

Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco

Facultad de Ingeniería



MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

TESIS DOCTORAL DE

VERÓNICA VIVIANA ACOSTA

PRESENTADA ANTE LA FACULTAD DE INGENIERÍA

DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PATAGONICA SAN JUAN BOSCO

Para el otorgamiento del grado académico

DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Dirección de tesis:

Dr. Gustavo L. Bianchi
Universidad Nacional de La Plata- CONICET

Jurado de tesis:

Dr. Gustavo Sergio Duffó
Comisión Nacional de Energía Atómica
Dra. Silvia Marcela Ceré, CONICET
Universidad Nacional de Mar del Plata-CONICET
Dr. Agustín Eduardo Bolzán
INIFTA-Universidad Nacional de La Plata

DICIEMBRE -2024

**MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA**

El acero al carbono es el material más utilizado para las cañerías en la industria petrolera debido a su resistencia y disponibilidad. Sin embargo, estas cañerías pueden sufrir ataques corrosivos, ya sea uniformes o localizados, influenciados por la composición química del medio agresivo, las condiciones de flujo y otras variables operativas. En particular, el agua de formación en la industria del petróleo suele contener altas concentraciones de iones Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} y Mg^{2+} , que son precursores en la formación de precipitados y pueden afectar la morfología del ataque corrosivo. La bibliografía reporta estudios que evaluaron el comportamiento de la corrosión bajo CO_2 en presencia de iones calcio, los cuales pueden añadirse al medio mediante diversas sales, como cloruros, carbonatos y sulfatos, cuya presencia podría modificar la corrosión de la superficie.

En el presente trabajo se estudia la velocidad de corrosión de un acero al carbono sometido al ataque de medios electrolíticos saturados con CO_2 a 65°C , bajo condiciones dinámicas y estáticas. Se evalúa el efecto del ion Ca^{2+} sobre la velocidad de corrosión, morfología de ataque y su dependencia con el anión asociado (Cl^- o CO_3^{2-}) a dicho catión y al Na^+ . Para los estudios, se utilizó un potencióstato galvanostato con un electrodo de cilindro rotante a 600 rpm y con un electrodo plano con agitación magnética. Se aplicó la técnica de resistencia de polarización lineal (RPL) a fin de calcular la velocidad de corrosión, junto con mediciones de potencial y corriente a lo largo de 48 h para monitorear el comportamiento del sistema. Por otra parte, se realizaron ensayos de polarización potenciodinámica a los efectos de encontrar parámetros característicos de corrosión por picado.

Se ha encontrado que la velocidad de corrosión depende no sólo de la presencia del Ca^{2+} , sino también del anión con el que se introduce en el medio electrolítico. Se observó una fuerte acción inhibitoria de la corrosión ante la presencia del Ca^{2+} en medios libres de cloruros, debido a la precipitación de ankerita, de menor solubilidad en comparación con la siderita. Además, se ha podido observar que, si bien la velocidad de corrosión aumenta con la concentración de Cl^- , el valor de esta depende del catión a partir del cual se introduce el anión, siendo mayor cuando el Cl^- se agrega como NaCl en comparación con CaCl_2 . Asimismo, se verificamos que la morfología del daño puede ser explicado a partir del mecanismo propuesto por Galvele [1] y que la presencia de Ca^{2+} , si bien puede otorgar heterogeneidades al sustrato, cuando es aportado como carbonato no es un factor crítico al momento de desarrollar corrosión por picado.

Palabras claves: CO_2 corrosion, steel corrosion, corrosion scale, complex carbonate, Ca^{2+} ions.

Abstract

PITTING CORROSION MECHANISM IN CO-PRODUCED WATER CONDUCTION PIPES

Carbon steel is the most widely used material for pipelines in the oil industry due to its strength and availability. However, these pipelines can suffer from corrosion attacks, either uniform or localized, influenced by the chemical composition of the aggressive medium, flow conditions, and other operational variables. Formation water in the oil industry usually contains high concentrations of Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} and Mg^{2+} ions, which are precursors in the formation of precipitates and can affect the morphology of the corrosive attack. Literature reports studies that have evaluated corrosion behavior under CO_2 in the presence of calcium ions, which can be introduced into the medium via various salts, such as chlorides, carbonates, and sulfates, whose presence could modify surface corrosion.

In the present work, the corrosion rate of carbon steel exposed to electrolytic media saturated with CO_2 at 65°C is studied under dynamic and static conditions. The effect of Ca^{2+} on the corrosion rate is evaluated, along with its dependence on the associated anion (Cl^- or CO_3^{2-}) and Na^+ . For these studies, a potentiostat-galvanostat with a rotating cylinder electrode at 600 rpm and a flat electrode with magnetic stirring were used. The linear polarization resistance (LPR) technique was applied to calculate the corrosion rate, along with potential and current measurements over 48 hours to monitor system behavior. In addition, potentiodynamic polarization tests were performed to identify characteristic parameters of pitting corrosion.

It was found that the corrosion rate depends not only on the presence of Ca^{2+} but also on the anion with which it is introduced into the electrolytic medium. A strong inhibitory effect on corrosion was observed in the presence of Ca^{2+} in chloride-free media due to the precipitation of ankerite, which is less soluble compared to siderite. Moreover, it was observed that, although the corrosion rate increases with Cl^- concentration, its value depends on the cation through which the anion is introduced, being higher when Cl^- is added as NaCl compared to CaCl_2 . Additionally, Galvele's proposed mechanism [1] was confirmed, indicating that while Ca^{2+} can introduce heterogeneities into the substrate, when supplied as carbonate, it is not a critical factor in developing pitting corrosion.

Keywords: CO_2 corrosion, steel corrosion, corrosion scale, complex carbonate, Ca^{2+} ions.

Agradecimientos

A mi familia, Franco, Sofi y Picky, por ser mi pilar incondicional. Gracias por el apoyo constante, el amor inagotable, la contención en los momentos difíciles y la comprensión que me permitieron avanzar cada día. Ustedes son todo lo que tengo, son mi mayor inspiración y motivación.

A mi director, Gustavo, por entregarse plenamente a este proyecto a la distancia, por su orientación y por compartir su conocimiento con generosidad y dedicación.

A la gente de Ensayos Industriales –Tano, Fede y Mauro– por estar siempre dispuestos, por sus ideas, su entusiasmo y por facilitarme el acceso a equipos y recursos que fueron esenciales para completar esta tesis.

A Liliana por su apoyo desinteresado y constante, siempre brindando ideas precisas y compartiendo su vasto conocimiento con inteligencia y calidez, haciendo que cada aporte sea invaluable.

A Carlos, por creer en este proyecto y apoyar la gestión de recursos sin los cuales esta investigación no hubiera sido posible.

A Adriana, por su invaluable gestión y por estar siempre dispuesta a resolver cada detalle con rapidez y eficiencia.

A los jurados de esta tesis, por su tiempo, sus observaciones y su compromiso en enriquecer mi trabajo con sus conocimientos y experiencia. Sus aportes han sido muy valiosos para llevar este proyecto a un nivel superior.

A todos los que creen en la universidad pública: gracias a la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, por estar aquí, en Comodoro Rivadavia, y por ser gratuita. Es así como, después de 25 años de ejercicio de mi profesión como Ingeniera Química, hoy puedo dar un paso más en mi crecimiento y aspirar a ser un recurso aún más valioso en la formación de futuros ingenieros en esta bendita Patagonia.

Y a todos los que me brindaron su ayuda a lo largo de este camino, mi más sincero agradecimiento. Cada aporte, por pequeño que parezca, ha sido esencial para llegar hasta aquí.

Tabla de contenido

Resumen.....	1
Abstract.....	2
Agradecimientos	3
Lista de figuras	6
Lista de tablas	12
1. Introducción	15
1.1. Justificación y relevancia de la investigación	15
1.2. Objetivos de la tesis	20
2. Conceptos fundamentales de corrosión interna en cañerías	21
2.1. Reacciones, reactivos y productos	21
2.1.1. Reacciones químicas.....	21
2.1.2. Reacciones electroquímicas	22
2.1.3. Productos de corrosión	27
2.2. Factores que influyen en la corrosión de cañerías	30
2.2.1. pH	30
2.2.2. Química de la salmuera	31
2.2.3. Temperatura.....	32
2.2.4. Presión parcial de CO ₂	32
2.2.5. Efectos de la concentración superficial y la transferencia de masa.....	33
2.2.6. Efectos del acero y de las propiedades de la superficie en la precipitación	34
2.3. Corrosión por picado.....	36
2.3.1. Parámetros característicos del picado	37
2.3.2. Mecanismos de ataque	39
2.3.3. Mecanismo de acidificación localizada	43
3. Antecedentes.....	51
4. Materiales y metodología.....	62
4.1. Soluciones	62
4.2. Equipamiento y condiciones operativas	64
4.2.1. Equipamiento para ensayos con agitación.....	64
4.2.2. Equipamiento para ensayos con rotación	65

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

4.2.3. Condiciones operativas	66
4.3. Mediciones	68
4.3.1. Mediciones en ensayos de 1 hora	68
4.3.2. Mediciones en ensayos de 48 horas	69
4.3.3. Mediciones en ensayos de polarización potenciodinámica cíclica	69
4.4. Cálculos y procesamiento de resultados.....	71
4.4.1. Cálculo de las velocidades de corrosión.....	71
4.4.2. Procesamiento de resultados.....	73
<u>5. Resultados experimentales.....</u>	<u>78</u>
5.1. Resultados de los ensayos de 1 hora con agitación.....	78
5.2. Resultados de los ensayos de 1 hora con rotación.....	80
5.3. Resultados de los ensayos de 48 horas.....	83
5.4. Resultados de los ensayos de polarización potenciodinámica cíclica	93
5.5. Registro fotográfico del ataque corrosivo	107
<u>6. Discusión de resultados.....</u>	<u>112</u>
6.1. Discusión de los resultados de los ensayos de 1 hora.....	112
6.1.1. De la calcita y la dolomita a la siderita y la ankerita	112
6.1.2. Influencia de los iones cloruros en la VC.....	116
6.1.3. Defectos en cristales.....	119
6.2. Discusión de los resultados de los ensayos de 48 horas	130
6.3. Análisis de las curvas de polarización potenciodinámica cíclica.....	157
6.4. Corrosión por picado.....	172
<u>7. Conclusiones.....</u>	<u>176</u>
<u>8. Aportes, recomendaciones y perspectivas futuras.....</u>	<u>178</u>
8.1. Aportes de la tesis.....	178
8.2. Áreas para futuras investigaciones y posibles extensiones	179
8.1. Recomendaciones para la gestión de cañerías de conducción de agua coproducida	181
<u>ANEXO I</u>	<u>182</u>
<u>ANEXO II</u>	<u>185</u>
<u>Referencias</u>	<u>190</u>

Lista de figuras

<i>Figura 1: Antigüedad de ductos en la Argentina, teniendo en cuenta oleoductos, gasoductos y poliductos.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 2: Producción de crudo por extracción primaria, secundaria, terciaria, no convencional, por producción asistida, condensado y gasolina estabilizada comparada con la cantidad de agua coproducida, fuente Ministerio de Economía de la Nación Argentina (el año 2024 se ha extrapolado en función de lo relevado hasta abril-24) [6].</i>	<i>17</i>
<i>Figura 3: Curva de polarización anódica del hierro en 0,5 M Na₂SO₄, pH 5 y 298K, velocidad de barrido 6,6 mV/s y una velocidad de rotación del electrodo en forma de disco de 69 rps. Adaptado por Kahyarian et al. [36].</i>	<i>25</i>
<i>Figura 4: Regiones de crecimiento del cristal de una sal AB en función de las concentraciones de sus iones constituyentes [A⁺] y [B⁻] de acuerdo con Lasaga[70].</i>	<i>30</i>
<i>Figura 5: Definiciones de los distintos parámetros electroquímicos asociados con el picado. (a) Potencial de picado (E_p); (b) Potencial de repasivación (E_r) (las flechas indican la dirección de la polarización); (c) Potencial de inhibición (E_i) y (d) Tiempo de inducción (τ) (la flecha indica el momento en que se inyecta el ion agresivo a la solución) [117].</i>	<i>38</i>
<i>Figura 6: A: la película pasiva actúa como una barrera inerte que separa al metal de la solución. B: la película pasiva sufre un continuo proceso de ruptura y repasivación [117]</i>	<i>42</i>
<i>Figura 7: A potenciales inferiores al de picado, al romperse la película pasivante, y entrar la solución en contacto con el metal, éste se repasiva. Cuando el potencial es superior al de picado, al entrar en contacto la solución con el metal, éste no se repasiva y comienza a crecer una picadura [117]</i>	<i>42</i>
<i>Figura 8: Modelo de fosa unidireccional usado para el cálculo de la concentración de especies utilizado por Galvele [117].</i>	<i>44</i>
<i>Figura 9: Efecto de la concentración de Borax en la concentración de H⁺ como una función del producto de la profundidad de la picadura (x) y la densidad de corriente (i) en una picadura unidireccional de Zinc, digitalizado a partir de la publicación de Galvele [1].</i>	<i>47</i>
<i>Figura 10: Efecto de la constante de disociación (K_a) del buffer en la concentración de H⁺ como una función del producto de la profundidad (x) y la densidad de corriente (i) en una picadura unidireccional de aluminio, con una concentración de buffer 10⁻⁴M, digitalizado a partir de la publicación de Galvele[1].</i>	<i>48</i>
<i>Figura 11: Valor del potencial φ para varias concentraciones de anión agresivo como una función del producto de la profundidad (x) e intensidad de corriente (i) en una picadura unidireccional, para un metal trivalente, digitalizado a partir de la publicación de Galvele [1].</i>	<i>50</i>
<i>Figura 12: Electrodo de cilindro rotante (RCE). A: Eje que sostiene y gira el cilindro. B: arandelas de vitón para ajustar anillo. C: Cilindro rotante para electrodo de trabajo de 15 mm de diámetro y 5,3 mm de altura. D: tuerca hecha de polieteretercetona.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 13: Ensayo de Resistencia de polarización lineal a 65°C, con electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42, en medios con agitación magnética a 600 rpm saturados con CO₂.</i>	<i>78</i>

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

Figura 14: Gráfica para el cálculo de la resistencia de polarización lineal a 65°C, con electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en medios con agitación magnética a 600 rpm saturados con CO₂. 79

Figura 15: Ensayo de Resistencia de polarización lineal a 65°C, con electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm en medios saturados con CO₂..... 81

Figura 16: Gráfica para el cálculo de la resistencia de polarización lineal a 65°C, con electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en medios saturados con CO₂. ... 81

Figura 17: Potenciales de circuito abierto vs ECS de electrodo de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones de NaCl con diferentes sales adicionales a 65°C, con agitación magnética a 600 rpm, saturadas con CO₂. Los intervalos representados corresponden a los valores de desviación estándar de las muestras a los mismos intervalos de tiempo en los que se lee la Rp. 85

Figura 18: Potenciales de circuito abierto vs ECS de electrodo de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones de diferentes sales a 65°C, con agitación magnética a 600 rpm, saturadas con CO₂. Los intervalos representados corresponden a los valores de desviación estándar de las muestras a los mismos intervalos de tiempo en los que se lee la Rp. 86

Figura 19: Resistencia de polarización lineal de electrodos planos de acero al carbono API 5L-X42 en medios de NaCl con diferentes sales adicionales a 65°C, con agitación magnética a 600 rpm, saturados con CO₂. Los intervalos representados corresponden a los valores de desviación estándar de las muestras..... 87

Figura 20: Resistencia de polarización lineal de electrodos planos de acero al carbono API 5L-X42 en medios con diferentes sales a 65°C, con agitación magnética a 600 rpm, saturados con CO₂. Los intervalos representados corresponden a los valores de desviación estándar de las muestras. 88

Figura 21: Velocidad de corrosión de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones de NaCl con diferentes sales adicionales a 65°C, con agitación magnética a 600 rpm, saturadas con CO₂. Los intervalos representados corresponden a los valores de desviación estándar de las muestras. 90

Figura 22: Velocidad de corrosión de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones de diferentes sales a 65°C, con agitación magnética a 600 rpm, saturadas con CO₂. Los intervalos representados corresponden a los valores de desviación estándar de las muestras. 91

Figura 23: Densidades de corriente de corrosión en un electrodo plano de acero al carbono API 5L-X 42 en medios de NaCl con diferentes sales adicionales a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm, saturados con CO₂. Los intervalos representados corresponden a los valores de desviación estándar de las muestras..... 92

Figura 24: Densidades de corriente de corrosión en un electrodo plano de acero al carbono API 5L-X 42 en con diferentes sales a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm, saturadas con CO₂. Los intervalos representados corresponden a los valores de desviación estándar de las muestras. 92

Figura 25: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂..... 94

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

Figura 26: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones de NaCl y de NaCl + CaCl₂ a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.95

Figura 27: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 20.000 ppm de NaCl+ 5.000 ppm de CaCl₂, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.96

Figura 28: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 20.000 ppm de NaCl+ 1.380 ppm de CaCl₂, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂.96

Figura 29: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 20.000 ppm de NaCl, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂.97

Figura 30: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones de NaCl + CaCO₃ y de NaCl (como referencia), a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.98

Figura 31: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 20.000 ppm de NaCl+ 400 ppm de CaCO₃, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂.98

Figura 32: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 20.000 ppm de NaCl+ 1.250 ppm de CaCO₃, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.99

Figura 33: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 20.000 ppm de NaCl+ 1.700 ppm de CaCO₃, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂.100

Figura 34: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones de NaCl+ CaCl₂ y NaCl (colocada como referencia), a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.100

Figura 35: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 1.450 ppm de NaCl, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂.101

Figura 36: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 1.380 ppm de CaCl₂, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂.101

Figura 37: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones de NaCl+ Na₂CO₃ y de Na₂CO₃, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.102

Figura 38: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 20.000 ppm de NaCl+ 1.360 ppm de Na₂CO₃, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂.103

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

Figura 39: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 1.360 ppm de Na₂CO₃, a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂. 103

Figura 40: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 424 ppm de Na₂CO₃, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂. 104

Figura 41: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones con CaCO₃, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂. 104

Figura 42: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución 400 ppm de CaCO₃, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂. 105

Figura 43: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 1.250 ppm de CaCO₃, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂. 106

Figura 44: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 1.700 ppm de CaCO₃, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂. 106

Figura 45: Micrografías de superficies metálicas tras 1 hora de ensayo de Resistencia de Polarización Lineal (RPL) con un electrodo de trabajo plano de acero al Carbono API 5L-X42 en medios 1, 2 3 y 4 saturados con CO₂ a 65°C y 600 rpm de agitación magnética. Aumento: 10X. 107

Figura 46: Micrografías de superficies metálicas tras 48 horas de medición con un electrodo de trabajo plano de acero al Carbono API 5L-X42 en medios 2,3,4,5,6 y 8 saturados con CO₂ a 65°C y 600 rpm de agitación magnética. Aumento: 40X. 110

Figura 47: Esquema de la superficie de dolomita desde una vista lateral [226]. 113

Figura 48: Velocidad de corrosión a partir de los ensayos de RPL con electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 con agitación magnética a 600 rpm y con electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en solución a 65 °C saturadas con CO₂. 121

Figura 49: Mediciones de potencial de circuito abierto y velocidades de corrosión calculadas de un electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42, durante 48 h en medios con Cl⁻, a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm saturados con CO₂. 132

Figura 50: Mediciones de potencial de circuito abierto y velocidades de corrosión calculadas de un electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42, durante 48 h en medios con 13.017 ppm y 12.132 ppm de Cl⁻, a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm saturados con CO₂. 136

Figura 51: Velocidad de disolución promovida por agua con carbonatos a 25 °C, 5 ≤ pH ≤ 8 vs la constante de 1° orden para el intercambio de agua de la solución acuosa hacia la esfera de hidratación de los cationes disueltos correspondientes [270] 138

Figura 52: Mediciones de potencial de circuito abierto y velocidades de corrosión calculadas de un electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42, durante 48 h en medios con Cl⁻ que

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

<i>propician la formación de siderita o ankerita, a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm saturados con CO₂.....</i>	<i>139</i>
<i>Figura 53: Velocidades de corrosión calculadas de un de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 durante 48 h en medios con NaCl a los que se incorpora Ca²⁺ a partir de CaCO₃ o CaCl₂ a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm saturados con CO₂.....</i>	<i>140</i>
<i>Figura 54: Influencia del contenido de CaCO₃ en las soluciones sobre la velocidad de corrosión de un acero al carbono API 5L-X42, a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm, saturadas con CO₂ a lo largo de 48 h.</i>	<i>142</i>
<i>Figura 55: Análisis EDXS del sustrato formado sobre acero al carbono luego de 7 días de exposición en presencia de 6.000 ppm Ca²⁺ a 80°C, 0,53 bar p_{CO2}, pH 5,5 en el seno de la solución, 0,60 M fuerza iónica y 20 rpm [185].....</i>	<i>143</i>
<i>Figura 56: Identificación de las etapas del comportamiento de corrosión de un acero al carbono API 5L-X42 a partir de la evolución del potencial de circuito abierto y de la velocidad de corrosión en soluciones con CaCO₃, a 65 °C, agitación magnética a 600 rpm, saturadas con CO₂ a lo largo de 48 h. Zona de nucleación/crecimiento de cristales con diferentes pendientes (m) en función del producto de corrosión formado, líneas de ajuste en color negro.</i>	<i>144</i>
<i>Figura 57: Evolución de las velocidades de corrosión de un acero al carbono API 5L-X42 en medios con Ca²⁺ agregado partir de CaCl₂ o de CaCO₃ contrastados contra soluciones con NaCl a 65°C, con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.</i>	<i>147</i>
<i>Figura 58: Evolución de las velocidades de corrosión de un acero al carbono API 5L-X42 en medios con Ca²⁺ agregado partir CaCO₃ en soluciones con o sin NaCl a 65°C, con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.</i>	<i>149</i>
<i>Figura 59: Evolución de los potenciales de circuito abierto y de las velocidades de corrosión de un acero al carbono API 5L-X42 en medios en lo que se forma ankerita respecto de los que se forma siderita, a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm y saturados con CO₂.....</i>	<i>152</i>
<i>Figura 60: Imágenes con microscopio metalográfico 20X a la hora de inmersión de un electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones a 65 °C, con agitación magnética 600 rpm, en soluciones saturadas con CO₂. (a) 400 ppm CaCO₃, (b) 1.360 ppm Na₂CO₃</i>	<i>155</i>
<i>Figura 61: Imágenes con microscopio metalográfico 20X de inmersión de un electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones a 65 °C, con agitación magnética 600 rpm, en soluciones saturadas con CO₂. (a) 500 ppm CaCl₂, (b) 1.380 ppm CaCl₂, (c) 1.450 ppm NaCl. ...</i>	<i>156</i>
<i>Figura 62: Polarización potenciodinámica de electrodo de acero al carbono API 5L-X42, barrido en sentido positivo y en sentido negativo a 0,1mV/s para soluciones con Na₂CO₃ a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm y saturadas con CO₂.</i>	<i>160</i>
<i>Figura 63: Evidencia de ataque por picado al final del barrido en sentido positivo (0,1 mV/s) durante la polarización potenciodinámica del electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en una solución de 1.360 ppm de Na₂CO₃, a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm y saturada con CO₂. Aumento: 10x.....</i>	<i>162</i>
<i>Figura 64: Densidad de corriente catódica límite para electrodo de acero al carbono API 5L-X42 a partir del barrido en sentido positivo a 0,1 mV/s de las polarizaciones potenciodinámicas cíclicas en soluciones con agitación magnética a 600 rpm y saturadas con CO₂.</i>	<i>163</i>

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- Figura 65: Polarización potenciodinámica de electrodo de acero al carbono API 5L-X42, barrido en sentido positivo a 0,1mV/s, en soluciones de NaCl y de NaCl+CaCl₂, a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂. 165*
- Figura 66: Polarización potenciodinámica de electrodo de acero al carbono API 5L-X42, barrido en sentido positivo a 0,1mV/s, en soluciones de NaCl, a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂. 167*
- Figura 67: Polarización potenciodinámica de electrodo de acero al carbono API 5L-X42, barrido en sentido positivo a 0,1mV/s, en soluciones con igual concentración de Cl⁻ (1.450 ppm NaCl y 1.380 ppm CaCl₂) y 20.000 ppm NaCl (agregada como referencia) a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂. 169*
- Figura 68: Polarización potenciodinámica de electrodo de acero al carbono API 5L-X42, barrido en sentido positivo a 0,1mV/s, en soluciones de NaCl y de NaCl con agregado de Ca²⁺ como CaCl₂ y CaCO₃ a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂. 170*
- Figura 69: Polarización potenciodinámica de electrodo de acero al carbono API 5L-X42, barrido en sentido positivo a 0,1mV/s, en soluciones con Ca²⁺ como CaCl₂ y CaCO₃ a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂. 171*
- Figura 70: Polarización potenciodinámica de electrodo de acero al carbono API 5L-X42, barrido en sentido positivo a 0,1mV/s, en soluciones en las que se forma ankerita (Medio 13-15) respecto del medio en donde se forma siderita (Medio 10) a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂. 171*

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

Lista de tablas

<i>Tabla 1: Sumario de incidentes en Estados Unidos desde 2010 a 2023 (Información procesada a partir de los datos de PHMSA)[4]</i>	15
<i>Tabla 2: Principales reacciones químicas que ocurren en soluciones acuosas saturadas con CO₂.</i>	22
<i>Tabla 3: Reacciones catódicas asociadas a la corrosión bajo CO₂ en agua pura</i>	23
<i>Tabla 4: Mecanismo de la reacción de desprendimiento de H₂ a partir de iones H⁺</i>	23
<i>Tabla 5: Comportamiento de FeCO₃ en función del índice de saturación.</i>	29
<i>Tabla 6: Constantes de Ionización de Ácidos Débiles</i>	49
<i>Tabla 7: Identificación y composición de las soluciones preparadas para la realización de los ensayos a 65 °C en medios saturados con CO₂.</i>	62
<i>Tabla 8: Composición de probetas para electrodos planos de trabajo [% , balance restante Fe]</i> 64	
<i>Tabla 9: Diámetros y velocidades de flujo en cañerías de SCH STD con similitud en transferencia de masa y tensiones de corte a un RCE de 15 mm operando a 600 rpm, según correlaciones de Silverman [197] y Nesic et al.[198].</i>	67
<i>Tabla 10: Tabla de potenciales iniciales y máximos para las mediciones de Polarización Potenciodinámica vs ECS, con electrodo plano de acero API 5L-X42 en medios a 65 °C, agitación magnética a 600 rpm y saturados con CO₂.</i>	70
<i>Tabla 11: Mediciones y cálculos con electrodo de trabajo plano de acero al carbono API 5L-X42 en medios a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturados en CO₂. Se indica Valor Medio ± Intervalo de Confianza.</i>	79
<i>Tabla 12: Mediciones y cálculos con electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en medios a 65°C saturados con CO₂. Se indica Valor Medio ± Intervalo de Confianza.</i>	82
<i>Tabla 13: Lectura de pH inicial y final en los ensayos durante 48 h con electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en medios a 65°C, con agitación magnética a 600 rpm saturados con CO₂.</i>	84
<i>Tabla 14: Datos cristalográficos de celda de carbonatos.</i>	112
<i>Tabla 15: Sumario de datos termodinámicos para carbonatos.</i>	113
<i>Tabla 16: Velocidad de corrosión, a partir de los ensayos de RPL, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 con agitación magnética a 600 rpm y de electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en soluciones con CaCO₃ únicamente, a 65 °C saturadas con CO₂.</i>	114
<i>Tabla 17: Comparación de las velocidades de corrosión, a partir de los ensayos de RPL, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 con agitación magnética a 600 rpm y de electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en medios con NaCl en donde forma ankerita o siderita, a 65 °C saturados con CO₂.</i>	115
<i>Tabla 18: Comparación de las velocidades de corrosión, a partir de los ensayos de RPL, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 con agitación magnética a 600 rpm y de</i>	

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en medios en donde se forma ankerita respecto de medios en donde se forma siderita, a 65 °C saturados con CO₂. ... 116

Tabla 19: Velocidad de corrosión, a partir de los ensayos de RPL, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 con agitación magnética a 600 rpm y de electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en soluciones con igual concentración de Cl⁻ pero diferente catión, a 65 °C saturadas con CO₂. 117

Tabla 20: Velocidades de corrosión, a partir de los ensayos de RPL, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 con agitación magnética a 600 rpm y de electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en soluciones con Cl⁻ a 65 °C saturadas con CO₂. 118

Tabla 21: Velocidades de corrosión, a partir de los ensayos de RPL, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 con agitación magnética a 600 rpm y de electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en soluciones CaCO₃, NaCl+CaCO₃, NaCl a 65 °C saturadas con CO₂. 127

Tabla 22: Efecto en la velocidad de corrosión ante el agregado de Ca²⁺ a soluciones con NaCl en los ensayos de RPL con electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 con agitación magnética a 600 rpm y electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm en medios a 65 °C saturados con CO₂. 129

Tabla 23: Efecto en la velocidad de corrosión ante el agregado de igual concentración Ca²⁺ a partir de distinto contra-anión en los ensayos de RPL con electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 con agitación magnética a 600 rpm y electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en medios a 65 °C saturados con CO₂. 130

Tabla 24: Velocidades de corrosión máxima, mínima y final de un electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en ensayos durante 48 h, en soluciones a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂. 154

Tabla 25: Medios con curvas de polarización potenciodinámica sin histéresis indicados con () para electrodo de acero al carbono API 5L-X42 en medios a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturados con CO₂. 157*

Tabla 26: Resumen de los parámetros relevantes de las polarizaciones potenciodinámicas de un electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones con Na₂CO₃ a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂. 160

Tabla 27: Velocidad de rotación de electrodo RCE de 15 mm para distintos diámetros nominales de cañerías de SCH STD y velocidades de flujo en el ducto, calculada a partir de la correlación de Silverman [197]. 183

Tabla 28: Velocidad de rotación de electrodo RCE de 15 mm para distintos diámetros nominales de cañerías de SCH STD y velocidades de flujo en el ducto, calculada a partir de la correlación de Nesic [198]. 184

Tabla 29: Resistencia de Polarización Lineal y Parámetros Estadísticos calculados a partir de mediciones con un electrodo de trabajo plano de acero al carbono API 5L-X42 en medios saturados con CO₂ a 65°C y 600 rpm de agitación magnética. 185

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

Tabla 30: Resistencia de Polarización Lineal y Parámetros Estadísticos calculados a partir de mediciones con electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en medios a 65°C saturados con CO₂..... 186

Tabla 31: Potencial de Corrosión y Parámetros Estadísticos calculados a partir de mediciones con un electrodo de trabajo plano de acero al carbono API 5L-X42 en medios saturados con CO₂ a 65°C y 600 rpm de agitación magnética..... 187

Tabla 32: Potencial de Corrosión y Parámetros Estadísticos calculados a partir de mediciones con electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en medios a 65°C saturados con CO₂..... 187

Tabla 33: Comparación de Medias por Prueba t-Student entre los Medios 8 y 9 a partir de mediciones con un electrodo de trabajo plano de acero al Carbono API 5L-X42 en soluciones saturadas con CO₂ a 65°C y 600 rpm de agitación magnética. 188

Tabla 34: Comparación de Medias por Prueba t-Student entre los Medios 8 y 9 a partir de mediciones con electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en soluciones a 65°C saturadas con CO₂..... 189

1. Introducción

1.1. Justificación y relevancia de la investigación

La extracción de petróleo es la principal actividad económica en la Cuenca del Golfo San Jorge, cuyo epicentro se ubica en Comodoro Rivadavia, donde también se encuentra la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco (UNPSJB). Desde la Terminal Marítima de Caleta Córdova se despacha más del 20% del crudo producido en Argentina [2]. Por ello, resulta fundamental llevar a cabo estudios sobre los problemas asociados a esta actividad, entre ellos la corrosión que afecta a las cañerías utilizadas para el transporte de petróleo crudo fuera de calidad comercial.

El petróleo y el gas extraídos durante la explotación hidrocarburífera están acompañados por agua coproducida (salmuera), dióxido de carbono en cantidades variables, y en algunos casos, sulfuro de hidrógeno y ácidos orgánicos. Estos elementos afectan la integridad del acero al carbono. Aunque la corrosión interna de tuberías y otras instalaciones de acero se conoce desde hace más de 100 años, sigue siendo un desafío para la industria del petróleo y el gas.

El acero al carbono es ampliamente utilizado debido a su asequibilidad y sus propiedades mecánicas favorables, como su resistencia, tenacidad, capacidad de carga, resistencia al impacto, soldabilidad y facilidad de procesamiento térmico. A pesar de estas ventajas para el transporte de crudo y sus derivados, el acero al carbono es susceptible a la corrosión, lo que puede generar consecuencias adversas significativas, como el tiempo de inactividad en la planta y riesgos importantes para los operadores, la comunidad y el medio ambiente [3]. La falla de las infraestructuras de acero al carbono conlleva costos exorbitantes de saneamiento y reparación. Un registro de los daños relacionados con las fallas de tuberías es llevado por Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration de Estados Unidos, tal como lo muestra la Tabla 1 juntamente con los costos elevados asociados.

Tabla 1: Sumario de incidentes en Estados Unidos desde 2010 a 2023 (Información procesada a partir de los datos de PHMSA)[4]

Tipo de instalación	Incidentes	Lesionados	Fatalidades	Fuego	Explosión	Costos [U\$S]
Distribución de gas	1.418	593	131	822	312	2.512.748.792
Transmisión de gas	1.702	121	32	191	76	1.774.327.273
Líquidos peligrosos	5.226	38	15	171	19	3.993.685.165
TOTAL	8.346	752	178	1.184	407	8.280.761.230

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

De la Tabla 1 se obtiene que el 48,2% de los costos asociados a los eventos descriptos corresponde a ductos que transportan líquidos peligrosos, dentro de los cuales el 50,9% corresponden a cañerías que transportan petróleo [4].

La corrosión en la industria del petróleo y el gas genera un impacto significativo tanto en los gastos de capital (CAPEX) como en los gastos operativos (OPEX). Además del impacto económico, la corrosión compromete la salud y la seguridad de los trabajadores, así como la protección del medio ambiente. Las fallas por corrosión, en su mayoría están relacionadas con dióxido de carbono (CO₂). Se ha informado que estas representan alrededor del 25% de todos los incidentes de seguridad, el 2,8% de la facturación, el 2,2% de los activos tangibles, el 8,5% de aumento de los gastos de capital, el 5% de la producción perdida/diferida y el 11,5% de aumento de los costos de extracción. Estas son cifras estimadas y dependientes del operador [5].

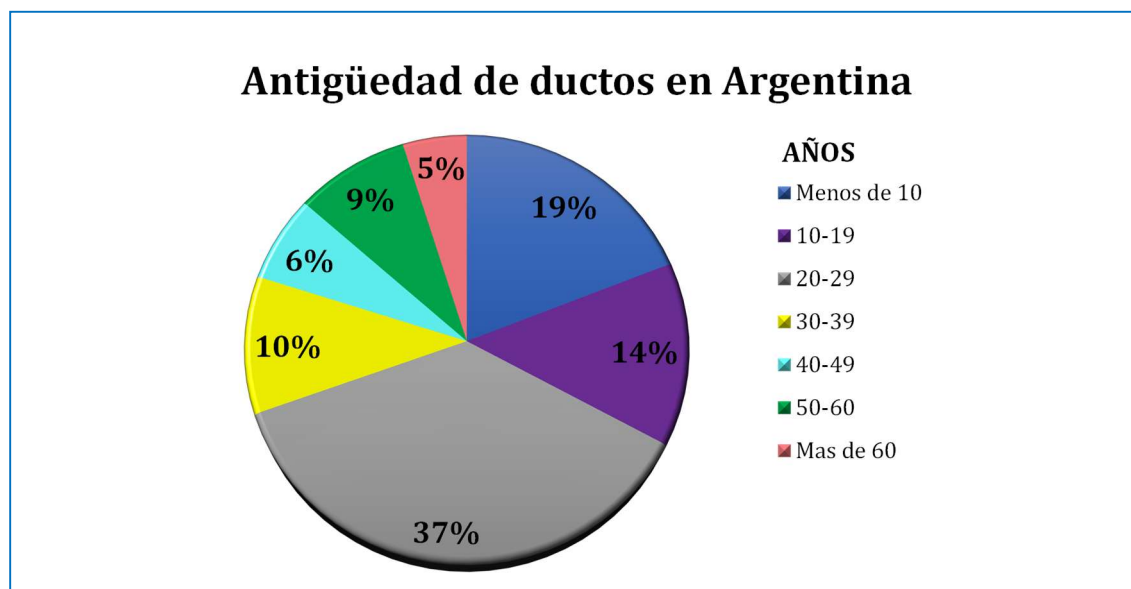


Figura 1: Antigüedad de ductos en la Argentina, teniendo en cuenta oleoductos, gasoductos y poliductos.

