000 lbs/plg² como mínimo, y un acero API X-65 tendrá un límite de fluencia de 65000 lbs/plg² como mínimo^{16,17,18}.

Se han obtenido aceros con bajo contenido de Carbono, Azufre, Fósforo y Nitrógeno, y una adecuada combinación de elementos tales como Cobre, Cromo, Magnesio, Molibdeno, Niobio, Vanadio y Titanio, además éstos aceros son tratados con Calcio durante la etapa de refinación secundaria para modificar la morfología de inclusiones.

Los procesos termodinámicos y de soldadura también han sido considerados. Así por ejemplo, se ha recomendado utilizar temperaturas de laminación relativamente altas durante los pasos finales de laminación gruesa con el propósito de obtener microestructuras ferríticas uniformes. Durante los procesos de soldadura, se recomienda obtener zonas afectadas térmicamente con poca dureza, a fin de asegurarse la ausencia de hidrógeno, el cual se relaciona directamente con el agrietamiento de ésta zona.

Es conocido que las propiedades finales de éste tipo de aceros, está directamente relacionada con su microestructura final. Las propiedades de interés en estos aceros son la tensión, tenacidad, ductilidad y soldabilidad. El control de la microestructura final inicia durante la solidificación y continúa durante el calentamiento, la laminación en caliente y subsecuentes procesos, como lo es el conformado de tubos. Por lo que una comprensión de los factores que guían a la manipulación de la austenita es esencial para obtener una microestructura óptima al final del proceso de fabricación de tubos. Para tal propósito, se

le han añadido pequeñas cantidades de elementos, tales como Titanio, Niobio y Vanadio para formar carburos y nitruros y/o carbonitruros, con el fin de obtener tamaños de granos finos y mejorar el límite de fluencia y la tenacidad, reduciendo la temperatura de transición de impacto.

Actualmente, en la fabricación de los aceros, se controlan las partes por millón de los elementos intersticiales tales como el Carbono y el Nitrógeno, se ha disminuido el contenido de Azufre a niveles de 0.002% en peso (reduciendo la susceptibilidad al agrietamiento inducido por Sulfuros) y el contenido de Fósforo (para reducir la tendencia al endurecimiento en las regiones segregadas), de tal forma que los aceros resultantes presenten microestructuras de granos ferríticos con niveles muy bajos de inclusiones no metálicas mediante el control de la morfología de los sulfuros, lo cual mejora también el comportamiento de la tenacidad y la resistencia a la degradación por gas amargo, del acero resultante.

La composición de la aleación puede afectar en gran medida la susceptibilidad a fracturarse. Por ejemplo, para lograr las mejoras en las propiedades mecánicas de los aceros microaleados, se ha disminuido el contenido de Carbono esto con el fin de lograr un aumento en la tenacidad a baja temperatura, y la resistencia se ha compensado con la adición de elementos microaleantes.

El acero motivo de nuestro estudio es acero microaleado con la composición mostrada en la tabla 1.7.

Tabla 1.7. Composición química del acero API 5L –X60¹⁹.

ACERO	C	Mn	Si	P	S	Al	Nb	Cu	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Ca	B
API X-60	0.03	1.57	0.14	0.011	0.002	0.043	0.099	0.32	0.32	0.17	0.0	0.004	0.015	0.005	0.004

- Elementos micro aleantes
- Elementos aleantes

CAPÍTULO 2.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 DIAGRAMA EXPERIMENTAL

Para la realización de esta investigación se desarrollo la siguiente metodología experimental que se muestra en el siguiente diagrama a bloques.

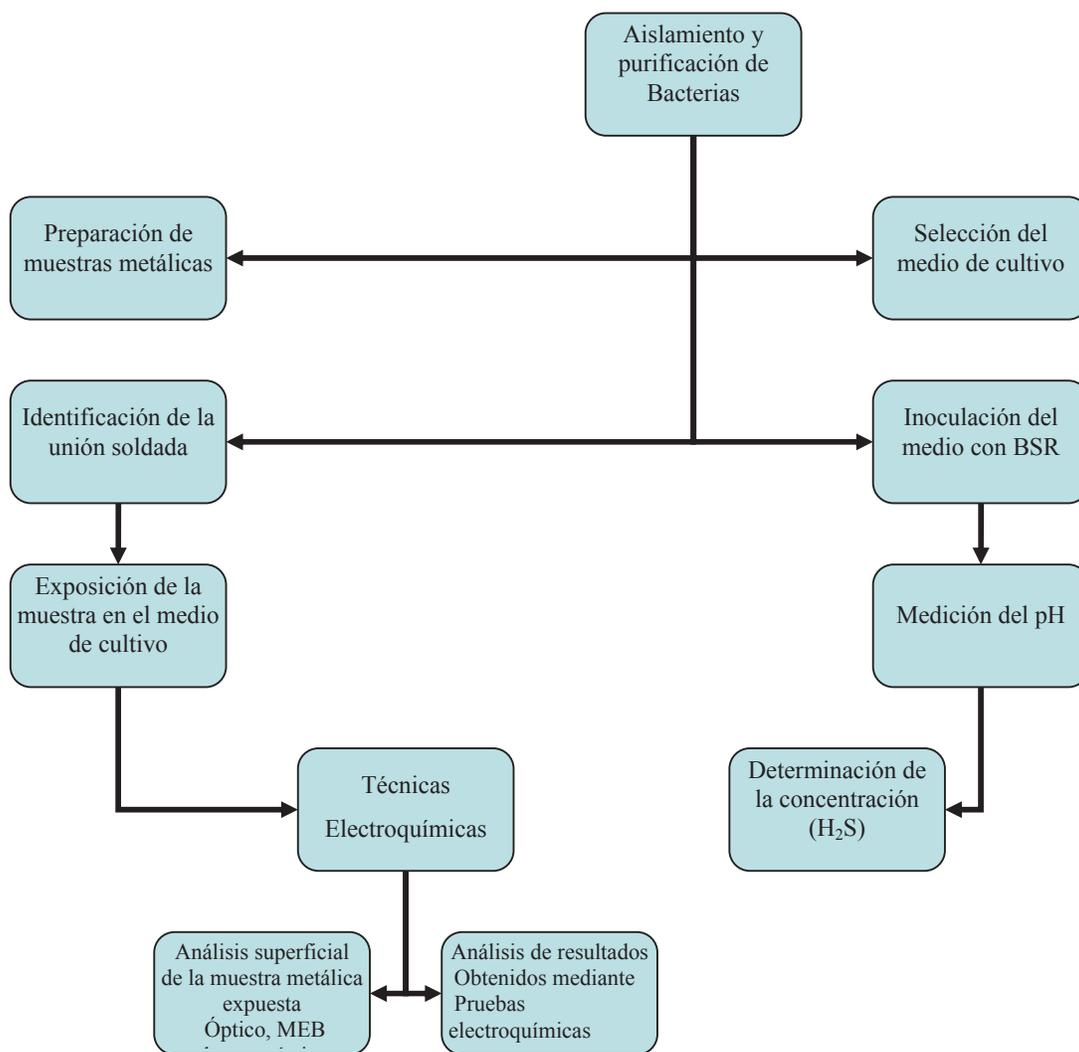


Figura 2.17. Diagrama esquemático del desarrollo experimental.

2.2 AISLAMIENTO DE BACTERIAS

El aislamiento consistió en la preparación de medio de cultivo sólido postgate chantereau, mediante la técnica de estriado se sembraron las bacterias en dicho medio de cultivo sólido. Se resembraron las bacterias de un medio sólido a otro hasta observar que morfológicamente fueron iguales. Después se procedió a preparar medio líquido postgate al cual se le inoculo la bacteria procedente del medio sólido postgate²⁰.

2.3 SELECCIÓN DEL MEDIO DE CULTIVO

Con la toma de muestra de la bacteria, se procedió a seleccionar el medio de cultivo adecuado para que se desarrollen las BSR de manera optima, para la cual se prepararon los siguientes medios a 60°C^{21,22}.

Baar's

Postgate

Desulfovibrio D2

Desulfovibrio D3

Starky

Postgate Chantereau²³

Durante un periodo de 5 días se estuvieron observando los posibles cambios cada 24 horas, así se observo que en el medio de cultivo postgate chantereau se obtuvo crecimiento de bacterias, mientras que en los otros medios de cultivo se encontró crecimiento hasta los 15 días, por esta razón, se decidió utilizar el medio de cultivo postgate chantereau para la realización de pruebas electroquímicas.

2.4 PREPARACIÓN DE MUESTRAS METÁLICAS

2.4.1 METALOGRAFÍAS.

Se realizaron cortes a la placa del acero hasta obtener 12cm de ancho, 25cm de largo con 1.7cm de espesor (ver figura 2.18). De la placa antes mencionada se le realizo 1 corte transversal con las siguientes medidas: 7cm de ancho, 2.5cm de largo y 1.7cm de espesor (ver figura 2.19).

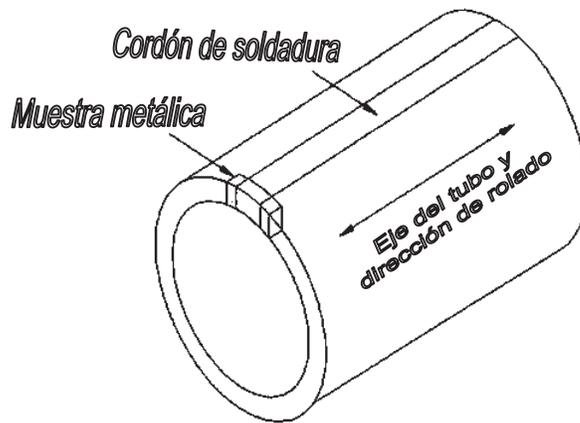


Figura 2.18. Representación esquemática de la obtención de muestra metálica²⁴.

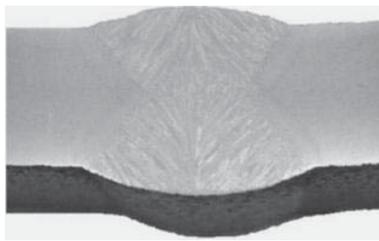


Figura 2.19. Muestra Metálica obtenida para metalografía.

La muestra metálica fue desbastada con papel lija de grado 100, 180, 240, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200 y 1500, posteriormente se pulió con pasta de diamante de 1 μ m hasta obtener acabado a espejo.

2.4.2 IDENTIFICACIÓN DE LA UNIÓN SOLDADA

De la probeta obtenida para metalografía y ya con el acabado a espejo, se le realizó el ataque químico con nital al 2% para revelar la microestructura y posteriormente se observó al microscopio óptico.

Una vez ya identificada la unión soldada, se realizó la obtención de muestras de 1 cm^2 y de 2.5mm de espesor. En total se obtuvieron 54 probetas (27 de MB, 27 Unión Soldada), las cuales fueron utilizadas para las pruebas microbiológicas y electroquímicas.

2.4.3. PRUEBAS MICROBIOLÓGICAS Y ELECTROQUÍMICAS.

De la placa de dimensiones 12cm de ancho, 25cm de largo con 1.7cm de espesor, se le realizaron cortes para obtener las siguientes medidas: 3.5cm de ancho, 0.5cm de largo con 1.7cm de espesor (ver figura 2.20).