Asimismo, a partir del sistema de datos relevados en los Estados Unidos [6] se contabilizan un total de 3.256 ductos, de los cuales 485.876 km corresponden a gasoductos y 369.661 km a ductos que transportan hidrocarburos líquidos. De acuerdo con los datos informados por la Secretaría de Energía [7], en la Argentina hay un total de 328 ductos de los cuales 144 son oleoductos con un total de 7.960 km, 134 son gasoductos con 12.173 km y 50 ductos de otro tipo que cubren 6.720 km. Esto evidencia una proporción similar entre el kilometraje de gasoductos y oleoductos en ambos países. De la misma fuente [7], se puede relevar una estadística que destaca que el 30% de los ductos instalados posee una antigüedad mayor a 30 años de servicio (Ver Figura 1).

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Por otra parte, la producción de crudo en Argentina ha mantenido un crecimiento sostenido desde 2017. En ese año se registró un mínimo histórico de 28.858.189 m³ de crudo extraído, pero desde entonces la tendencia se ha revertido, y se proyecta que para finales de 2024 la producción alcanzará más de 60.000.000 m³. Cabe destacar que, junto con el crudo, la cantidad de agua coproducida ha variado entre el 80% y el 92% del total del volumen extraído (línea azul en Figura 2). Si bien durante los años 2015 a 2018, la cantidad de agua coproducida llegó a ser 12 veces mayor que la de crudo (92%), la tendencia actual muestra una disminución progresiva en esa proporción (decaimiento de un 1% por año). Sin embargo, se estima que la cantidad de agua coproducida no será menor al 70% en el mediano plazo (Ver Figura 2)[8].

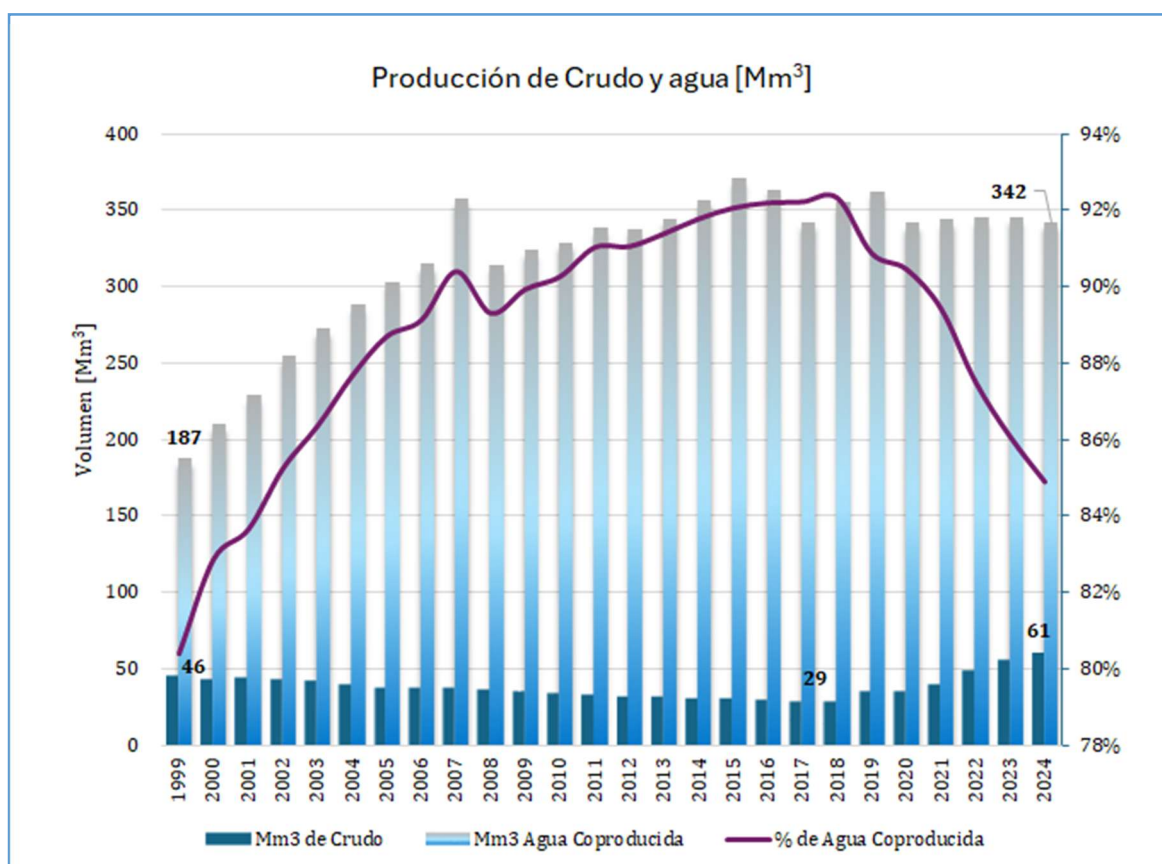


Figura 2: Producción de crudo por extracción primaria, secundaria, terciaria, no convencional, por producción asistida, condensado y gasolina estabilizada comparada con la cantidad de agua coproducida, fuente Ministerio de Economía de la Nación Argentina (el año 2024 se ha extrapolado en función de lo relevado hasta abril-24) [6].

Según lo informado por la Secretaría de Energía, para el tercer trimestre del año 2023, las provincias de Chubut, Mendoza, Neuquén y Santa Cruz reunieron el 92,6% de la producción total de petróleo en Argentina correspondiente a un total de 9,1 (millones de m³) en ese trimestre. Chubut fue la segunda provincia productora de petróleo del país (21,5% del total) [2] y la primera en producción de crudo del tipo convencional con el 40% del total de la nación [9]. Es

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

importante mencionar que la cantidad de petróleo producido en esta provincia patagónica sólo representa un promedio del 5% del total de metros cúbicos extraídos, siendo el resto agua, la relación volumétrica de agua a crudo es de 19,1:1 [10].

Por otra parte, las reservas de petróleo comprobadas al año 2022 y hasta fin de vida útil ascienden a 465.424 Mm³ entre extracción convencional (53%) y no convencional (47%) en la Argentina. Mientras que para la provincia de Chubut este valor es de 155.243,57 Mm³ (todo extracción convencional), representando el 33% de las reservas comprobadas [11].

Todo esto indica que la producción de petróleo seguirá en auge en nuestra Nación y en la región patagónica. La cantidad de agua asociada a esta extracción es de gran relevancia; por ende, las compañías de la industria del petróleo y gas tienen la tarea de asegurar que la extracción y producción de hidrocarburos se lleve a cabo de manera segura y confiable, protegiendo la integridad de las personas, el medio ambiente y las instalaciones. Los fenómenos corrosivos representan una amenaza para estos objetivos, y la corrosión interna, particularmente influenciada por la presencia de dióxido de carbono (CO₂) disuelto en los fluidos de proceso, se destaca como uno de los principales desafíos para lograr una producción exitosa.

En la Cuenca del Golfo San Jorge, los niveles de H₂S suelen ser menores en comparación con otras cuencas o yacimientos donde el gas agrio es más común, como en ciertas áreas del sur de Bolivia o en cuencas con mayores concentraciones de H₂S. Por tanto, aunque puede existir corrosión por H₂S, su impacto no es tan relevante ni tan extendido como la corrosión por CO₂.

La presencia de dióxido de carbono (CO₂) disuelto en los fluidos extraídos de los yacimientos petrolíferos contribuye tanto a la corrosión general como a la localizada en las tuberías de acero al carbono, debido a la formación de ácido carbónico (H₂CO₃). En este contexto, las películas superficiales protectoras, como el carbonato de hierro (FeCO₃), desempeñan un papel fundamental, ya que pueden extender la vida útil de los equipos y líneas de producción al mitigar la corrosión interna causada por el CO₂. La aparición y el crecimiento de capas de productos de corrosión en la superficie del metal es un aspecto crucial en el campo de la corrosión, ya que una "capa protectora" puede reducir significativamente la velocidad de corrosión al aislar el acero subyacente del medio corrosivo. Sin embargo, defectos o discontinuidades en estas capas pueden resultar en corrosión localizada severa, promoviendo la formación de celdas galvánicas entre áreas protegidas y expuestas del metal. Los daños localizados son más evidentes en situaciones donde las películas protectoras de carbonato de Fe(II) (FeCO₃) se han formado de manera incompleta o se han removido de la superficie del acero. Este es un factor que contribuye al desarrollo de celdas galvánicas entre el área cubierta por la película (cátodo) y el

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

acero expuesto (ánodo). Específicamente, la posibilidad de un deterioro localizado significativo del acero al carbono en entornos que contienen CO_2 suscita inevitables inquietudes sobre la integridad de las tuberías durante su servicio, especialmente cuando se transportan hidrocarburos [12–15].

Por tal motivo, comprender la formación, la química y el papel de los productos de corrosión inducidos por CO_2 en entornos de yacimientos petrolíferos sigue siendo de considerable interés para la industria. Proporcionar vínculos claros entre la naturaleza/protección de las películas y las condiciones operativas definidas puede brindar tranquilidad sobre las estrategias de manejo de la corrosión adoptadas y mejorar las capacidades de las herramientas de predicción del ataque [16].

Numerosos estudios han investigado los efectos del FeCO_3 en la reducción de la velocidad de corrosión del acero al carbono en entornos con CO_2 . Además, el análisis de especímenes recolectados de la industria del petróleo y el gas ha mostrado que el carbonato de calcio (CaCO_3) puede coexistir con FeCO_3 en los productos de deposición típicos [3,12,17–21]. Sin embargo, a pesar de su prevalencia, el papel de la deposición de CaCO_3 y los efectos de los iones de calcio (Ca^{2+}) presentes en las soluciones de salmuera rara vez se han considerado en la literatura sobre la corrosión general y por picado del acero al carbono en ambientes con CO_2 [16]. La mayoría de las investigaciones sobre corrosión se centran en salmueras basadas en cloruro de sodio (NaCl), lo que limita las posibles variedades de productos de corrosión capaces de formar FeCO_3 y, en algunos casos, magnetita (Fe_3O_4) a altas temperaturas y pH elevados [22]. Los iones Ca^{2+} están ampliamente presentes en las aguas de formación en la industria del petróleo y el gas. Si bien pueden facilitar la precipitación de CaCO_3 , también se ha demostrado que permiten la formación de carbonatos mixtos, como el carbonato de hierro y calcio ($\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$, donde $x + y = 1$), cuando los iones Fe^{2+} están presentes en el fluido de producción [16,23–31]. Esto da lugar a productos de incrustación/corrosión con propiedades químicas y morfológicas distintas en comparación con los carbonatos puros FeCO_3 y CaCO_3 . Aunque existen numerosos informes sobre la formación de carbonatos mixtos en campo [32], la investigación en profundidad sobre la química y estructura de estas incrustaciones complejas sigue siendo limitada, especialmente en relación con la coprecipitación sobre superficies corroídas de acero al carbono y sus implicancias para la corrosión general y por picaduras en entornos con CO_2 .

1.2. Objetivos de la tesis

El objetivo general de este trabajo es el estudio del mecanismo determinante del desarrollo de corrosión por picado en cañerías de conducción de agua coproducida durante la extracción de crudo en la zona.

Los objetivos específicos involucran:

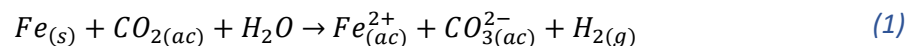
- Establecer las condiciones determinantes del desarrollo de la corrosión por picado, analizando las diferentes variables involucradas como pH, temperatura, composición de agua y tipo de material de cañería, empleando tanto muestras reales de agua de formación como soluciones simuladas en el laboratorio.
- Caracterizar los productos de corrosión y las condiciones que determinan la despasivación de las superficies expuestas a las aguas coproducidas y que activan el mecanismo de picado.
- Determinar las velocidades de corrosión por picado y vida útil remanente de las muestras, lo que podrá dar soporte a las industrias petroleras de la zona en cuanto a la planificación de estudios de integridad, tareas de reemplazo y/o de inspección de las instalaciones metálicas en contacto con agua de formación.

2. Conceptos fundamentales de corrosión interna en cañerías

2.1. Reacciones, reactivos y productos

La corrosión del acero por CO₂ es un proceso complejo, que involucra reacciones electroquímicas, químicas y fenómenos de transferencia de masa. Todos estos fenómenos ocurren en conjunto sobre la superficie del acero [33]. La corrosión por CO₂ de la superficie metálica representa un fenómeno en donde el CO₂ se disuelve en agua y se hidrata para convertirse en ácido carbónico (H₂CO₃), que influye en el pH de la solución y proporciona especies catódicas para la reacción con la tubería de metal. La corrosión por CO₂ ha sido investigada durante más de cinco décadas con el propósito de comprender sus mecanismos y prevenir o mitigar la degradación de los metales. De Waard y Milliams en 1975 [34] comienzan con el modelado del mecanismo de corrosión por CO₂, tarea que continúa hasta el día de hoy con modelos totalmente mecanicistas [35].

La corrosión por CO₂ del acero al carbono, en ausencia de O₂, es un proceso electroquímico que implica la disolución anódica del hierro y el desprendimiento catódico del hidrógeno. Estas reacciones suelen ir acompañadas de la formación de FeCO₃. La reacción global se puede expresar de la siguiente manera:



2.1.1. Reacciones químicas

El dióxido de carbono es un gas estable, inerte y no corrosivo, pero tras su disolución en agua, el CO₂ se hidrata para producir ácido carbónico (H₂CO₃). El H₂CO₃ es un ácido débil diprótico, que se disocia parcialmente en agua, dando como resultado la formación de iones bicarbonato (HCO₃⁻), carbonato (CO₃²⁻) y protones (H⁺) [36,37].

Las principales reacciones químicas que ocurren en soluciones acuosas se detallan la Tabla 2. La disociación de ácido carbónico, ecuación (4), es particularmente rápida comparada con la disolución del CO₂, ecuación (2) y su hidratación, ecuación (3) y la principal fuente de acidez es la disociación del ácido carbónico [36,38]. Por lo anteriormente dicho, la disolución del CO₂ en agua y la hidratación del CO₂ disuelto, son mucho más lentas y pueden convertirse en los pasos limitantes de la velocidad de reacción y por ende de la velocidad de corrosión [38].

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

Tabla 2: Principales reacciones químicas que ocurren en soluciones acuosas saturadas con CO₂.

Nombre	Reacciones	Constantes de equilibrio	
<i>Disolución del dióxido de carbono</i>	$CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(ac)}$	$K_{CO_2} = \frac{[CO_{2(ac)}]}{p_{CO_{2(g)}}}$	(2)
<i>Hidratación del dióxido de carbono</i>	$CO_{2(ac)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_{3(ac)}$	$K_{hid} = \frac{[H_2CO_{3(ac)}]}{[CO_{2(ac)}]}$	(3)
<i>Disociación del ácido carbónico</i>	$H_2CO_{3(ac)} \leftrightarrow H_{(ac)}^+ + HCO_{3(ac)}^-$	$K_{ca} = \frac{[H_{(ac)}^+][HCO_{3(ac)}^-]}{[H_2CO_{3(ac)}]}$	(4)
<i>Disociación del anión bicarbonato</i>	$HCO_{3(ac)}^- \leftrightarrow H_{(ac)}^+ + CO_{3(ac)}^{2-}$	$K_{bi} = \frac{[H_{(ac)}^+][CO_{3(ac)}^{2-}]}{[HCO_{3(ac)}^-]}$	(5)
<i>Disociación del agua</i>	$H_2O_{(l)} \leftrightarrow H_{(ac)}^+ + OH_{(ac)}^-$	$K_w = [H^+][OH^-]$	(6)

2.1.2. Reacciones electroquímicas

La corrosión por CO₂ es un proceso electroquímico y como tal involucra reacciones catódicas y anódicas. Es importante recalcar que, aunque se sabe mucho en relación con estas reacciones, aún persisten una serie de desafíos y lagunas en el conocimiento relacionados con la importancia y las vías de ciertas reacciones [33].

a) Reacciones catódicas

La principal reacción catódica en la interfaz del acero es el desprendimiento del hidrógeno, es decir, la reducción de los iones H⁺. En entornos que contienen CO₂, la producción de hidrógeno en la superficie del acero se facilita a través de una serie de reacciones catódicas. Para un sistema de CO₂ con agua pura, las reacciones involucradas son la reducción de H⁺, H₂CO₃, HCO₃⁻ y H₂O. Estas reacciones son termodinámicamente idénticas por lo que su principal diferencia reside en la cinética [36]. Por lo tanto, las reacciones catódicas posibles en medios con CO₂ y en ausencia de O₂ son la que listan en la Tabla 3.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Tabla 3: Reacciones catódicas asociadas a la corrosión bajo CO₂ en agua pura

Nombre	Reacción	Preponderancia
Reducción de H ⁺	$2H_{(ac)}^+ + 2e^- \leftrightarrow H_{2(g)}$ (7)	pH<4 [39] pH<6 + T y p _{CO2} moderadas [40]
Reducción directa de H ₂ CO ₃	$2H_2CO_{3(ac)} + 2e^- \leftrightarrow H_{2(g)} + 2HCO_{3(ac)}^-$ (8)	pH>4 [34]
Reducción del bicarbonato	$2HCO_{3(ac)}^- + 2e^- \leftrightarrow H_{2(g)} + 2CO_{3(ac)}^{2-}$ (9)	pH>5 [41]
Reducción directa del agua	$2H_2O_{(l)} + 2e^- \leftrightarrow H_{2(g)} + 2OH_{(ac)}^-$ (10)	pH>6 [39]

La reacción (7) en la Tabla 3 es la reducción de iones de hidrógeno, que se ha estudiado ampliamente [42–48]. Además es la reacción dominante cuando el pH<4 [49]. El consenso general es que la reacción se puede describir mediante una serie de pasos consecutivos [36,50], que implica la descarga de protones con electrosorción [51], reacción (11); seguida de una desorción electroquímica, reacción (12) o de una desorción química reacción (13) [36,52].

Tabla 4: Mecanismo de la reacción de desprendimiento de H₂ a partir de iones H⁺.

Nombre	Reacción	
Paso de Volmer- reducción de H ⁺ y adsorción electroquímica	$H_{(ac)}^+ + e^- \rightarrow H_{(ads)}$	(11)
Paso Heyrovsky- desorción electroquímica	$H_{(ads)} + H_{(ac)}^+ + e^- \rightarrow H_{2(g)}$	(12)
Paso Tafel-Desorción química	$H_{(ads)} + H_{(ads)} \rightarrow H_{2(g)}$	(13)

Cabe destacar que la reducción de los H⁺ sobre la superficie del hierro se considera comúnmente como el paso limitante de la velocidad de reacción del paso de Volmer [36].

La reacción (8) en la Tabla 3 es la reducción directa de H₂CO₃. Investigaciones recientes han sugerido que esta reacción en realidad ocurre a través de un “efecto amortiguador” mediante el cual el H₂CO₃ se disocia en la interfase acero-electrolito y los protones H⁺ resultantes se reducen mediante la reacción (7), más que a través de su reducción directa [33,40,53,54]. Por lo que afirman que si la reacción (8) toma importancia, lo hace a partir de pH>4 [49].

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

La reducción de HCO_3^- ecuación (9) en la Tabla 3 también es otra posible vía de reacción. Sin embargo, la experiencia sugiere que dicha reacción es más lenta que el "efecto amortiguador" proporcionado por H_2CO_3 en el rango de pH de 4 a 6 [40]. En consecuencia, en el contexto de la producción de petróleo y gas, su aporte puede ser ignorado. Sin embargo, a pH neutros o a pH alcalinos, esta reacción puede volverse apreciable y merece consideración debido a la alta concentración de bicarbonato [49]. Nuevamente, ningún estudio ha confirmado la importancia de la reducción directa de HCO_3^- y si esta es capaz de sufrir una secuencia de reacción similar a la del H_2CO_3 (es decir, disociación seguido de reducción de H^+)[33].

Una reacción final que se puede considerar es la reducción directa de agua de acuerdo con la reacción (10). Aunque la reducción de agua es termodinámicamente equivalente a la de desprendimiento de hidrógeno, exhibe una cinética mucho más lenta, lo que resulta en un mínimo de contribución a la reacción catódica total [49] en entornos típicos de petróleo y gas [33]. Sólo juega un papel importante a pH mayores a 6 para bajas presiones de CO_2 [39]. Podría decirse que la reacción catódica exacta en presencia de CO_2 aún permanece abierta a estudio.

b) Reacciones anódicas

En términos de procesos anódicos, la disolución electroquímica del hierro en medios ácidos es:



El estudio de El Miligy et al. [55] demostró que la disolución del hierro en entornos ligeramente ácidos ocurre en cuatro estados diferentes, dependiendo del potencial del electrodo. Los autores categorizaron estos estados como disolución activa, transición, prepasivación y pasivación, como se muestra en la Figura 3. Cada rango se mostró con un comportamiento electroquímico diferente, caracterizado por pendientes aparentes de Tafel y órdenes de reacción distintas. Asimismo, observaron dos máximos locales de corriente, en los rangos de transición y prepasivación, que dependían del pH.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

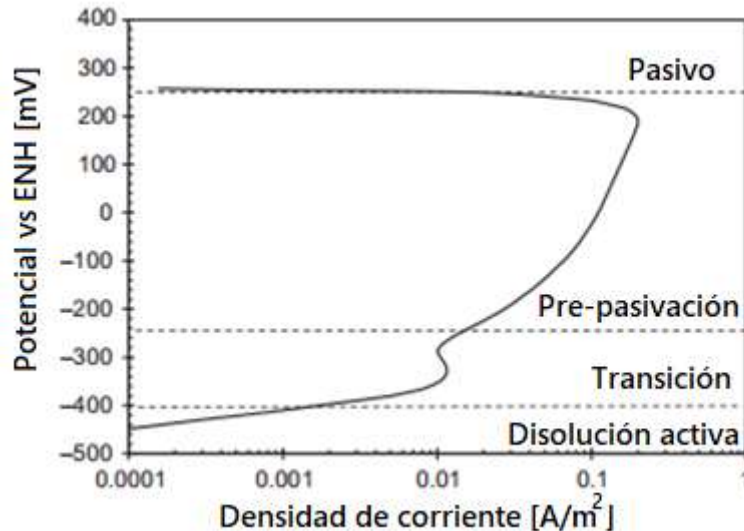


Figura 3: Curva de polarización anódica del hierro en 0,5 M Na_2SO_4 , pH 5 y 298K, velocidad de barrido 6,6 mV/s y una velocidad de rotación del electrodo en forma de disco de 69 rps. Adaptado por Kahyarian et al. [36].

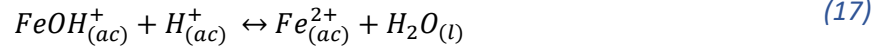
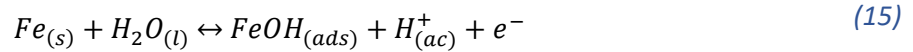
Para el caso de la corrosión por CO_2 , a pH menores que 5, los resultados experimentales sugieren que la corrosión ocurre dentro del rango de disolución activa [39]. Y a pH mayores a 5, el potencial de corrosión (E_{corr}) se desplaza gradualmente hacia el rango de transición y eventualmente alcanza la prepasivación a pH cercanos a neutros [36].

La complejidad observada en la Figura 3 sugiere la presencia de un mecanismo de reacción que involucra diversas especies intermedias y pasos determinantes de la velocidad del proceso [36]. Dentro de la literatura, dos mecanismos principales se proponen para la disolución activa del hierro:

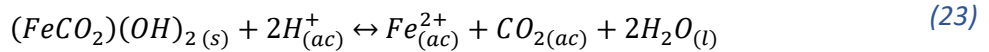
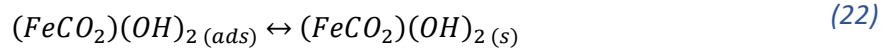
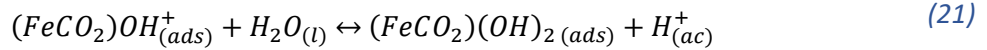
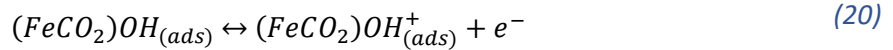
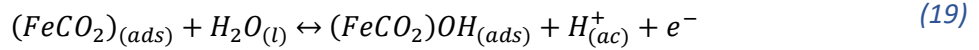
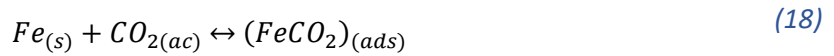
- ✓ el “mecanismo catalítico” propuesto por Heusler et al. [56], basado en una pendiente experimental de Tafel de 30 mV/década y con una dependencia de segundo orden respecto de la concentración de OH^- .
- ✓ el “mecanismo consecutivo” propuesto por Bockris et al. [57,58]: basado en una pendiente experimental de Tafel de 40 mV/década y con una dependencia de primer orden respecto de la concentración de OH^- .

El comportamiento de polarización anódica del acero al carbono en medioambientes saturados con CO_2 , frecuentemente es reportado de acuerdo con los parámetros del mecanismo de Bockris [33]. El mecanismo consecutivo puede ser descrito por los siguientes pasos:

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA



Si bien mecanismo propuesto por Bockris et al. se ha utilizado comúnmente para describir la reacción anódica en ambientes de CO₂, en 1996 Nescic et al.[59] realizaron estudios que sugirieron que parece haber un efecto del CO₂ en la superficie anódica. Los pasos del mecanismo de reacción para describir el efecto del CO₂ sobre la disolución del hierro se muestra en las reacciones siguientes [36]:



Aunque este complejo mecanismo no fue respaldado con suficiente evidencia experimental, los pasos propuestos se asemejan al llamado mecanismo de ramificación propuesto por Drazic et al. [60]. Aquí los autores sugieren una adsorción directa de CO₂ sobre la superficie del hierro formando la especie superficial (FeCO₂)_{ads}, que actúa como un sitio activo para la adsorción de OH⁻.

A pesar de los esfuerzos por aclarar los mecanismos de reacción, hay controversia también en este tema, como lo pueden referir los estudios publicados por Nescic et al. [61], Drazic et al.[60], das Chagas Almedia et al. [62], Kahyarian et al. [52] entre otros.

2.1.3. Productos de corrosión

En los procesos de corrosión inducida por CO₂, es habitual la formación de capas de productos de corrosión en la superficie del metal, que suelen incluir uno o más de los siguientes compuestos:

- ✓ Fe₃C, carburo de hierro (cementita)
- ✓ FeCO₃, carbonato de hierro (II) (siderita)
- ✓ Fe₃O₄, óxido de hierro (II,III) (magnetita)

Debido a la multitud de efectos opuestos del Fe₃C, la influencia general de las capas de productos de corrosión del carburo de hierro sobre la corrosión por CO₂ del acero dulce a menudo simplemente se ignora; sin embargo, se realizan investigaciones para calificar y cuantificar mejor estos efectos. La formación de magnetita que ocurre a temperaturas inferiores a 100 °C es muy difícil de detectar, ya que aparece en pequeñas cantidades en las cavidades y poros de la capa del carbonato de hierro, lo que contribuye a la protección general [36].

En corrosión por CO₂ del acero al carbono en condiciones típicas de operación y transmisión, el producto de mayor relevancia es una capa porosa de carbonato de hierro [5,63].

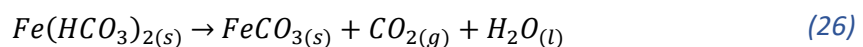
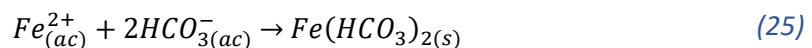
Carbonato de hierro

En sistemas que contienen CO₂, cuando el producto de las actividades de los iones Fe²⁺ y CO₃²⁻ excede el producto de solubilidad (Kps) resulta termodinámicamente posible que FeCO₃ precipite de la solución sobre la superficie del acero y ralentice la cinética de corrosión mediante la formación de una capa cristalina porosa [33].

Se cree que el FeCO₃ se produce mediante un proceso de reacción de una etapa con carbonatos, de acuerdo con la reacción siguiente [36]:



Aunque también se ha propuesto una reacción de dos etapas que involucra bicarbonatos[64]:



El consenso general de la literatura es que el FeCO₃ se forma mediante la reacción (24)[33,63,65–67].

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Cuando la siderita precipita en la superficie puede ralentizar el proceso de corrosión ya que [65]:

- ✓ Actúa como una barrera para la difusión de las especies involucradas en el proceso corrosivo.
- ✓ Cubre (bloquea) una porción de la superficie del acero.

La morfología y el nivel de protección otorgados por el FeCO_3 están fuertemente relacionados con el ritmo de precipitación [36]. Si la tasa de corrosión es superior a la de precipitación de FeCO_3 entonces no será protector. La relación de la tasa de precipitación a la tasa de corrosión, etiquetada como tendencia a la incrustación, se puede utilizar para calificar la capa protectora [68]. Cuando la tasa de precipitación excede en gran medida la tasa de corrosión, se forma una capa protectora densa y bien adherida, a veces muy delgada ($\sim 1 - 10 \mu\text{m}$). Por el contrario, cuando el proceso de corrosión socava las incrustaciones recién formadas más rápido de lo que la precipitación puede llenar los huecos, se forma una capa porosa y desprotegida, que a veces puede ser muy gruesa ($\sim 10 - 100 \mu\text{m}$) y aun así no proteger. Por lo tanto, los mejores indicadores de la capacidad protectora de la capa de carbonato de hierro no son su espesor ni su apariencia general, sino su densidad y, especialmente, el grado de adherencia a la superficie del acero [36,69].

La fuerza impulsora responsable de la precipitación de FeCO_3 es el índice de saturación o sobresaturación (S)[33]:

$$S = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{ps}} \quad (27)$$

donde:

$a_{\text{Fe}^{2+}}$: actividad del ion ferroso [mol/L]

$a_{\text{CO}_3^{2-}}$: actividad del ion carbonato [mol/L]

K_{ps} : producto de solubilidad del FeCO_3 [mol^2/L^2]

En consecuencia, cualquier factor que influya en el K_{ps} o en la actividad de las especies afectará las características de la película y la velocidad de formación de esta.

Sun et al. propusieron una ecuación para el cálculo de K_{ps} [66]:

$$\log K_{ps_{\text{FeCO}_3}} = -59.3498 - 0.041377T_k - \frac{2.1963}{T_k} + 24.5724 \log(T_k) + 2.518I^{0.5} - 0.657I \quad (28)$$

donde:

T_k : temperatura [K]

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

I: fuerza iónica [mol/L]

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (29)$$

donde:

c_i: concentración de cada especie en la solución [mol/L]

z_i: carga de la especie *i*.

Un resumen del comportamiento de la corrosión respecto del grado de saturación se da en la Tabla 5 [35]:

Tabla 5: Comportamiento de FeCO₃ en función del índice de saturación.

S	Condición	Comportamiento
<1	Insaturado	Alta velocidad de corrosión debido a que la precipitación de FeCO ₃ no es termodinámicamente factible y, por lo tanto, no puede depositarse sobre la superficie.
=1	Saturado	La velocidad de formación y de disolución de la capa de FeCO ₃ son similares y depende de la temperatura.
>1	Sobresaturado	Se espera la precipitación de una capa de FeCO ₃ , esto puede resultar en la reducción de la tasa de corrosión, ya que el FeCO ₃ no conductor, cubre la superficie del metal e impide la transferencia de masa de las especies relevantes para las reacciones anódicas y catódicas [65].

Debido a la cinética relativamente lenta de la precipitación del carbonato de hierro, la sobresaturación respecto a este carbonato debe superarse con creces para formar una capa protectora de siderita [36].

Para que ocurra precipitación existen dos pasos: la nucleación y el crecimiento de partículas [33]. Inicialmente, la nucleación heterogénea tiene lugar sobre la superficie del acero al carbono y da comienzo al proceso de precipitación. Debido a la gran cantidad de imperfecciones en forma de defectos, dislocaciones en estructuras de cristal/grano, rugosidad de la superficie, porcentaje de ferrita/perlita, etc., puede ocurrir fácilmente una nucleación heterogénea, formando núcleos de FeCO₃. Una vez que se han desarrollado núcleos estables, el crecimiento de los cristales domina el proceso, limitando la tasa de precipitación [33,38].

Tal como lo ha indicado Lasaga [70] existen cuatro regiones en el proceso de crecimiento de los cristales. Estas se pueden aplicar al crecimiento de los cristales de FeCO₃ y se encuentran esquematizadas en la Figura 4. Cuando la S<1, la solución se encuentra insaturada y se

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

produce la disolución de los cristales (región 1). Cuando la $S > 1$, la solución se encuentra sobresaturada, la precipitación del carbonato es posible y dependiendo del grado de sobresaturación se estará en la región 2, 3 o 4.

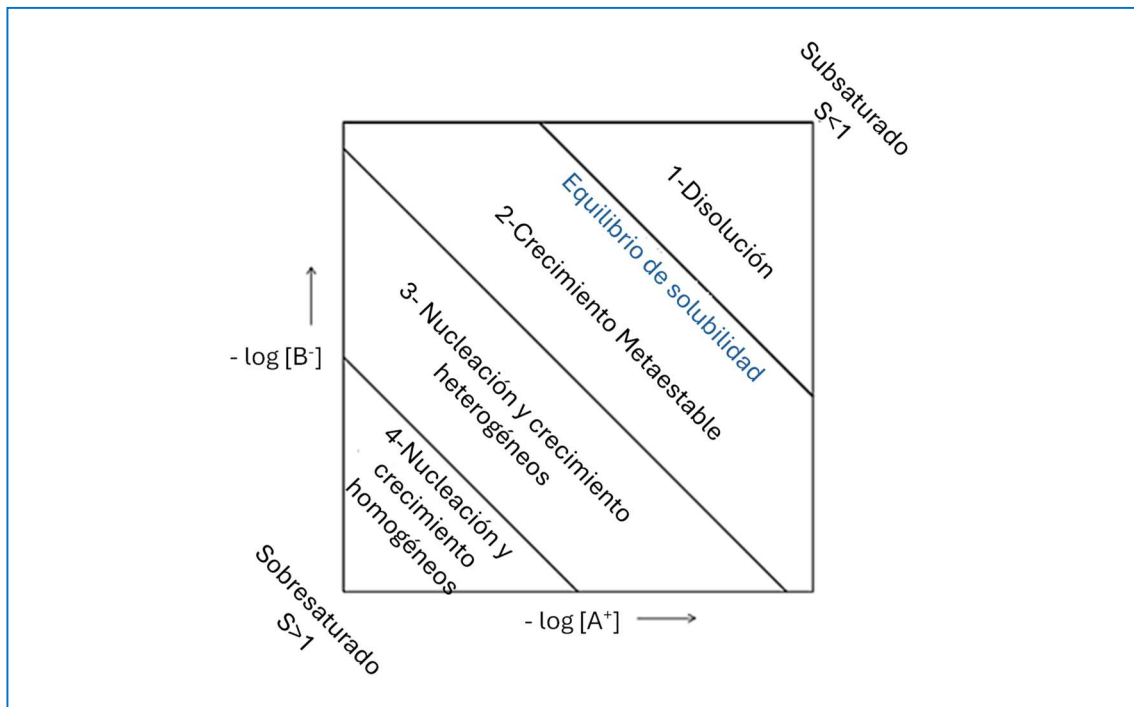


Figura 4: Regiones de crecimiento del cristal de una sal AB en función de las concentraciones de sus iones constituyentes $[A^+]$ y $[B^-]$ de acuerdo con Lasaga [70].