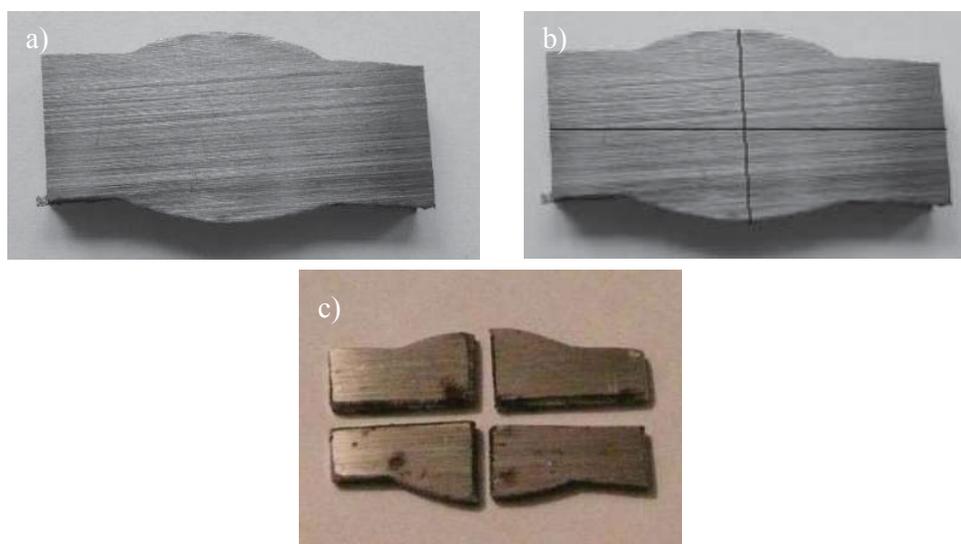


Figura 2.20. Muestras metálicas para pruebas microbiológicas y electroquímicas a) muestra metálica sin desbaste, b) representación esquemática de los cortes para obtener las muestras utilizadas en las pruebas microbiológicas y electroquímicas, c) muestras metálicas utilizadas en las pruebas microbiológicas y electroquímicas.

Las muestras que se utilizaron para las pruebas microbiológicas y electroquímicas tienen 1 cm². Las muestras metálicas tanto para las pruebas microbiológicas como para las pruebas electroquímicas se desbastaron con papel lija de grado 80, 100, 180, 240, 320, 400, 600, 800 y 1000, posteriormente se limpiaron de grasa con alcohol y se metieron a un desecador por 24hrs para evitar formación de óxidos.

2.5 INOCULACIÓN DEL MEDIO CON BSR

Con el medio de cultivo seleccionado postgate chanterreau y con la bacteria aislada, se procedió a inocular la BSR en el medio de cultivo, esto es, se preparó el medio de cultivo postgate chanterreau y se inoculó la BSR en 3 tubos de ensayo los cuales contienen 40ml de medio de cultivo postgate chanterreau. Los tubos con medio de cultivo ya inoculado fueron incubados a 60°C.

2.6 EXPOSICIÓN DE LA MUESTRA METÁLICA EN EL MEDIO DE CULTIVO

Con la preparación previa tanto de muestras metálicas como del medio de cultivo postgate se procedió a la inoculación de la muestra metálica. Ver figura 2.21.

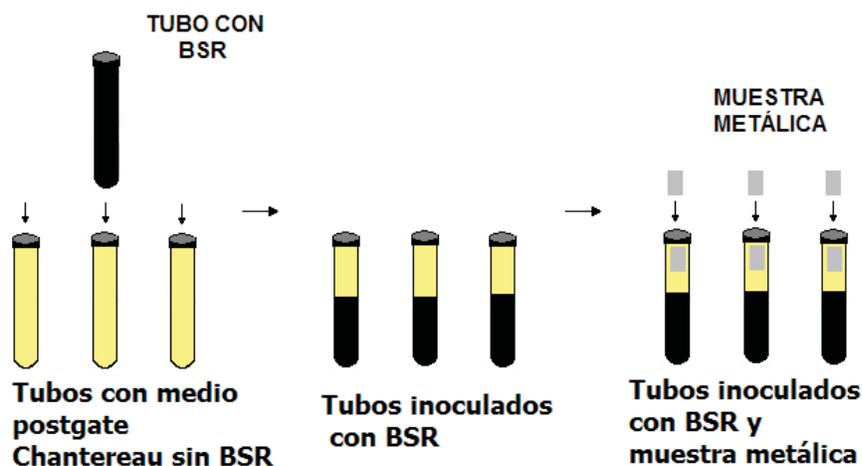


Figura 2.21. Representación esquemática de la inoculación de la muestra metálica.

Con la muestra metálica inoculada se meten los tubos a la incubadora a 60°C y es entonces cuando inician los periodos de 5, 15 y 30 días.

Al término de cada tiempo de exposición o incubación se retiró el tubo de la incubadora para realizarles las pruebas electroquímicas.

2.7 MEDICIÓN DEL pH

Al término de cada periodo de exposición, se retiraron los tubos inoculados con muestras metálicas (MB y US) y se midió el pH de cada tubo con un medidor de pH previamente calibrado con solución buffer de 4 y 7 como puntos de referencia inferior y superior respectivamente.

2.8 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL H₂S

Para la determinación del H₂S se realizó de acuerdo a la norma ASTM D 993-58 (1979)²⁵.

Las soluciones utilizadas son²⁶:

Tiosulfato de sodio 0.01N

Solución de yodo 0.01N

Ácido acético al 10%

Solución de almidón (indicador)

Las ppm de H₂S se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$ppmH_2S = (AB - CD)(341) \quad (41)$$

Donde:

A = Solución de yodo agregado (ml)

B = Normalidad de la solución de yodo

C = solución de tiosulfato de sodio que se uso para la titulación

D = Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio

2.9 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Se realizaron las pruebas electroquímicas, curvas de polarización potenciodinámicas y ruido electroquímico a las muestras de Metal Base (MB) y unión soldada (US) del acero API 5L X-60. Las pruebas electroquímicas se realizaron con el equipo Solartron 1280-B. Para la prueba electroquímica de curvas de polarización potenciodinámicas se utilizó una celda electroquímica que constó de electrolito (medio de cultivo con BSR) y 3 electrodos:

- Electrodo de trabajo (muestra metálica)
- Electrodo auxiliar (grafito)
- Electrodo de Referencia (electrodo de Calomel)

Los parámetros utilizados para la prueba electroquímica de curvas de polarización potenciodinámicas fueron:

Velocidad de barrido 3mV/seg con un intervalo de potencial inicial de $\pm 0.5V$ con respecto al potencial de corrosión.

Para las pruebas electroquímicas de Ruido electroquímico, se utilizó la técnica de 3 electrodos de trabajos nominalmente idénticos.

Los parámetros utilizados para la prueba electroquímica de ruido electroquímico fueron:
Adquisición de 1040 puntos, tomando un punto por segundo.

2.10 ANALISIS SUPERFICIAL DE LA MUESTRA METÁLICA EXPUESTA

2.10.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

A la finalización de cada período de exposición, se retiró el tubo de la incubadora y se extrajeron las muestras metálicas. Dichas muestras fueron limpiadas²⁷ de acuerdo a la

Norma ASTM G1 de limpieza de Metales, posteriormente se observaron en el microscopio óptico metalográfico.

En el microscopio metalográfico se observó la morfología del ataque para cada muestra metálica y se determinó la profundidad promedio de picadura mediante la técnica de enfoque y desenfoco.

2.10.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Al finalizar cada periodo de exposición, la muestra metálica inoculada para análisis con MEB, se le realizó la fijación de la materia orgánica (biopelícula y BSR) con glutaraldehído al 2.5% durante 15min, posteriormente se deshidrató con soluciones de alcohol absoluto en agua destilada al 50, 60, 70 80, 90 y 100% con un tiempo de 10min en las concentraciones de 50 a 90 y de 15min para la concentración del 100%.

A la muestra metálica con las biopelículas y BSR fijadas, se le proporcionó una metalizada con cobre de aproximadamente 7Å. El equipo utilizado en el análisis superficial fue un microscopio electrónico de barrido de marca JEOL modelo 6400 del IIM.

La bacteria se fijó con la finalidad de poder observar en el MEB la formación del biopelícula y morfología del ataque producido por las BSR durante el periodo de exposición.

CAPÍTULO 3.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 ASPECTOS MICROBIOLÓGICOS

En el laboratorio de corrosión del IIM se obtuvo crecimiento de BSR en medio sólido postgate a 60°C, las colonias de BSR se muestran en la figura 3.22. Las colonias de bacterias tuvieron un tiempo de incubación de 5 días, estas colonias se consideran que pertenecen a una cepa pura de bacterias debido a que se presentan una misma forma, tienen un rango óptimo de pH entre 6.6-7.4, rango de temperatura óptima para bacterias termofilicas es de 40-65°C, rango de tamaño de 2-9 μ m y color¹⁶ para saber de manera cualitativa de que se trataba de un cultivo puro, por lo que es indicativo de un solo género de colonia de bacterias.



Figura 3.22. Colonias de BSR formadas en medio sólido postgate a los 5 días de incubación a 60°C.

A continuación se presentan otros aspectos microbiológicos característicos¹⁵.

Tamaño promedio de la colonia 1.4cm

Color amarillento

Elevación plana

Forma irregular

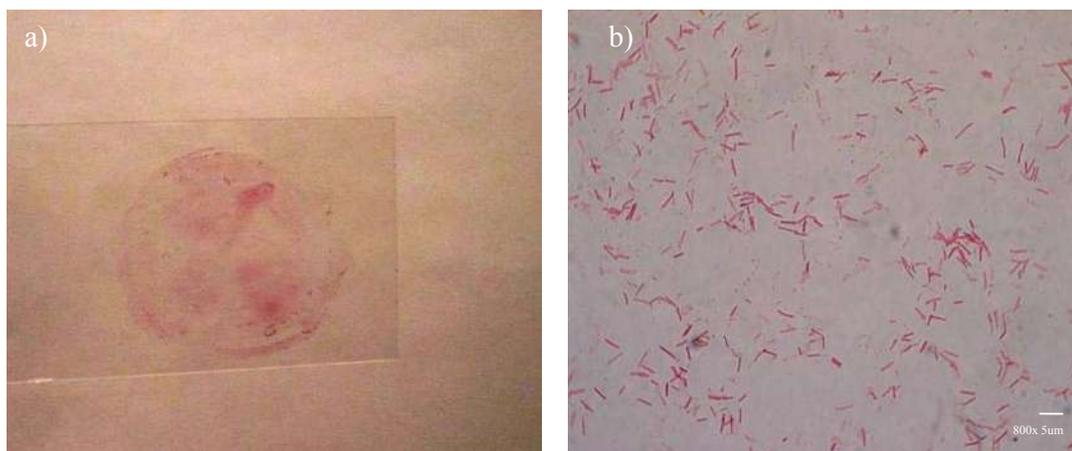


Figura 3.23. a) Frotis usado para la identificación de la bacteria. b) BSR obtenidas con el microscopio óptico a 100X.

Otras características encontradas en el análisis microbiológico de la bacteria aislada y purificada son las siguientes:

Gram negativa

Forma bacilar

Estrictamente anaerobio

Producción de H_2S

Ennegrecimiento del medio de cultivo

Precipitados de color negro

En la figura 3.24 se muestra micrografía de una muestra metálica con BSR debidamente fijada y metalizada, la cual fue observada en el MEB. La cual muestra la BSR y biopelícula. Se puede observar que el tamaño de la BSR promedio es de $5\mu m$.

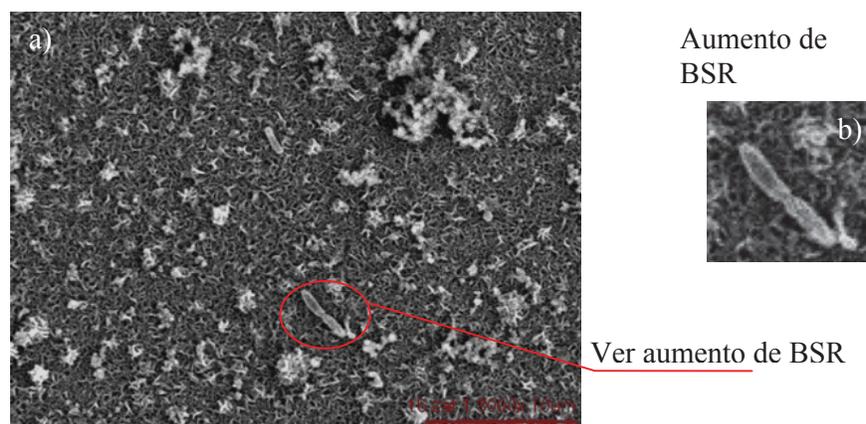


Figura 3.24. a) Micrografía de MEB a 3000X de la Unión Soldada a 15 días de exposición. b) Aumento de BSR.

Cabe mencionar que en el estudio microbiológico solo se obtuvo el género y no se pudo obtener la especie a la que pertenece la bacteria, esto debido a que no se cuenta en el laboratorio de corrosión el equipo y/o reactivos necesarios para esta determinación, por lo que en el presente trabajo se usara género de la bacteria seguido de las letras SP (sin especie) para mencionar la bacteria con la cual se trabajó en el presente trabajo de investigación.

3.2 IDENTIFICACIÓN DE LA UNIÓN SOLDADA Y CORTE DE MUETRAS

Se realizaron metalografías para poder identificar las zonas de la unión soldada para obtener las muestras, lo cual ya se menciona en el capítulo 2.4 de esta tesis.

En la figura 3.25 se muestran las micrografías realizadas al acero API X-60 para la identificación de la unión soldada.

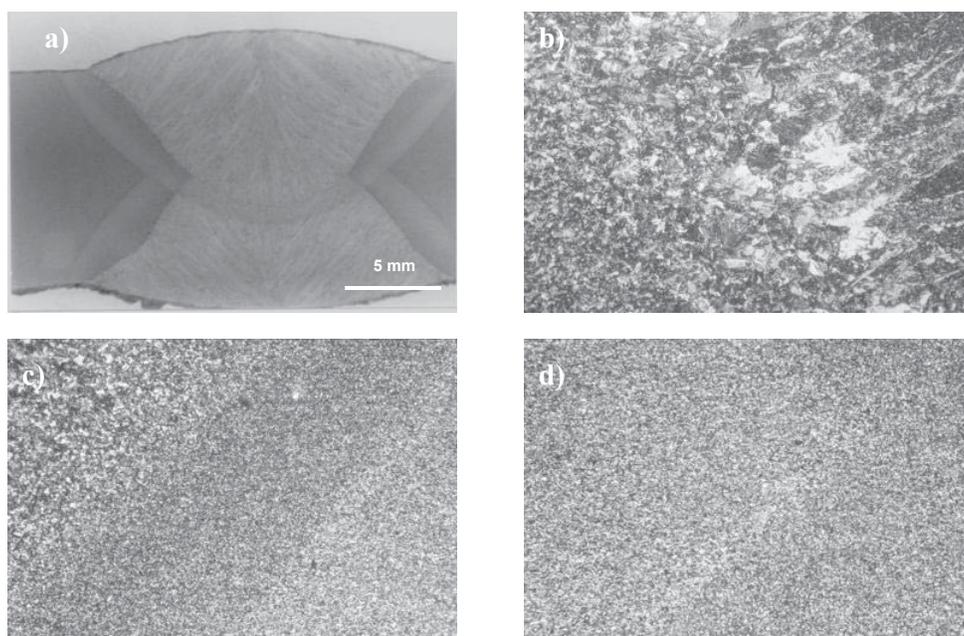


Figura 3.25. Micrografía a 200X. a) Unión soldada, b) Zona de Fusión, c) Zona Afectada Térmicamente d) Metal Base.

En la figura 3.25 a) se muestra la unión soldada en doble pasada, b) zona de fusión, presenta estructura columnar y esta formada principalmente de ferrita acicular y se puede observar la zona de recalentamiento c) zona afectada térmicamente, se observa que tiene granos más pequeños y d) metal base, en la cual se observa ferrita poligonal (áreas claras) y perlita (áreas oscuras).

3.3 MEDICIÓN DEL pH Y DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL H₂S

Se realizó la medición del pH y la determinación del H₂S al medio sin BSR, al cual se denominó como blanco, con y sin muestras metálicas.

Al finalizar el cada periodo de exposición, se retiró el tubo de la incubadora y se midió el pH así como también se realizó la determinación de la concentración del H₂S como se explicó en el capítulo 2.9. Las medidas de pH y la determinación de la concentración del H₂S se reportan en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Resumen de la medición de pH y determinación de la concentración de H₂S con respecto al tiempo.

Medio de crecimiento a 60°C	Inicio de la experimentación		Días de exposición					
	Blanco		5		15		30	
	pH	H ₂ S ppm	pH	H ₂ S ppm	pH	H ₂ S ppm	pH	H ₂ S ppm
Con BSR sin muestra metálica	7.5	0	7.1	23.6	6.8	40.6	7.0	40.2
Con BSR con muestra metálica	7.5	0	7.1	28.8	6.8	44.5	7.0	43.8

Cabe mencionar que el pH inicial es de 7.5 y para el H₂S es de 0; como se puede ver en la tabla 3.8 dentro de los primeros 5 días comienza la actividad microbiana o fase de latencia y por consiguiente la producción del H₂S, por lo que el pH tiende a acidificarse (ver figura 1.15), y conforme avanza el tiempo, el medio se acidifica alcanzando un valor mínimo de pH de 6.89 y con 44.50 de H₂S con muestra metálica a los 15 días (fase logarítmica), en este periodo de tiempo o fase la BSR presenta la mayor actividad microbiana la cual se ve favorecida por la temperatura y los nutrientes del medio de cultivo. A los 30 días el pH tiende a aumentar hasta alcanzar un valor de 7.34 y una concentración de H₂S de 45.86, esta variación se debe a que la BSR entra en su etapa estacionaria o meseta y la actividad microbiana^{28,29} se reduce debido a que en el medio de cultivo ya no hay nutrientes y la BSR comienza a morir. Esto se observa que del periodo de 5-15 días el H₂S presenta un incremento de 15.64ppm y esto es menor con respecto al que se presentó de 15-30 días que fue de 1.36ppm.

Es importante mencionar que el laboratorio de corrosión no cuenta con un Espectrofotómetro, el cual es muy empleado para seguir el crecimiento microbiano el cual permite visualizar la etapa de crecimiento en la que se encuentra el microorganismo, sin embargo, con los valores de pH del medio de cultivo con BSR y con los valores de H₂S se pudo determinar la etapa de crecimiento microbiano de manera indirecta de acuerdo con la gráfica de crecimiento de población bacteriana^{30,31,32} correspondiente a la figura 1.15.

3.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

3.4.1 CURVAS POTENCIODINÁMICAS

Se realizaron curvas de polarización potenciodinámicas al medio de cultivo sin BSR y con BSR, tanto para MB como para US. Las pruebas electroquímicas se realizaron 2 veces para poder observar si se presenta reproducibilidad del sistema. En la figura 3.26 y 3.27 se muestran las curvas potenciodinámicas de las muestras de acero X-60 de MB y de US respectivamente, inmersas en medio postgate a 60°C.

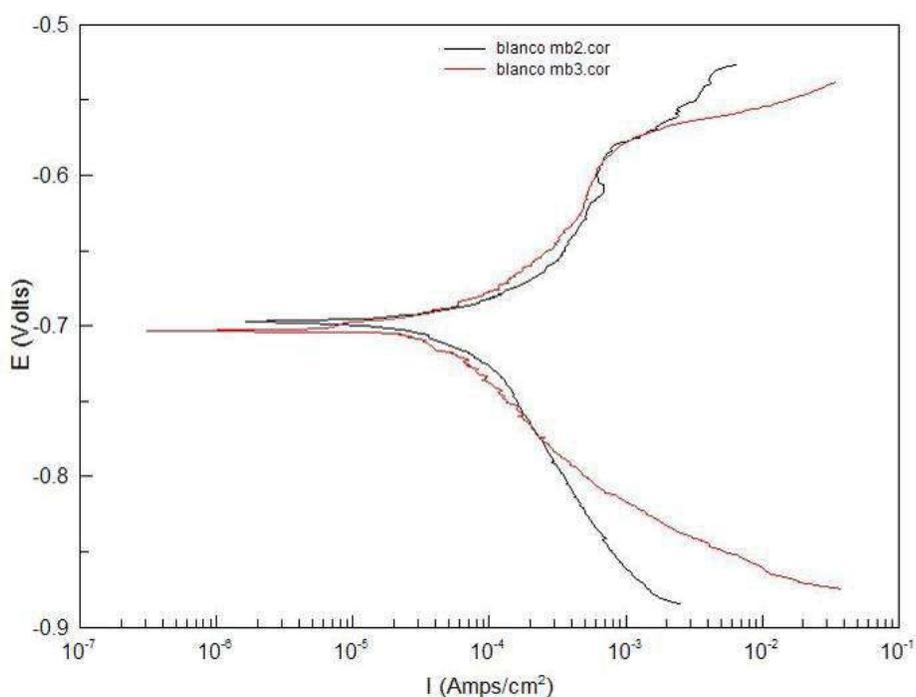


Figura 3.26. Curvas potenciodinámicas de muestras de acero X-60 del MB inmerso en medio postgate chantereau a 60°C.