2.2. Factores que influyen en la corrosión de cañerías

2.2.1. pH

El pH juega un papel crítico al influir tanto en la cinética de las reacciones de corrosión [39,71] así como en la morfología y en la composición de los productos de corrosión [39,72].

Teniendo en cuenta la reacción (27), si el pH aumenta provocará un aumento en la concentración de carbonato, por lo que la concentración en solución de Fe^{2+} requerida para exceder significativamente la solubilidad de $FeCO_3$ se reduce, promoviendo la formación de una película de siderita contra la superficie [33]. Debido a la cinética relativamente lenta de la precipitación de $FeCO_3$, se cree que la sobresaturación debe excederse por un factor de 10 a 100 para formar una capa protectora en la superficie del acero. Esto suele ocurrir a un pH alto ($pH > 6$). Cabe señalar que se refiere al pH en la superficie del acero donde ocurre la precipitación [36]. Por lo que a medida que aumenta el pH, disminuye la velocidad de corrosión (VC) por CO_2 [39,71] .

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Pessu et al. [72] reportaron que a medida que el pH aumentó de 3,8 a 6,6 y luego a 7,5 en soluciones de 3,5% NaCl a 50°C por 168 h, las películas de FeCO_3 amorfas/nanopolicristalinas pasaron de ser amorfas o nanocristalinas y poco protectoras a estar formadas por cristaliticos cúbicos, y finalmente, a estructuras altamente protectoras de naturaleza romboédrica.

Nazari et al. [73] encontraron que para pH de 5,5 – 6,5 a 65°C se formaba FeCO_3 en todas las condiciones de pH que estudiaron con una morfología no compacta pero que la cobertura de la capa mejoró al aumentar el pH. También indicaron que a 75°C se generó una capa protectora compacta en todos los valores de pH y que la más protectora fue a pH 6,5.

2.2.2. Química de la salmuera

La química de la solución afecta:

- ✓ la velocidad de corrosión (que influye en el flujo de iones Fe^{2+} en la superficie del acero) que cambia el pH local y las concentraciones de otras especies químicas.
- ✓ la actividad de Fe^{2+} y CO_3^{2-} que influye en los niveles de saturación de FeCO_3 .
- ✓ la formación de otras incrustaciones minerales y carbonatos mixtos como $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$.

Todo esto afecta la cinética de precipitación del FeCO_3 [33].

Dentro de este apartado es necesario considerar la influencia de la concentración de cloruros. La literatura indica que la adición de NaCl produce un aumento en la tasa de corrosión hasta un valor umbral, pasado este punto, la velocidad de corrosión presenta una reducción no lineal para sistemas donde la presión de CO_2 se mantiene constante [74–76]. Esto se debe a una ralentización de los procesos fisicoquímicos homogéneos subyacentes a la corrosión, como la difusión y las reacciones químicas, que ocurren en soluciones no ideales cargadas con cloruros [36]. La presencia de NaCl también reduce la solubilidad de CO_2 , tal como das Chagas Almeida et al. [62] lo verificaron al constatar que la solubilidad de CO_2 en agua destilada era aproximadamente el doble que la hallada en NaCl al 3,2 mol/L.

Por otro lado, además del sodio y el cloruro, el calcio y magnesio se encuentran comúnmente dentro de los fluidos de proceso. La presencia de estos iones puede provocar la precipitación de carbonato de calcio (CaCO_3) y carbonato de magnesio (MgCO_3). Al formar carbonatos similares al FeCO_3 , tienen el potencial de alterar el mecanismo de corrosión por CO_2 . Estas incrustaciones minerales difieren en que la fuente del catión para CaCO_3 y MgCO_3 es el agua coproducida, mientras que el catión para el FeCO_3 se produce predominantemente a partir del proceso corrosivo. La isoestructuralidad de CaCO_3 y MgCO_3

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

hace que Ca^{2+} y Mg^{2+} tengan la capacidad de sustituirse por Fe^{2+} en la red de FeCO_3 o de coprecipitar con el producto de corrosión, lo que teóricamente puede modificar la morfología y la protección de la capa desarrollada. Además, la cuestión de si la coprecipitación de sustitución provoca la formación de productos de corrosión mixtos es importante, ya que es probable que la cinética de cada proceso sea muy diferente [33]. Otros parámetros relacionados a la química de la solución son:

- ✓ Presencia de ácido acético
- ✓ Presencia de Fe^{+2} y su fuente.

2.2.3. Temperatura

La temperatura no sólo afecta la cinética de precipitación del FeCO_3 y su solubilidad [66,77–81] sino que también desempeña un papel crucial en las características y la morfología de las películas superficiales, lo que a su vez influye en el proceso de corrosión por CO_2 [5].

Cuando la temperatura y el nivel de sobresaturación en el seno de la solución son significativamente altos, se producirá una acumulación de productos de corrosión y es probable que se forme una película protectora de FeCO_3 [33]. A temperatura ambiente, el proceso de precipitación del carbonato de hierro es muy lento e invariablemente se forman capas no protectoras, incluso con valores de sobresaturación muy altos. Por el contrario, a temperaturas más altas ($T > 60^\circ\text{C}$) la precipitación avanza lo suficientemente rápido como para producir capas superficiales densas, bien adheridas y muy protectoras, incluso con una sobresaturación baja [36].

Aunque existe consenso en la literatura de que la capacidad protectora, la cinética y la adhesión de las películas de FeCO_3 aumenta con la temperatura, no existe tal consenso en torno a la temperatura crítica por encima de la cual se forman películas de FeCO_3 . Pessu et al. [72] demostraron que la película se puede formar alrededor de 50°C , mientras que otros estudios han situado la temperatura crítica en el rango de $60\text{-}80^\circ\text{C}$ [34,65,73,82,83].

2.2.4. Presión parcial de CO_2

En el caso de la corrosión por CO_2 sin película protectora, un aumento de la presión parcial de CO_2 (P_{CO_2}) generalmente conduce a un aumento en la tasa de corrosión. Sin embargo, cuando otras condiciones son termodinámicamente favorables para la formación de películas de carbonato de hierro, un aumento en la P_{CO_2} puede ser beneficioso. A un pH constante, una P_{CO_2} más alta conduce a un aumento en la concentración de CO_3^{2-} en el seno de la solución y a una mayor sobresaturación (siempre que el pH sea lo suficientemente alto

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

como para alcanzar la sobresaturación respecto del FeCO_3), acelerando el proceso de precipitación y la formación de la película [77].

El consenso general de las pruebas realizadas a pH 5 o mayores, es que el aumento de la presión parcial de CO_2 acelera la formación de la película [33].

2.2.5. Efectos de la concentración superficial y la transferencia de masa

Las velocidades de corrosión están determinadas por la concentración de los reactivos adyacentes a la superficie del metal, que actúa como el sitio primario de reacción. Esta concentración puede diferir significativamente de la que se encuentra en el seno de la solución. En particular, la disminución de las especies corrosivas (reactivos involucrados en las reacciones catódicas) cercanas a la superficie del metal puede ocurrir si su consumo supera su reposición. Como consecuencia, si las reacciones electroquímicas consumen estos reactivos a un ritmo rápido, el suministro de reactivos a la superficie del metal se convierte en el paso limitante de la velocidad de reacción, lo que lleva al establecimiento de la condición de corriente límite. En el contexto de la corrosión por CO_2 , la corriente límite está influenciada por dos procesos principales: las reacciones químicas homogéneas que tienen lugar en la solución cerca de la superficie del metal y la transferencia de masa desde el seno de la solución [36].

Por lo tanto, la concentración de Fe^{2+} en la solución es un parámetro clave que influye en la formación de FeCO_3 . El Fe^{2+} también se genera en la superficie del acero debido a su susceptibilidad a corroerse, mientras que los iones H^+ se consumen simultáneamente. La transferencia de masa por difusión entre el seno de la solución y la superficie puede provocar una sobresaturación en la interfase, lo que conduce a mayores tasas de precipitación. Para predecir con precisión la tasa de precipitación de FeCO_3 , es necesario determinar el pH y la sobresaturación en la superficie [33].

La corrosión del acero al carbono da lugar a un aumento del pH en la interfase, lo que ha sido demostrado tanto computacionalmente [84] como experimentalmente [69,85]. Este aumento del pH local conduce a una mayor concentración de CO_3^{2-} , lo que reduce la cantidad de iones Fe^{2+} necesarios para exceder el límite de solubilidad del FeCO_3 . A medida que la superficie se corroe, la concentración de Fe^{2+} es mayor en la proximidad del metal que en el seno de la solución, lo que resulta en una mayor sobresaturación en las cercanías del metal. Por lo tanto, es posible que la precipitación ocurra en la superficie del acero incluso en una solución que esté subsaturada en su seno [33].

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

En términos de transferencia de masa, un aumento del caudal incrementa la tasa de corrosión, lo que a su vez aumenta el flujo de Fe^{2+} desde la superficie [77]. El incremento en la velocidad de corrosión, debido a un mayor transporte de materia, es especialmente notable a pH inferiores a 5, cuando la concentración de H^+ es particularmente alta. A pH más altos, la velocidad de corrosión es menos sensible a la transferencia de masa, debido al lento proceso de hidratación del H_2CO_3 . En consecuencia, aunque el flujo de Fe^{2+} desde la superficie del acero al carbono aumenta con la corrosión acelerada (incrementando la sobresaturación de FeCO_3 en la superficie), los efectos hidrodinámicos compiten con este flujo al intentar reducir la sobresaturación mediante el transporte de Fe^{2+} lejos de la superficie [33,38].

2.2.6. Efectos del acero y de las propiedades de la superficie en la precipitación

Dentro de las variables que afectan la formación de FeCO_3 se incluyen:

- ✓ Microestructura del acero.
- ✓ Microaleación.
- ✓ Rugosidad de la superficie.

Microestructura del acero: La microestructura de los aceros al carbono desempeña un papel crucial en el comportamiento frente a la corrosión y en la capacidad protectora de los productos formados, como lo demuestran varios estudios [84–89]. Se ha sugerido que el tamaño y la capacidad protectora del Fe_3C en la estructura del acero, así como la composición y distribución de las fases, determinan la resistencia a la corrosión [84,86]. En particular, las microestructuras ferrítico-perlíticas han mostrado una mayor resistencia a la corrosión en comparación con los aceros martensíticos, martensítico-bainíticos o recocidos, incluso en ausencia de películas protectoras [85,87,90–92]. Esta ventaja ha sido atribuida tanto a la disposición distintiva entre la ferrita y el Fe_3C dentro de la fase perlítica como a la proporción y distribución de fases, las cuales son influenciadas por el tratamiento térmico [93,94].

El tamaño de grano y el espaciado interlaminar son factores que influyen en la velocidad de corrosión. Un grano más fino y un menor espaciado interlaminar en la perlita pueden mejorar la resistencia a la corrosión. En estudios comparativos, se observó que un acero con perlita más fina inicialmente mostró una menor velocidad de corrosión en comparación con uno con perlita más gruesa, aunque esta tendencia se invirtió con el

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

tiempo [95]. Los estudios sugieren que los tamaños de grano más finos y el menor espaciado interlaminar mejoran la resistencia a la corrosión al favorecer la formación de una capa de óxido más estable y protectora. Por ejemplo, los aceros resistentes a la intemperie con grano refinado demostraron un mejor comportamiento frente a la corrosión debido a la formación de capas compactas de óxido que inhiben la corrosión localizada [96]. Además, la iniciación de la corrosión en las estructuras perlíticas está influenciada por los defectos y los límites de los granos. Aunque la perlita más fina muestra inicialmente tasas de corrosión más bajas, esta tendencia puede revertirse con el tiempo a medida que se desarrolla la corrosión localizada [97]. Se ha identificado un tamaño de grano óptimo de alrededor de 22 μm , a partir del cual las tasas de corrosión disminuyen lentamente [98].

Microaleación: La microaleación en los aceros al carbono tiene un impacto significativo en su comportamiento frente a la corrosión en entornos con CO_2 , mejorando la resistencia a través de diferentes mecanismos. Los estudios indican que elementos como Ti, Cr y Mo juegan un papel importante en la modificación de las microestructuras y en la formación de productos de corrosión, lo cual afecta directamente las tasas de corrosión. Por ejemplo, la microaleación con Ti en aceros de bajo contenido de carbono resultó en una menor tasa de corrosión debido a la formación de productos corrosivos compactos, como la pirrotita, que protegen el sustrato [99]. Asimismo, la presencia de Cr y Cu mejoró la resistencia a la corrosión al favorecer la formación de capas protectoras de FeCO_3 , especialmente en condiciones de pH variable [100]. Además, se demostró que las diferencias microestructurales entre los aceros microaleados, como el tamaño del grano y la distribución de las fases, influyen en la velocidad de corrosión, ya que las microestructuras más finas generalmente muestran un mejor rendimiento [101]. En general, el uso estratégico de los elementos microaleantes puede mejorar la durabilidad de los aceros al carbono en entornos corrosivos, lo que los hace más adecuados para aplicaciones en la industria del petróleo y el gas [102].

Kermani et al. [5] resumieron los efectos de los elementos de aleación y las microestructuras del acero en la corrosión por CO_2 en ausencia de productos de corrosión, destacando la importancia de la relación entre los elementos de aleación y el contenido de carbono para la eliminación de carburos. Aunque la microaleación con Cr es la más efectiva para mejorar la resistencia a la corrosión [5,103–109], también se han evaluado combinaciones de Mo (0,15–0,25% en peso) y Cr (0,5–3% en peso), las cuales han demostrado una mejora significativa en la resistencia a la corrosión al facilitar la

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

formación de productos menos porosos y más adherentes. Ingham et al. [110] y Ko et al. [111] encontraron que la adición de Cr^{3+} a una solución salina a 80 °C y pH 6,8 redujo la sobresaturación crítica para la precipitación y aumentó la velocidad de cristalización del FeCO_3 en aceros al carbono. Además, Ko et al. [111] observaron que los iones de molibdato también promovían el crecimiento de FeCO_3 bajo las mismas condiciones. En cuanto al Mo, estudios recientes han demostrado una interacción sinérgica con el Cr, acelerando la cristalización del FeCO_3 y formando películas más delgadas, pero más compactas [104].

Rugosidad de la superficie: La rugosidad del sustrato influye en la transferencia de masa en la superficie y también puede afectar la etapa de nucleación [33]. La rugosidad superficial, que puede generarse por procesos como el lijado en húmedo, la erosión, la corrosión o la deposición, modifica las capas límite hidrodinámica y de transferencia de masa, cambiando así las características de la transferencia [112]. En la literatura se reconoce que las superficies más rugosas tienden a incrementar la transferencia de masa [113]. En el contexto de tuberías de petróleo y gas, Fogg y Morse [114] indicaron que las tuberías de acero tienen una rugosidad superficial de alrededor de 20 μm y que puede superar los 50 μm . Cuando la rugosidad es lo suficientemente alta como para emerger de la subcapa viscosa, se genera turbulencia que interrumpe esta capa y aumenta la transferencia de masa [115]. Estudios recientes han demostrado que, incluso si los elementos rugosos permanecen dentro de la subcapa viscosa, la interrupción de la capa límite de transferencia de masa es suficiente para mejorar la transferencia [113].

Asimismo, la rugosidad puede influir en la formación de FeCO_3 al proporcionar sitios de nucleación con menor energía superficial [116]. Ko et al. [93] demostraron que una superficie rugosa promovía la nucleación más rápidamente en una solución de NaCl saturada con CO_2 a 80 °C y pH 6,8.

2.3. Corrosión por picado

El daño por picado es una forma de corrosión muy localizada que se presenta en forma de un ataque muy intenso en áreas muy pequeñas, en tanto que el resto del metal permanece sin ser atacado. Se han observado dentro de las picaduras densidades de corriente de 0,1 a 10 A/cm^2 , en tanto en la superficie pasiva, exterior a la picadura, la densidad de corriente puede ser del orden de $10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2$ [117].

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Para que ocurra picado se necesita que el medio corrosivo contenga aniones agresivos, el más común es el cloruro, pero también se han registrado otros aniones agresivos como el bromuro, yoduro, perclorato, etc. [117,118]. Cabe destacar que se ha registrado picado en ausencia de iones agresivos en medio con CO_2 [119–122].

Evans [123] fue uno de los primeros en discutir la corrosión por picaduras en metales y tres décadas más tarde, Kolotyrkin [124] realizó una revisión, la cual fue posteriormente actualizada por Szklarska-Smialowska [125].

2.3.1. Parámetros característicos del picado

La corrosión por picaduras se caracteriza por tres potenciales críticos:

- ✓ Potencial de picado (E_p).
- ✓ Potencial de repasivación (E_r).
- ✓ Potencial de inhibición (E_i).

El más relevante es potencial de picado, E_p (Figura 5). Este potencial se puede definir, en una curva de polarización potencioestática, como el potencial por debajo del cual la superficie del metal permanece pasiva y por encima del cual la corrosión por picado comienza a crecer. Se han utilizado varios métodos para medir el potencial de picadura, como métodos potencioestáticos, métodos potenciocinéticos, métodos galvanostáticos [126]. Este potencial es función de la composición del medio, de la temperatura, de la composición de la aleación, etc. [117]. E_p aumenta con un aumento en la velocidad de barrido del potencial; depende linealmente de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y se ve afectado por el tratamiento superficial [127].

El segundo potencial característico de la corrosión por picaduras fue descrito por Pourbaix [128]. Lo que descubrió Pourbaix es que las picaduras que comienzan a crecer en el potencial de picado seguirán creciendo incluso cuando el potencial descienda por debajo del E_p . Según Pourbaix, las picaduras dejarán de crecer sólo cuando el potencial del metal sea inferior a un cierto valor llamado potencial de repasivación o potencial de protección E_r (Ver Figura 5) [126]. Tanto E_p como E_r dependen del método de determinación y de la velocidad de barrido. E_r disminuye con el aumento de la profundidad de la picadura. Por lo que cuando se mide en picaduras profundas, los valores obtenidos pueden estar significativamente subestimados [117].

Schwenk [129] describió el tercer potencial característico de la corrosión por picaduras, presente sólo en ciertos sistemas metálicos y generalmente se llama potencial de inhibición

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

de picaduras, E_i (Figura 5) [126]. Se informó que, en estas soluciones, al aumentar el potencial por encima del E_p , la corriente aumentaba. Pero finalmente se alcanza un potencial por encima del cual las picaduras se repasivaron [130].

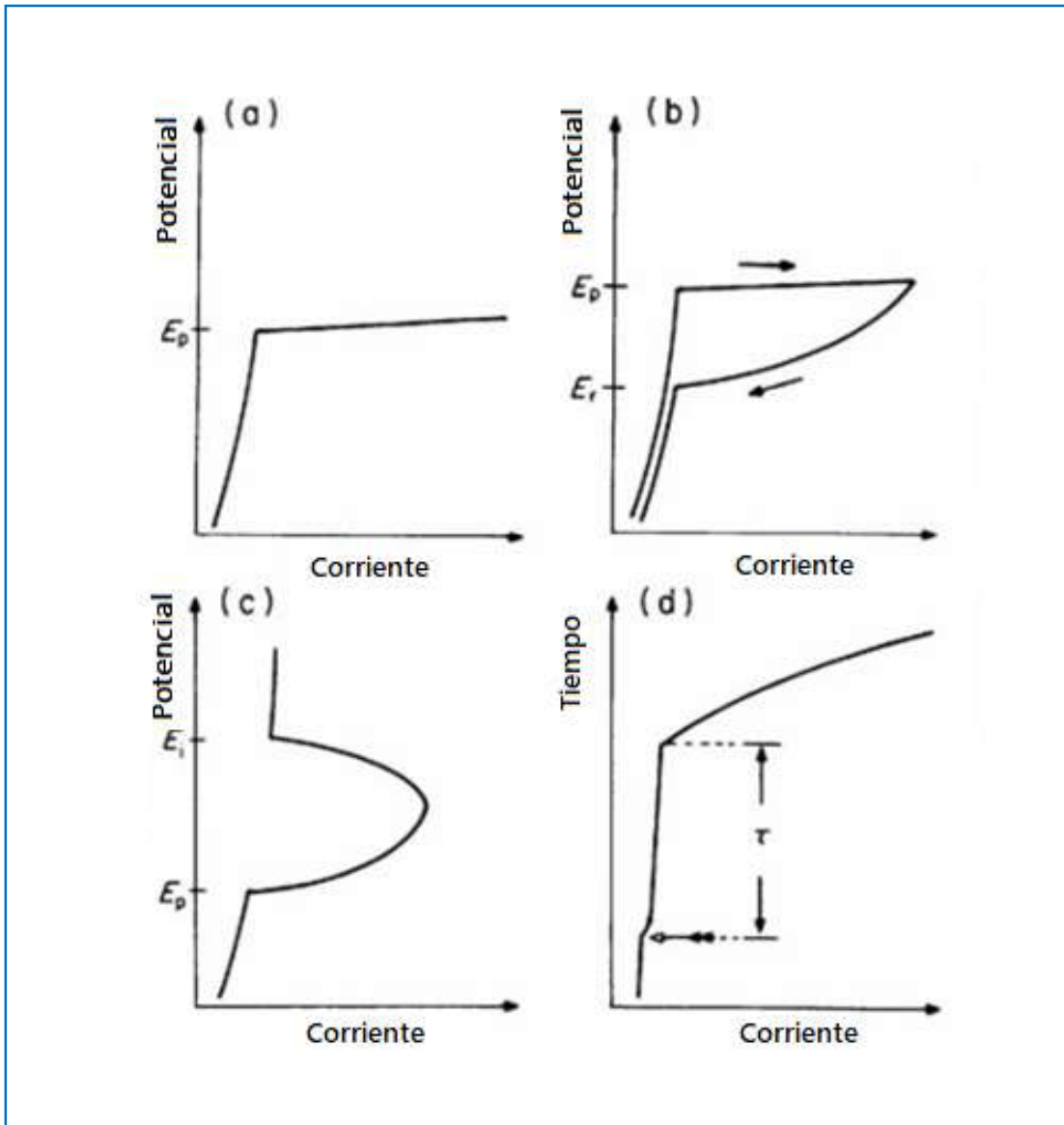


Figura 5: Definiciones de los distintos parámetros electroquímicos asociados con el picado. (a) Potencial de picado (E_p); (b) Potencial de repasivación (E_r) (las flechas indican la dirección de la polarización); (c) Potencial de inhibición (E_i) y (d) Tiempo de inducción (τ) (la flecha indica el momento en que se inyecta el ion agresivo a la solución) [117].

Otro parámetro medido en algunos estudios de picado es el tiempo de inducción (τ) (Ver Figura 5). Para determinar este parámetro se realizan ensayos en los que el material es pasivado en ausencia del ion agresivo y luego, a potencial constante, se inyecta el ion agresivo a la solución. El picado no aparece al instante, sino que se observa un cierto tiempo de inducción previo a la iniciación del picado. Midiendo el efecto de la temperatura sobre el

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

tiempo de inducción, es posible calcular la energía de activación del proceso de picado, mientras que, si se determina la función entre el tiempo de inducción y la concentración de iones agresivos, es posible conocer el orden de la reacción. Sin embargo, parece no haber acuerdo general entre el significado de la energía de activación y el orden de reacción así calculados [117]. En términos cualitativos, el tiempo de inducción disminuye con el aumento de la concentración del ion agresivo, la temperatura más alta, el grosor más delgado de la película pasiva y un potencial más noble.

Es importante tener en cuenta que el desarrollo de una picadura estable está influenciado más por la química interna de la picadura que por el estado del film pasivo [131]. Pero en todos los casos la solución dentro de la picadura se acidifica, cuando en el exterior la solución es neutra o alcalina [117].

2.3.2. Mecanismos de ataque

Se han propuesto numerosos mecanismos para explicar la iniciación del picado

- a. Mecanismo de penetración.
- b. Mecanismo de ruptura del film.
- c. Mecanismo de adsorción.
- d. Mecanismo de acidificación localizada.

A continuación, se explica brevemente cada uno de ellos.

- a. Mecanismo de penetración: El mecanismo de penetración implica la transferencia de aniones a través de la película sobre la superficie del metal, donde comienzan su acción específica. Iones agresivos, como Cl^- , penetran la película bajo la influencia de un campo eléctrico alto, tras ser adsorbidos en la superficie del film. La incorporación de estos iones contamina la película, lo que resulta en conductividades iónicas más altas a lo largo de las vías de penetración, creando un proceso autocatalítico. La película puede ser comprometida por la formación de vacancias y condensación en la interfase metal-película, o por la liberación rápida de cationes en la interfase película-solución, lo que finalmente conduce a la formación de picaduras. Este tipo de mecanismo fue discutido por Hoar et al. [132], Evans [123], Pou et al. [133], Marcus y Herbelin [134] y Wang et al. [135]. Dentro de esta categoría se encuentra el modelo de defecto puntual (PDM) desarrollado por Lin et al. [136], tratado por Chao et al. [137,138], Urquidi y Macdonald

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

[139,140], Macdonald et al. [141–144], Liu et al. [75] entre otros. El mecanismo de PDM es incluido dentro de este modelo ya que plantea la migración de defectos puntuales (vacancias de cationes) a través de la película pasiva y su acumulación en la interfaz metal-película como origen de la formación de la picadura. La interacción de los cloruros con la película pasiva en las vacancias de oxígeno provoca la generación de vacancias de hierro para compensar el desequilibrio de cargas, lo que puede influir en la dinámica de la corrosión localizada y la ruptura de la película pasiva.

En general, ninguno de los mecanismos de penetración puede ser utilizado para explicar la observación de ruido electroquímico; por ejemplo, la rápida cinética de iniciación, la aparición de fluctuaciones espontáneas de potencial inmediatamente después de la inmersión de la muestra y un aumento de corriente asociado con la formación de picaduras observado en menos de un milisegundo después de la aplicación de un escalón de potencial. Estas observaciones constituyen una evidencia sólida de que puede estar activo un mecanismo distinto a la penetración [131].

- b. *Mecanismo de ruptura del film:* Los mecanismos involucrados en la iniciación y propagación de las picaduras requiere de la ruptura del film que permite el acceso directo de aniones agresivos a una zona desprotegida del metal. La ruptura del film se puede producir por varias razones como lo son la acumulación de vacancias, formación de microcapilaridades, la presión electrostática, la tensión superficial, tensiones internas o el grosor del film, tal como lo expresaron Sato [145] y Hoar [146]. La rugosidad microscópica y las regiones cóncavas en las superficies metálicas pueden crear sitios para la ruptura del film pasivo y la formación de micropicaduras como lo indicaron Xu et al. [147] y Sato [148]. La formación de ampollas, el desprendimiento del hidrógeno y la exposición de grietas pueden dar origen a las picaduras, tal como fuera indicado por Bargerón y Givens [149], Natishan y McCafferty [150]. También la ruptura mecánica del film pasivo puede deberse a la formación de un film de sal como lo indicaron Burstein et al. [151].

Estos modelos proporcionan información sobre los procesos complejos involucrados en la iniciación y propagación del picado, destacando la importancia de factores como las propiedades del film, la morfología de la superficie y la presencia de iones agresivos en los fenómenos de corrosión localizada.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

- c. Mecanismo de adsorción: El mecanismo de adsorción se centra en la interacción de aniones agresivos, como los iones de cloruro (Cl^-), con la superficie del óxido del metal. Este proceso comienza con la adsorción de estos aniones en la superficie del óxido, lo que cataliza la transferencia de cationes metálicos desde el óxido hacia el electrolito. La adsorción de Cl^- desplaza el oxígeno adsorbido en la capa pasiva, formando complejos transitorios con los cationes metálicos que adelgazan la capa pasiva y eventualmente la eliminan, iniciando una disolución localizada intensa. Este mecanismo fue discutido por Kolotykin [124,152], Hoar and Jacob [153], Uhlig [154], Uhlig y Gilman [155], Heusler y Fischer [156,157], Khalil et al.[158], Okada [159,160] entre otros.
- d. Mecanismo de acidificación localizada: La teoría de acidificación localizada, propuesta por Galvele [1], ha sido fundamental en el desarrollo de la ciencia de la corrosión. Esta teoría parte de la premisa de que siempre existen grietas en la película pasiva, utilizando la picadura metaestable como evidencia de la ruptura y posterior reparación de dicha película. En este enfoque, el medio corrosivo puede alcanzar fácilmente el metal, ya que el sistema metal-óxido no es inerte: la película se rompe y se reforma continuamente [117,161,162], tal como se muestra en la Figura 6.

Galvele desarrolló un marco teórico en el que calculó las condiciones bajo las cuales estas grietas conducen a una picadura estable en lugar de una repasivación, como se muestra en la Figura 7. A partir de los perfiles de concentración dentro de la picadura logra demostrar que el pH crítico se alcanza a valores de $x \cdot i$ mayores a 10^{-6} A/cm. En donde "x" es la profundidad de la picadura e "i" es la densidad de corriente dentro de esta (se respeta la nomenclatura utilizada por Galvele al publicar su teoría en donde adopta "i" para indicar densidad de corriente). Dado que en las condiciones de iniciación de picado la densidad de corriente dentro de la picadura es de al menos 1 A/cm^2 , una profundidad de picadura tan pequeña como 10^{-6} cm permite alcanzar el valor crítico que garantiza la acidificación localizada. Esto significa que una grieta en la película de óxido pasivante daría un camino de difusión lo suficientemente largo como para alcanzar el pH crítico. Si tales grietas estuvieran presentes, sólo sería necesario aplicar un potencial lo suficientemente alto como para alcanzar la densidad de corriente mencionada anteriormente [1].

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

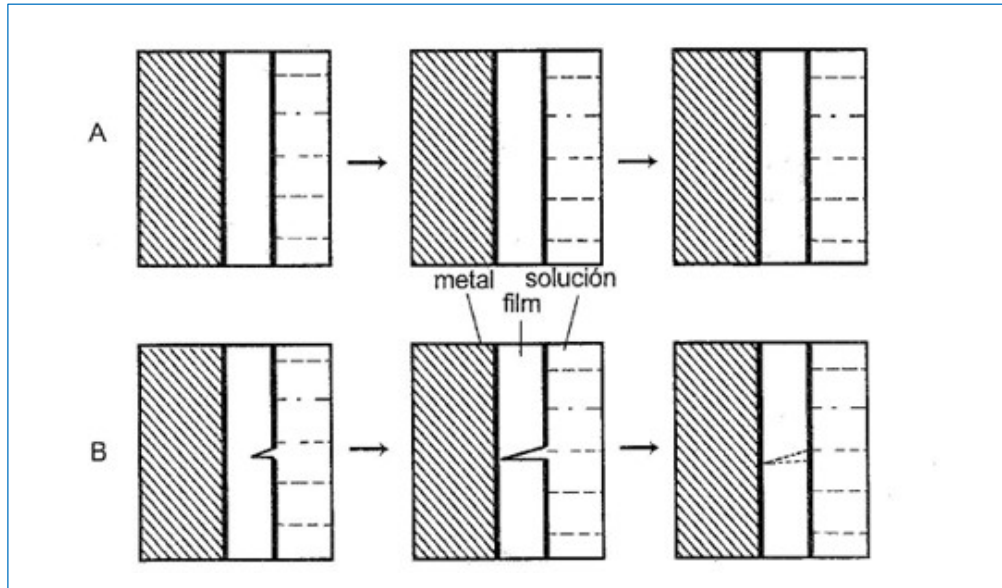


Figura 6: A: la película pasiva actúa como una barrera inerte que separa al metal de la solución. B: la película pasiva sufre un continuo proceso de ruptura y repasivación [117]

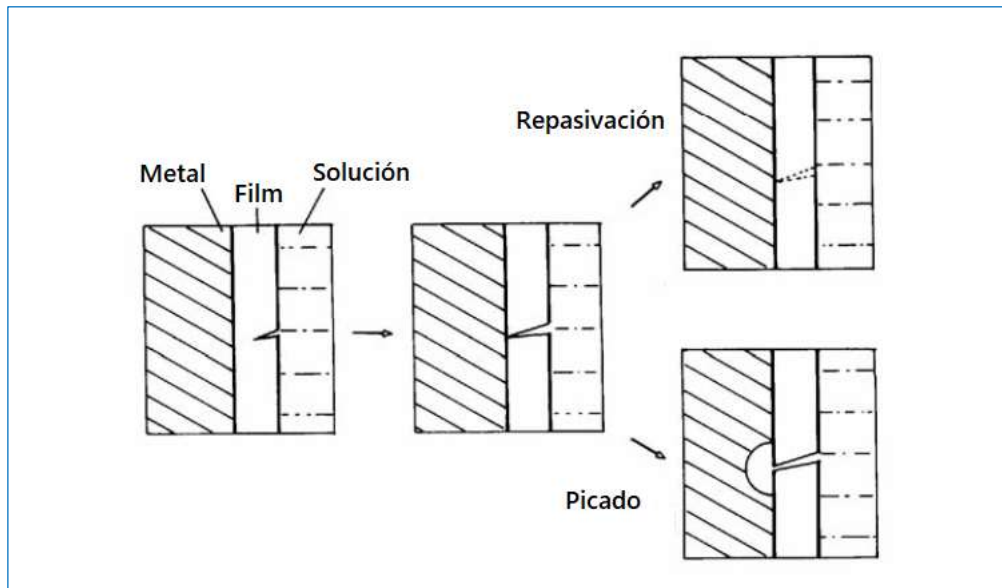


Figura 7: A potenciales inferiores al de picado, al romperse la película pasivante, y entrar la solución en contacto con el metal, éste se repasiva. Cuando el potencial es superior al de picado, al entrar en contacto la solución con el metal, éste no se repasiva y comienza a crecer una picadura [117]

El modelo de Galvele sostiene que la generación de un ambiente ácido dentro de la picadura contribuye a la disolución continua del metal y a la inestabilidad de esta. Este enfoque explica el potencial de picado a partir de fenómenos de transporte, sugiriendo que, aunque pueden ocurrir procesos como la adsorción competitiva, la

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

formación de sales o la contaminación de la película, estos no desempeñan un papel determinante en el establecimiento del potencial de picado.

Galvele propone que los iones metálicos se hidrolizan dentro de las picaduras y que los productos de corrosión se transportan principalmente por difusión. Su modelo concluye que la principal causa de la ruptura de la pasividad, en las etapas iniciales de crecimiento de la picadura, es la acidificación localizada debido a la hidrólisis de los iones metálicos. A través del análisis de los procesos de transporte dentro de una picadura, Galvele demuestra cómo el potencial de picado se ve afectado por factores como el pH, la concentración iónica, la concentración de inhibidores y la presencia de sales ácidas débiles. Además de justificar la existencia de un potencial de picado, el modelo explica también la presencia de un potencial de protección, inferior al de iniciación del picado, y muestra que a mayor profundidad de la picadura, menor es el potencial de repasivación [130]. Por todo lo anterior, el modelo de Galvele representa un avance sobre las teorías anteriores. Ahondaremos en su explicación, ya que nos ayudará a interpretar los hallazgos en la discusión de los resultados.

2.3.3. Mecanismo de acidificación localizada

El mecanismo de acidificación localizada, responsable del crecimiento estable de picaduras, fue objeto de estudio por diversos investigadores, liderados por el Dr. J.R. Galvele. Un aspecto fundamental de este mecanismo es la disminución del pH en la superficie del ánodo, condición indispensable para la iniciación de las picaduras. El análisis de los procesos de transporte que ocurren dentro de una picadura, que considera la hidrólisis de los iones metálicos, ha permitido profundizar en la comprensión del potencial de picado. Este análisis también proporciona una explicación cuantitativa sobre cómo el pH de la solución, junto con la presencia de iones reducibles, inhibidores y la concentración de iones agresivos, influyen en el potencial de picado [163].