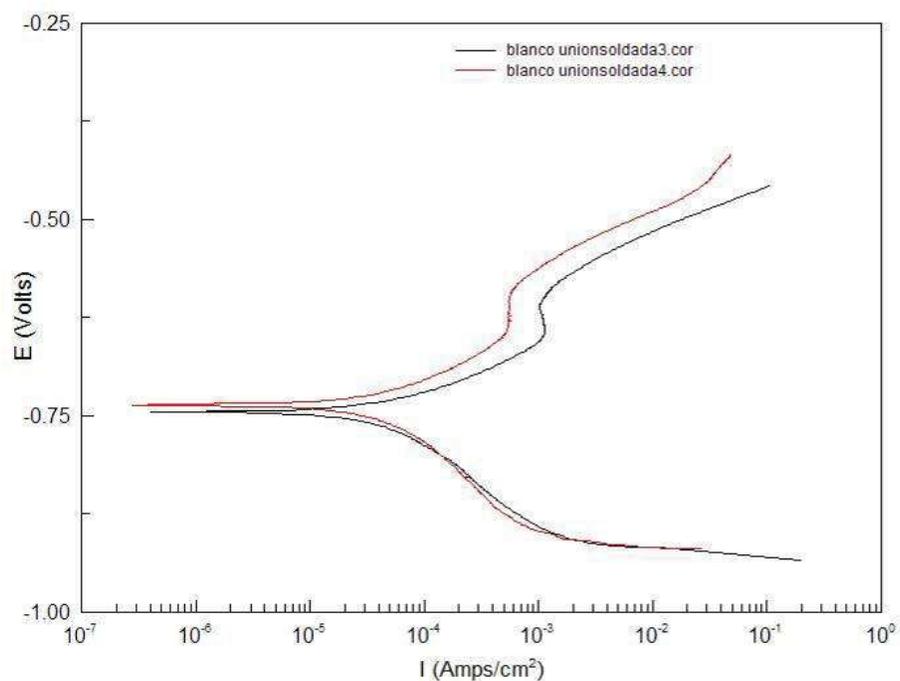


Figura 3.27. Curvas potenciodinámicas de muestras de acero X-60 de US inmerso en medio postgate chantereau a 60°C.

En las figuras 3.26 y 3.27 se observa un comportamiento similar, en la figura 3,26 en la curva catódica es por transferencia de carga y para la curva anódica presenta pasivación y lo mismo se presenta para la figura 3.27; lo cual se puede tomar como reproducible.

Los potenciales de corrosión y la densidad de corriente correspondientes a las figuras 3.26 y 3.27 se presentan en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Cálculos obtenidos de las curvas potenciodinámicas de las figuras 3.26 y 3.27.

Curva Potenciodinámica	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($A\ cm^2$)	V_{corr} (MPY)
Blanco mb2	-0.69	1.07E-5	4.88
Blanco mb3	-0.70	1.00E-5	4.56
Bco. unionsol3	-0.74	1.12E-5	5.12
Bco. unionsol4	-0.73	1.10E-5	5.02

De la tabla 3.9 se observa que la velocidad de corrosión del blanco es baja, por lo que procedió a ver el efecto de la BSR sobre las muestras metálicas del acero API X-60.

En la figura 3.28 se pueden observar los resultados de la medición del E_{corr} con respecto al tiempo del acero X-60 inmerso durante los periodos de exposición de 5, 15 y 30 días en medio de cultivo postgate con BSR a 60°C.

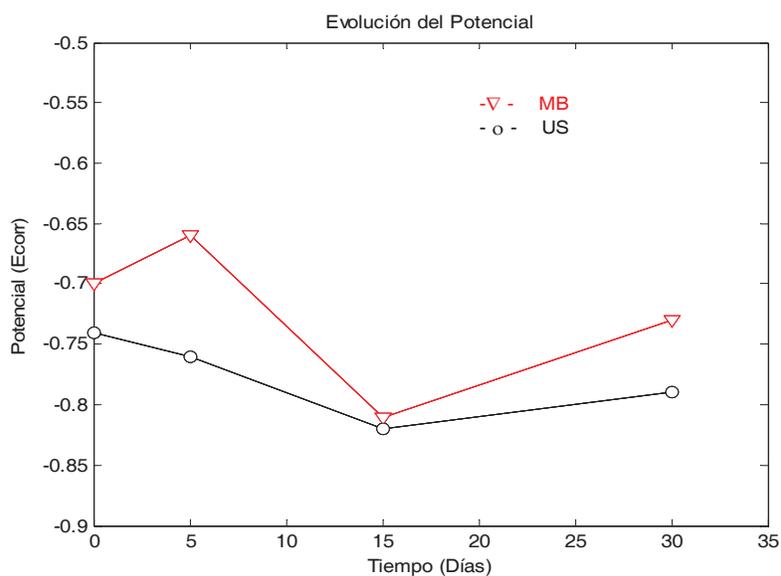


Figura 3.28. Evolución de los potenciales del MB y US del acero X-60 expuesto al medio de cultivo postgate con BSR a 60°C.

Los resultados mostrados en la figura 3.28 indican que el comportamiento del E_{corr} del acero X-60 en medio de cultivo postgate con BSR a 60°C. En el caso de las muestras de acero de MB presenta una variación del potencial, el cual presenta su valor más electronegativo a los 15 días. Por otro lado, en la unión soldada se observa una tendencia de estabilización aunque también presenta a los 15 días su valor más electronegativo. Para ambos casos se ve el efecto de la BSR a los 15 días alcanzando su máximo valor electronegativo. Este comportamiento puede ser atribuido a la actividad microbiana, principalmente porque en este tiempo de incubación (15 días) se puede localizar la fase de crecimiento logarítmico de la BSR.

Se realizaron curvas polarización potenciodinámicas para los tiempos de 5, 15 y 30 días de exposición con BSR, con la finalidad de observar el comportamiento del acero en el medio de cultivo con BSR. En la figura 3.29 se observan las curvas de polarización potenciodinámicas para MB.

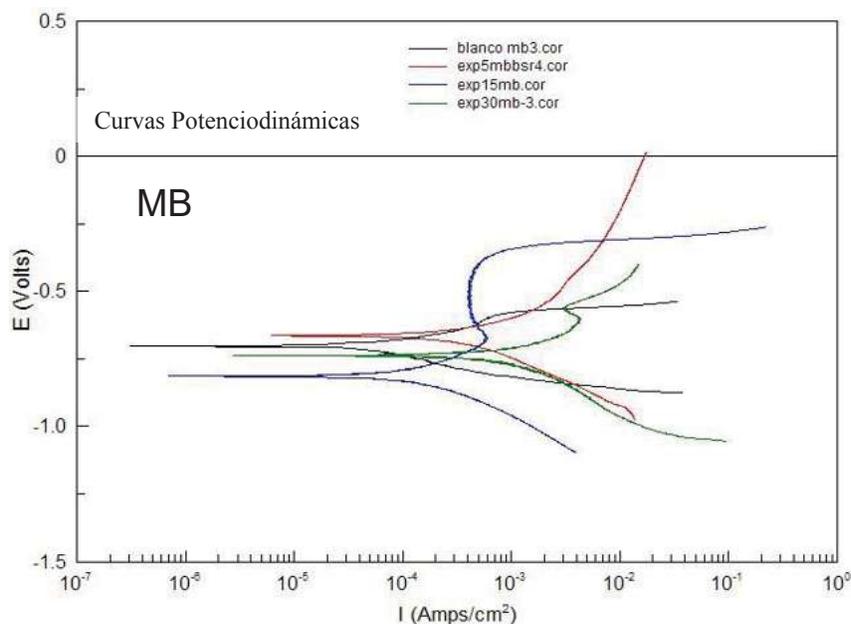


Figura 3.29. Curvas Potenciodinámicas a los 5, 15 y 30 días de exposición de las muestras de acero API X-60 de Metal Base (MB) inmersas en medio postgate chantereau a 60°C.

En la figura 3.29 se muestran las curvas potenciodinámicas obtenidas a la finalización de cada periodo de exposición a las BSR lo cual se observa que:

Blanco MB, en la curva catódica se presenta un proceso de transferencia de carga (TC) o activacional, y en la curva anódica se observa pasivación y la densidad de corriente se mantiene constante con un valor de corriente de $-4.33E-4$ y nuevamente activacional, lo que significa que la capa pasiva se rompió por un breve lapso de tiempo y después se volvió a cerrar por lo que el proceso de corrosión se inició.

5MB, en la curva catódica se presenta un proceso de TC, y en la curva anódica se presenta el proceso activacional que y con un valor de corriente de $-2.8E-3Acm^{-2}$ tiende a pasivarse y con ello la velocidad de corrosión tiende a disminuir ya que en la densidad de corriente se mantiene casi constante; y de acuerdo con la tabla 3.8 y la figura 1.15, la BSR se encuentra en su fase de latencia y la producción de H_2S es baja por lo que no favorecen al incremento de la velocidad de corrosión (ver tabla 3.10).

15MB, en la curva catódica se presenta un proceso de TC y en la curva anódica se presenta el proceso activacional, y alcanzando un valor de corriente de $-5.7E-4Acm^{-2}$ y con potencial de $-0.68V$ se presenta pasivación; y con un valor de corriente de $-5.8E-4Acm^{-2}$ y con un potencial de $-0.37V$ se vuelve activacional. Esto es indicativo que la capa pasiva se rompió y se regenera y con ello la velocidad de corrosión aumenta ya que al final se observo el proceso activacional; en este periodo la BSR se encuentra en su fase logarítmica y el medio se vuelve agresivo y favorece al incremento de la velocidad de corrosión.

30MB, en la curva catódica se presenta un proceso de TC y en la curva anódica se presentan los procesos activacional, y alcanzando un valor de corriente de $-3.4E-3Acm^{-2}$ y $-0.64V$ de potencial, el proceso de corrosión tiende a pasivarse y posteriormente a un valor de $-4.4E-3Acm^{-2}$ y con un potencial de $-0.53V$ el proceso vuelve a ser activacional. Esto es indicativo que la capa pasiva se rompe y se regenera y la velocidad de corrosión aumenta; en este periodo exposición la BSR se encuentra en su fase estacionaria y aunque la actividad microbiana se reduce, y de acuerdo a la tabla 3.8, el H_2S presenta su mayor producción por lo que el favorece a que la velocidad de corrosión se incremente y siendo este periodo el que presente la velocidad más alta de corrosión.

Cabe mencionar que la depositación de productos de corrosión y la formación del bioensuciamiento ayuda a la pasivación, este proceso de pasivación se presentan en las curvas anódicas de la figura 3.29.

Para la elaboración de los cálculos de velocidad de corrosión se considero lo siguiente:

Le técnica de extrapolación de Tafel para estas curvas potenciodinámicas no fue aplicable ya que Tafel nos dice que se debe aplicare esta técnica para comportamiento activacional y las curvas que se obtuvieron presentan comportamiento activacional y de pasivación por lo que se desprecio la curva anódica y solo se trabajó con la curva catódica.

En la Tabla 3.10 se reportan los cálculos realizados de las curvas potenciodinámicas de MB la figura 3.29.

Tabla 3.10. Cálculos obtenidos de las curvas potenciodinámicas del MB del acero API X-60.

Curva Potenciodinámica	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A cm ²)	V_{corr} (MPY)
Blanco MB	-0.70	1.00E-5	4.56
5MB	-0.66	5.90E-5	26.93
15MB	-0.81	14.36E-5	65.55
30MB	-0.73	16.64E-5	73.03

En la figura 3.30 se observan las curvas de polarización potenciodinámicas para la unión soldada (US) del acero X-60.