Van Muylder et al. [164] fueron pioneros al buscar una explicación a la existencia de un potencial definido de picaduras a través de un proceso de acidificación. En su estudio, concluyeron que el potencial de picaduras es un valor termodinámico, el cual puede expresarse a partir del potencial de equilibrio de la ecuación (30):



Esta ecuación aplicada al hierro da como resultado la ecuación (31):

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA



La teoría de Galvele adoptó la geometría unidireccional del pozo propuesta por Pickering y Frankenthal [165], lo que implica que la disolución del metal solo ocurre en el fondo de la picadura. Además, Galvele [1,166] modifica el mecanismo propuesto por Van Muylder et al. basando su modelo en las siguientes suposiciones [117]:

1. El metal se disuelve solamente en el fondo de la picadura, por lo que se plantea una picadura unidireccional (Ver Figura 8). La disolución del metal sigue la reacción expresada en la ecuación (30).

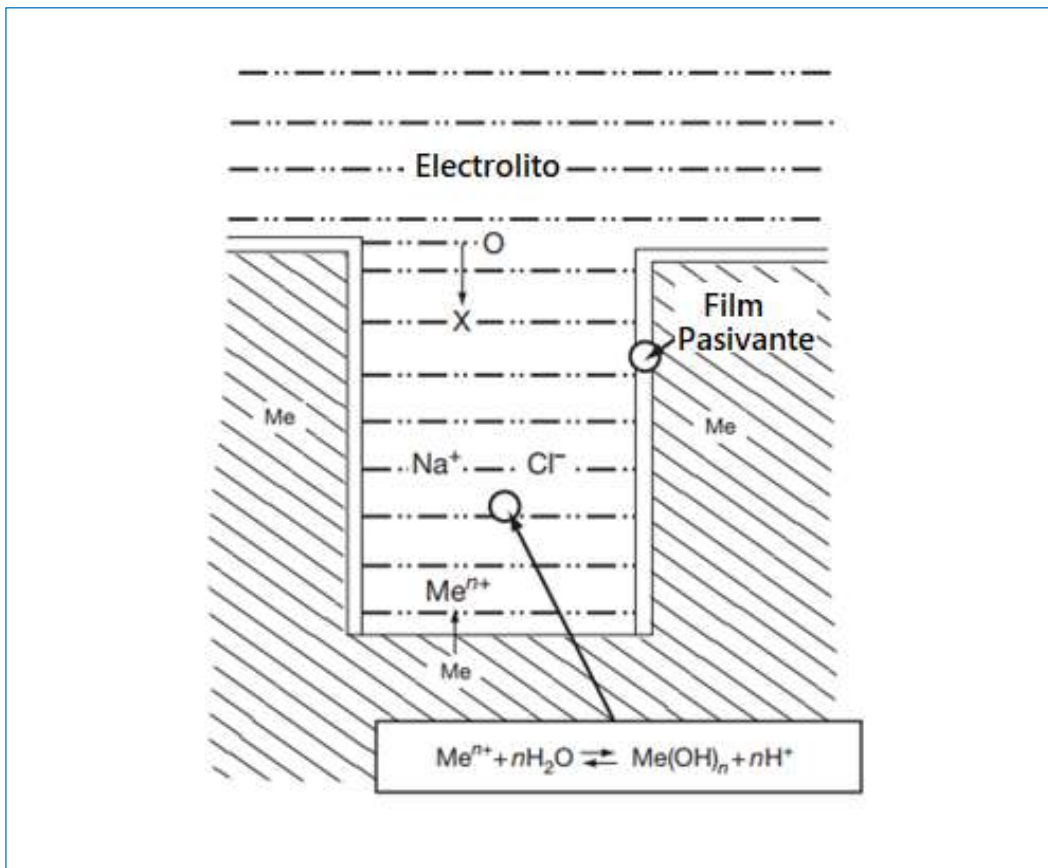


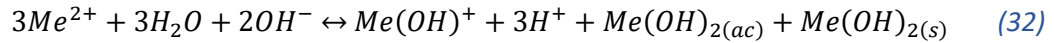
Figura 8: Modelo de fosa unidireccional usado para el cálculo de la concentración de especies utilizado por Galvele [117]

2. La reacción de la ecuación (30) se produce en presencia de un electrolito soporte, que en la mayoría de los casos de picado es una solución de NaCl. Desde el punto de vista electroquímico significa que los iones de la reacción y sus productos de hidrólisis se mueven solamente por difusión. Esto simplifica considerablemente los cálculos, porque de este modo los iones sólo se mueven en base a diferencias de concentración, y no es necesario tener en cuenta la influencia de campos eléctricos presentes dentro de la picadura. En modelos posteriores desarrollados por Galvele y Gravano [167] se eliminó esta simplificación y se

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

consideró el aporte de la migración en soluciones diluidas, arribando a las mismas conclusiones.

3. La reacción de la ecuación (30) es seguida por una serie de equilibrios de hidrólisis. Si se toma que el metal tiene valencia 2, considerando la hidrólisis de las especies y la posible precipitación de alguna de estas, la reacción genérica queda escrita como la ecuación (32):



A este sistema Galvele aplica balances de materia teniendo en cuenta que el flujo de iones debido a un gradiente de concentración y a un gradiente de potencial a lo largo de la picadura (x), debe compensar la cantidad de material que se genera en el fondo plano de esta. Por lo tanto, escribe la reacción (33):

$$\frac{i v_j}{n F} = D_j \left[\frac{dC_j}{dx} + z_j C_j \frac{F}{R T} \frac{d\phi}{dx} \right] \quad (33)$$

Donde:

i : densidad de corriente.

j : identificación del ion.

n_j : factor estequiométrico de la especie j .

n : carga del ion.

F : constante de Faraday.

D_j : coeficiente de difusión del ion j .

C_j : concentración del ion j .

x : profundidad de la picadura.

z_j : valencia del ion j .

R : constante universal de los gases.

T : temperatura absoluta.

$d\phi/dx$: Gradiente de potencial ϕ a lo largo de la picadura.

El balance propuesto por la ecuación (33) se aplica a las especies intervinientes en la ecuación (32) considerando la transferencia de átomos del metal, átomos de oxígeno y átomos de hidrógeno. Estas ecuaciones, que representan el flujo neto de las especies, junto con las ecuaciones correspondientes a los equilibrios de hidrólisis, la disociación de las especies y las constantes de precipitación, permiten determinar los perfiles de concentración en función del

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

parámetro $x.i$. el cual considera la profundidad de la picadura y la densidad de corriente en su interior. Una conclusión importante que Galvele [1,166–168] alcanzó a partir de los procesos de transferencia de masa es sobre la naturaleza del potencial de picado (E_p), el cual se describe mediante la ecuación (34)[117]:

$$E_p = E_c^* + \eta + \Phi + E_{inh} \quad (34)$$

Donde:

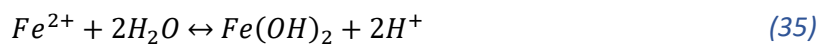
E_c^* : potencial de corrosión de una solución como la que se encuentra dentro de la picadura.

η : polarización necesaria para alcanzar un valor de $x.i$ crítico, a partir del cual el film protector se vuelve inestable.

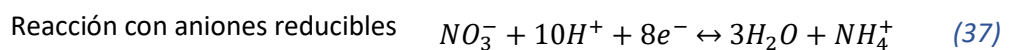
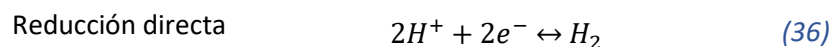
Φ : potencial eléctrico inducido por la migración de aniones agresivos en la picadura.

E_{inh} : potencial eléctrico inducido por la presencia de inhibidores en la solución.

El modelo asume que los iones agresivos son aniones de ácidos fuertes, con la única condición de que no formen productos insolubles en contacto con el metal durante el proceso de corrosión en soluciones acuosas. Además, el metal puede reaccionar con el agua, provocando una disminución local de iones OH^- . El aspecto fundamental del mecanismo es la caída de pH en la superficie del ánodo, lo cual es una condición necesaria para que se mantenga el proceso de picado [163]. La velocidad a la que se generan los protones está dada por la siguiente ecuación:

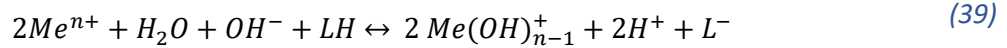


El consumo de protones puede tener lugar por difusión de estos desde el ánodo hacia el seno de la solución o por los siguientes procesos:



Por lo que cualquier reacción del tipo de la ecuación (37) o (38), consumirá los protones y hará que el picado se detenga o comience a potenciales más elevados. Teniendo en cuenta la presencia del anión la sal de un ácido débil, dentro del sistema de equilibrio contemplado por Galvele, la reacción total para el sistema es la expresada por la ecuación (39) [1]:

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA



Aplicando los balances de materia a cada uno de los componentes de la ecuación (40), Galvele determinó los perfiles de concentración en función del parámetro $x.i$. La resolución de este sistema de ecuaciones permitió a Galvele demostrar que la presencia de sales de ácidos débiles desplaza las líneas de concentración de protones hacia valores más altos de $x.i$, como se muestra en la Figura 9.

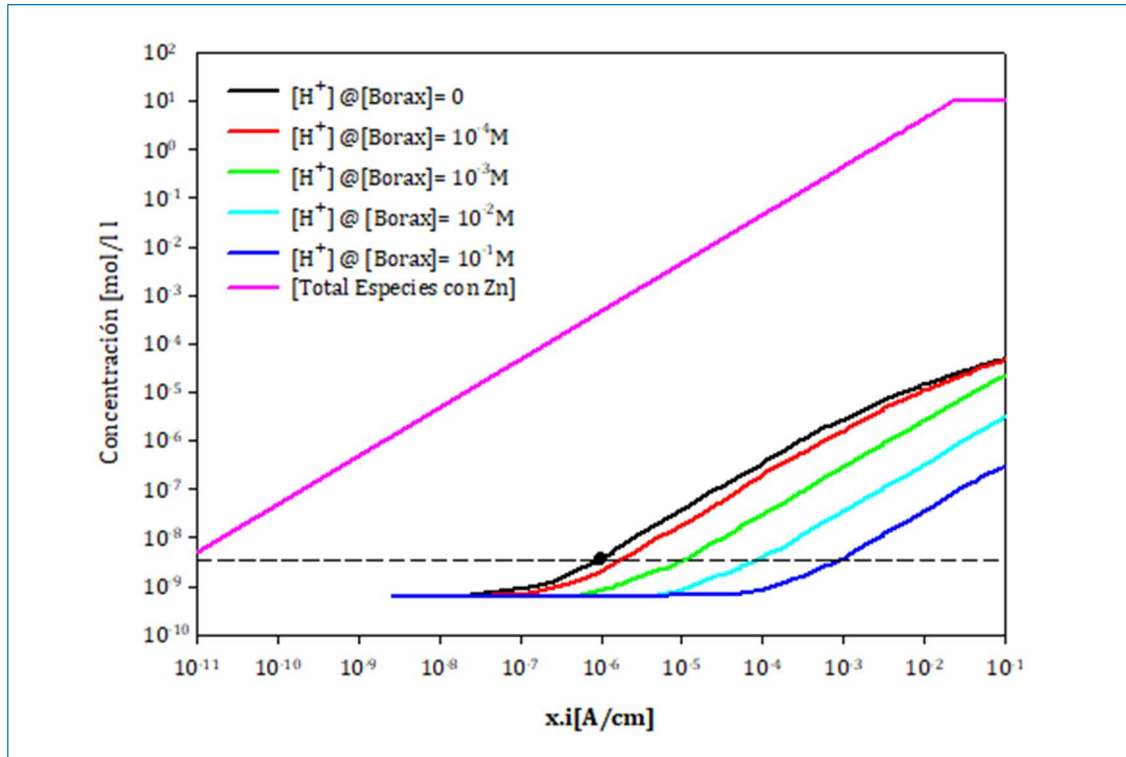


Figura 9: Efecto de la concentración de Borax en la concentración de H^+ como una función del producto de la profundidad de la picadura (x) y la densidad de corriente (i) en una picadura unidireccional de Zinc, digitalizado a partir de la publicación de Galvele [1]

Los cálculos realizados por Galvele para diferentes metales han mostrado que se alcanza un valor crítico de pH cuando $x.i = 10^{-6}$ A/cm, lo cual se indica con una línea punteada en la Figura 9. A partir de esta se observa que los valores de $x.i$ críticos aumentan a medida que incrementa la concentración de los iones del compuesto amortiguador [166]. Esto significa que se requieren mayores densidades de corriente para alcanzar el grado de acidificación crítica conforme aumenta la concentración de la sal del ácido débil. En otras palabras, el valor de $x.i$ al que el sustrato se vuelve inestable aumenta con la concentración de la solución amortiguadora, haciendo más difícil que el picado comience. Por lo tanto, para un mismo espesor de sustrato, serán necesarias densidades de corriente más altas y, en consecuencia, mayores potenciales [167]. Si la relación entre el potencial y la densidad de corriente dentro de la picadura sigue una

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

ley logarítmica, el potencial de picado en función de la concentración del anión del ácido débil se puede expresar de la siguiente manera:

$$E_p = A + B * \log C_{anión} \quad (40)$$

Esta indica que, a mayor concentración de iones de la sal del ácido débil, mayor será el potencial de picado. De este modo, en sistemas donde se incorporan aniones de ácidos débiles, el picado se inhibe, ya que los protones son consumidos, lo que dificulta la acidificación localizada [166]. Así mismo, Galvele evaluó la capacidad de distintas sales de ácidos débiles y reporta el comportamiento con la Figura 10.

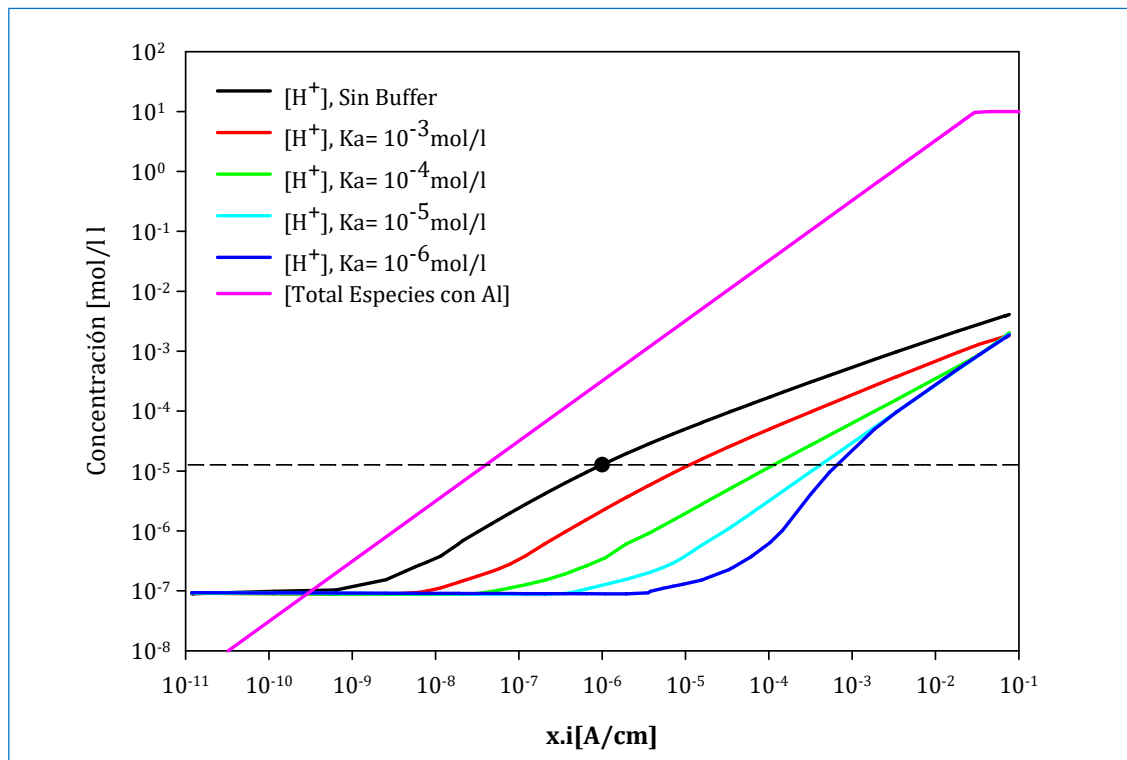


Figura 10: Efecto de la constante de disociación (K_a) del buffer en la concentración de H^+ como una función del producto de la profundidad (x) y la densidad de corriente (i) en una picadura unidireccional de aluminio, con una concentración de buffer $10^{-4}M$, digitalizado a partir de la publicación de Galvele[1]

La Figura 10 muestra que, a menor constante de ionización (K_a), el valor de $x.i$ es mayor. En otras palabras, cuanto más desplazado esté el equilibrio indicado por la ecuación (38) hacia la derecha, más efectiva será la sal actuando como inhibidor del picado, lo cual se evidencia por la línea punteada en la Figura 10. Por lo tanto, se puede concluir que, cuanto menor sea la constante de disociación del ácido (K_a) más efectivo será como inhibidor de picado [130]. La Tabla 6 presenta una lista de las constantes de ionización de ácidos débiles. Tal como lo mencionara Galvele [1] los silicatos y boratos deberían tener una buena capacidad de inhibición.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

Los tartratos, en cambio, tienen la menor capacidad inhibitoria según lo reportado por De Micheli y Galvele. Entre el benzoato, el acetato y el cromato, este último es el más efectivo y el benzoato el menos, de acuerdo con los resultados de Böhni y Uhlig [169].

Tabla 6: Constantes de Ionización de Ácidos Débiles

Solución acuosa	pKa a 25°C	Referencia
Ácido tartárico (K1)	3,03	[170]
Ácido Benzoico	4,20	[170]
Ácido Acético	4,76	[170]
Ácido Crómico $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$	6,50	[1]
Ácido Bórico	9,23	[170]
Silicato (K1)	11,81	[1]

Por otra parte, Galvele [1] señala que, aunque su modelo no considera la posibilidad de formación de compuestos insolubles entre los iones del metal y los aniones de ácidos débiles, la aparición de dichos precipitados puede ocluir la picadura, como lo observaron Han et al. [171]. Esta posibilidad incrementa la capacidad de inhibición de la sal del ácido débil [1].

Galvele [168] indica que la descomposición de la película pasiva se produce debido a la acidez del ambiente, las bajas concentraciones de oxígeno disuelto que hacen que la película protectora de óxido sea menos estable y las altas concentraciones de cloruro. De acuerdo con el mecanismo de acidificación localizada, un anión agresivo es aquel que proviene de un ácido fuerte el cual no forma productos insolubles ni complejos fuertes con el ion del metal [166]. Sin embargo, si la concentración de la sal del anión agresivo varía en un amplio rango, la suposición de que dicha sal actúa como un electrolito soporte deja de ser válida [130]. En este caso, el campo eléctrico dentro de la picadura no puede ser ignorado [1] y debe considerarse el segundo término del balance de materia en el modelo de picadura unidireccional en estado estacionario descrito en la ecuación (33). La resolución de esta ecuación, asumiendo que $x.i \geq 10^{-2}$ A/cm y que el potencial de picado se mide a valores constantes de $x.i$, para dos concentraciones diferentes de Cl^- , lleva a la ecuación (41):

$$\phi = \phi_0 - \frac{2,3RT}{F} \log C_{\text{Cl}^-} \quad (41)$$

La ecuación (41) permitió calcular el cambio de potencial eléctrico dentro de la picadura cuando el potencial de picado es medido como una función de la concentración del anión agresivo.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

Como se puede ver de la Figura 11 el potencial creado por la migración de las especies aumenta a medida que disminuye la concentración del anión agresivo.

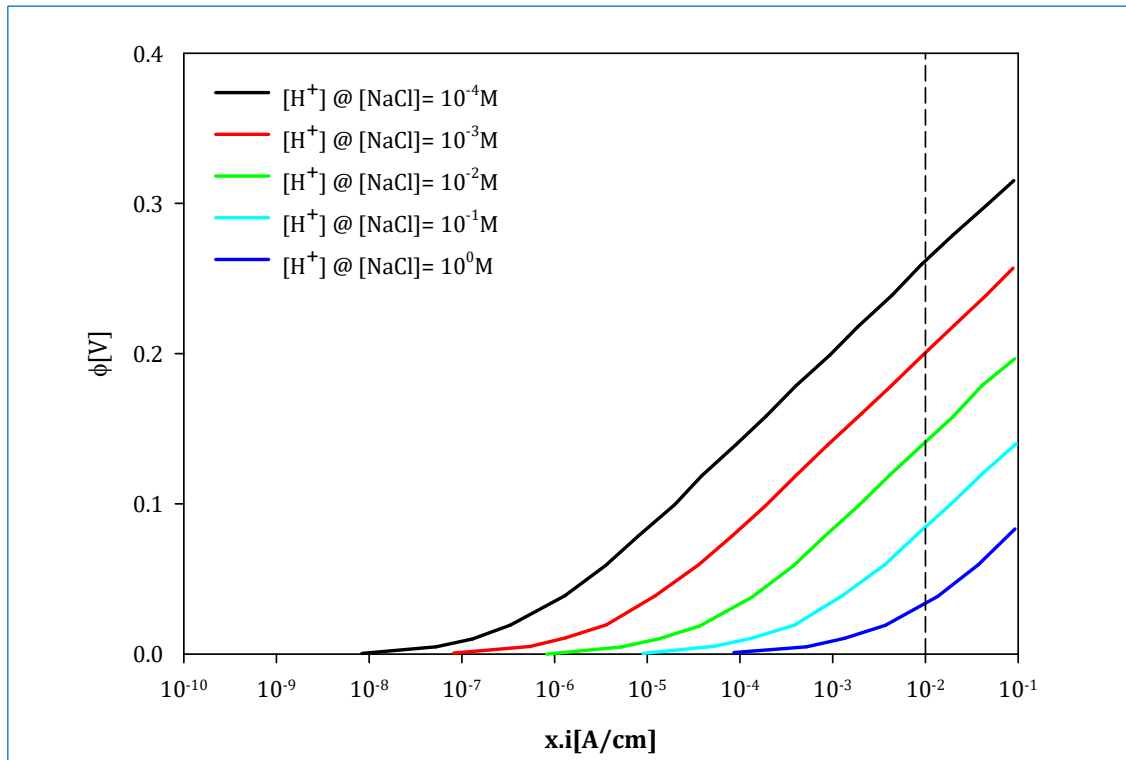


Figura 11: Valor del potencial ϕ para varias concentraciones de anión agresivo como una función del producto de la profundidad (x) e intensidad de corriente (i) en una picadura unidireccional, para un metal trivalente, digitalizado a partir de la publicación de Galvele [1]

De acuerdo con los cálculos de Galvele, realizados para soluciones de NaCl 1M, un potencial eléctrico ϕ aparece sólo a altos valores de $x.i = 10^{-2} \text{A/cm}$ (indicado con la línea punteada, [1]), mientras que para menores concentraciones de Cl^- , se encuentran valores mayores de potencial. Se generalizó una relación entre el potencial de picado y la concentración del tipo [130]:

$$E = A' - B' * \log C_{\text{Cl}^-} \quad (42)$$

La ecuación (42) indica que a medida que aumenta la concentración del ion Cl^- (C_{Cl^-}) menor será el valor de potencial requerido para que inicie el picado.

Cabe destacar que en este apartado sólo se han tratado los aspectos de la teoría de Galvele que serán aplicados en la discusión de los resultados.

3. Antecedentes

Como se ha mencionado, el acero al carbono es el material más utilizado en las cañerías de la industria petrolera. El ataque corrosivo puede ser uniforme o localizado, y está influenciado por la composición química del medio agresivo, las condiciones de flujo y otras variables operativas. El agua de formación contiene altas concentraciones de iones Na^+ y Cl^- , así como también Ca^{2+} y Mg^{2+} , que son precursores en la formación de precipitados y pueden afectar la morfología del ataque corrosivo. Asimismo, la presencia de CO_2 ha generado serios problemas en esta industria y la corrosión bajo estas condiciones ocurre en soluciones libres de O_2 disuelto [172].

El FeCO_3 , el $(\text{Fe,Ca})\text{CO}_3$ así como óxidos y oxihidróxidos son los productos de corrosión más observados en aplicaciones de agua-petróleo, agua-gas y/o agua-petróleo-gas que contienen CO_2 . En general, se considera que estos compuestos, en muchos casos, ofrecen cierta protección contra la corrosión [5,16,23,173–176]. Dichos compuestos se forman por la liberación de iones Fe^{2+} durante el proceso electroquímico de corrosión, y precipitan cuando el producto de las actividades de Fe^{2+} y CO_3^{2-} excede localmente el límite de solubilidad (Kps) de FeCO_3 . Este proceso puede reducir drásticamente la tasa de corrosión al precipitar una capa cristalina porosa directamente sobre la superficie del acero [33,177].

La composición química del agua es un aspecto importante que se debe considerar al evaluar la tendencia a la corrosión del acero. Dentro de las especies disueltas catiónicas, el calcio es uno de los elementos más comúnmente presentes en la industria petrolera, después del Na^+ . El calcio puede encontrarse como CaCl_2 y/o como CaCO_3 , siendo favorecida la precipitación de CaCO_3 en las salmueras de formación. Tanto la precipitación de carbonato de hierro como la de calcio dependen significativamente de sus grados locales de sobresaturación en la solución. El Ca^{2+} es una especie no electroactiva, por lo tanto, no participa directamente en las reacciones electroquímicas involucradas en los procesos corrosivos. Sin embargo, puede alterar las propiedades fisicoquímicas de los productos y, por lo tanto, influir en el mecanismo de ataque [178]. Pocos estudios evalúan el efecto de los iones Ca^{2+} en la corrosión en entornos libres de H_2S (corrosión dulce) [35], y algunos de los que lo han hecho no especifican qué sal utilizaron en el medio simulado. Tal es así que, Mansoori et al. [35] hicieron una revisión de los trabajos relacionados con la temática, refiriéndose a las concentraciones de Ca^{2+} o Mg^{2+} sin consignar el anión con el que trabajaron los diferentes investigadores.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Wu et al. [172] caracterizaron la composición química y la microestructura de los productos superficiales formados en tubos de acero N80 expuestos durante 72 horas a corrosión con CO_2 ($p_{\text{CO}_2} = 0,5 \text{ MPa}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$) en una solución con una relación agua-crudo de 9:1 en volumen. La composición del agua simulada contenía 15 g/L de CaCl_2 y 1,1 g/L de NaHCO_3 , y el caudal utilizado fue de 1 m/s. Los resultados mostraron que el producto formado consistía principalmente en un carbonato complejo $(\text{Fe,Ca})\text{CO}_3$ y una cantidad limitada de $\alpha\text{-FeOOH}$. Indicaron que la naturaleza química de los elementos en superficie y los subsuperficiales eran esencialmente idénticos. El FeCO_3 producido bajo las condiciones de este estudio fue inestable y se descompuso parcialmente a $\alpha\text{-FeOOH}$ en aire desecado. También indicaron que la formación de un carbonato complejo contribuyó a mejorar la estabilidad de la película superficial.

Zhang et al. [179] investigaron el efecto de la concentración de HCO_3^- (0,0047 mol/L, 0,0141 mol/L, 0,042 mol/L y 0,126 mol/L) sobre la corrosión por CO_2 del acero X65 en condiciones estáticas y dinámicas ($p_{\text{CO}_2} = 0,3 \text{ MPa}$, $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$), utilizando una solución de agua de formación (salmuera) que contenía sodio, calcio, magnesio, potasio, cloruro, carbonato, sulfato, bicarbonato y dióxido de carbono. La tasa de corrosión del acero X65 disminuyó con el aumento de la concentración de HCO_3^- , lo que estuvo acompañado por un aumento del pH de la solución de 4,5 a 7. El producto de corrosión a una concentración de 0,0047 mol/L de HCO_3^- estaba compuesto por el típico FeCO_3 cristalino. En cambio, a concentraciones mayores a 0,0141 mol/L de HCO_3^- , la composición fue $\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)$. El Ca^{2+} y Mg^{2+} precipitaron preferencialmente al Fe^{2+} en el rango de pH más alto de esta investigación. Concluyeron que este carbonato mixto era mucho más protector, lo que evidenciaron con una tasa menor de corrosión en los cupones de pérdida de peso y con medidas potenciométricas que arrojaron valores menores E_{corr} e I_{corr} .

Cui et al. [180] realizaron experimentos con soluciones saturadas supercríticas de CO_2 ($p_{\text{CO}_2} = 8,274 \text{ MPa}$, pH 4-6) que contenían CaCl_2 y NaHCO_3 a temperaturas de 60, 90, 120 y 150 $^\circ\text{C}$. Observaron la formación de $(\text{Fe,Ca})\text{CO}_3$ y $\alpha\text{-FeOOH}$ en la superficie de los aceros al carbono P110, J55 y N80. Además, informaron que la velocidad de corrosión disminuyó con el aumento de la temperatura, ya que el sustrato formado fue más compacto.

Jiang et al. [181] investigaron el efecto de los iones calcio en la corrosión por picado de un acero N80. Utilizaron medios de 3% NaCl, 3% NaCl + 1,5% CaCl_2 y 4,6% NaCl, manteniendo una concentración equivalente de Cl^- entre las dos últimas soluciones. Todos los medios se saturaron con CO_2 a 57 $^\circ\text{C}$ en condiciones tanto estáticas como dinámicas. El pH a 25 $^\circ\text{C}$ osciló entre 3,85 y 3,87. Los investigadores indicaron que el periodo de iniciación del picado se

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

caracterizó por una abrupta caída en la impedancia del sistema, observándose este fenómeno a las 70 h de inmersión en 3% NaCl, a las 49 h en 3% NaCl + 1,5% CaCl₂ y a las 23 h en 4,6% NaCl. Concluyeron que en condiciones estancas y sin agregado de Ca²⁺, la velocidad de corrosión aumentaba con el incremento de cloruros. Pero para soluciones con la misma concentración de Cl⁻, la velocidad de corrosión disminuyó con la adición de iones Ca²⁺. Indicaron que el periodo de iniciación del picado disminuyó con el aumento de la concentración de Cl⁻, pero para una misma concentración de este ion, el periodo de iniciación aumentaba con la concentración de Ca²⁺ [181].

Ding et al. [27] investigaron el efecto del Ca²⁺, añadido a la solución como CaCl₂, sobre la corrosión bajo CO₂ de un acero API 5L-X65. Simularon un agua de formación con 256 ppm de Na⁺+K⁺, 78 ppm de Mg²⁺, 3.580 ppm de Cl⁻, 48 ppm de SO₄²⁻, 863 ppm de HCO₃⁻ y 153 ppm de CO₃²⁻, a la que añadieron 64, 128, 256 y 512 ppm de Ca²⁺. Los ensayos se realizaron en condiciones estáticas, con una presión parcial de CO₂ de 1 MPa a 75 °C durante 10 días. Los autores señalaron que, aunque se añadió Ca²⁺ como CaCl₂, la cantidad de Cl⁻ procedente del NaCl era significativa, por lo que el efecto del Cl⁻ adicional a partir del CaCl₂ podía considerarse insignificante. Concluyeron que la velocidad de corrosión aumentó a medida que lo hizo la concentración de iones Ca²⁺. Afirmaron que el tamaño de grano de los productos de corrosión aumentó y perdió adherencia, con las mayores concentraciones de Ca²⁺ trabajadas, por lo que no pudo suprimir eficazmente la difusión de iones corrosivos. Por medio de espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDX), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y difracción de rayos X (DRX), indicaron que el Ca²⁺ reemplazó gradualmente a Fe²⁺ en FeCO₃ y formó un carbonato complejo (Fe,Ca)CO₃ al aumentar la concentración de Ca²⁺ siendo el único compuesto de este catión en los productos de corrosión. Los autores también informaron de la formación de una bicapa sobre la superficie del acero. A partir del análisis EDX indicaron que la concentración de calcio en la capa exterior de la superficie fue más alta que la registrada en la capa interna contra el metal.

Tavares et al. [25] investigaron los efectos de los iones Ca²⁺ en la corrosión con CO₂ de un acero API 5L-Gr B en un medio cerrado a 80 °C. Realizaron mediciones en dos medios saturados con NaCl (6,40 mol/kg, límite de solubilidad a la presión y temperatura ensayadas) y con CO₂ (15 MPa), diferenciados en la presencia o ausencia de CaCO₃ (0,5 mol/kg). Las probetas fueron expuestas durante 72, 336 y 672 horas. La presencia de CaCO₃ en el electrolito elevó el pH de 2,71 a 4,74, y también aumentó el coeficiente de actividad del CO₂ de 4,32 sin CaCO₃ a 4,57 en presencia de CaCO₃. Concluyeron que el ataque uniforme fue

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

predominante en ambas soluciones, con disolución preferencial de la fase ferrítica. Además, reportaron que la velocidad de corrosión, medida por pérdida de peso, disminuía con el tiempo y siempre era menor en la solución con CaCO_3 . Los espesores de las incrustaciones de los productos de corrosión aumentaron con el tiempo de exposición, pero aquellas formadas en la solución saturada de CO_2 con CaCO_3 eran más delgadas que las formadas en ausencia de este. A partir de EDX y DRX confirmaron la formación de un compuesto intermedio entre la siderita y la calcita, $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$. A las 672 h la composición calculada fue $\text{Fe}_{0,79}\text{Ca}_{0,21}\text{CO}_3$. De las mediciones electroquímicas concluyeron que, a pesar de observar “un menor potencial de corrosión, menor densidad de corriente de corrosión y mayor resistencia de polarización” cuando el medio contiene CaCO_3 , las mediciones electroquímicas revelaron un periodo de despasivación seguido por la formación de picaduras a potenciales superiores a 500 mV (vs electrodo de calomel saturado). Esto se atribuyó a la mayor porosidad de la capa de carbonato mixto, haciéndola más susceptible a la permeación de iones Cl^- en comparación con el FeCO_3 [25].

Esmaeely et al.[26] estudiaron el efecto del Ca^{2+} , añadido como CaCl_2 (aclarado en una publicación posterior), en la corrosión bajo CO_2 en una celda de vidrio en condiciones cerradas a 0,05 MPa de CO_2 y 80 °C. Trabajaron con soluciones de 1% p/p de NaCl, pH 6,6, con concentraciones de Ca^{2+} que variaron de 0 a 10.000 ppm y con una concentración inicial de 10 ppm de Fe^{2+} , durante un lapso de 7 días. Los resultados indicaron que el Ca^{2+} afectó el comportamiento de la corrosión al modificar la química del agua, particularmente porque la formación de CaCO_3 no protector interfería con la formación de FeCO_3 protector. Los autores reportaron que la velocidad de corrosión disminuyó con el tiempo cuando la concentración de Ca^{2+} oscilaba entre 0 y 100 ppm, indicando que se formó una capa protectora de FeCO_3 y/o $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$ ($x+y=1$) sin interferencia significativa del Ca^{2+} . Sin embargo, para concentraciones más altas de Ca^{2+} , entre 1.000 y 10.000 ppm, la velocidad de corrosión fue mayor y no mostró una tendencia a disminuir. Esto se atribuyó a que el producto de corrosión se transformó en un material no protector y poroso, compuesto principalmente de CaCO_3 o $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$ con alta concentración de calcio. En presencia de 1.000 ppm de Ca^{2+} , se detectaron dos capas distintas en la superficie del acero. Según los resultados de EDX, la concentración de Fe en la capa inmediatamente adyacente a la superficie del acero era mayor que la de calcio, mientras que la capa en la superficie exterior mostraba la relación opuesta. A la concentración más alta de Ca^{2+} de 10.000 ppm, se observó el inicio de picaduras; sin embargo, fue difícil evaluar completamente este fenómeno debido a la corta duración de los experimentos.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

En un trabajo posterior Esmaeely et al.[182], trabajaron en las mismas condiciones de presión y temperatura, pero en medios con agitación y con NaCl. Estudiaron el efecto de los iones Ca^{2+} en la formación y protección de la capa de FeCO_3 en soluciones acuosas, cuando un acero G10180 fue atacado por corrosión bajo CO_2 . Se emplearon condiciones tanto estáticas como con agitación magnética a 300 y 600 rpm. Utilizaron medios sintéticos de 4% p/p NaCl y 1% NaCl+ 10.000 ppm Ca^{2+} (añadido como CaCl_2), pH 5,5; con el objetivo de mantener igual la concentración de Cl^- en ambas soluciones. Reportaron la formación de un sustrato compuesto por $\text{Ca}_x\text{Fe}_y\text{CO}_3$, en donde la fracción de Ca^{2+} aumentó a medida que lo hizo la concentración del catión en solución. Para 1.000 ppm Ca^{2+} señalaron la aparición de una capa doble. Para el resto de las concentraciones indicaron una monocapa. Notaron corrosión localizada para condiciones estáticas o con agitación a 300 rpm con las mayores concentraciones de Ca^{2+} empleadas. Apuntaron que este catión era el responsable de la iniciación del ataque localizado más que el Cl^- , ya que no observaron indicaciones de picado para la solución libre de Ca^{2+} . Así mismo, observaron que para 10.000 ppm de Ca^{2+} y 600 rpm no había indicios de picado.

Mansoori et al. [35] indicaron que uno de los primeros estudios realizados para evaluar el efecto del Ca^{2+} y el Mg^{2+} juntamente con otros iones en la corrosión de CO_2 sobre un acero API 5L X52, fue el de Eriksrud y Sontvedt en 1984 [183]. Estos últimos realizaron barridos potenciodinámicos para tres concentraciones de Ca^{2+} : 0, 400 y 1.200 ppm a 20 °C, 1 bar de presión parcial de CO_2 en un rango de pH de 5,80–7,39 por dos días. Llegaron a la conclusión que la formación de capas protectoras de FeCO_3 enriquecidas con Ca^{2+} dieron como resultado una caída en la tasa de corrosión del acero dulce.

En la misma revisión realizada por Mansoori et al. [35] hacen mención al trabajo de Zhao et al. [24]. Estos últimos afirmaron que la velocidad de corrosión disminuyó en el "corto plazo" en presencia de Ca^{2+} y Mg^{2+} , pero que no hubo una diferencia especial para la exposición a largo plazo.

Wang et al. [184] realizaron pruebas en aceros X65, 3Cr y 6,5Cr, utilizando soluciones con concentraciones de Ca^{2+} que variaron de 0 a 1.080 ppm, añadidas como CaCl_2 , y contenidos variables de NaCl, 519 ppm de NaHCO_3 y pH entre 5,68 y 5,99. Los ensayos se llevaron a cabo a 80 °C en condiciones cerradas con una presión parcial de CO_2 de 0,8 MPa. Los autores concluyeron que, a medida que aumentaba la concentración de Ca^{2+} en la solución, la velocidad de corrosión del acero 3Cr en un ambiente de CO_2 disminuía, mientras que la densidad de las capas de corrosión y el contenido de calcio en las capas externas e internas aumentaban. También observaron que las estructuras entrelazadas y laminares aparecían

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

con mayor frecuencia en los granos de $\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{CO}_3$. Aunque las curvas de polarización anódica del acero X65 no mostraron grandes diferencias a distintas concentraciones de Ca^{2+} , se registró un aumento en la densidad de corriente con el potencial. En contraste, las curvas de polarización anódica del acero 3Cr mostraron una clara dependencia del contenido de Ca^{2+} , con una pseudopasivación más evidente a medida que aumentaba la concentración de este catión. Aseguraron que *“la adición de Ca^{2+} disminuyó el K_{ps} del FeCO_3 y el grado de saturación de $\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{CO}_3$, lo que resultó en una mayor deposición del carbonato mixto en los productos de corrosión”*. La deposición de $\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{CO}_3$ relleno los poros y fortaleció la pseudopasivación, disminuyendo de la velocidad de corrosión.

Hua et al.[29] investigaron los efectos de los iones cloruro (NaCl), calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y magnesio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sobre del acero al carbono en ambientes de CO_2 a alta presión (60 °C, 100 bar). Encontraron que la presencia de Cl^- , Ca^{2+} y Mg^{2+} en la solución afectaba significativamente la formación y morfología de las capas de productos de corrosión, así como la corrosividad del medio. La adición de Ca^{2+} en la salmuera promovió la formación de carbonato de hierro-calcio ($\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$), confirmado mediante difracción de rayos X (DRX). Además, observaron que la velocidad de corrosión disminuía con el incremento de Ca^{2+} , en los ensayos donde la concentración de cloruros se mantuvo constante. La velocidad de corrosión disminuyó de 20,1 mm/año a 17,6 mm/año y 16,5 mm/año con la adición de 1.000 y 10.000 ppm de Ca^{2+} , respectivamente, manteniendo constante una concentración de 35.249 ppm de Cl^- . También verificaron que la fracción molar de hierro y calcio en el sustrato dependía de la cantidad de Ca^{2+} en la solución. Se observó un incremento en la velocidad de corrosión al aumentar la concentración de Cl^- , pero la adición de Ca^{2+} redujo la velocidad de disolución general. Concluyeron que la propagación de picaduras más severas se observó en presencia de Ca^{2+} , aunque se requieren más estudios para determinar las causas exactas de la cinética de picadura acelerada en esas condiciones.

Shamsa et al. [16] investigaron el papel del ion Ca^{2+} en la corrosión con CO_2 del acero X65 en condiciones cerradas. Realizaron mediciones en dos medios: uno con 3% p/p de NaCl y otro con 1,54% p/p de NaCl + 1,83% p/p de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, para mantener constante la concentración de Cl^- . Los estudios se llevaron a cabo a 80 °C y 150 °C, con presiones parciales de CO_2 de 1,43 y 1,44 bar respectivamente, durante un periodo de 96 horas. La adición de Ca^{2+} a 80 °C aceleró el crecimiento de picaduras, aunque estos efectos fueron menos pronunciados a 150°C. A 80°C, las velocidades de corrosión iniciales después de 6 horas fueron más bajas en presencia de 1,83% p/p de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, tras 96 horas, la capa de productos de corrosión fue menos protectora, con una velocidad de corrosión de

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

3,6 mm/año en comparación con 2,5 mm/año para la solución de NaCl sin CaCl₂. La tasa de disminución de la velocidad de corrosión fue notablemente más rápida a temperaturas más altas (150 °C), lo cual se atribuyó a una cinética de reacción más acelerada y al desarrollo de una capa de productos de corrosión más compacta. A esta temperatura, la velocidad de corrosión con y sin Ca²⁺ fue similar, aunque la cantidad de productos de corrosión fue aproximadamente la mitad cuando se agregó el catión. Los autores indicaron que la formación de Fe_xCa_yCO₃ en la superficie ocurrió en presencia de Ca²⁺. La interpretación de los patrones de difracción de rayos X (DRX) reveló que el Fe²⁺ en el producto de corrosión fue reemplazado gradualmente por Ca²⁺ a medida que aumentaba la concentración de este catión en la solución. Este hallazgo se basó en los cambios observados en la posición de los picos de Fe_xCa_yCO₃ en los patrones DRX, los cuales indicaban una alteración en la celda unitaria del compuesto. A 80°C, el ion Ca²⁺ promovió la formación de picaduras, pero este efecto se vio compensado por una tasa de corrosión general más alta debido a la formación de un producto menos protector en comparación con la solución sin Ca²⁺. En cambio a 150°C, indicaron que la aparición de una película protectora fue posible en presencia de salmueras que contenían Ca²⁺ y que las capas de Fe_xCa_yCO₃ ofrecieron igual protección a las superficies de acero que el FeCO₃. Los autores también señalaron variaciones en la estequiometría (x e y) del Fe_xCa_yCO₃, lo cual indicaba la existencia de un gradiente en la composición del sustrato a lo largo del espesor de la película.

Mansoori et al. [185,186] llevaron a cabo estudios a 80 °C y 0,53 bar de p_{CO₂} en medios de 1% p/p de NaCl y 1% p/p de NaCl saturado con CaCO₃ ([Ca²⁺] = 160 ppm), ambos sistemas con una fuerza iónica de 0,18 M y un pH de 6,2, utilizando agitación con un impeler central a 20 rpm. Las mediciones se realizaron durante 7 días, manteniendo una concentración estable de Ca²⁺ de 160 ppm gracias al CaCO₃ precipitado. Los resultados mostraron que la velocidad de corrosión en el electrolito agitado con 1% p/p de NaCl saturado con CaCO₃ y CO₂ a 80 °C fue menor durante las primeras 60 horas de exposición en comparación con la velocidad de corrosión en el medio sin CaCO₃ (1% p/p de NaCl + NaHCO₃). Sin embargo, a partir del quinto día de exposición, las velocidades de corrosión se hicieron similares. Concluyeron que la presencia de Ca²⁺ en una solución saturada con respecto a CaCO₃ no comprometía la protección proporcionada por los productos de corrosión bajo CO₂. No observaron indicios de corrosión localizada. Identificaron tres etapas de corrosión en ambos sistemas: corrosión activa, nucleación/crecimiento de productos de corrosión y pseudopasivación. Durante los experimentos, registraron la formación de Fe_xCa_yCO₃ (x+y=1) debido a una química del agua favorable cerca de la superficie del acero,

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

independientemente de las condiciones del seno de la solución. Mediante análisis EDX identificaron dos estratos al final de los ensayos: uno en las proximidades del metal, compuesto por una capa menos porosa de FeCO_3 , y otro en la capa exterior, correspondiente a una solución sólida sustitucional de $\text{Fe}_{0,898}\text{Ca}_{0,102}\text{CO}_3$.

En otro estudio realizado también por Mansoori et al. [30] llevaron a cabo experimentos a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y $0,53\text{ bar}$ de p_{CO_2} , utilizando medios de 1% p/p de NaCl y 1% p/p de NaCl con $[\text{Ca}^{2+}] = 6.000\text{ ppm}$ (como CaCO_3), con una fuerza iónica de $0,6\text{ M}$ y $\text{pH } 5,5$. Los experimentos se realizaron con agitación proporcionada por un impulsor central a 20 rpm , durante un periodo de 7 días . Los resultados indicaron que la velocidad de corrosión (VC) sin Ca^{2+} fue mayor en comparación con los experimentos con Ca^{2+} , tanto en las mediciones de resistencia de polarización (R_p) como de pérdida de peso. El potencial de circuito abierto (E_{OCP}) inicial en ambos experimentos fue prácticamente el mismo, pero evolucionó a valores más positivos después de la formación de las capas de carbonato en la superficie del acero. Los E_{OCP} en presencia de calcio fueron más elevados, lo que sugirió una mejor protección conferida por las capas superficiales en la región de pseudopasivación. Nuevamente, se identificaron dos estratos, y se observaron tres etapas de corrosión: corrosión activa, nucleación/crecimiento de productos de corrosión y pseudopasivación. La evaluación de la perfilometría de las muestras no mostró evidencias de corrosión localizada.

Rizzo et al. [187] investigaron el efecto del ion Ca^{2+} en la capa protectora preformada de FeCO_3 sobre el acero L80-1Cr y su influencia en el comportamiento frente a la corrosión en una solución acuosa saturada de CO_2 con 1% p/p de NaCl, en presencia de concentraciones de Ca^{2+} de $0, 100, 1.000$ y 10.000 ppm (agregado como $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a presión atmosférica ($p_{\text{CO}_2} = 0,5\text{ bar}$) y $80\text{ }^\circ\text{C}$ en condiciones cerradas. El pH se ajustó a $6,5$ mediante la adición de NaHCO_3 para favorecer la precipitación de FeCO_3 . El experimento se realizó en tres etapas. En la primera etapa (30 horas), la muestra se corroyó hasta que los iones Fe^{2+} sobresaturaron la solución, lo que facilitó la precipitación de FeCO_3 . Este periodo se caracterizó por un aumento continuo del potencial y una disminución de la velocidad de corrosión. En la segunda etapa (15 h subsiguientes) se permitió la estabilización del sustrato, con lecturas estables de potencial y velocidad de corrosión. En la tercera etapa, se agregó Ca^{2+} y se observó que, para concentraciones superiores a 1.000 ppm , esto provocó una caída en el potencial y un aumento en la velocidad de corrosión. Para concentraciones de 0 y 100 ppm , no se observaron variaciones apreciables ni en el E_{OCP} ni en la velocidad de corrosión. Asimismo, al añadir Ca^{2+} , el pH disminuyó para concentraciones mayores a 1.000 ppm . Cuanto mayor era el índice de sobresaturación de FeCO_3 , mayor fue la disminución del pH

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

en condiciones de equilibrio. Tras la precipitación de CaCO_3 , la solución quedó subsaturada con respecto a FeCO_3 , lo que impidió la re-precipitación dentro del tiempo del experimento, eliminando la posibilidad de una deposición mixta de carbonato de calcio y hierro. La disolución de FeCO_3 fue identificada como la causa del aumento en la velocidad de corrosión.

Matamoros Veloza et al. [23] evaluaron los depósitos formados sobre acero X65 en soluciones con 1% p/p de NaCl, ajustadas a pH 7 mediante la adición de NaHCO_3 , a 80 °C. El estudio se llevó a cabo bajo condiciones estáticas durante 72 horas, con una presión de CO_2 de 30 bar, y se compararon los resultados con y sin la adición de 220 ppm de Ca^{2+} (proporcionado como CaCl_2). Los autores indicaron que los iones de calcio (Ca^{2+}) se incorporaron fácilmente en la estructura de la siderita (FeCO_3) en estas condiciones, formando un carbonato mixto de calcio y hierro, $\text{Fe}_{0,66}\text{Ca}_{0,33}\text{CO}_3$. Se observó que el calcio inducía un empaquetamiento ineficiente en la morfología de los cristales, introduciendo fallos de apilamiento y deformaciones en la red cristalina, lo que promovía la corrosión localizada. La estructura abierta del $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$ en la dirección del eje c facilitaba la rápida hidratación del Ca^{2+} , aumentando su solubilidad. Los autores explicaron que la expansión del espaciado en la dirección c se debía a la sustitución del Fe^{2+} (radio iónico de 0,92 Å) por Ca^{2+} (radio iónico de 1,14 Å), lo cual es opuesto al comportamiento cuando el Fe^{2+} se incorpora como impureza en la estructura de la calcita. Estos efectos debilitaron las propiedades mecánicas de los productos de corrosión y aceleraron el proceso de disolución del metal. Es importante señalar que, en esta discusión, no se presentaron mediciones de la velocidad de corrosión.

Li et al.[188] investigaron el efecto de los iones Ca^{2+} en la corrosión con CO_2 de un acero N80 y de un recubrimiento de Ni-P, bajo condiciones cerradas con burbujeo de una mezcla de CO_2 y N_2 a 150 °C. El experimento se realizó a una presión de 3,8 MPa (2 MPa de CO_2 + 1,8 MPa de N_2) durante 7 días. Se llevaron a cabo mediciones en soluciones con concentraciones de Ca^{2+} que variaban de 0 a 10.000 ppm (añadido como CaCl_2), en un medio con NaCl en la cantidad necesaria para mantener una concentración constante de 22.009 ppm de Cl⁻. Se observó que el pH disminuía a medida que aumentaba la concentración de CaCl_2 agregado. Para el recubrimiento de Ni-P, la resistencia a la corrosión en presencia de Ca^{2+} fue superior a la del acero N80, y la concentración del catión tuvo poco efecto sobre la eficiencia del recubrimiento. Sin embargo, en el acero N80, la velocidad de corrosión aumentó de 0,0180 mm/año cuando $[\text{Ca}^{2+}] = 0$ ppm hasta un máximo de 0,3589 mm/año a 2.000 ppm de Ca^{2+} , disminuyendo posteriormente a 0,3070 mm/año cuando $[\text{Ca}^{2+}]$ alcanzó los 10.000 ppm. En

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

ausencia de Ca^{2+} , la película de FeCO_3 formada mostró una buena resistencia a la corrosión, reflejada en una tasa de corrosión más baja. La adición de Ca^{2+} también causó un cambio gradual de los picos de FeCO_3 hacia CaCO_3 , lo cual dependía de la concentración del catión. A concentraciones menores a 2.000 ppm, se formaron cristales de FeCO_3 en la superficie, y el tamaño de los cristales disminuyó a medida que aumentaba la concentración de Ca^{2+} . El estudio identificó un rango de concentración crítica de Ca^{2+} , entre 2.000 y 2.500 ppm, que desencadenaba la transformación de la microestructura de cristalina a amorfa. Además, la reducción de la porosidad de la película de corrosión con el incremento de Ca^{2+} sugiere que la sustitución de Ca^{2+} podía llenar los espacios entre los cristales colapsados de FeCO_3 , mejorando así la protección de la película contra la corrosión. Aunque las tasas de corrosión disminuyeron cuando trabajaron con las mayores concentraciones de Ca^{2+} de este estudio, observaron la aparición de corrosión localizada. Los autores señalaron que la presencia de Ca^{2+} influía en la química del agua al provocar una acumulación de H^+ , lo cual retrasaba la precipitación de FeCO_3 .

A partir de lo expuesto, se observa que hay pocos estudios que han evaluado el comportamiento de la corrosión bajo CO_2 en presencia de iones calcio. Los trabajos existentes tienden a utilizar CaCl_2 como fuente de Ca^{2+} , solo dos grupos de investigación han empleado CaCO_3 . Además, la mayoría de estos experimentos se han realizado en condiciones estáticas. Los iones Ca^{2+} pueden incorporarse a partir de diferentes sales, como cloruros, carbonatos o sulfatos, cuya presencia podría alterar el tipo de ataque sobre la superficie metálica. Es importante destacar que los procesos corrosivos y la precipitación de productos de corrosión o incrustaciones están significativamente influenciados por gradientes de concentración, y por lo tanto, por la transferencia de masa entre el seno de la solución y la superficie del metal [38]. Asimismo, se ha demostrado que la presencia de sales con cationes divalentes puede reducir la solubilidad del CO_2 , provocando la precipitación del carbonato correspondiente.

El objetivo de esta tesis es estudiar el mecanismo de corrosión por picado en cañerías que transportan agua coproducida durante la extracción de petróleo. Se ha identificado que el comportamiento tanto de la corrosión general como localizada del acero al carbono no solo está influenciado por las especies aniónicas presentes, especialmente en entornos de baja presión, sino también por la presencia de iones Ca^{2+} . Por lo tanto, este trabajo se centra en evaluar el papel del Ca^{2+} en el proceso de corrosión, ya que este ion favorece la formación de carbonatos mixtos sobre la superficie corroída y modifica los patrones de corrosión.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Para estudiar la velocidad de corrosión del acero al carbono expuesto a medios electrolíticos saturados con CO_2 , se utilizaron diferentes medios a $65\text{ }^\circ\text{C}$, tanto en condiciones dinámicas como con agitación magnética. Se investigó el efecto del ion Ca^{2+} sobre la velocidad de corrosión y su dependencia con anión asociado (Cl^- o CO_3^{2-}). Además, se compararon los resultados con aquellos obtenidos al añadir Na^+ al medio, con el fin de evaluar en qué medida el Ca^{2+} influye en la velocidad de corrosión. Las mediciones se realizaron mediante la técnica de resistencia de polarización lineal (RPL) utilizando un potencióstato galvanostato conectado a un sistema de electrodo de cilindro rotante de acero AISI 1040 a 600 rpm. También se llevaron a cabo las mismas mediciones en una celda con un electrodo de trabajo plano estático sumergido en un medio agitado magnéticamente a 600 rpm. Inicialmente, se realizaron mediciones de RPL después de 1 hora de exposición. Posteriormente, se llevaron a cabo mediciones de potencial de circuito abierto (E_{OCP}) durante 48 horas, con medidas de RPL cada 2 horas. Para identificar parámetros característicos de la corrosión por picado, se realizaron polarizaciones potenciodinámicas. Las soluciones utilizadas incluyeron sales como NaCl , CaCO_3 , Na_2CO_3 y CaCl_2 , todas saturadas con CO_2 a $65\text{ }^\circ\text{C}$.

4. Materiales y metodología

4.1. Soluciones

Los medios corrosivos utilizados se prepararon en el laboratorio con reactivos de calidad pro-análisis y agua destilada. Las soluciones están detalladas en la Tabla 7, la que será referenciada cada vez que se mencione un medio a lo largo de las secciones siguientes.

Tabla 7: Identificación y composición de las soluciones preparadas para la realización de los ensayos a 65 °C en medios saturados con CO₂.

Identificación	Constituyentes de la solución
Medio 1	20.000 ppm de NaCl + 5.000 ppm de CaCl ₂ + CO ₂
Medio 2	20.000 ppm de NaCl + 1.385 ppm de CaCl ₂ + CO ₂
Medio 3	20.000 ppm de NaCl + CO ₂
Medio 4	20.000 ppm de NaCl + 1.360 ppm de Na ₂ CO ₃ + CO ₂
Medio 5	20.000 ppm de NaCl + 400 ppm CaCO ₃ + CO ₂
Medio 6	20.000 ppm de NaCl + 1.250 ppm CaCO ₃ + CO ₂
Medio 7	20.000 ppm de NaCl + 1.700 ppm CaCO ₃ + CO ₂
Medio 8	1.450 ppm de NaCl + CO ₂
Medio 9	1.380 ppm de CaCl ₂ + CO ₂
Medio 10	1.360 ppm de Na ₂ CO ₃ + CO ₂
Medio 11	500 ppm de CaCl ₂ + CO ₂
Medio 12	424 ppm de Na ₂ CO ₃ + CO ₂
Medio 13	400 ppm CaCO ₃ + CO ₂
Medio 14	1.250 ppm CaCO ₃ + CO ₂
Medio 15	1.700 ppm CaCO ₃ + CO ₂

Si bien en la Tabla 7 se enumeran los medios en el sentido que luego se encuentra la velocidad de corrosión (VC) en orden decreciente, en principio, se trabajó con soluciones concentradas de NaCl (20.000 ppm), simulando el entorno corrosivo del agua coproducida con el petróleo. Posteriormente, se introdujeron otras sales de calcio y sodio. Finalmente, se excluyó el NaCl del sistema para evaluar el comportamiento sin la influencia de esta sal.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

La solubilidad del NaCl es de 35,7 g por cada 100 g de agua a 0°C, mientras que para el CaCl₂ es de 59,5 g por cada 100 g de agua a la misma temperatura [189]. Ambas sales incrementan su solubilidad con el aumento de la temperatura. En nuestra investigación, las concentraciones utilizadas están dentro del rango de solubilidad, por lo que se disuelven completamente.

En relación con el CaCO₃, se destaca su limitada solubilidad en medio acuoso. Hay pocos estudios que hayan examinado exhaustivamente todas las concentraciones finales de Ca²⁺ en un medio electrolítico cuando se tiene una mezcla NaCl, CaCO₃ y CO₂ burbujeándose. Sin embargo, con el fin de realizar los ensayos, se prepararon soluciones sobresaturadas como el Medio 14 (1.250 ppm CaCO₃) y el Medio 15 (1.700 ppm CaCO₃), a fin de asegurar que la solución estuviera saturada con respecto al CaCO₃ durante el transcurso de los experimentos y propiciar la precipitación rápida de CaCO₃ sobre la superficie del acero [30]. Por otra parte se trabajó también con soluciones saturadas en CaCO₃ (400 ppm CaCO₃). A los efectos de tomar la solubilidad del CaCO₃ en las condiciones del estudio, se consideró una concentración en solución de Ca²⁺ igual a 0,004 mol/L, de acuerdo con un promedio estimado a partir del estudio de Plummer y Busenberg [190], en donde indican que a 65°C la concentración en solución se encuentra entre 4,33 mMol/kg para el caso de la calcita y 4,55 mMol/kg para el caso de la aragonita.

La solubilidad limitada del CaCO₃ es la que determinó el límite para las concentraciones utilizadas, separando los grupos en soluciones de alta concentración (a aquellas en las que se trabajó con 20.000 ppm NaCl o mezcla de sales) y de baja concentración (a aquellas en las que se trabajó con una única sal en concentraciones menores a los 1.700 ppm) .

Con el propósito de alcanzar una concentración cercana a 0,004 mol/L de Ca²⁺ en solución, se prepararon disoluciones de 500 ppm de CaCl₂ (Medio 11) y de 400 ppm de CaCO₃ (Medio 13).

A los efectos de evaluar el comportamiento de las soluciones en donde la concentración de Ca²⁺ fuera estable es que se trabajaron con soluciones con exceso de CaCO₃, una de 1.250 ppm de CaCO₃ (Medio 14) y otra de 1.700 ppm de CaCO₃ (Medio 15), debido a la relativamente rápida cinética del equilibrio precipitación/disolución del CaCO₃[191].

A fin de tener 500 mg de calcio total por litro de solución, se prepararon las soluciones de 1.250 ppm de CaCO₃ (Medio 14) y 1.380 ppm de CaCl₂ (Medio 9).

Así mismo, para comparar el comportamiento de las soluciones con igual concentración de cloruros, se confeccionaron las soluciones de 1.380 ppm de CaCl₂ y 1.450 ppm de NaCl.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Todas las disoluciones fueron saturadas burbujeando CO₂ durante una hora antes de llevar a cabo el ensayo, manteniendo la temperatura constante a 65°C durante este período.

Durante las mediciones, se insufló constantemente CO₂ sobre la superficie del líquido para mantener la solución saturada con el gas, garantizando que el entorno de trabajo tuviera una atmósfera controlada de CO₂, sin permitir el ingreso de aire ambiente. La celda, sin bien estaba cerrada, no estuvo presurizada por lo que la presión total fue equivalente a la presión atmosférica a nivel del mar. En base a la presión de vapor de agua a 65°C (25,01 kPa)[189], se estima la presión parcial del CO₂ igual a 76 kPa. Con base en experiencias de campo de pozos dulces, se considera que presiones parciales por debajo de 48 kPa indican condiciones no corrosivas, mientras que valores superiores a este umbral son considerados corrosivos [192].

4.2. Equipamiento y condiciones operativas

4.2.1. Equipamiento para ensayos con agitación

Las probetas de trabajo se fabricaron a partir de un caño de acero comercial API 5L-X42 cuya composición se muestra en la Tabla 8, determinada por espectrometría de emisión óptica (Equipo Spectromax, Modelo LMXM3). Estas se cortaron en cuadrados mediante una sierra sinfín.

Tabla 8: Composición de probetas para electrodos planos de trabajo [% balance restante Fe]

C	Si	Mn	P	S
0,059	0,036	0,72	< 0,001	< 0,001

Las muestras metálicas se pulieron bajo chorro de agua con lijas de carburo de Silicio de granulometrías 80, 100,150, 240, 320, 400, 600, 1.000. Las probetas fueron lavadas con etanol y secadas con aire caliente entre cada cambio de lija. La etapa final del pulido involucró el uso de pasta diamantada de 6 µm sobre un paño de nylon bajo chorro de alcohol etílico. Tras el tratamiento con la pasta diamantada, se procedió a lavarlas con acetona seguido de un secado bajo corriente de aire caliente. Las probetas se almacenaron en un desecador con gel de sílice hasta su utilización.

El área expuesta de electrodo de trabajo fue de 1 cm².

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Los equipos empleados para realizar las mediciones fueron un potenciostato galvanostato, Marca Princeton Applied Research, Modelo VersaSTAT3, con su respectivo software VersaStudio 2.63.3. Se utilizó una placa calefactora con control de temperatura a 65°C y rotación magnética con buzo a 600 rpm, Marca: DIAB- Modelo Ms-H280-Pro.

Se trabajó con una celda de vidrio (1.000 ml) de tres electrodos, Marca Princeton Applied Research, Modelo: K-47. El montaje de los electrodos fue el siguiente: electrodo de trabajo montado centralmente, dos contraelectrodos laterales de carbono y un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS, 241 mV vs ENH) montado dentro de capilar frontal de Luggin. Si bien la celda era de 1.000 ml siempre se utilizaron 800 ml de solución.

Las mediciones de pH fueron tomadas con un equipo PHS modelo 3BW, calibrado diariamente.

Una vez finalizados los ensayos se observaron las probetas con un Microscopio Metalográfico Invertido Trinocular INV MET T, provisto de cámara digital de 10 MPx, marca Optika Italy, modelo C-B10+.

4.2.2. Equipamiento para ensayos con rotación

Las probetas para trabajar con el electrodo de cilindro rotante (RCE, ver Figura 12) se fabricaron a partir de barras de acero AISI 1040, torneadas en cilindros de 15 mm de diámetro exterior y 5,3 mm de altura.

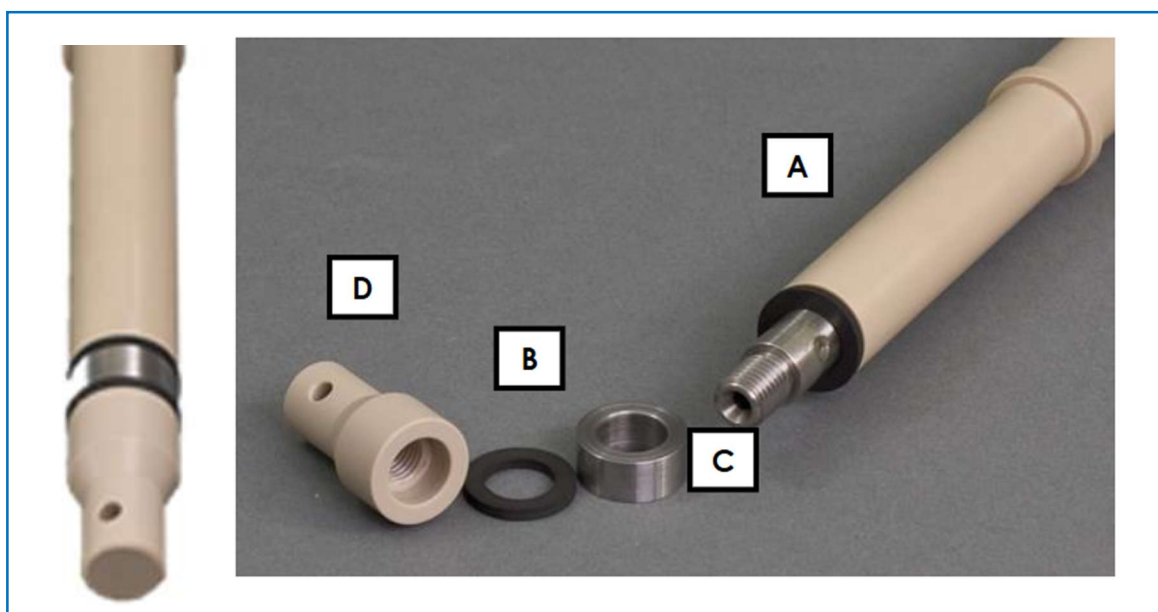


Figura 12: Electrodo de cilindro rotante (RCE). A: Eje que sostiene y gira el cilindro. B: arandelas de vitón para ajustar anillo. C: Cilindro rotante para electrodo de trabajo de 15 mm de diámetro y 5,3 mm de altura. D: tuerca hecha de polieteretercetona.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Las muestras metálicas se pulieron bajo chorro de agua con lijas de carburo de Silicio de granulometrías 240, 320, 400, 600, 1.000. Las probetas se lavaron con etanol y se secaron bajo corriente de aire, entre cada cambio de lija. Finalmente, se las lavó con acetona seguido de secado. Se conservaron en desecador con sílica gel hasta su utilización.

Los equipos empleados para realizar las medidas fueron un potenciostato galvanostato, Marca Autolab de Metrohm, Modelo PGSTAT204, con su respectivo software NOVA 2.1. Se utilizó un sistema de electrodo rotante Marca PINE, en su configuración de cilindro rotante con una velocidad de rotación de 600 rpm. Se utilizó una placa calefactora Marca Suzika con control de temperatura a 65°C Marca Novus modelo N321R.

Se trabajó con una celda de vidrio (500 ml) de tres electrodos: uno de trabajo montado centralmente sobre el eje de rotación en configuración de electrodo de cilindro rotante (RCE), un contraelectrodo de carbono y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl 3 mol/L; 210,5 mV vs ENH a 20°C [193]) montado dentro de capilar frontal de Luggin.

Las mediciones de pH fueron tomadas con un equipo marca Hanna Modelo HI 2211, calibrado diariamente.

Una vez finalizado el ataque se observaron las probetas con un de microscopio industrial Maxgeek HAYEAR 4K 51MP provisto de una cámara HDM con lente de montaje en C 180X.

4.2.3. Condiciones operativas

Las mediciones se llevaron a cabo en medios saturados con CO₂ a 65 °C, replicando condiciones operativas características de la cuenca del Golfo San Jorge. Es importante destacar que la temperatura seleccionada se encuentra dentro del rango promedio reportado en los estudios previos citados en los antecedentes [16,23,25–27,29,30,35,172,178–180,182,184,185,187]

La elección de realizar ensayos a 600 rpm en sistemas de agitación magnética y con un electrodo de cilindro rotante (RCE) se fundamenta en la búsqueda de comprender y comparar los comportamientos de corrosión bajo condiciones fluidodinámicas y de transferencia de masa controladas, que sean representativas de las condiciones operativas.

En cuanto a la representatividad de condiciones industriales, la velocidad de rotación igual a 600 rpm en el RCE corresponde a condiciones fluidodinámicas equivalentes a un rango específico de diámetros de cañerías industriales y de velocidades de los fluidos en estas. En base a estudios sobre la similitud de los coeficientes de transferencia de masa y las tensiones de corte del fluido entre el electrodo de cilindro rotante y las tuberías [194–198] se indica

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

con una cruz que la velocidad seleccionada de rotación (600 rpm) puede ser aplicada a las combinaciones diámetro de cañería-velocidad que se presentan en la Tabla 9 (para mayores detalles Ver ANEXO I).

Tabla 9: Diámetros y velocidades de flujo en cañerías de SCH STD con similitud en transferencia de masa y tensiones de corte a un RCE de 15 mm operando a 600 rpm, según correlaciones de Silverman [197] y Nesic et al.[198].

U _{ducto} [cm/s]	DIAMETRO NOMIAL DE CAÑERÍAS [PULG]													
	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16	20	24	30
70														
75	X													
80														
90			X											
100					X	X								
110								X	X					
120											X	X		
130														X
150														

La Tabla 9 refleja el rango de diámetros y condiciones fluidodinámicas típicas en ductos utilizados en sistemas de conducción de fluidos en la industria petrolera, permitiendo que los resultados obtenidos sean extrapolables a escenarios reales (Ver ANEXO I). Cabe destacar que las celdas marcadas con cruces toman en cuenta que los cálculos han sido realizados en base a diámetros con espesores STD, por lo que si el espesor varía el rango de aplicación cambia.

Al utilizar la misma velocidad de rotación (600 rpm) en ambos sistemas (RCE y electrodo plano), se buscó evaluar si las tendencias observadas en la corrosión en el sistema con RCE se mantienen consistentes en el sistema de agitación magnética. Al observar que ambos sistemas muestran tendencias consistentes en los resultados obtenidos, y considerando las limitaciones de disponibilidad de equipos, los ensayos de mayor duración (48 h) y las polarizaciones potenciodinámicas, que se describen a continuación, se realizaron utilizando

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

el sistema de agitación magnética. Esto permitió dar continuidad experimental y maximizar el uso de los recursos disponibles sin comprometer la validez de los resultados.

La inclusión de estos dos enfoques complementarios no sólo mejora la representatividad de los datos, sino que también proporciona una validación cruzada de las tendencias observadas. Esto refuerza la robustez de las conclusiones y permite diferenciar los efectos de las condiciones hidrodinámicas específicas en la corrosión del acero al carbono bajo los medios ensayados.

Este diseño experimental garantiza que los resultados no sólo sean aplicables a condiciones de laboratorio, sino que también tengan relevancia en aplicaciones prácticas en la industria.

4.3. Mediciones

En todos los ensayos la etapa previa es igual y se describe a continuación.

ETAPA PREVIA: La solución de trabajo se colocó en la celda de medición y se calentó hasta alcanzar una temperatura de 65 ± 2 °C, mientras se burbujeaba dióxido de carbono durante 60 minutos previos a la medición. Durante este período, todos los electrodos, excepto el de trabajo, permanecieron inmersos en la solución. Al finalizar este tiempo, se registró la lectura del pH.

Luego de esta etapa se sumerge el electrodo de trabajo y se realizan las mediciones indicadas en cada apartado subsiguiente.

Cabe destacar que durante las etapas de medición se insufló CO₂ sobre el nivel de la solución a los efectos de mantener saturado el medio con este gas. El caudal de CO₂ se controló con un rotámetro Marca Brooks, Modelo R6-15-A.