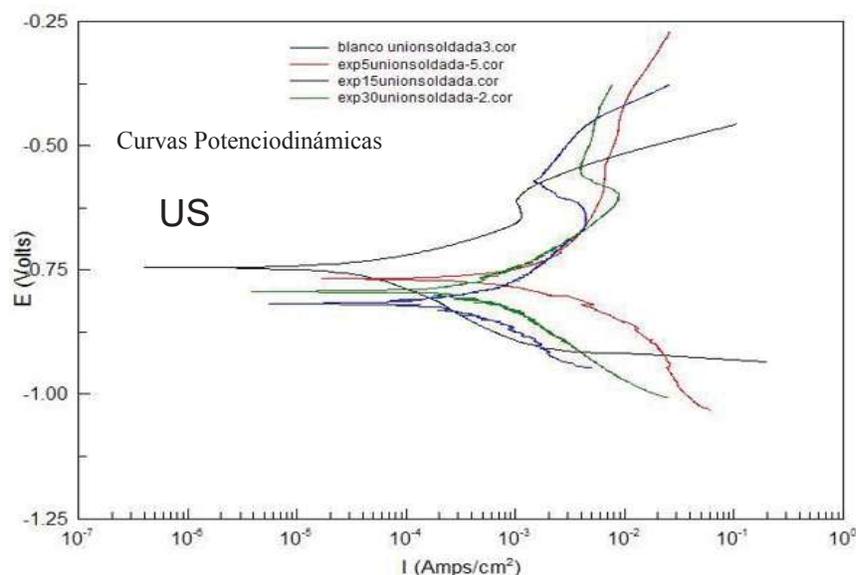


Figura 3.30. Curvas Potenciodinámicas a los 5, 15 y 30 días de exposición del acero API X-60 de US y BSR a 60°C.

En la figura 3.30 se muestran las curvas potenciodinámicas obtenidas para los tiempos de exposición de 5, 15 y 30 días a las BSR para las muestras del acero X-60 de la US lo cual se observa que:

Blanco US, en la curva catódica se presenta un proceso de transferencia de carga (TC), y en la curva anódica se observa pasivación con una corriente de $-1E-3Acm^{-2}$ y $-0.65V$ de potencial y cuando alcanza un valor de corriente de $-1.2E-3Acm^{-2}$ con un potencial de -

0.59V el proceso vuelve a ser activacional, lo que significa que la capa pasiva se rompió y después se regenera por lo que el proceso de corrosión se inicio.

5US, en la curva catódica se presenta un proceso de TC y en la curva anódica tiende a la pasivación con un valor de corriente de $-5.1E-3Acm^{-2}$ con $-0.63V$ y con ello la velocidad de corrosión tiende a disminuir o mantenerse casi constante ya que en la densidad de corriente se mantiene casi constante; y de acuerdo con la tabla 3.8 y la figura 1.15, la BSR se encuentra en su fase de latencia y la producción de H_2S es baja por lo que no favorecen al incremento de la velocidad de corrosión (ver tabla 3.11 en la columna de V_{corr}).

15US, en la curva catódica se presenta un proceso de TC y en la curva anódica se presenta el proceso activacional, y cuando alcanza un valor de corriente de $-3.9E-3$ se presenta el proceso de pasivación con $-0.67V$ de potencial hasta llegar a un valor de corriente de $-1.8E-3Acm^{-2}$ con $-0.55V$ de potencial, en este punto el proceso vuelve a ser activacional. Esto es indicativo que la capa pasiva se rompió y se regenera y con ello la velocidad de corrosión aumenta ya que al final se observo el proceso activacional; en este periodo la BSR se encuentra en su fase logarítmica y el medio se vuelve agresivo y favorece al incremento de la velocidad de corrosión.

30US, en la curva catódica se presenta un proceso de TC y en la curva anódica se presentan los procesos activacional y cuando alcanza un valor de corriente de $-8.4E-3Acm^{-2}$ y $-0.61V$ de potencial se presenta pasivación. Esto es indicativo que la capa pasiva se rompe y se regenera y la velocidad de corrosión aumenta; en este periodo exposición la BSR se encuentra en su fase estacionaria y aunque la actividad microbiana se reduce, y de acuerdo a la tabla 3.8, el H_2S presenta su mayor producción por lo que el favorece a que la velocidad de corrosión se incremente y siendo este periodo el que presente la velocidad más alta de corrosión como se observa en la tabla 3.11 en la columna de V_{corr} .

Tabla 3.11 se reportan los cálculos realizados de las curvas potenciodinámicas de la unión soldada de la figura 3.30.

Tabla 3.11. Cálculos obtenidos de las curvas potenciodinámicas de US del acero API X-60.

Curva Potenciodinámica	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($A\ cm^2$)	V_{corr} (MPY)
Bco. unión soldada-3	-0.74	1.12E-5	5.12
Exp5unionsoldada-5	-0.76	17.03E-5	77.74
Exp15unionsoldada	-0.82	15.55E-5	70.98
Exp30unionsoldada-2	-0.79	18.77E-5	85.33

Como puede observarse en las tablas 3.10 y 3.11, a medida que transcurre el tiempo el E_{corr} se va haciendo más electronegativo esta tendencia nos indica un aumento en la velocidad de corrosión, aunque no solo este parámetro es el determinante de la variación de la velocidad de corrosión ya que esta prueba electroquímica hace variar el E_{corr} y el equipo sensa esta fluctuación por lo que la i_{corr} juega un papel más importante en la determinación de la velocidad de corrosión, esto es, si la gráfica tiende estar más hacia la derecha (densidad de corriente i_{corr}) la velocidad de corrosión será mayor con respecto a la que se encuentre graficada hacia a la izquierda sobre el eje de la corriente (ver figura 3.29 y 3.30).

En la figura 3.31 a), b) y c) se observan picaduras en la superficie a los 5, 15 y 30 días de exposición del acero API X-60 de MB inmerso en medio postgate chantereau con BSR a 60°C. En la figura 3.31 d), e) y f) se observan picaduras en la superficie a los 5, 15 y 30 días de exposición del acero API X-60 de US inmerso en medio postgate chantereau con BSR a 60°C.

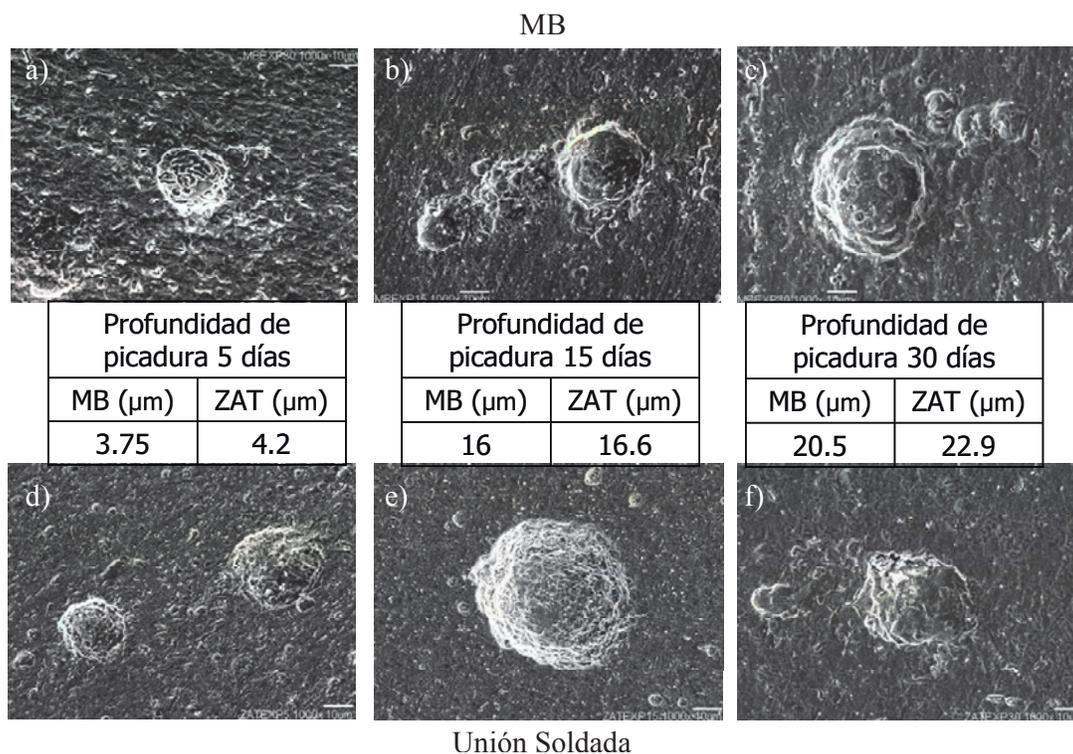


Figura 3.31. Micrografías del MEB a 1000X a los 5, 15 y 30 días de exposición del acero API X-60 inmerso en medio postgate chantereau con BSR a 60°C.

De las micrografías obtenidas se puede decir que la morfología encontrada es de tipo de corrosión localizada y específicamente de picadura.

3.4.2 RUIDO ELECTROQUÍMICO

Para la adquisición de datos de esta técnica complementaria, se realizó una prueba previa de 256 puntos con la finalidad de estabilizar el potencial del acero inmerso en el medio con BSR a 60°C. Posteriormente se realizaron pruebas por triplicado de medición de 1040 puntos para poder obtener datos estadísticos.

En la figura 3.32 se muestra el ruido electroquímico para el acero X-60 al medio de cultivo postgate sin BSR a 60°C.

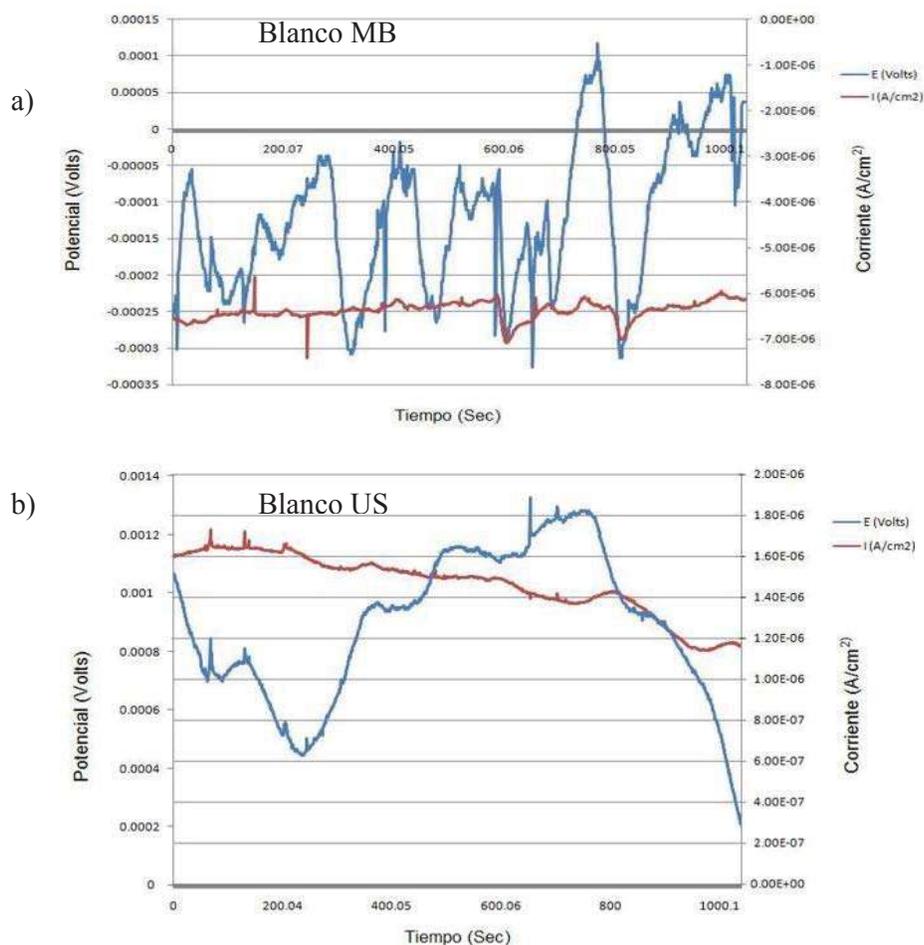


Figura 3.32. Series de tiempo de Ruido Electroquímico de la muestra blanco MB y US de acero X-60 inmerso en el medio de cultivo postgate chantereau a 60°C.