4.3.1. Mediciones en ensayos de 1 hora

La técnica de estudio aplicada fue la de Resistencia de Polarización Lineal (LPR), con una velocidad de barrido de 0,1 mV/s.

Luego de la etapa previa, se sumergió el electrodo de trabajo en el medio y se efectuó una medición de potencial a circuito abierto (E_{OCP}) a lo largo de una hora.

Esta etapa fue seguida por la aplicación de un potencial de -20 mV respecto a E_{OCP} durante 1 minuto. Acto seguido, se efectuó el ensayo de resistencia de polarización lineal entre -20 mV y +20 mV respecto del potencial de circuito abierto.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Las mediciones de 1 h se llevaron a cabo tanto con la configuración detallada en el apartado 4.2.1 como en el 4.2.2.

4.3.2. Mediciones en ensayos de 48 horas

Luego de la etapa previa se sumergió el electrodo de trabajo en el medio y se llevaron a cabo las mediciones detalladas a continuación.

Las técnicas de estudio fueron la lectura de potencial a circuito abierto durante una hora, seguida por la aplicación de un potencial de -20 mV respecto al E_{OCP} durante 1 minuto y posteriormente, se llevó a cabo el ensayo de Resistencia de Polarización Lineal, con una velocidad de barrido de 0,1 mV/s entre -20 mV y +20 mV respecto al potencial de circuito abierto.

Luego de la primera hora se prosiguió con la secuencia de lecturas de potencial a circuito abierto, aplicación de un potencial igual a -20 mV respecto al E_{OCP} constante por 1 minuto y determinación de Resistencia de Polarización Lineal, cada dos horas hasta completar las 48 h de medición.

Al final del ensayo se vuelve a tomar lectura del pH de la solución.

Todas las mediciones de 48 h fueron llevadas a cabo de acuerdo con la configuración detallada en el apartado 4.2.1.

4.3.3. Mediciones en ensayos de polarización potenciodinámica cíclica

A los efectos de evaluar la susceptibilidad a la corrosión localizada de las muestras metálicas en los diferentes medios se realizan los estudios de polarización cíclica.

Luego de la etapa previa, se sumergió el electrodo de trabajo en el medio y se realizaron las mediciones detalladas a continuación:

- **Etapa 1:** Medición de potencial abierto (E_{OCP}) durante una hora.
- **Etapa 2:** Aplicación de un potencial de -20 mV respecto del E_{OCP} durante 1 minuto.
- **Etapa 3:** Medición de Resistencia de polarización lineal con una velocidad de barrido de 0,1 mV/s entre -20 mV y +20 mV respecto del E_{OCP} .
- **Etapa 4:** Potenciostatización del electrodo de trabajo a -950 mV respecto al electrodo de referencia durante 300 segundos a fin de realizar una limpieza catódica.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- **Etapa 5:** Realización de un ciclo de Polarización potenciodinámica, comenzando en -950 mV vs electrodo de referencia (E_0) hasta un potencial predeterminado (E_v , Ver Tabla 10), a una a velocidad de barrido de 0,1 mV/s.

Los valores de potenciales E_v fueron seleccionados, luego de un primer barrido hasta 1000 mV, en función del comportamiento del electrodo de trabajo en cada electrolito empleado. A continuación, se detallan los valores utilizados para cada medio en la etapa 5.

Tabla 10: Tabla de potenciales iniciales y máximos para las mediciones de Polarización Potenciodinámica vs ECS, con electrodo plano de acero API 5L-X42 en medios a 65 °C, agitación magnética a 600 rpm y saturados con CO₂.

Medio	NaCl [ppm]	CaCO ₃ [ppm]	CaCl ₂ [ppm]	Na ₂ CO ₃ [ppm]	pH	E _{ocp} [mV]	E ₀ [mV]	E _v [mV]
1	20.000	-	5.000	-	4,13	-741	-950	-400
2	20.000	-	1.380	-	4,10	-742	-950	-400
3	20.000	-	-	-	4,12	-741	-950	-400
4	20.000	-	-	1.360	6,45	-768	-950	-300
5	20.000	400	-	-	5,94	-756	-950	150
6	20.000	1.250	-	-	6,17	-761	-950	1.000
7	20.000	1.700	-	-	6,33	-764	-950	-600
8	1.450	-	-	-	3,91	-730	-950	150
9	-	-	1.380	-	4,16	-723	-950	-400
10	-	-	-	1.360	6,64	-767	-950	1.000
12	-	-	-	424	6,15	-758	-950	100
13	-	400	-	-	6,10	-755	-950	100
14	-	1.250	-	-	6,17	-748	-900	1.000
15	-	1.700	-	-	6,24	-741	-950	-400

Todas las mediciones llevadas a cabo de acuerdo con la configuración detallada en el apartado 4.2.1.

4.4. Cálculos y procesamiento de resultados

4.4.1. Cálculo de las velocidades de corrosión

Se obtienen los valores de resistencia de polarización (R_p) a partir de los ensayos realizados. La R_p es la pendiente de la curva de polarización al potencial de corrosión, es decir, para $\eta=0$ (siendo η el valor de sobrepotencial) [117]:

$$\left. \frac{\partial i}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = \frac{1}{R_p} = \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (43)$$

$i =$ Densidad de corriente [mA/cm^2]

$E =$ Potencial [mV]

$R_p =$ Resistencia de polarización [Ωcm^2]

La pendiente se toma en la región de respuesta lineal de la curva, cerca del E_{OCP} , donde se supone que la relación entre la corriente y el potencial es lineal. Los valores de R_p , se emplearon para calcular la velocidad de corrosión (VC), empleando la ecuación de Stern-Geary [199]:

$$j_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (44)$$

$j_{corr} =$ densidad de corriente [mA/cm^2]

$B =$ Coeficiente de Stern-Geary [mV]

$R_p =$ Resistencia de polarización [Ωcm^2]

El coeficiente de Stern-Geary refleja las características cinéticas de las reacciones anódica y catódica involucradas en el proceso de corrosión. Depende de las pendientes de Tafel de las reacciones anódica (β_a) y catódica (β_b), que son medidas de cómo la corriente cambia con el potencial aplicado para cada reacción electroquímica. La expresión para calcular B a partir de las pendientes de Tafel es [200]:

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad (45)$$

β_a = pendiente anódica de la curva de Tafel [mV/década] en un gráfico de escala logarítmica

β_c = pendiente catódica de la curva de Tafel [mV/década] en un gráfico de escala logarítmica

B = Coeficiente de Stern-Geary [mV]

El valor de B se obtiene de las correspondientes pendientes de Tafel anódica y catódica del sistema en cuestión o se emplea el valor que está tabulado para algunos sistemas conocidos [117].

En este estudio el valor de B utilizado fue 26 mV, al ser este un valor aceptado comúnmente en estudios de corrosión por CO₂. Cabe destacar que no se basa en pendientes de Tafel específicas, ya que el mecanismo de corrosión no se encuentra estrictamente controlado por transferencia de carga [185]. Este valor de B se determinó mediante un ajuste entre densidades de corriente y mediciones de pérdidas de peso y es el referenciado en gran cantidad de investigaciones en estos medios [76,186,201–203]. Cabe destacar que se entiende que el valor seleccionado puede depender de las condiciones de prueba específicas e incluso puede cambiar ligeramente durante la duración de las pruebas. Sin embargo, los datos de LPR que utilizaremos nos permiten evaluar las tendencias del comportamiento en lugar de obtener valores precisos de tasas de corrosión que se miden con mayor precisión por el método pérdida de peso [185].

La velocidad de corrosión (VC) en términos de mm/año, se calculó a partir de la siguiente ecuación [200]:

$$VC = K_1 \frac{j_{corr}}{\rho} EW \quad (46)$$

VC = Velocidad de corrosión [mm/año]

K_1 = $3,27 \times 10^{-3}$ [mm g/mA cm año]

ρ = densidad [gr/cm³]

EW = Peso equivalente = 27,92

Al finalizar las mediciones se lavaron las probetas con alcohol etílico en un baño de ultrasonido y se guardaron en desecador.

4.4.2. Procesamiento de resultados

Ensayos de 1 hora:

En los ensayos de 1 h, las mediciones se realizaron por duplicado o hasta encontrar una reproducibilidad de acuerdo con la norma ASTM G-59 [204]. Para verificar que las mediciones realizadas cumplan con los criterios establecidos por la norma, se calcula el coeficiente de variación (CV) y se lo compara con el valor reportado en esta. Si el CV obtenido es menor que el especificado en la norma, se considera que el conjunto de datos analizados cumple con los requisitos de reproducibilidad. En caso contrario, se procede a realizar mediciones adicionales para garantizar la consistencia de los resultados.

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \quad (47)$$

\bar{x} = *media muestral*

s = *desviación estándar de la muestra*

A partir de la serie de datos obtenida, se calculó para cada una el valor medio, la desviación estándar y el intervalo de confianza en cada punto de tiempo [205].

El Intervalo de Confianza (IC) fue calculado de acuerdo con la siguiente ecuación [205]:

$$IC = \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (48)$$

\bar{x} = *media muestral*

t = *valor crítico de t-Student*

s = *desviación estándar de la muestra*

n = *tamaño de la muestra*

$t \frac{s}{\sqrt{n}}$ = *límites del intervalo de confianza*

Los límites de los intervalos de confianza (LIC) de las muestras también se contrastaron con los LIC ajustados de la norma (LIC_{ajustado}) para garantizar una comparación adecuada, dado que se manejan diferentes rangos de valores respecto de la media relevada por la norma:

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

$$LIC_{ajustado} = \frac{LIC_{norma}}{\bar{x}_{norma}} * \bar{x} \quad (49)$$

\bar{x} = media muestral

$LIC_{norma} = 0.0311 \text{ mV para } E_{corr} \text{ y } 2.83 \Omega\text{-cm}^2 \text{ para } Rp$

$\bar{x}_{norma} = -0.5151 \text{ mV para } E_{corr} \text{ y } 6.46 \Omega\text{-cm}^2 \text{ para } Rp$

Para contrastar con la norma ASTM G-59, se mantuvo el nivel de confianza en 95%, ya que este es el criterio definido por el estándar, garantizando así que nuestros resultados sean evaluados conforme a las especificaciones internacionales.

Por otro lado, en los casos en que era crucial garantizar que los valores entre los medios mostraran diferencias significativas, especialmente cuando las velocidades de corrosión (VC) eran cercanas y los intervalos de confianza (IC) presentaban una superposición parcial, se realizó un análisis estadístico detallado. En estos casos, se aplicó la prueba t de Student para muestras independientes con el propósito de determinar si las diferencias entre las medias muestrales eran estadísticamente significativas. Para este análisis, se calculó el valor de t utilizando los datos de cada medio, empleando la siguiente ecuación [205]:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (50)$$

\bar{x}_1, \bar{x}_2 = medias de las muestras

s_1, s_2 = desviaciones estándar de las muestras

n_1, n_2 = tamaños de las muestras

1 y 2 son los medios que se contrastan

Se comparó el valor de t calculado con el valor crítico de t ($t_{crítico}$) tomado de las tablas de t-Student para un nivel de confianza dado si:

$|t| > t_{crítico}$: Hay diferencias significativas

$|t| \leq t_{crítico}$: No hay diferencias significativas

Cuando se indica que las diferencias entre dos conjuntos de datos son estadísticamente significativas, implica que, con base en el análisis estadístico realizado, es poco probable que las diferencias observadas entre las medias de los conjuntos se deban únicamente al azar o a variaciones inherentes en los datos y que por tanto reflejan una diferencia real entre los grupos.

Ensayos de 48 hora:

En los ensayos de 48 h, se mantuvo constante una variable para realizar las mediciones, el tiempo. A partir de la serie de datos obtenida, se calculó para cada punto el valor medio y la desviación estándar.

Para los ensayos realizados a lo largo de 48 horas, se adoptó un enfoque basado en la interpretación de la tendencia y forma general de las curvas obtenidas. Los ensayos se repitieron hasta obtener curvas con tendencias consistentes y superposición de los datos experimentales para garantizar que las observaciones reflejaran comportamientos representativos del sistema bajo estudio. Este método permitió analizar los cambios en el comportamiento electroquímico de los sistemas estudiados, dado el volumen de datos y la duración extendida de las pruebas. Las desviaciones estándar se calcularon para cada conjunto de datos muestrales como una medida de la precisión de las mediciones realizadas, mientras que la comparación de medias muestrales no fue aplicada debido a la naturaleza temporal y/o continua de los datos recolectados. En lugar de ello, las diferencias observadas se interpretaron a partir de las medias y la forma de las curvas, lo cual es una práctica aceptada en estudios de este tipo [16,29,30,35,178,180,182,184–186,206]. La decisión de no realizar comparaciones estadísticas exhaustivas entre las medias muestrales para cada punto temporal se fundamenta en los siguientes aspectos:

- 1. Naturaleza del fenómeno estudiado y objetivo del análisis:** El objetivo principal de los ensayos a lo largo del tiempo fue identificar tendencias generales en el comportamiento de la corrosión. En estos casos, las interpretaciones basadas en las formas de las curvas y los valores medios son prácticas habituales para caracterizar las diferencias entre sistemas y evaluar la evolución de los fenómenos estudiados.
- 2. Abordaje práctico para datos extensos:** La cantidad de datos generados en estos ensayos hace que la comparación estadística punto a punto sea impráctica, especialmente considerando que el análisis de cada muestra individualmente podría diluir la visión global del fenómeno. En este sentido, la elección de trabajar con valores medios y desviaciones estándar fue una estrategia adecuada para manejar datos extensos sin comprometer la interpretación científica.
- 3. Validez de los valores medios y las tendencias:** Los valores medios y desviaciones estándar calculadas reflejan adecuadamente la variabilidad experimental y permiten evaluar diferencias entre los medios. Esto se complementó con el análisis de las tendencias de las curvas, que aportan información clave sobre los procesos dinámicos de corrosión, como el tiempo de estabilización, la formación de capas protectoras y las transiciones entre diferentes regímenes de corrosión.

- 4. Práctica aceptada en estudios similares:** En estudios de corrosión donde se analiza la evolución de variables a lo largo del tiempo, es una práctica común interpretar los resultados a partir de las tendencias de las curvas y valores representativos. Esta metodología permite destacar las características más relevantes del fenómeno sin caer en análisis redundantes que podrían sobrecargar la interpretación.

Ensayos de polarizaciones potenciodinámicas:

Se realizaron múltiples ensayos de polarización potenciodinámica para una misma solución y electrodo de trabajo, obteniendo curvas individuales que mostraban variabilidad en los valores de potencial y densidad de corriente, propia de estas mediciones. A diferencia de los ensayos de una hora o de 48 horas, no se disponía de la variable tiempo fija, por lo que para abordar esta variabilidad y extraer información representativa y confiable, se adoptó el siguiente enfoque:

- 1. Procesamiento de Datos con Pandas:** Para el análisis de las curvas de polarizaciones potenciodinámicas individuales, se utilizó la biblioteca *pandas* de Python [207,208], lo cual permitió organizar y procesar eficientemente los datos experimentales para obtener curvas promedio. Este enfoque permitió agrupar los datos de múltiples ensayos y calcular valores promedio punto a punto, logrando una representación generalizada del comportamiento electroquímico del sistema. Este método aseguró que la tendencia general del sistema fuera capturada sin que las fluctuaciones individuales dominen la interpretación.
- 2. Representación Promedio de la Polarización:** En lugar de mostrar cada curva individual, que podría generar confusión debido a la variabilidad de los datos, se optó por presentar una curva promedio. Este enfoque resalta la tendencia general de la polarización, facilitando la comparación entre diferentes medios y condiciones experimentales. Cabe destacar que esta práctica es la habitual, tal cual lo revelan la amplia biblioteca de estudios publicados en donde se analizan este tipo de curvas [25,41,119,173,179,184,187,203,209–213].
- 3. Omisión de Barras de Error:** Debido a las diferencias en valores de potencial y densidad de corriente entre las curvas individuales, no se incluyeron barras de error en los gráficos. Se debe tener presente que el objetivo principal era destacar las tendencias generales del comportamiento electroquímico en lugar de centrarse en la dispersión de los datos específicos.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

- 4. Repetibilidad Experimental:** Los ensayos se repitieron hasta que las curvas individuales mostraron tendencias consistentes y/o superposiciones entre ellas, asegurando así que los resultados presentados son representativos del sistema bajo estudio.

El enfoque metodológico adoptado para las mediciones por 1h, 48 h y las curvas de polarización potenciodinámica, está basado en técnicas de procesamiento y análisis de datos, que permiten asegurar una interpretación clara y rigurosa de las curvas, alineada con las prácticas habituales de investigación en corrosión electroquímica [214–216].

5. Resultados experimentales

5.1. Resultados de los ensayos de 1 hora con agitación

En la Figura 13 se encuentran las curvas obtenidas en los diferentes medios con agitación magnética a 600 rpm para las soluciones saturadas con CO_2 . De este gráfico se pueden observar rápidamente los valores de los potenciales de corrosión (E_{corr}) a la hora en cada solución.

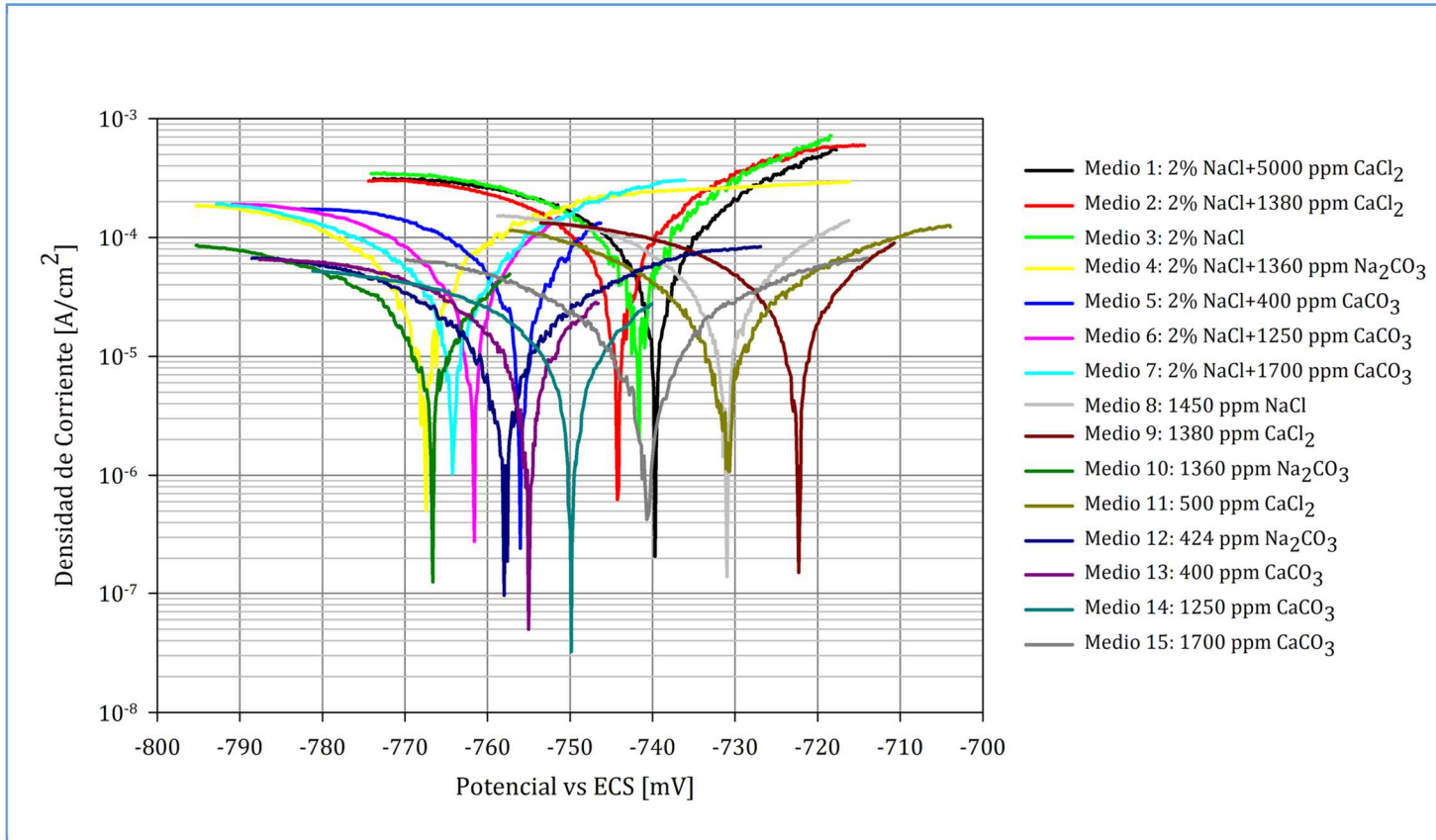


Figura 13: Ensayo de Resistencia de polarización lineal a 65°C , con electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42, en medios con agitación magnética a 600 rpm saturados con CO_2 .

En la Figura 14 se encuentran las curvas para la estimación de la resistencia de polarización lineal, aquí se observa que las menores pendientes las presentan las soluciones con $\text{NaCl}+\text{CaCl}_2$ y que las pendientes aumentan para las soluciones con $\text{NaCl} + \text{CaCO}_3$, mostrando las mayores pendientes las soluciones que sólo contienen CaCO_3 .

En la Tabla 11 se presentan los valores medidos y calculados para los diferentes medios. Es importante señalar que las mediciones reportadas fueron analizadas conforme a lo establecido en el apartado 4.4.2, y los detalles sobre los estudios de comparación con los valores de la norma ASTM G-59, así como el análisis estadístico correspondiente, se incluyen en el ANEXO II.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

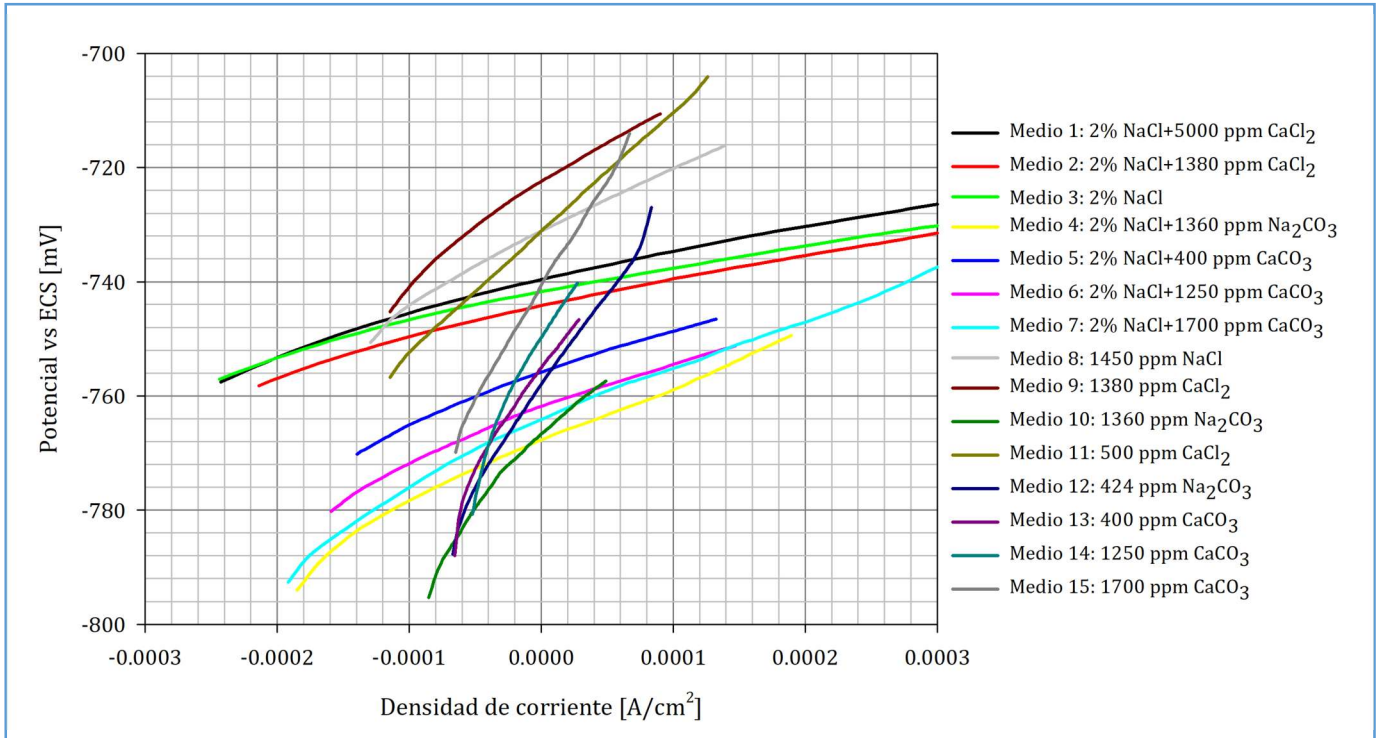


Figura 14: Gráfica para el cálculo de la resistencia de polarización lineal a 65°C, con electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en medios con agitación magnética a 600 rpm saturados con CO₂.

Tabla 11: Mediciones y cálculos con electrodo de trabajo plano de acero al carbono API 5L-X42 en medios a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturados en CO₂. Se indica Valor Medio ± Intervalo de Confianza.

Medio	NaCl [ppm]	CaCO ₃ [ppm]	CaCl ₂ [ppm]	Na ₂ CO ₃ [ppm]	pH	Cant. de medidas	R _p [Ω-cm ²]	E _{corr} [mV vs ECS]	J _{CORR} [$\frac{\mu A}{cm^2}$]	VC [mm/año]
1	20.000	-	5.000	-	4,13	4	49,3 ± 1,7	-741 ± 2	529 ± 18	6,15 ± 0,21
2	20.000	-	1.380	-	4,10	10	50,8 ± 1,7	-742 ± 3	520 ± 17	5,99 ± 0,21
3	20.000	-	-	-	4,11	7	51,5 ± 2,8	-739 ± 6	508 ± 25	5,90 ± 0,30
4	20.000	-	-	1.360	6,45	5	84,4 ± 6,0	-776 ± 11	310 ± 21	3,61 ± 0,25
5	20.000	400	-	-	5,94	8	85,2 ± 2,3	-755 ± 2	306 ± 8	3,56 ± 0,09
6	20.000	1.250	-	-	6,16	6	93,1 ± 11,0	-762 ± 2	285 ± 32	3,31 ± 0,37
7	20.000	1.700	-	-	6,33	3	109 ± 13	-764 ± 5	241 ± 27	2,80 ± 0,32
8	1.450	-	-	-	4,21	9	121 ± 7	-732 ± 5	218 ± 11	2,53 ± 0,13
9	-	-	1.380	-	4,15	6	139 ± 14	-722 ± 6	190 ± 21	2,21 ± 0,21
10	-	-	-	1.360	6,64	9	220 ± 12	-767 ± 3	119 ± 6	1,38 ± 0,07
11	-	-	500	-	4,21	6	288 ± 27	-717 ± 9	91 ± 8	1,06 ± 0,10
12	-	-	-	424	6,15	6	326 ± 6	-758 ± 4	80 ± 2	0,93 ± 0,02
13	-	400	-	-	6,10	8	337 ± 20	-755 ± 3	78 ± 4	0,90 ± 0,05
14	-	1.250	-	-	6,17	8	362 ± 17	-751 ± 3	72 ± 4	0,84 ± 0,04
15	-	1.700	-	-	6,27	3	451 ± 116	-741 ± 4	59 ± 16	0,68 ± 0,19

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

De la Tabla 11 se observa que las mayores resistencias de polarización (R_p) y, por ende, las menores velocidades de corrosión (VC) corresponden a los medios que contienen únicamente CaCO_3 (Medio 13, Medio 14 y Medio 15). Comparando estos medios entre sí, se puede notar que la VC disminuye a medida que aumenta la disponibilidad de CaCO_3 en el medio (VC Medio 13 > VC Medio 14 > VC Medio 15).

La presencia de CaCO_3 en soluciones que contienen NaCl también modifica la VC (Medio 3, Medio 5, Medio 6 y Medio 7), mostrando el mismo efecto observado en los medios sin NaCl (Medio 13, Medio 14 y Medio 15); es decir, la VC disminuye con el incremento de CaCO_3 disponible en el medio (VC Medio 3 > VC Medio 5 > VC Medio 6 > VC Medio 7).

Por otro lado, la adición de Ca^{2+} mediante sales de CaCl_2 resulta en mayores VC en comparación con las registradas cuando el Ca^{2+} se incorpora desde carbonatos. Las VC de los Medios 9 y 11 son mayores que las de los Medios 13, 14 y 15. Además, a medida que aumenta la concentración de Ca^{2+} proveniente de CaCl_2 , también aumenta la VC (VC Medio 9 > VC Medio 11).

La presencia de CaCl_2 en soluciones con NaCl afecta la VC (Medio 1, Medio 2) de manera similar a lo observado en los medios sin NaCl (Medio 9, Medio 11); es decir, a mayor concentración de Ca^{2+} proveniente de CaCl_2 , mayor es la VC (VC Medio 1 > VC Medio 2).

La adición de cloruros al medio incrementa la VC. El Medio 1, que tiene la mayor concentración de Cl^- , presenta la VC más alta de todas. Por el contrario, el Medio 11, con la menor concentración de Cl^- , muestra la VC más baja entre los medios que contienen cloruros. A igual concentración de Cl^- , la R_p es menor cuando el Na^+ está presente en la solución (VC Medio 8 > VC Medio 9).

Finalmente, la presencia de Na^+ en medios con CO_3^{2-} aumenta la VC (VC Medio 10 > VC Medio 12).

5.2. Resultados de los ensayos de 1 hora con rotación

En la Figura 15 se encuentran las curvas obtenidas durante los ensayos resistencia de polarización lineal, con electrodo de cilindro rotante a 600 rpm a 65°C en medios saturados con CO_2 . Si bien las mediciones se realizaron respecto del electrodo de Ag/AgCl -3M KCl se presentan los valores respecto del ECS, a fin de homologar los datos de potenciales respecto de un electrodo de referencia.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

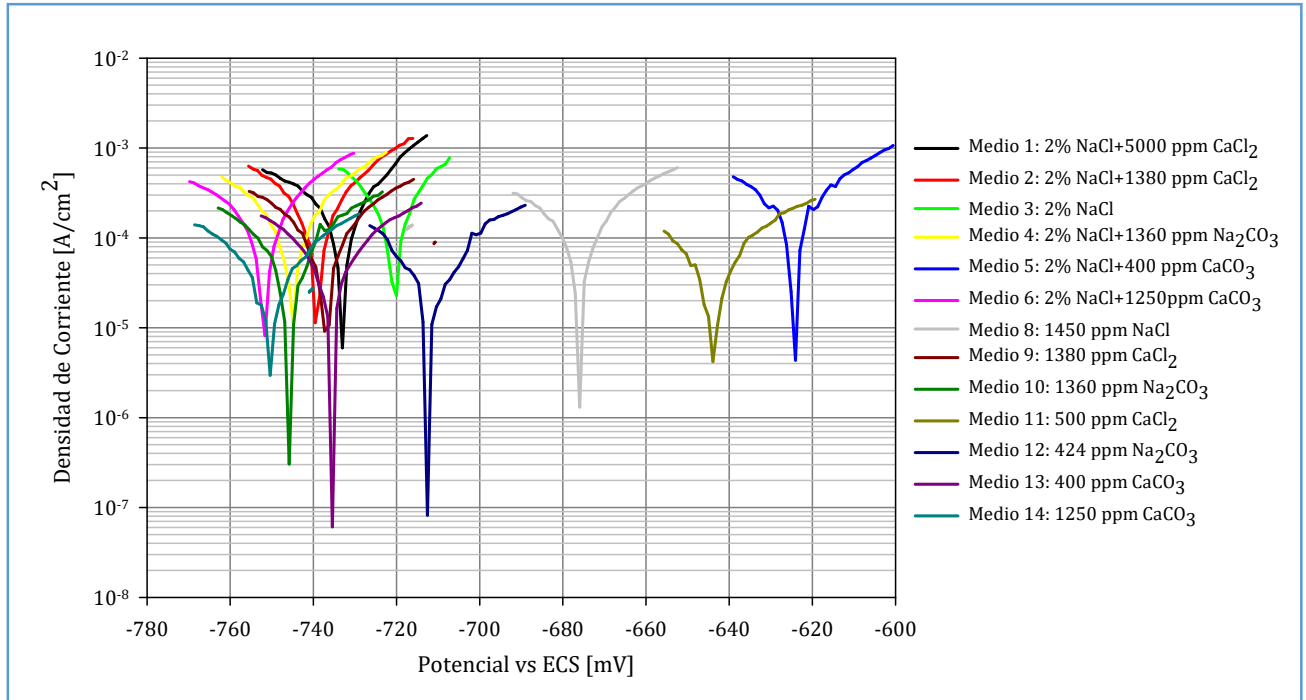


Figura 15: Ensayo de Resistencia de polarización lineal a 65°C, con electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm en medios saturados con CO_2

En la Figura 16 se encuentran se encuentran las curvas para la estimación de la resistencia de polarización lineal y en la Tabla 12 los cálculos para los diferentes medios.

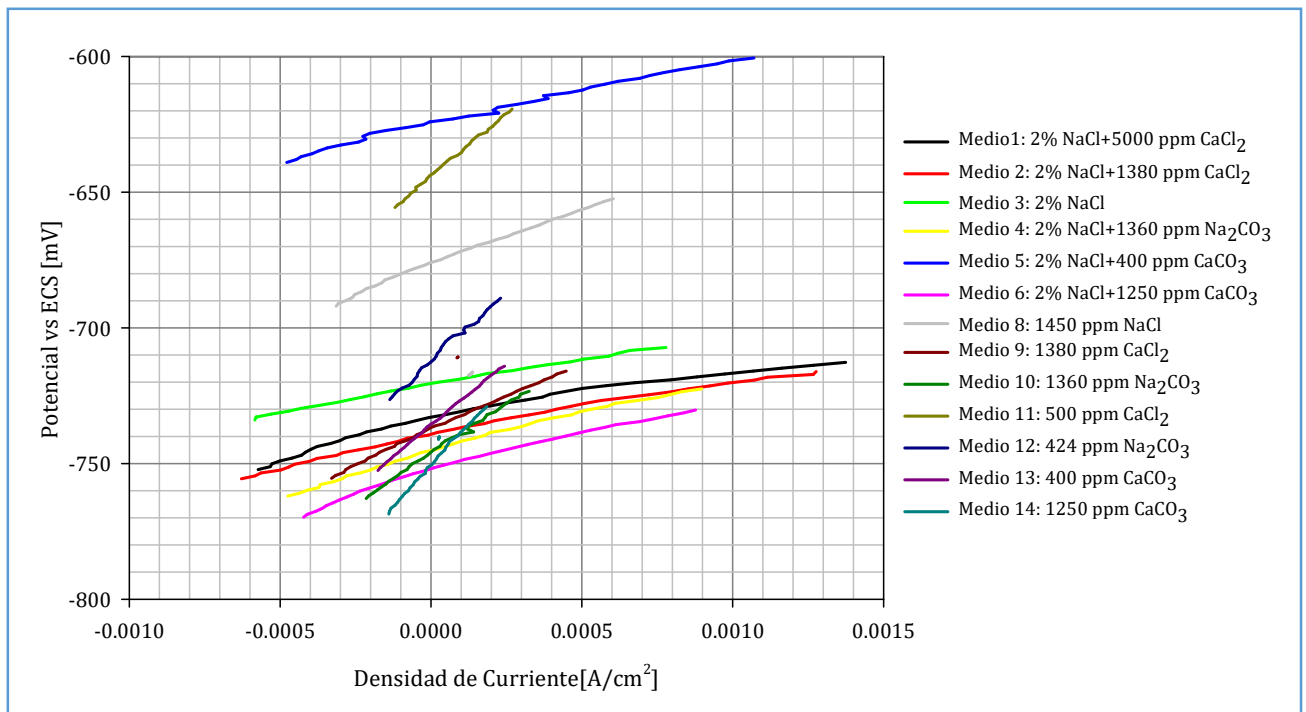















Figura 16: Gráfica para el cálculo de la resistencia de polarización lineal a 65°C, con electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en medios saturados con CO_2 .

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

En la Tabla 12 se presentan los valores medidos y calculados para los diferentes medios ensayados con RCE. Es importante señalar que las mediciones fueron analizadas conforme a lo establecido en el apartado 4.4.2, y los detalles sobre los estudios de comparación con los valores de la norma ASTM G-59, así como el análisis estadístico correspondiente, se incluyen en el ANEXO II.

Tabla 12: Mediciones y cálculos con electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en medios a 65°C saturados con CO₂. Se indica Valor Medio ± Intervalo de Confianza.

Medio	NaCl [ppm]	CaCO ₃ [ppm]	CaCl ₂ [ppm]	Na ₂ CO ₃ [ppm]	pH	Cant. de medidas	Rp [Ω-cm ²]	E _{corr} [mV vs ECS]	J [$\frac{\mu A}{cm^2}$]	VC [mm/año]	
1	20.000	-	5.000	-	4,18	3	54,4 ± 2,1	-730 ± 11	480 ± 32	5,58 ± 0,37	
2	20.000	-	1.380	-	4,07	7	57,2 ± 8,1	-738 ± 11	463 ± 47	5,38 ± 0,54	
3	20.000	-	-	-	4,38	3	60,8 ± 5,1	-720 ± 0,9	431 ± 63	5,01 ± 0,74	
4	20.000	-	-	1.360	6,74	3	69,1 ± 6,0	-747 ± 2	379 ± 59	4,41 ± 0,68	
5	20.000	400	-	-	6,07	3	69,9 ± 2,2	-623 ± 1	373 ± 20	4,34 ± 0,23	
6	20.000	1.250	-	-	6,00	4	75,0 ± 11,4	-753 ± 10	353 ± 60	4,11 ± 0,70	
8	1.450	-	-	-	4,04	4	117 ± 5	-677 ± 2	223 ± 11	2,59 ± 0,13	
9	-	-	1.380	-	4,03	4	132 ± 12	-737 ± 9	198 ± 20	2,31 ± 0,23	
10	-	-	-	1.360	6,75	3	169 ± 17	-746 ± 4	156 ± 27	1,81 ± 0,31	
11	-	-	500	-	4,09	3	212 ± 5	-623 ± 11	123 ± 5	1,43 ± 0,05	
12	-	-	-	424	6,34	2	241 ± 7	-712 ± 2	108 ± 15	1,26 ± 0,17	
13	-	400	-	-	6,04	3	244 ± 13	-737 ± 3	107 ± 9	1,24 ± 0,11	
14	-	1.250	-	-	5,97	4	312 ± 19	-749 ± 6	84 ± 6	0,97 ± 0,07	

De la Tabla 12 se observa que los valores de resistencia de polarización y velocidad de corrosión obtenidos con la configuración de cilindro rotante son diferentes a los obtenidos en los ensayos con electrodo plano y agitación magnética a 600 rpm. Sin embargo, la tendencia del comportamiento en los distintos medios es similar.

Las mayores Rp y, por lo tanto, las menores VC se presentan en medios que contienen únicamente CaCO₃ (Medio 13, Medio 14), y la VC disminuye a medida que aumenta la cantidad de CaCO₃ disponible en el medio (VC Medio 13 > VC Medio 14).

La presencia de CaCO₃ en soluciones con NaCl también afecta la VC (Medio 3, Medio 5, Medio 6), generando el mismo efecto que en los medios sin NaCl (Medio 13, Medio 14); es decir, la VC

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

disminuye a medida que aumenta la cantidad de CaCO_3 en el medio (VC Medio 3 > VC Medio 5 > VC Medio 6).

Por otro lado, la adición de Ca^{2+} mediante sales de CaCl_2 resulta en mayores VC en comparación con la incorporación de Ca^{2+} como carbonato. Las VC de los Medios 9 y 11 son mayores que las de los Medios 13 y 14. Además, la VC aumenta con la concentración de Ca^{2+} proveniente de CaCl_2 (VC Medio 9 > VC Medio 11).

La adición de CaCl_2 a soluciones con NaCl también afecta la VC (Medio 1, Medio 2), presentando un comportamiento similar al de los medios sin NaCl (Medio 9, Medio 11); es decir, la VC aumenta con la concentración de Ca^{2+} proveniente de CaCl_2 (VC Medio 1 > VC Medio 2).

La adición de cloruros al medio incrementa la VC. El Medio 1, con la mayor concentración de Cl^- , presenta la VC más alta de todas. Por el contrario, el Medio 11, con la menor concentración de Cl^- , muestra la VC más baja entre los medios que contienen cloruros. A igual concentración de Cl^- , la Rp es menor cuando el Na^+ está presente en la solución (VC Medio 8 > VC Medio 9).

Finalmente, la presencia de Na^+ en medios con CO_3^{2-} aumenta la VC (VC Medio 10 > VC Medio 12).

Al comparar los resultados de la Tabla 11 con la Tabla 12, se observa que todas las VC son mayores bajo la configuración de cilindro rotante, excepto en los Medios 1, 2 y 3.

5.3. Resultados de los ensayos de 48 horas

En estos ensayos se trabajó con los mismos medios que en los estudios previos, exceptuando los Medio 1, Medio 7 y Medio 15 (Tabla 7), ya que las tendencias en el comportamiento de las probetas en soluciones con la adición de Ca^{2+} , tanto a partir de cloruros como de carbonatos, ya habían sido evidenciadas en los ensayos anteriores. Las condiciones de pH inicial y final para cada medio se detallan en la Tabla 13.

Es importante destacar que, en las soluciones con carbonato el pH luego de las 48 h no presenta variaciones, lo que demuestra su capacidad amortiguadora (Ver Tabla 13). Esta propiedad ha sido reportada previamente por Mansoori et al. [30] y Duan & Li [217]. De manera similar, Esmaeely et al. [182] observaron este comportamiento al trabajar con altas concentraciones de Ca^{2+} (10.000 ppm) provenientes de CaCl_2 , lo cual atribuyeron al equilibrio del CaCO_3 .

En la presentación de los resultados y al referirse a las mediciones realizadas en esta investigación, se denominarán “soluciones con altas concentraciones” a aquellas que contienen 20.000 ppm de NaCl o mezclas de NaCl con otras sales. Por otro lado, se utilizará el término

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

“soluciones con bajas concentraciones” para aquellas en las que las sales están presentes sin mezclar, en concentraciones inferiores a 1.700 ppm.

Tabla 13: Lectura de pH inicial y final en los ensayos durante 48 h con electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en medios a 65°C, con agitación magnética a 600 rpm saturados con CO₂.

Medio	NaCl [ppm]	CaCO ₃ [ppm]	CaCl ₂ [ppm]	Na ₂ CO ₃ [ppm]	pH(inicial)	pH(final)
2	20.000	-	1.380	-	4,10	4,60
3	20.000	-	-	-	4,11	4,54
4	20.000	-	-	1.360	6,45	6,47
5	20.000	400	-	-	5,94	6,02
6	20.000	1.250	-	-	6,16	6,21
8	1.450	-	-	-	4,21	4,67
9	-	-	1.380	-	4,15	4,48
10	-	-	-	1.360	6,64	6,62
11	-	-	500	-	4,21	4,59
13	-	400	-	-	6,10	6,16
14	-	1.250	-	-	6,17	6,15

La Figura 17 muestra las lecturas de potencial de circuito abierto tomadas durante 48 horas en soluciones que contienen 20.000 ppm de NaCl o mezclas de NaCl con otras sales. En las primeras horas, se observa un cambio abrupto en los potenciales para el Medio 2 de 20.000 ppm NaCl + 1.380 ppm CaCl₂ y el Medio 3 de 20.000 ppm NaCl, lo que indica una rápida reacción inicial del sistema electroquímico al exponerse a estas soluciones. A lo largo del tiempo, los potenciales tienden a estabilizarse en todos los medios, aunque con distintos comportamientos específicos.

En la Figura 17 el Medio 3 (Tabla 7) muestra el potencial más positivo desde las primeras horas, con una tendencia creciente que alcanza aproximadamente -695 mV vs ECS al final del experimento. En contraste, el Medio 2 (Tabla 7) presenta un potencial más negativo que el Medio 3. La mayor dispersión en los valores de potencial al inicio sugiere una fase de ajuste o transición, donde la superficie del acero y el medio están en un proceso activo de interacción, posiblemente debido a la rápida formación de productos de corrosión y a los cambios en la dinámica de la solución.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

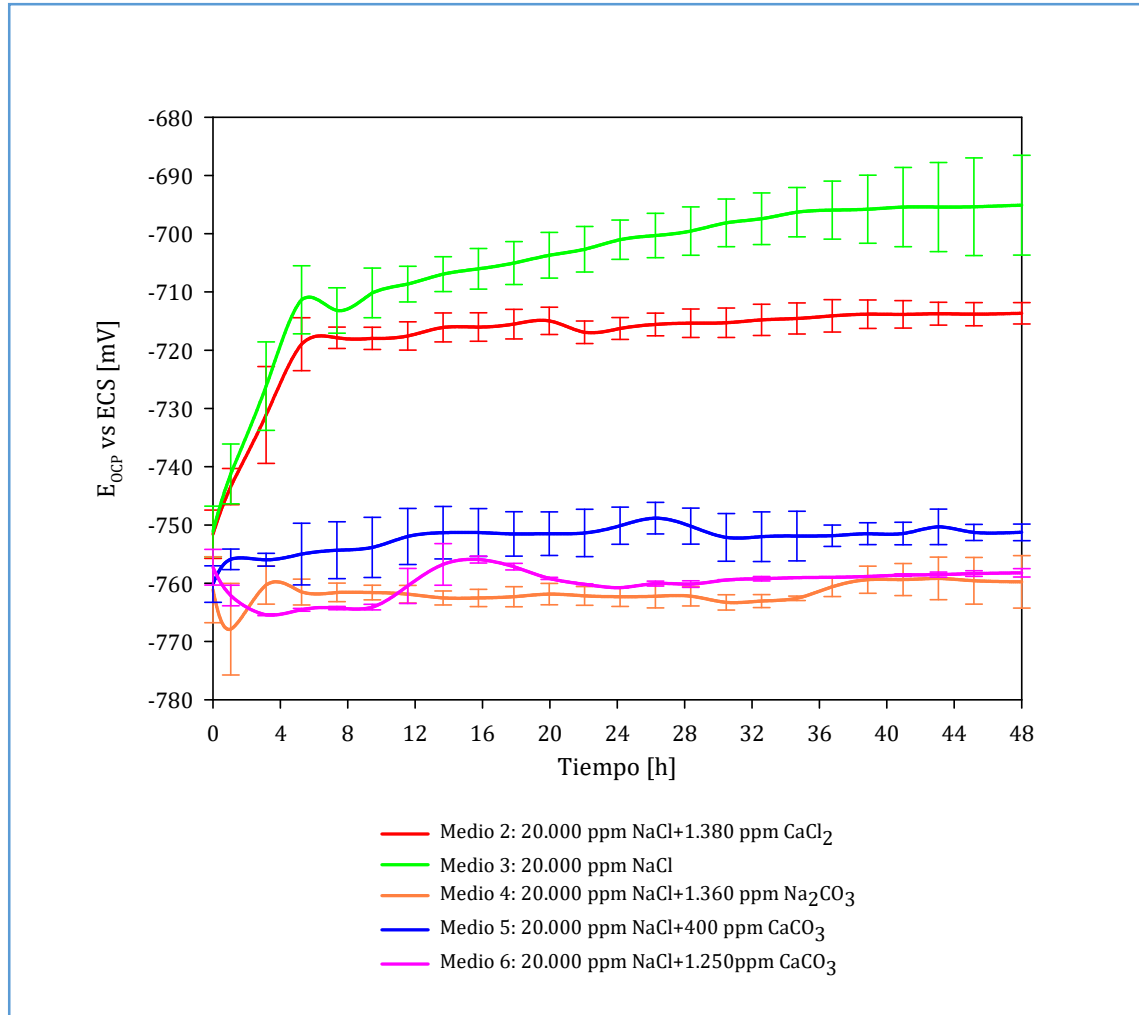


Figura 17: Potenciales de circuito abierto vs ECS de electrodo de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones de NaCl con diferentes sales adicionales a 65°C, con agitación magnética a 600 rpm, saturadas con CO₂. Los intervalos representados corresponden a los valores de desviación estándar de las muestras a los mismos intervalos de tiempo en los que se lee la Rp.

Asimismo de la Figura 17 se puede observar que a medida que el experimento avanza, la desviación estándar disminuye en la mayoría de los medios, lo que refleja una tendencia hacia la estabilización. Sin embargo, en el medio que contiene NaCl (Medio 3- Tabla 7), la desviación estándar se mantiene relativamente alta incluso en las etapas finales, lo que podría indicar variaciones continuas en el proceso de formación de la capa protectora. En cambio, los medios con mayores concentraciones de CaCO₃ presentan la menor desviación estándar de todas las curvas, lo que sugiere una mayor estabilidad en el potencial a lo largo del tiempo.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

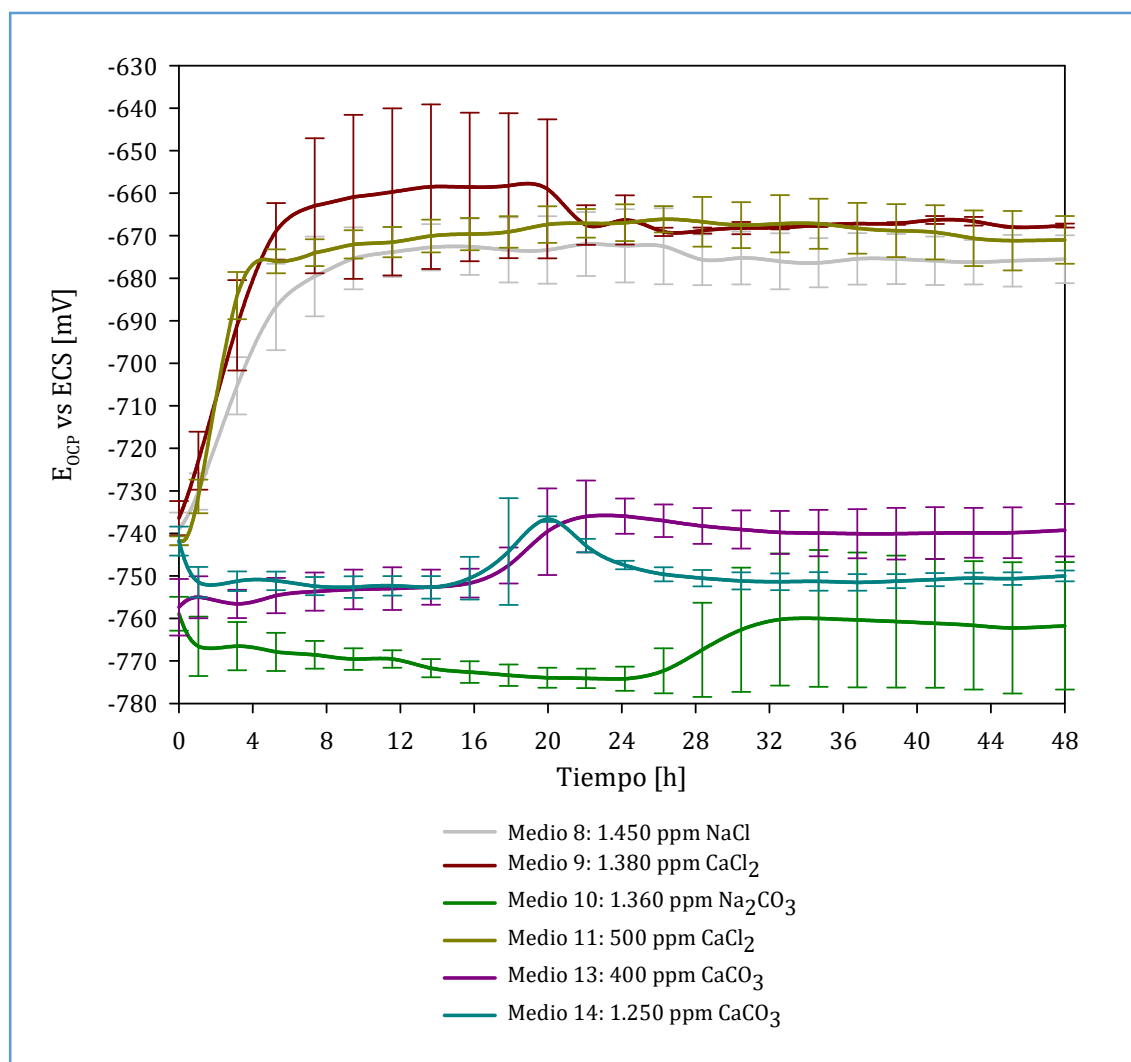


Figura 18: Potenciales de circuito abierto vs ECS de electrodo de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones de diferentes sales a 65°C, con agitación magnética a 600 rpm, saturadas con CO₂. Los intervalos representados corresponden a los valores de desviación estándar de las muestras a los mismos intervalos de tiempo en los que se lee la Rp.

En la Figura 18 presenta la evolución del potencial de circuito abierto en las soluciones con menores concentraciones y también se observa un cambio en los potenciales durante las primeras horas. Los potenciales más positivos corresponden a los medios con Cl⁻, Medio 8, 9 y 11 (Tabla 7), que alcanzan valores cercanos a -670 mV vs ECS. Los Medios 10, 13 y 14 (Tabla 7) presentan los potenciales más negativos, en un rango de -750 a -770 mV vs ECS. A medida que transcurre el tiempo, los potenciales tienden a estabilizarse para todos los medios, pero en diferentes niveles.

En particular, los medios con CaCO₃ muestran una variación del potencial hacia valores menos negativos después de aproximadamente 20 horas. El Medio 14 (Tabla 7) presenta un aumento

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

y disminución de potencial entre el rango de 16 a 24 h. Mientras que el Medio 13 muestra una tendencia hacia potenciales más positivos después de las 20 horas de mediciones, lo que indica fluctuaciones en la actividad electroquímica. Lo propio se observa para el medio 11 (Tabla 7) pero a partir de la hora 28 (Ver Figura 18).

Los valores de resistencia de polarización lineal para las soluciones de mayores concentraciones se muestran en la Figura 19.

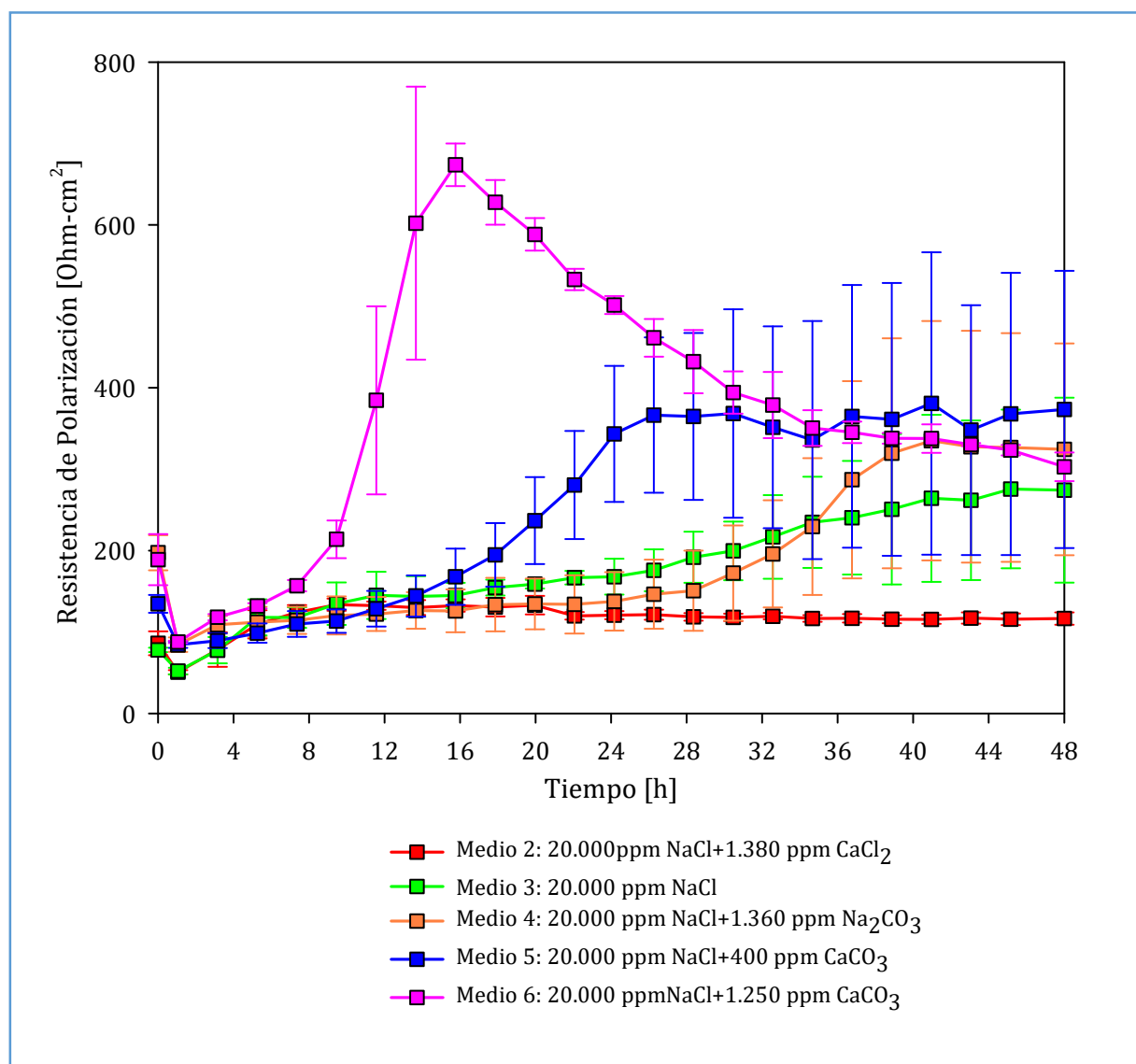


Figura 19: Resistencia de polarización lineal de electrodos planos de acero al carbono API 5L-X42 en medios de NaCl con diferentes sales adicionales a 65°C, con agitación magnética a 600 rpm, saturados con CO₂. Los intervalos representados corresponden a los valores de desviación estándar de las muestras.

De la Figura 19 se observa que todas las soluciones muestran valores de resistencia relativamente bajos durante las primeras horas (aproximadamente entre 100 y 200 ohm·cm²),

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

lo que indica una baja resistencia a la corrosión en las etapas iniciales [218]. Esto es consistente con la alta actividad corrosiva observada en los gráficos de velocidad de corrosión (Ver Figura 21) y potencial de circuito abierto (Ver Figura 17). Se observa un aumento significativo en la resistencia de polarización en el Medio 5 y 6 (Tabla 7) a partir de las 16 h y 12 h respectivamente, alcanzando picos de hasta 670 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ en el Medio 6. Asimismo, el Medio 6 muestra un comportamiento distintivo, con un pico máximo de R_p alrededor de las 16 horas, seguido de una disminución gradual. Los medios 2 y 3 (Tabla 7) presentan los valores de resistencia de polarización más bajos y estables. El Medio 4 (Tabla 7) muestra un aumento moderado en la resistencia a lo largo del tiempo, pero no alcanza los niveles observados en los medios con CaCO_3 .

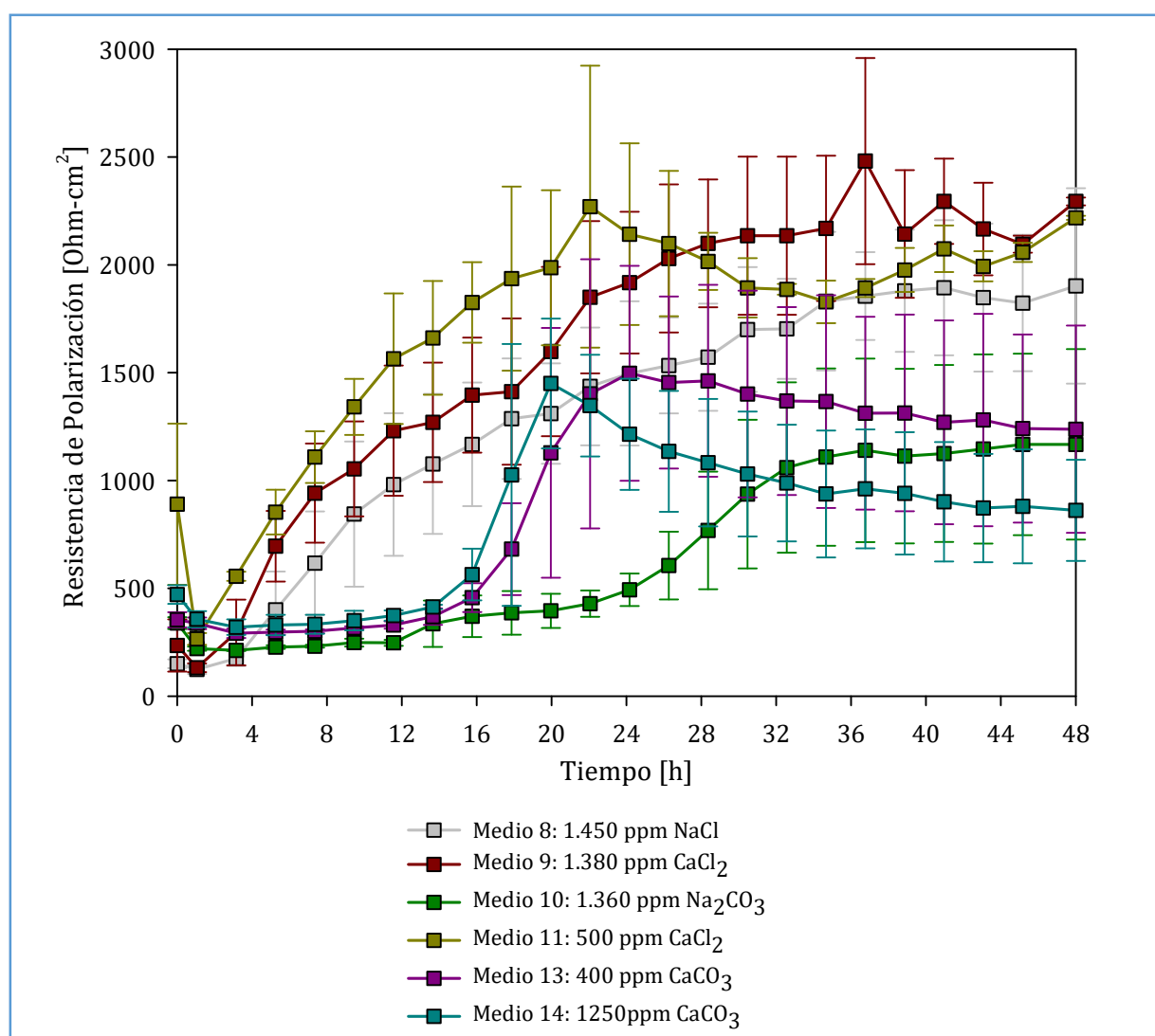


Figura 20: Resistencia de polarización lineal de electrodos planos de acero al carbono API 5L-X42 en medios con diferentes sales a 65°C , con agitación magnética a 600 rpm, saturados con CO_2 . Los intervalos representados corresponden a los valores de desviación estándar de las muestras.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Por otro parte en la Figura 20 se presentan las curvas de R_p para las menores concentraciones de las soluciones trabajadas.

De la Figura 20 se observa un aumento en la resistencia de polarización para todos los medios, sin embargo, la magnitud y la rapidez del incremento varían significativamente según la solución. El Medios 9 y 11 (Tabla 7) con CaCl_2 , alcanzan los valores más altos de R_p superando los $2.000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ en su pico máximo. El medio 8 también con Cl^- , presenta un aumento sostenido de R_p .

El Medio 14 (Tabla 7) también muestra un aumento significativo en la R_p , aunque el aumento no se produce tan rápido y no alcanza los mismos niveles que los medios con CaCl_2 . Un comportamiento similar muestra el medio 13 (Ver Figura 20).

El Medio 10 (Tabla 7) presenta, en general, los valores de resistencia de polarización más bajos y estables, con incrementos que alcanzan alrededor de $1.000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ a partir de la hora 32 tal como se puede apreciar de la Figura 20.

A continuación, en la Figura 21 y Figura 22 se muestran los gráficos obtenidos para las velocidades de corrosión estimadas durante 48 h. Similar a lo indicado por Shamsa et al. [16] que trabajaron a 150°C , la mayoría de los productos de corrosión precipitaron dentro de las 24 h de exposición al electrolito, denotado por la evolución horizontal casi asintótica a un valor de velocidad de corrosión.

De la Figura 21, se aprecia que todas las soluciones muestran un pico de velocidad de corrosión en las primeras horas que luego disminuye. La velocidad de corrosión a la hora es más alta en el Medio 2 ($20.000 \text{ ppm} + 1.380 \text{ ppm CaCl}_2$). La adición de CaCl_2 (Medio 2- Tabla 7) y Na_2CO_3 (Medio 4-Tabla 7) tiende a mantener velocidades de corrosión más altas a lo largo del tiempo en comparación con la adición de CaCO_3 (Medios 5 y 6- Tabla 7). Aunque todas las soluciones tienden a estabilizarse, los Medios 5 y 6 (con CaCO_3) alcanzan velocidades de corrosión más bajas ($<1 \text{ mm/año}$) hacia las 48 horas. La mayor variabilidad en las velocidades de corrosión se observa en las primeras 8-12 horas, especialmente en los Medios 2 y 3 (Tabla 7). Las menores desviaciones estándar se observan en el Medio 6 que posee la mayor cantidad de CaCO_3 .

MECANISMO DE CORROSIÓN POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

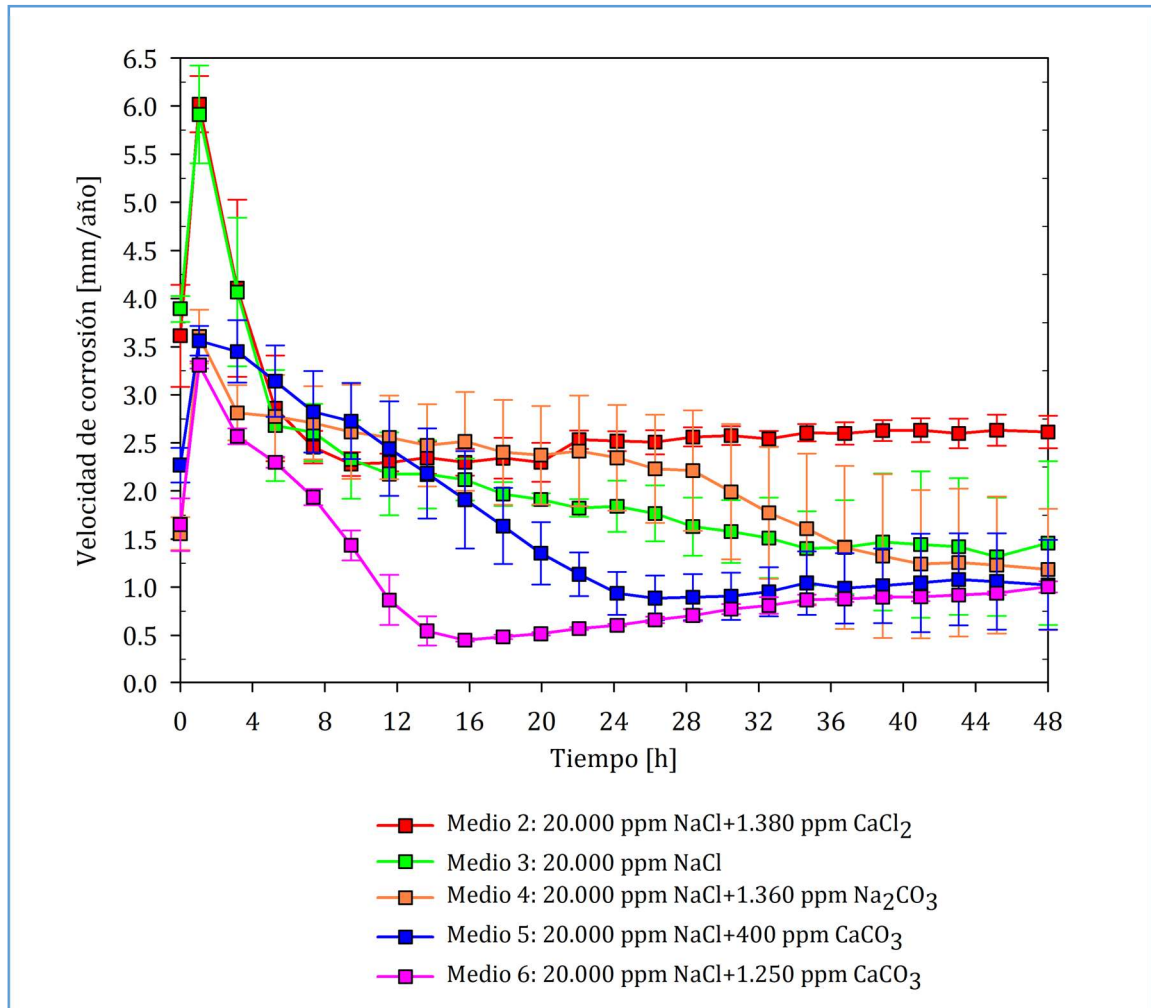


Figura 21: Velocidad de corrosión de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones de NaCl con diferentes sales adicionales a 65°C, con agitación magnética a 600 rpm, saturadas con CO₂. Los intervalos representados corresponden a los valores de desviación estándar de las muestras.

De la Figura 22, en donde se muestran las velocidades de corrosión para los sistemas con menores concentraciones, también se observa que todas las soluciones muestran un pico inicial de velocidad de corrosión en las primeras horas, que luego disminuye de manera significativa. El Medio 8 (1.450 ppm NaCl) presenta la mayor velocidad de corrosión inicial, alcanzando aproximadamente 2,5 mm/año, mientras que otros medios, como el Medio 14 (1.250 ppm CaCO₃), muestran una velocidad inicial menor. A partir de las 12 horas, todas las soluciones alcanzan un estado de pseudoestabilización con velocidades de corrosión que convergen a valores similares. Los medios que contienen aniones carbonatos, como Na₂CO₃ y especialmente CaCO₃, presentan velocidades de corrosión menores, durante las primeras horas, en comparación con los medios con cloruros en estos sistemas no estacionarios; sin embargo, el proceso para alcanzar tasas de corrosión más bajas es más lento.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Por último, comparado las Figura 21 y Figura 22 se aprecia que en los medios en los que se eliminó el NaCl se presentan desviaciones estándar menores en comparación con los que contienen 20.000 ppm de NaCl o esta sal combinada con otras.