En la figura 3.32 a), presenta el registro de la variación de potencial y corriente con respecto al tiempo, del acero X-60 inmerso en el medio de cultivo postgate chantereau a 60°C. Se puede observar que se puede dividir en 2 partes el comportamiento registrado y presente en las series de tiempo. La primera parte presenta oscilaciones para potencial. La segunda parte presenta transitorios para corriente. Esta consideración se aplica para la interpretación de Ruido Electroquímico.

El potenciostato detecta la susceptibilidad de la capa pasiva, por lo que cada pico en la grafica de potencial (E) y de corriente (I) con respecto al tiempo, representa la ruptura de la capa pasiva y con ello el inicio del proceso de corrosión, esto es, son indicativo que las picaduras se inician y crecen³³.

Información adicional que nos proporciona la figura 3.32 a); en potencial, presenta un pico en el tiempo de 769 segundos y con un máximo valor de $0.116E+3V$ y al tiempo de 812 segundos alcanza su valor mínimo de $-0.313E-3V$ por lo que nos da 42mV de rango y significa que es corrosión por picadura. En corriente, presenta en al tiempo de 148 segundos un pico de corriente con una intensidad máxima de $-5.63E-5Acm^{-2}$ por lo que la velocidad de corrosión en ese punto se incrementa.

En la figura 3.32 b), presenta el registro de la variación de potencial y corriente con respecto al tiempo, del acero inmerso en el medio de cultivo postgate chantereau a $60^{\circ}C$. En potencial, presenta muchas oscilaciones las cuales hacen que el potencial oscila entre $0.44E-3V$ a $1.27E-3$ lo que da una amplitud de 1.71mV y esto nos indica que es corrosión generalizada. En corriente se presentan oscilaciones comprenden valores de $1.66E-6 Acm^{-2}$ en el tiempo de 206 segundos a $1.14E-6Acm^{-2}$ en el tiempo 967 segundos lo que se obtiene una amplitud de 52mA lo cual se considera un valor bajo y la velocidad de corrosión es baja.

En la figura 3.33 se muestra el ruido electroquímico para el acero X-60 al medio de cultivo postgate con BSR a los 5 días de incubación a $60^{\circ}C$.

En la figura 3.33 a), presenta el registro de la variación de potencial y corriente con respecto al tiempo, de MB inmerso en el medio de cultivo postgate chantereau a los 5 días de incubación a $60^{\circ}C$. En potencial, presenta muchas oscilaciones las cuales hacen que el potencial oscila entre $-1.6E-3V$ en el tiempo de 76 segundos y $-4E-3V$ con un tiempo de 356 segundos lo que da una amplitud de aproximadamente -2.4mV y esto nos indica que es corrosión por picadura. En corriente se presentan picos, del cual al tiempo de 177 segundos se presenta un pico muy característico son una intensidad de corriente de $78.2E-6Acm^{-2}$ y en el tiempo de 926 segundos alcanza su valor más electronegativo de $-46.8E-67Acm^{-2}$ lo que se obtiene una amplitud de 125 μ A lo cual se considera un valor bajo y la velocidad de corrosión es baja.

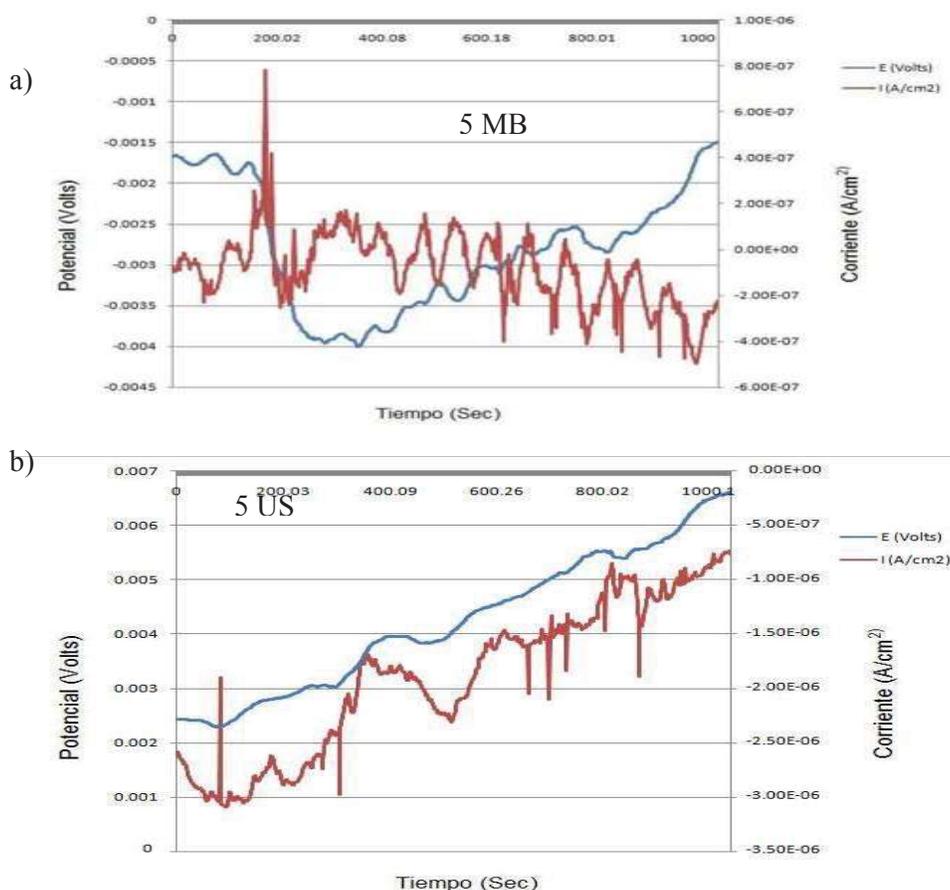


Figura 3.33. Series de tiempo de Ruido Electroquímico de la muestra de MB y US de acero X-60 inmerso en el medio de cultivo postgate chantereau a los 5 días de incubación a 60°C.

En la figura 3.33 b), presenta el registro de la variación de potencial y corriente con respecto al tiempo, de US inmerso en el medio de cultivo postgate chantereau a los 5 días de incubación a 60°C. En potencial, presenta muchas oscilaciones las cuales hacen que el potencial se incremente de $2.4E-3V$ en el tiempo 0 segundos a $6.62E-3V$ en el tiempo 1040 segundos lo que se obtiene una amplitud $9.02mA$ y esto indica que es corrosión por picadura. En corriente se presentan picos, del cual al tiempo de 177 segundos se presenta un pico muy característico son una intensidad de corriente de $78.2E-6Acm^{-2}$ y en el tiempo de 926 segundos alcanza su valor más electronegativo de $-46.8E-6Acm^{-2}$ lo que se obtiene una amplitud de $125\mu A$ lo cual se considera un valor bajo y la velocidad de corrosión es baja.

En la figura 3.34 se muestra el ruido electroquímico para el acero X-60 al medio de cultivo postgate con BSR a los 15 días de incubación a 60°C.

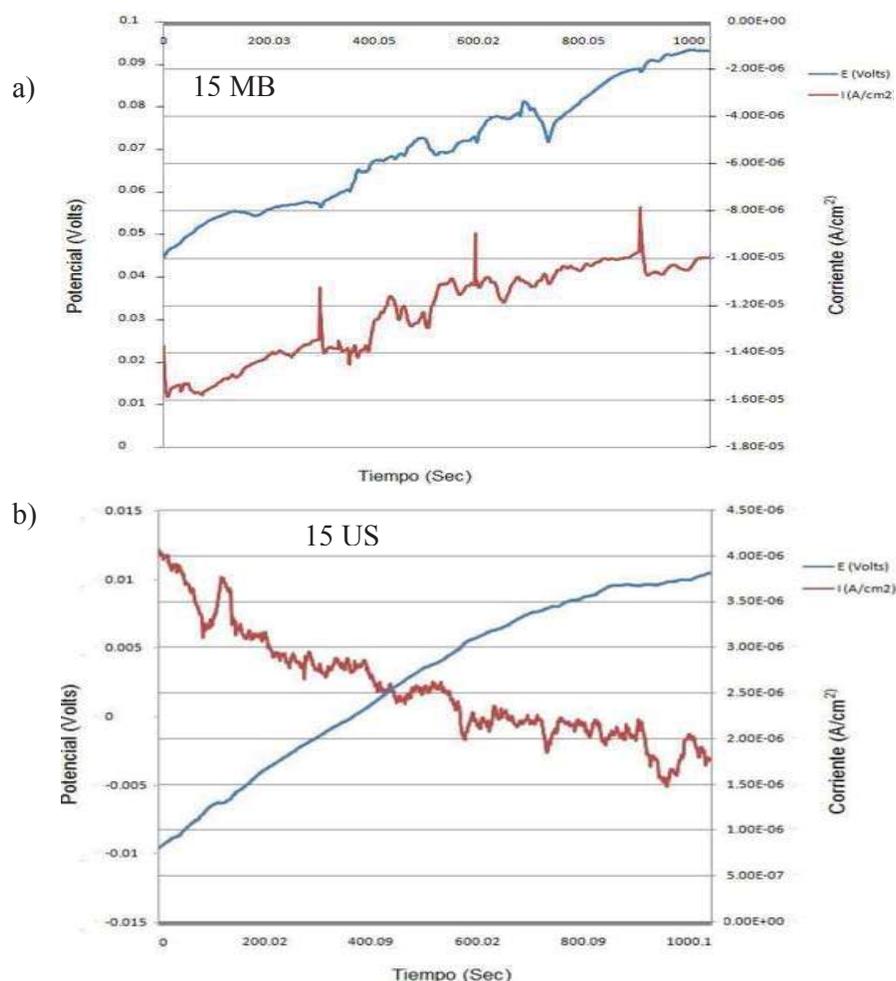


Figura 3.34. Series de tiempo de Ruido Electroquímico de la muestra de MB y US de acero X-60 inmerso en el medio de cultivo postgate chantereau a los 15 días de incubación a 60°C.

En la figura 3.34 a), presenta el registro de la variación de potencial y corriente en el tiempo, de MB inmerso en el medio de cultivo postgate chantereau a los 15 días de incubación a 60°C. En potencial, presenta oscilaciones las cuales hacen que el potencial tenga una variación entre 44.4E-3V en el tiempo de 0 segundos hasta 93.1E-3V con un tiempo de 1040 segundos lo que da una amplitud de aproximadamente 48.5mV y esto nos

indica que es corrosión por picadura. En corriente se presentan picos, del cual al tiempo de 908 segundos se presenta un pico muy característico con una intensidad de corriente de $7.84E-6Acm^{-2}$ lo cual se considera un valor bajo y la velocidad de corrosión es baja.

En la figura 3.34 b), presenta el registro de la variación de potencial y corriente con respecto al tiempo, de US inmerso en el medio de cultivo postgate chantereau a los 5 días de incubación a 60°C. En potencial, presenta oscilaciones las cuales son de escala muy chica por lo que se puede decir que el potencial se incrementa de $-9.6E-3V$ en el tiempo 0 segundos a $10.4E-3V$ en el tiempo 1040 segundos lo que se obtiene una amplitud 20 mA y esto indica que es corrosión por picadura. En corriente se presentan picos, del cual al tiempo de 122 segundos se presenta un pico con una intensidad de corriente de $3.76E-6Acm^{-2}$ y en el tiempo de 955 segundos alcanza su valor más electronegativo de $1.51E-6Acm^{-2}$ lo que se obtiene una amplitud de $5.27\mu A$ lo cual se considera un valor bajo y la velocidad de corrosión es baja.

En la figura 3.35 se muestra el ruido electroquímico para el acero X-60 al medio de cultivo postgate con BSR a los 30 días de incubación a 60°C.

En la figura 3.35 a), presenta el registro de la variación de potencial y corriente en el tiempo, de MB inmerso en el medio de cultivo postgate chantereau a los 30 días de incubación a 60°C. En potencial, presenta pequeñas oscilaciones las cuales hacen que el potencial tenga una variación entre $35.8E-3V$ en el tiempo de 61 segundos hasta $41.9E-3V$ con un tiempo de 1040 segundos lo que da una amplitud de aproximadamente 6mV y esto nos indica que es corrosión por picadura. En corriente se presentan picos, del cual al tiempo de 316 segundos se presenta un pico con una intensidad de valor más bajo de corriente de $1.3E-6Acm^{-2}$ y en el tiempo 900 alcanza su valor máximo de $3.43E-6Acm^{-2}$ dando un rango de $2.13\mu A$ lo cual se considera un valor bajo y la velocidad de corrosión es baja.

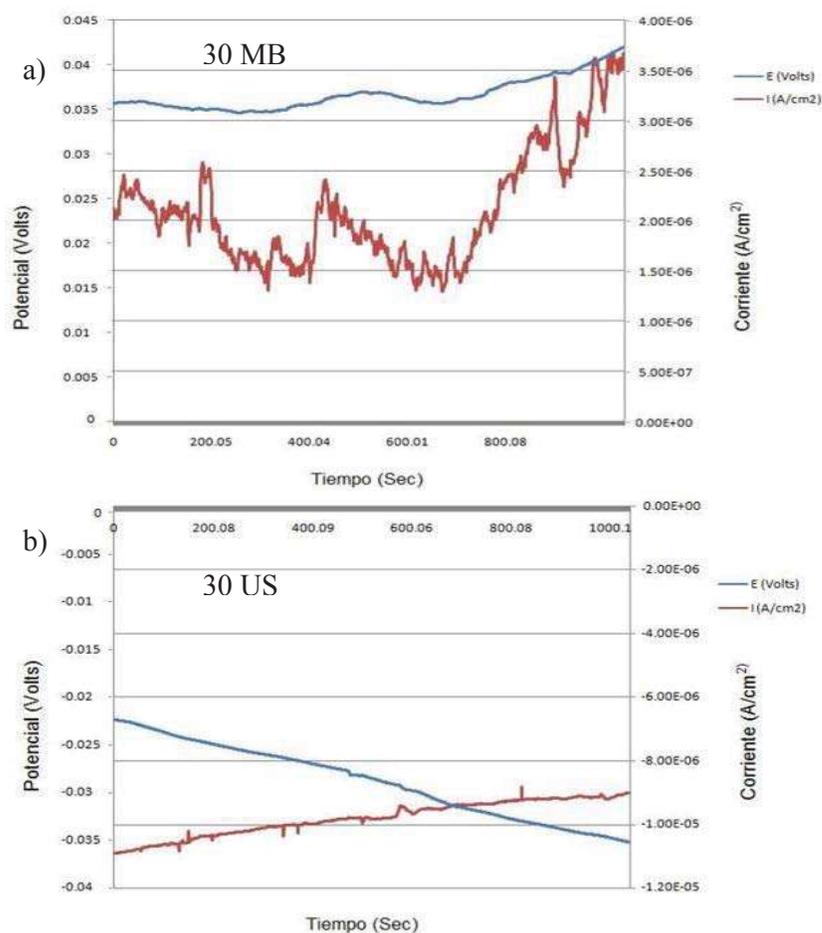


Figura 3.35. Series de tiempo de Ruido Electroquímico de la muestra de MB y US de acero X-60 inmerso en el medio de cultivo postgate chantereau a los 30 días de incubación a 60°C.

En la figura 3.35 b), presenta el registro de la variación de potencial y corriente en el tiempo, de US inmerso en el medio de cultivo postgate chantereau a los 30 días de incubación a 60°C. En potencial, presenta decremento de potencial entre $22.4E-3V$ en el tiempo de 0 segundos hasta $-35.1E-3V$ con un tiempo de 1040 y esto indica que es corrosión generalizada. En corriente se presentan picos, del cual al tiempo de 130 segundos se presenta un pico con una intensidad de valor más bajo de corriente de $-10.8E-6Acm^{-2}$ y en el tiempo 822 alcanza su valor máximo de $-8.83E-6Acm^{-2}$ dando un rango de $8\mu A$ lo cual se considera un valor bajo y la velocidad de corrosión es baja.

De las figuras 3.32 a), 3.33 a), 3.34 a) y 3.35 a) de Ruido Electroquímico (EN) se obtuvieron los cálculos tanto de E como de I para obtener resistencia al ruido (R_n)³⁴, índice de localización (I), corriente (i_{corr}) y velocidad de corrosión (V_{corr}). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.12.

Tabla 3.12. Cálculos obtenidos del Ruido Electroquímico del MB del acero X-60 de la figuras 3.32 a), 3.33 a), 3.34 a) y 3.35 a).

Ruido Electroquímico	i_{corr} ($A\ cm^2$)	R_{noise} ($\Omega\ cm^2$)	IL	V_{corr} (MPY)
Bco MB	5.24E-05	4.96E+02	0.03	2.3
5 MB	5.33E-6	4.88E+3	0.88	2.43
15 MB	3.62E-6	7.17E+3	0.15	1.65
30 MB	8.54E-6	3.04E+3	0.25	3.90

La resistencia al ruido (R_n) se toma o se considera como la resistencia a la polarización (R_p).

El índice de localización IL nos indica si es corrosión por picadura o si es generalizada, así si IL tiende a 1 o es 1 es corrosión por picadura y si IL tiende a 0 o es 0 es corrosión generalizada³⁵.

De las figuras 3.32 b), 3.33 b), 3.34 b) y 3.35 b) de Ruido Electroquímico (EN) se obtuvieron los cálculos tanto de E como de I para obtener resistencia al ruido (R_n)³⁶, índice de localización (I), corriente (i_{corr}) y velocidad de corrosión (V_{corr}). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.13.

Tabla 3.13. Cálculos obtenidos del Ruido Electroquímico del MB del acero X-60 de la figura 3.34.

Ruido Electroquímico	i_{corr} ($A\ cm^2$)	R_{noise} ($\Omega\ cm^2$)	IL	V_{corr} (MPY)
Bco US	1.54E-05	1.69E+03	0.1	7.0417
5 US	1.43E-5	1.81E+3	0.34	6.54
15 US	2.49E-6	1.04E+4	0.22	1.13
30 US	3.69E-6	7.05E+3	0.05	1.68

En la figura 3.36 se muestra la susceptibilidad del acero X-60 con respecto al tiempo y el índice de localización.

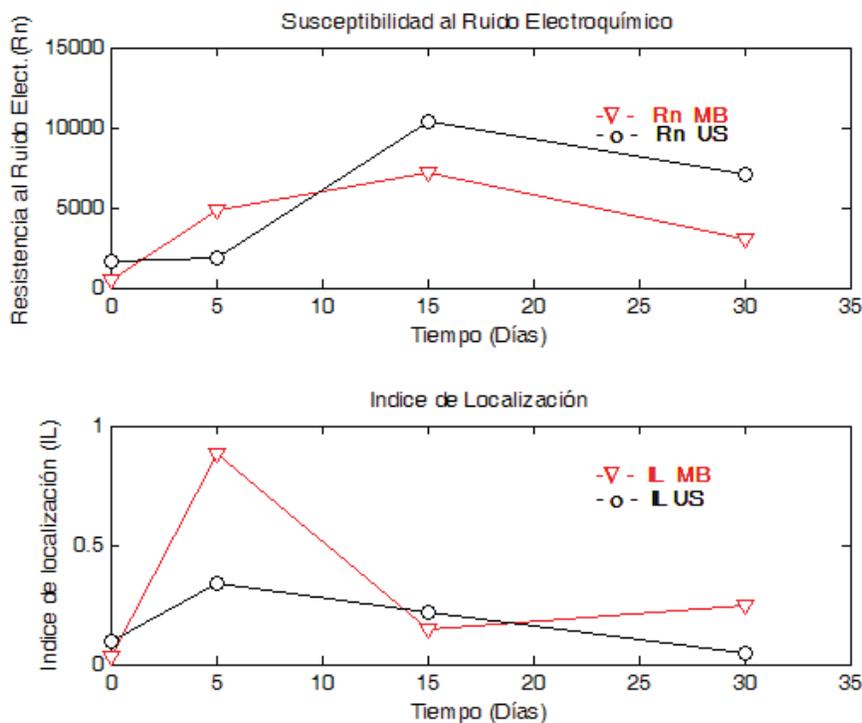


Figura 3.36. Susceptibilidad al Ruido Electroquímico e índice de localización del acero X-60 en medio de cultivo postgate con BSR a 60°C.

La grafica de Resistencia al ruido electroquímico, se observa la que en el tiempo de 5 días el MB presenta una mayor resistencia al ruido que la unión soldada, y en ese mismo tiempo en la grafica del índice de localización, para MB tiende a 1 lo cual indica que la corrosión es por picadura, y para la unión soldada tiende a 0 lo cual indica que la corrosión es generalizada. Para 15 días se observa que la resistencia al ruido electroquímico tanto para MB y la unión soldada se incrementan y para el índice de localización en ambos casos tiende a cero (corrosión generalizada). Para 30 días se observa que la resistencia al ruido tiende a decrementarse tanto para el MB como para la unión soldad y en el índice de localización tiende a incrementarse para ambos casos. Por lo antes mencionado se puede decir que la resistencia al ruido es inversamente proporcional al índice de localización.

En la figura 3.37 se muestran micrografías del MEB, en las cuales ayudan a la interpretación visual del índice de localización (IL).

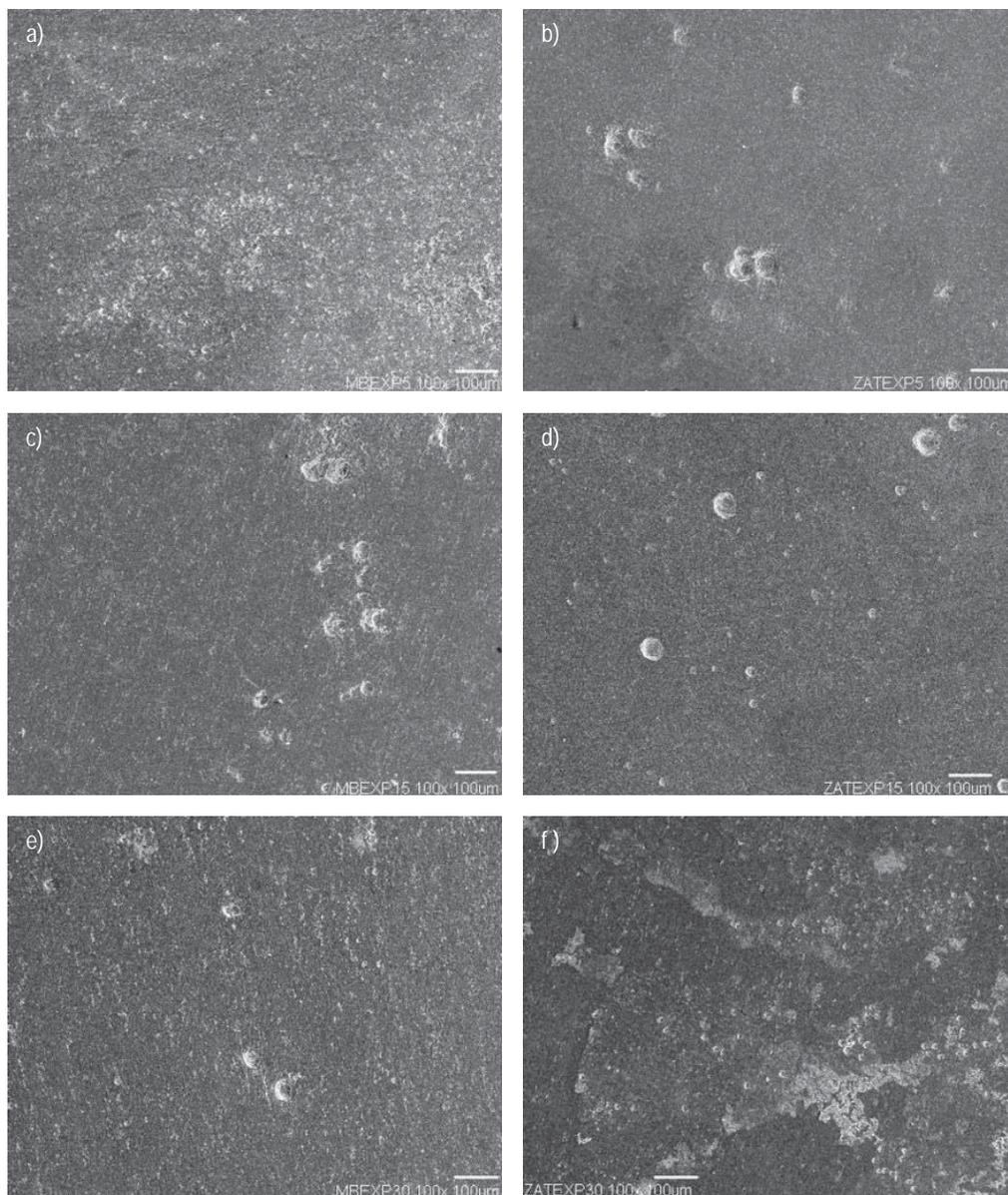


Figura 3.37. Micrografías de MEB a 100x. a) MB a 5 días de exposición, b) Unión soldada a 5 días de exposición, c) MB a 15 días de exposición, d) Unión soldada a 15 días de exposición, e) MB a 30 días de exposición, f) Unión soldada a 30 días de exposición.

En la tabla 3.12 y 3.13 en la columna correspondiente al índice de localización (IL), se puede ver de manera gráfica en la figura 3.36 el significado de los valores de IL.

Figura 3.36 a) a los 5 días de exposición en el MB, el índice de localización es de 0.88 y se puede ver claramente la presencia de muchas picaduras.

Figura 3.36 b) a los 5 días de exposición en la unión soldada, el índice de localización es de 0.34 y se puede ver claramente la presencia de muchas picaduras.

Figura 3.36 c) a los 15 días de exposición en el MB, el índice de localización es de 0.15 y se puede ver claramente muchas picaduras las cuales tienden a ser corrosión generalizada.

Figura 3.36 d) a los 15 días de exposición en la unión soldada, el índice de localización es de 0.22 y se puede ver claramente la presencia de muchas picaduras.

Figura 3.36 e) a los 30 días de exposición en el MB, el índice de localización es de 0.25 y se puede ver claramente muchas picaduras las cuales tienden a ser corrosión generalizada.

Figura 3.36 f) a los 30 días de exposición en la unión soldada, el índice de localización es de 0.05 y se puede ver claramente muchas picaduras las cuales tienden a ser corrosión generalizada.

CAPÍTULO 4.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- Por medio de las técnicas electroquímicas complementarias de Curvas Potenciodinámicas y Ruido Electroquímico se obtuvo la velocidad de corrosión para la unión soldada del Acero API X-60.
- El mejor medio de crecimiento para BSR es el postgate Chantereau a 60°C. La bacteria es del *Género Desulfotomaculum SP*, gram negativa, de tamaño promedio de 5 μm de forma bacilar y estrictamente anaerobio.
- De acuerdo a los valores de pH y H_2S , a los 15 días de inoculación de los tubos con muestra metálica y BSR, el medio es más ácido y con la mayor producción de H_2S ya que para los 30 días las BSR comienzan a morir y ya no pueden seguir reduciendo el medio ni producir el H_2S .
- Los valores de V_{corr} obtenidos por las pruebas electroquímicas de curvas de polarización se muestra que la US del acero X-60 es más susceptible a la corrosión microbiológica en comparación con MB del acero X-60.

RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO

En base a los resultados obtenidos, se recomienda lo siguiente:

Realizar pruebas electroquímicas de resistencia a la polarización (R_p), curvas potenciodinámicas, ruido electroquímico (EN) e impedancia electroquímica (EIS) con la finalidad de obtener más resultados y complementar la investigación.

REFERENCIAS

-
- ¹ D.A. Jones, Principles and prevention of corrosion, second edition, prentice hall, capítulo 1-5.
- ² Roberge Pierre R., Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill.
- ³ Dr. Luis A. Godoy, Mecánica avanzada de materiales 2006.
- ⁴ J. Ávila y J. Genescá, Más allá de la herrumbre, primera edición, Fondo de cultura económica 1987, 16-19, 43-46pp.
- ⁵ Fontana M. G., Corrosion Engineering, 3a Edición, McGraw-Hill, New York.
- ⁶ Gaines, R. H. Bacterial activity as a corrosive influence in the soil, 1910. Ind Eng Chem.
- ⁷ J.R. Galvele, Corrosión, Departamento de Materiales de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina, Monografía, 1979, pag 16.
- ⁸ P.R. Roberge, handbook of corrosion engineering, McGraw-Hill, 2da edición
- ⁹ J.M. Malo, J. Uruchurtu Chavarín, J. Genescá, Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión, capítulo 2.1, 2.3, 4.
- ¹⁰ R. Cottis, S. Turgoose, Electrochemical impedance and noise, Corrosion Testing Made Easy Series; Ed. B. Syrett, NACE, 1999, capítulo 6 y 7.
- ¹¹ M.D. Ferrari, M.F.L. de Mele, H.A. Videda, Manual práctico de biocorrosión y biofouling para la industria, 4-26pp.
- ¹² Brennenstuhl, Corrosion engineering 5ª edición 1991.
- ¹³ Bergey's, Determinative Bacteriology, ninth edition 335-339pp.

¹⁴ D. Stephen C., Biologically induced corrosion, conference held in Gaithersburg, Maryland, June 10-12, 1985, and cosponsored by the national bureau of standards. Volume published in 1986.

¹⁵ S. Watkins B. Microbiologically influenced corrosion handbook, industrial press inc 1994, capítulo 1 y 2.

¹⁶ Sharpley, J. M, Microbial Corrosion in Waterfloods, Corrosion 17, 1961.

¹⁷ J.M. Mendoza R. Determinación de la velocidad de Corrosión en Uniones Soldadas por Arco Sumergido de Tuberías de Acero API X-60 y API X-65 en una Solución Norma Nace con Ácido Sulhídrico (H₂S) Tesis de postgrado, IIM 2004.

¹⁸ Specification for Line Pipe, API Specification 5L forty-third edition, March 2004 effective date: October 2004 errata December 2004.

¹⁹ Certificado de inspección No. B90201, Productora Mexicana de Tubería S.A. de C.V., Instituto Mexicano del Petróleo.

²⁰ Cappuccino Sherman, Microbiology laboratory manual, edition fifth, experiment 2 y 7.

²¹ M. Rodríguez H., Estudio de la formación del Fe₃O₄ producto de la corrosión inducida por bacterias sulfato reductoras Termófilas-anaerobias en los aceros AISI 304 y 316, tesis de postgrado, IIM 2004

²² J.E. Flores C., Estudio de la corrosión inducida por BSR Termófilas de 60°C aisladas del petróleo crudo en el material base y zona afectada térmicamente del acero API X-70, tesis postgrado, IIM 2008

²³ J. Chantereau, Corrosión bacteriana, *Limusa* 1985, 54, 110-114pp

-
-
- ²⁴ C. Natividad, M Salazar, A Contreras, A Albitar, Sulfide Stress Cracking Susceptibility of Welded X-60 and X-65 Pipeline Steels.; et al Corrosion; May 2006; 62, 5; ProQuest Science Journals. 375pp.
- ²⁵ ASTM, Designation: D 993-58 (Reapproved 1979), standard test methods for sulfate-reducing bacteria in water-formed deposit, 1174-1176pp.
- ²⁶ G.H. Ayres, Análisis químico cuantitativo, university of Texas, Austin Edit oxford 2^a edition. 430-445, 656-659pp.
- ²⁷ ASTM, Designation: G 1 – 03 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
- ²⁸ H.A. Videla y R.C. Savedra, Introducción a la corrosión microbiológica.
- ²⁹ Sharpley, J. M, Microbial Corrosion in Waterfloods, Corrosion 17, 1961.
- ³⁰ http://docencia.udea.edu.co/bacteriologia/MicrobiologiaAmbiental/microbiologia_2.pdf
- ³¹ http://www.tesisexarxa.net/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0725105-161032//03Mgbl03de11.pdf
- ³² http://docencia.udea.edu.co/bacteriologia/MicrobiologiaAmbiental/microbiologia_6.pdf
- ³³ J. M. Malo T. y J. Uruchurtu C, La técnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión.
- ³⁴ A.Aballe, A. Bautista, U. Bertocci, and F. Huet, Measurement of the noise resistance for corrosion applications, corrosion–Vol. 57, No. 1
- ³⁵ R. A. Cottis; Interpretation of Electrochemical Noise Data, Corrosion-Vol. 57. No. 3,

2001, 265pp.

³⁶ A.Aballe, A. Bautista, U. Bertocci, and F. Huet, Measurement of the noise resistance for corrosion applications, corrosion–Vol. 57, No. 1