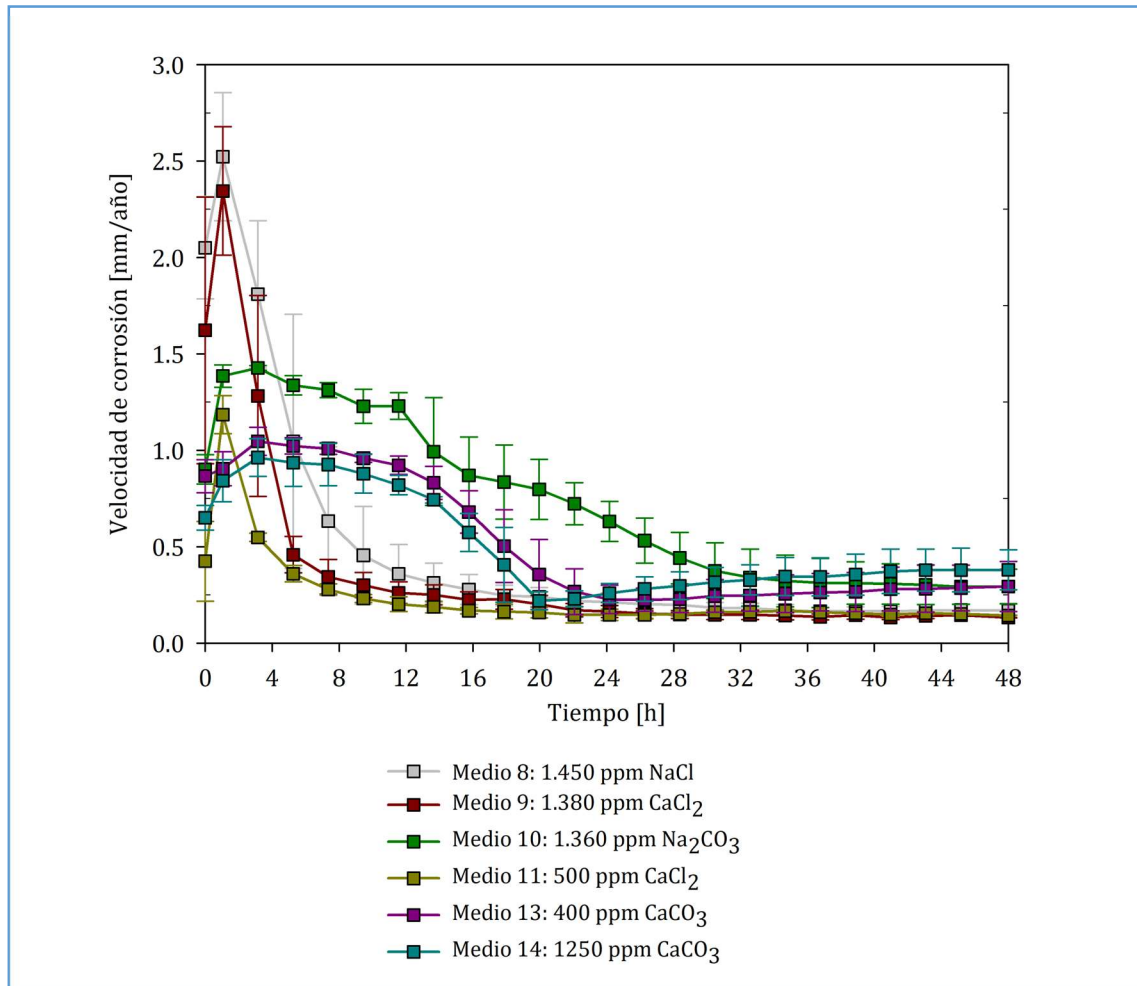


Figura 22: Velocidad de corrosión de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones de diferentes sales a 65°C, con agitación magnética a 600 rpm, saturadas con CO₂. Los intervalos representados corresponden a los valores de desviación estándar de las muestras.

En las Figura 23 y Figura 24 se muestran los gráficos obtenidos para las densidades de corriente de corrosión. Se observa, como es de esperar, un comportamiento análogo a los gráficos de velocidad de corrosión, por lo que se presentan en este apartado a los efectos de dejar constancia de los rangos en los valores de densidades de corriente de corrosión que se obtuvieron durante esta investigación.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

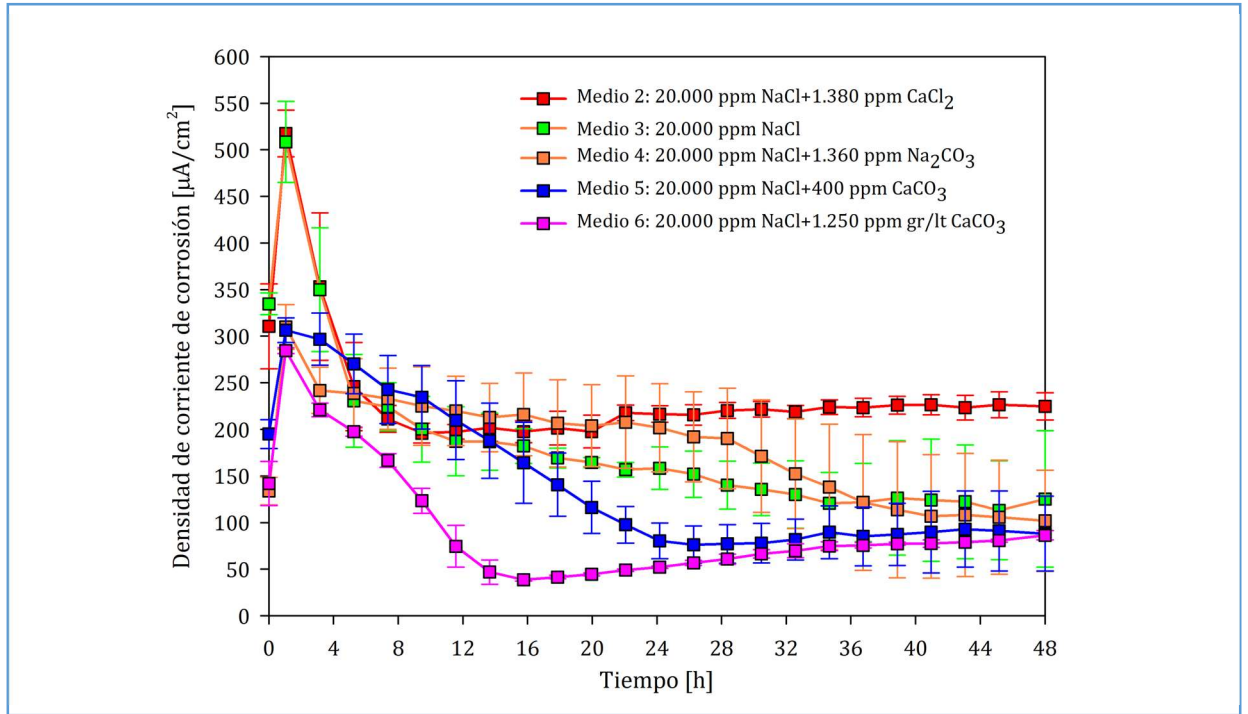


Figura 23: Densidades de corriente de corrosión en un electrodo plano de acero al carbono API 5L-X 42 en medios de NaCl con diferentes sales adicionales a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm, saturados con CO₂. Los intervalos representados corresponden a los valores de desviación estándar de las muestras.

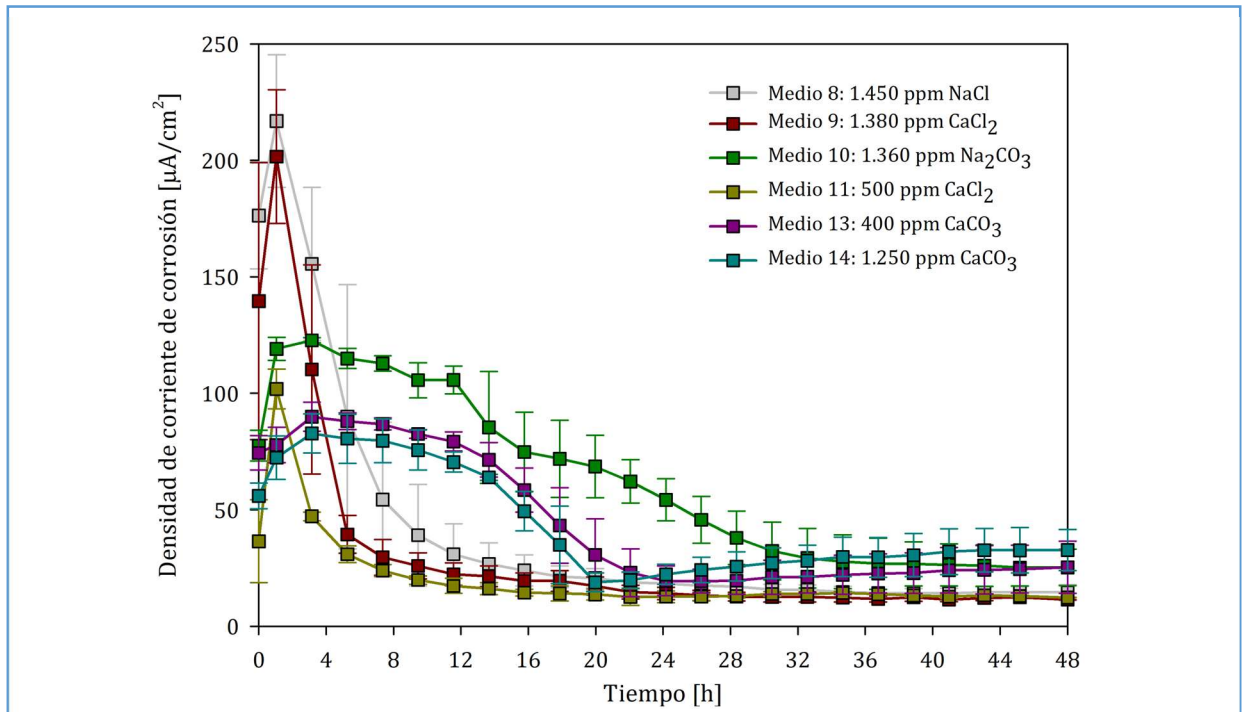


Figura 24: Densidades de corriente de corrosión en un electrodo plano de acero al carbono API 5L-X 42 en con diferentes sales a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm, saturadas con CO₂. Los intervalos representados corresponden a los valores de desviación estándar de las muestras.

5.4. Resultados de los ensayos de polarización potenciodinámica cíclica

En Figura 25 se muestran las mediciones efectuadas a la hora de inmersión en el electrolito. Se presentan las curvas de los barridos en sentido positivo en los ensayos de polarización potenciodinámica superpuestas para todas las soluciones evaluadas, con el objetivo de resaltar las diferencias en el comportamiento electroquímico de cada medio y facilitar una comparación directa. Esta disposición permite observar de manera clara cómo la naturaleza y concentración de los aniones en solución afectan las características de polarización del acero. Más adelante, las curvas serán presentadas individualmente para analizar en detalle los fenómenos específicos que ocurren en cada solución. La superposición de las curvas también ayuda a identificar tendencias generales en el comportamiento corrosivo, como la inclinación de las ramas anódicas y catódicas, así como las diferencias en los potenciales de corrosión y las densidades de corriente de pasivación. Este enfoque comparativo inicial proporciona una visión integral antes de profundizar en los análisis específicos para cada medio.

De la Figura 25 se observa que los potenciales de corrosión se encontraron entre -720 mV y -770 vs ECS.

La rama anódica (Ver Figura 25), para todas las soluciones, presenta una disolución activa, excepto para los medios en los que se trabajó con Na_2CO_3 (Medio 4 y 10- Tabla 7).

Las densidades de corriente de disolución anódica, para el Medio 4 (Ver Figura 25 y Figura 38), se aceleraron con el sobrepotencial antes de mostrar, en las soluciones que contenían NaCl, una desaceleración alrededor de -0,5 V frente al ECS, una observación similar fue reportada por Eliyan et al.[74]. Así mismo para el medio 10, se observa una caída abrupta de la densidad de corriente a partir de -250 mV (Ver Figura 25 y Figura 39).

Por otra parte, la Figura 25 también muestra que los medios que contienen carbonatos (CaCO_3 o Na_2CO_3), con o sin NaCl, presentan en la rama anódica menores densidades de corriente para un potencial dado, lo que sugiere una menor reactividad en la oxidación del metal. En contraste, los medios que contienen las mayores concentraciones de cloruros Medios 1,2,3,4,5 y 6 (Tabla 7) exhiben las mayores densidades de corriente anódica en este estudio.

Finalmente, las ramas catódicas de las curvas presentan una menor variación entre las soluciones, tal como se evidencia también en la Figura 25.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

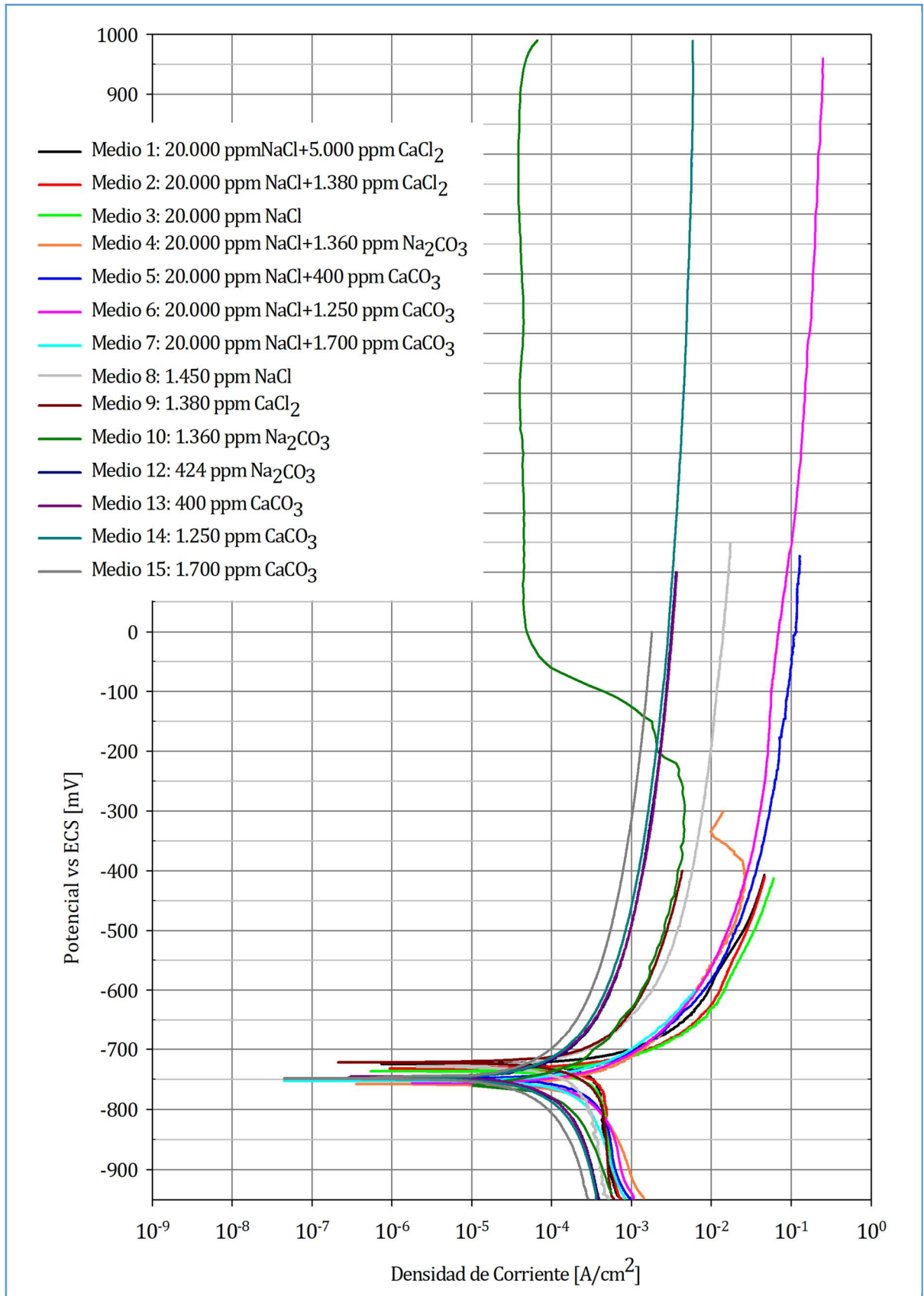


Figura 25: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

A continuación, desde Figura 26 a la Figura 44, se presentan las curvas de las polarizaciones potenciodinámicas cíclicas separadas en grupos de acuerdo con las sales constituyentes de las soluciones. En los gráficos las líneas completas corresponden a los barridos en sentido positivo y las líneas punteadas al barrido en sentido negativo. Debido al bajo nivel de histéresis que se registran en las curvas, se exhiben gráficos en donde se superponen los barridos en sentido positivo de varias soluciones a fin de mostrar una comparativa entre ellas.

De la Figura 26 se observa que para el grupo de curvas con NaCl y NaCl + CaCl₂ (Medios 1, 2 y 3-Tabla 7) el comportamiento de polarización fue similar y la VC varía muy poco, aumentando levemente, a pesar del gran aumento en el contenido de sales en el Medio 1 respecto del Medio 3.

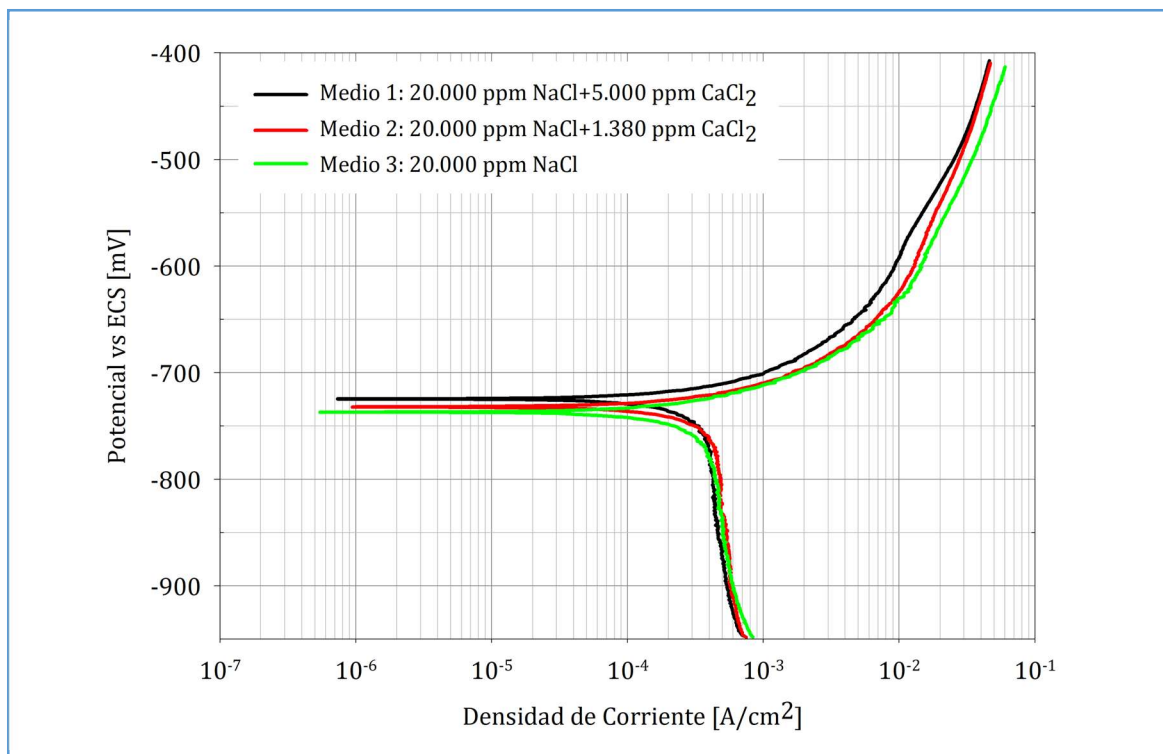


Figura 26: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones de NaCl y de NaCl + CaCl₂ a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.

Para el caso del medio de 20.000 ppm de NaCl+ 5.000 ppm deCaCl₂, se encuentra un nivel pequeño de histéresis positiva (Ver Figura 27).

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

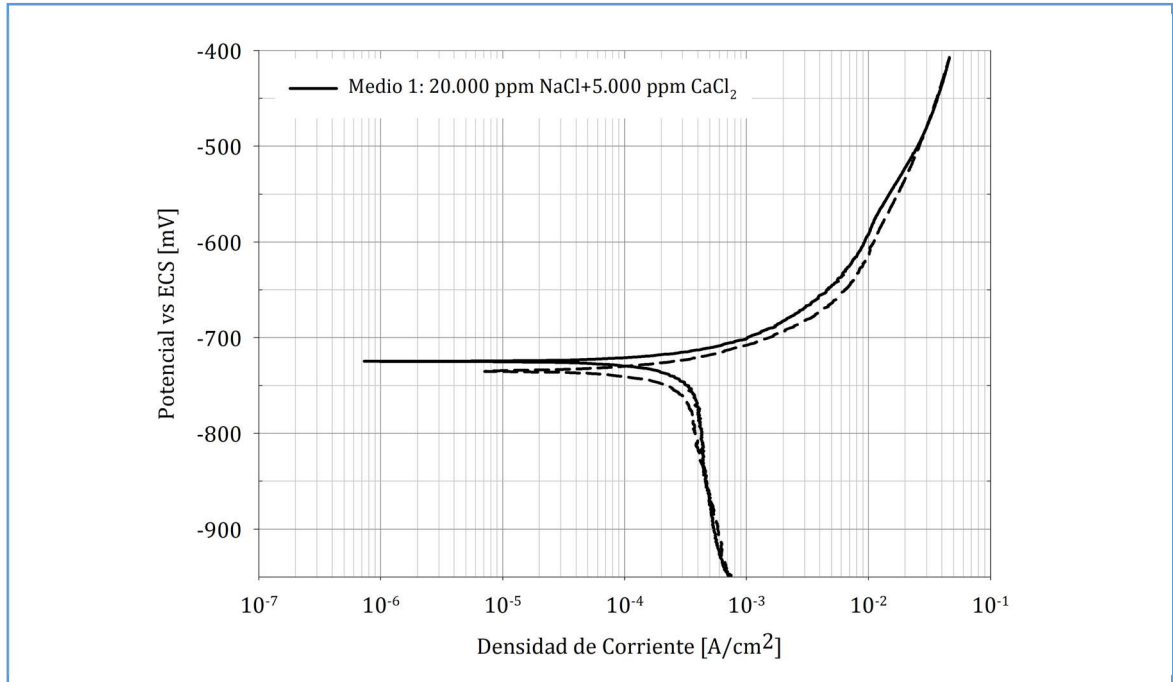


Figura 27: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 20.000 ppm de NaCl+ 5.000 ppm de CaCl₂, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.

Para las soluciones de 20.000 ppm NaCl+ 1.380 ppm CaCl₂, se puede considerar una histéresis nula (Ver Figura 28).

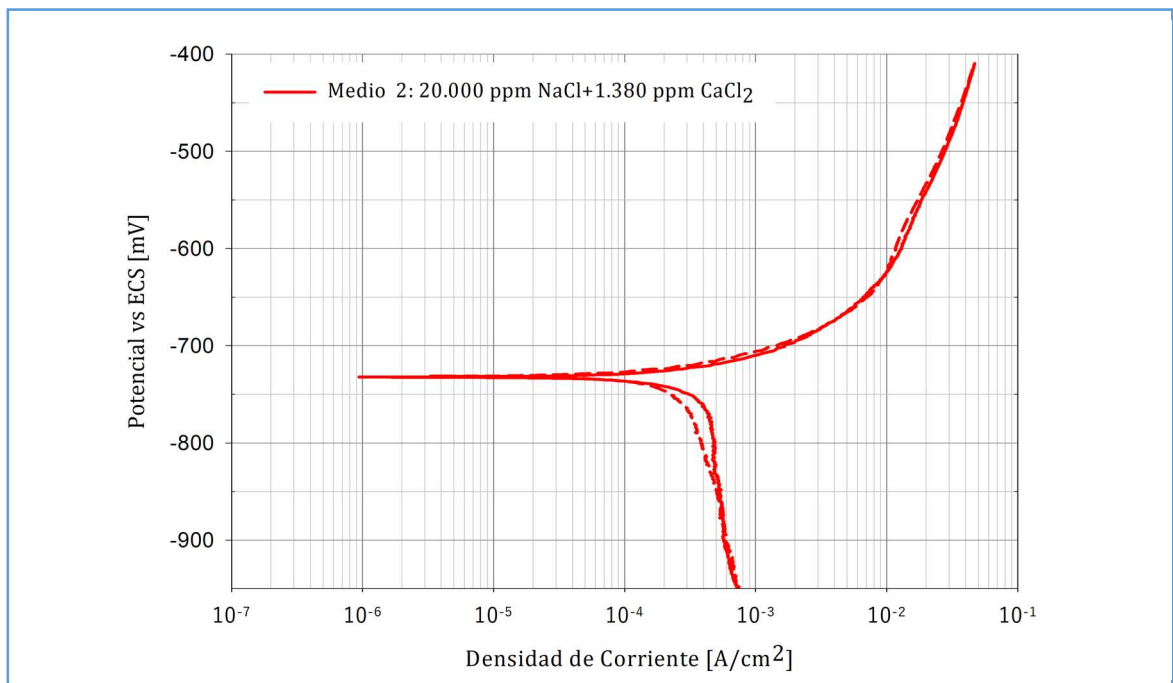


Figura 28: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 20.000 ppm de NaCl+ 1.380 ppm de CaCl₂, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Para las soluciones de 2%NaCl, también se puede considerar una histéresis nula (Ver Figura 29).

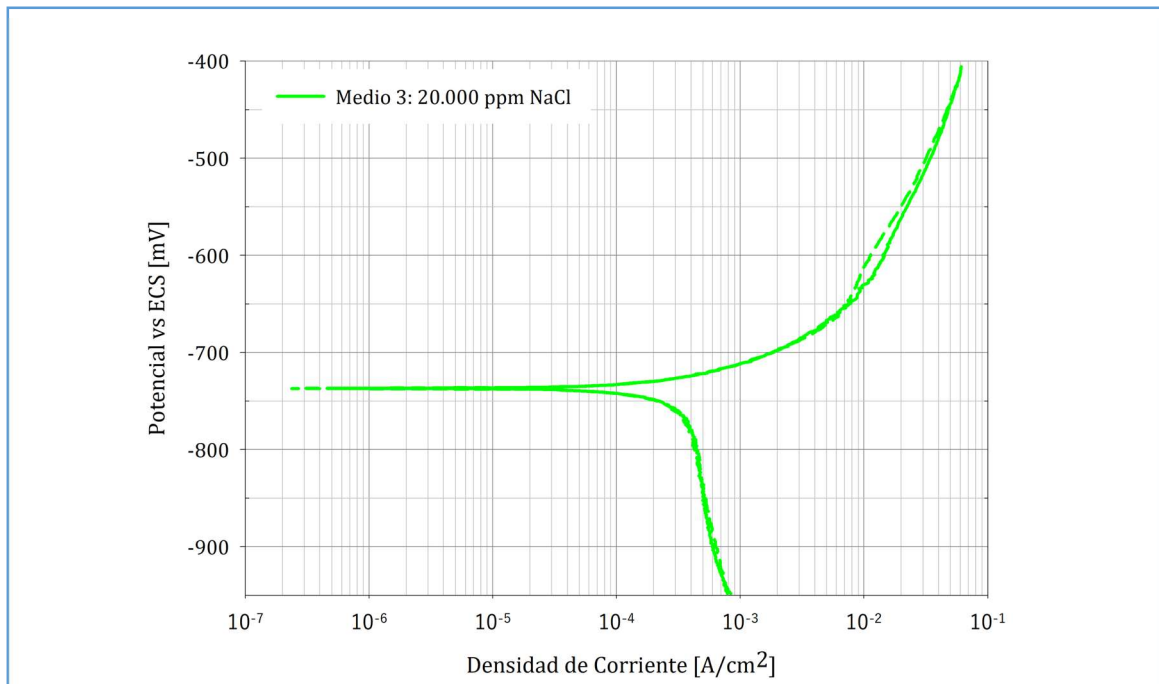


Figura 29: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 20.000 ppm de NaCl, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

En las Figura 30, Figura 31, Figura 32 y Figura 33, se presentan los gráficos de las soluciones con NaCl a las que se agregó CaCO_3 .

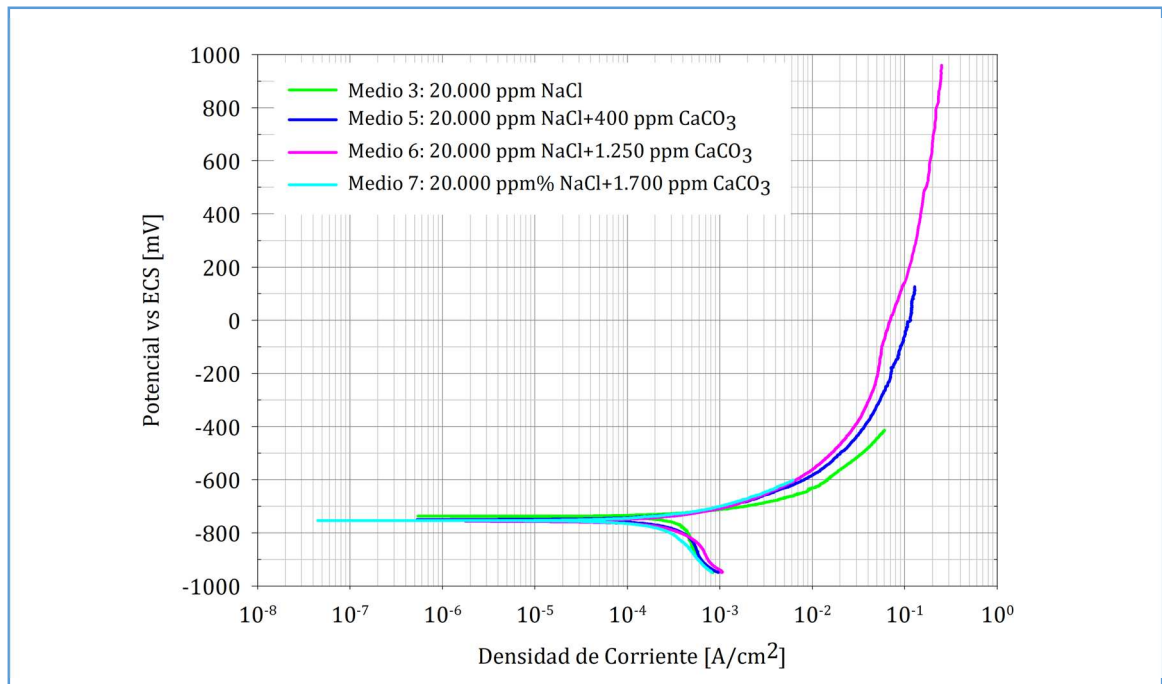


Figura 30: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo a $0,1\text{mV/s}$, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones de NaCl + CaCO_3 y de NaCl (como referencia), a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO_2 .

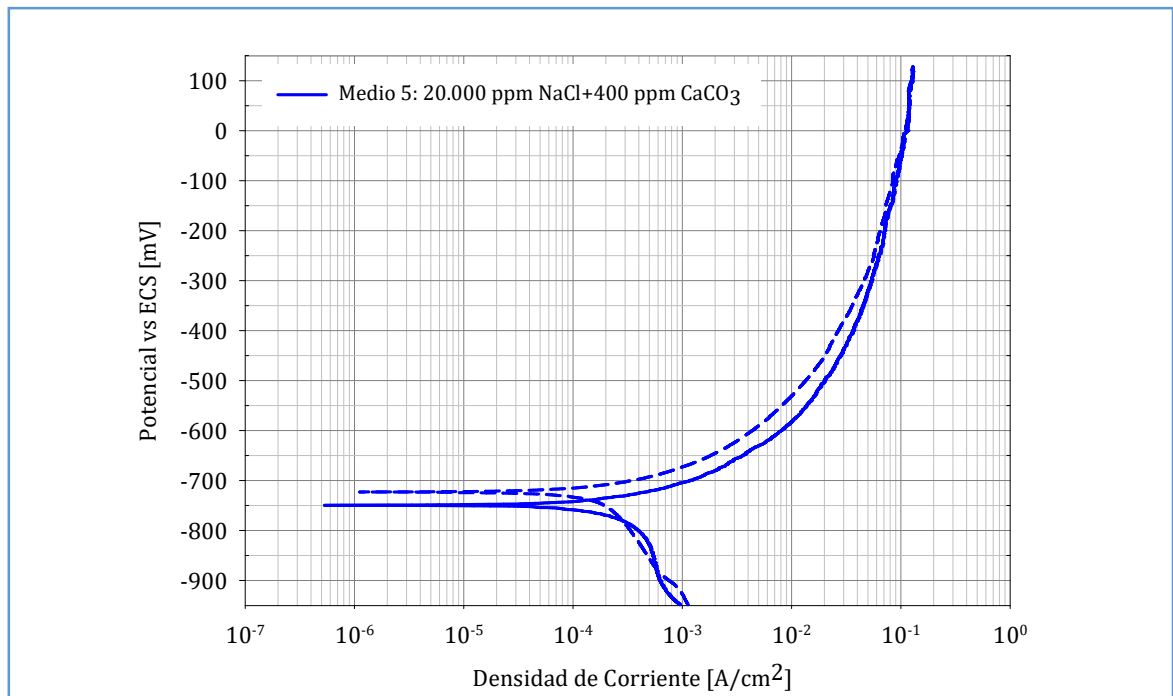


Figura 31: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a $0,1\text{mV/s}$, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 20.000 ppm de NaCl + 400 ppm de CaCO_3 , a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO_2 .

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

De la Figura 30 se observa que las soluciones con NaCl + CaCO₃ (Medios 5, 6 y 7- Tabla 7) presentan, a igual potencial en la rama anódica, densidades de corriente menores que las del sistema que posee únicamente NaCl (Medio 3- Tabla 7).

De la Figura 31 y Figura 32, tanto para el Medio 5 como para el Medio 6 (Tabla 7) se observa un bajo nivel de histéresis negativa, con un potencial de repasivación en el orden de -50 mV y -200 mV respectivamente y con una nariz anódica más positiva que el potencial de corrosión de -756 mV para el Medio 5 y -762 mV para el Medio 6. Asimismo cuando se trabaja con mayor cantidad de CaCO₃, como lo es el Medio 7 (Tabla 7) la histéresis es pequeña pero positiva, como se puede observar en la Figura 33, con un potencial de repasivación en el orden de -760 mV frente a un potencial de corrosión de -750 mV.

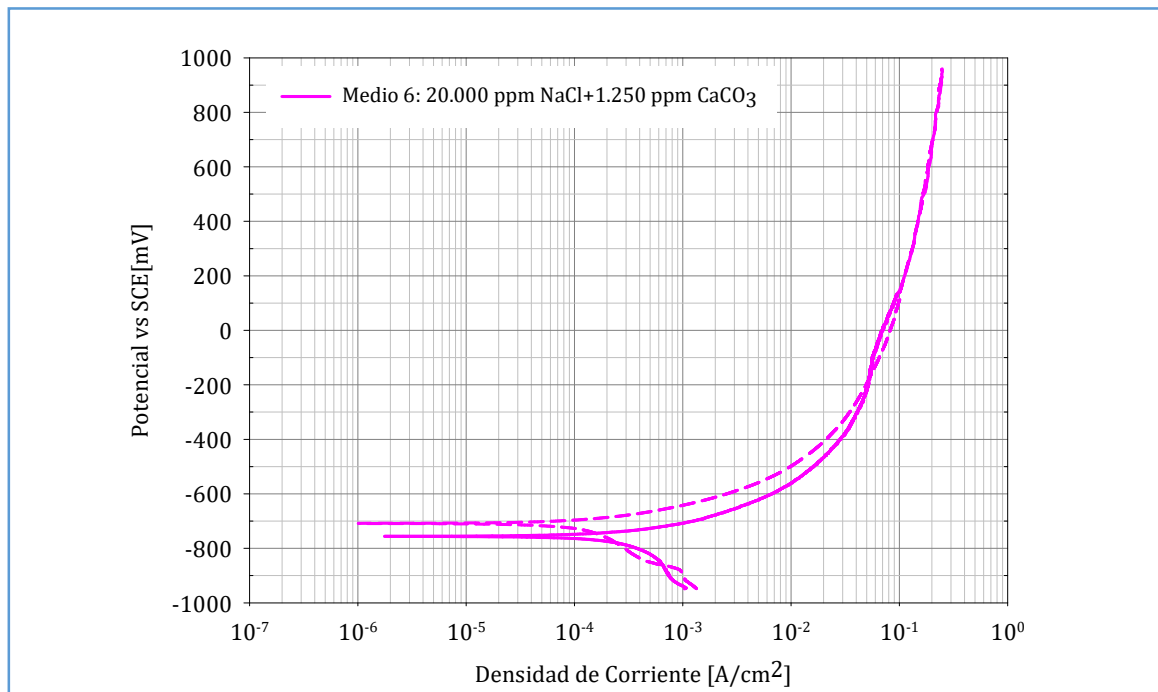


Figura 32: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 20.000 ppm de NaCl+ 1.250 ppm de CaCO₃, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

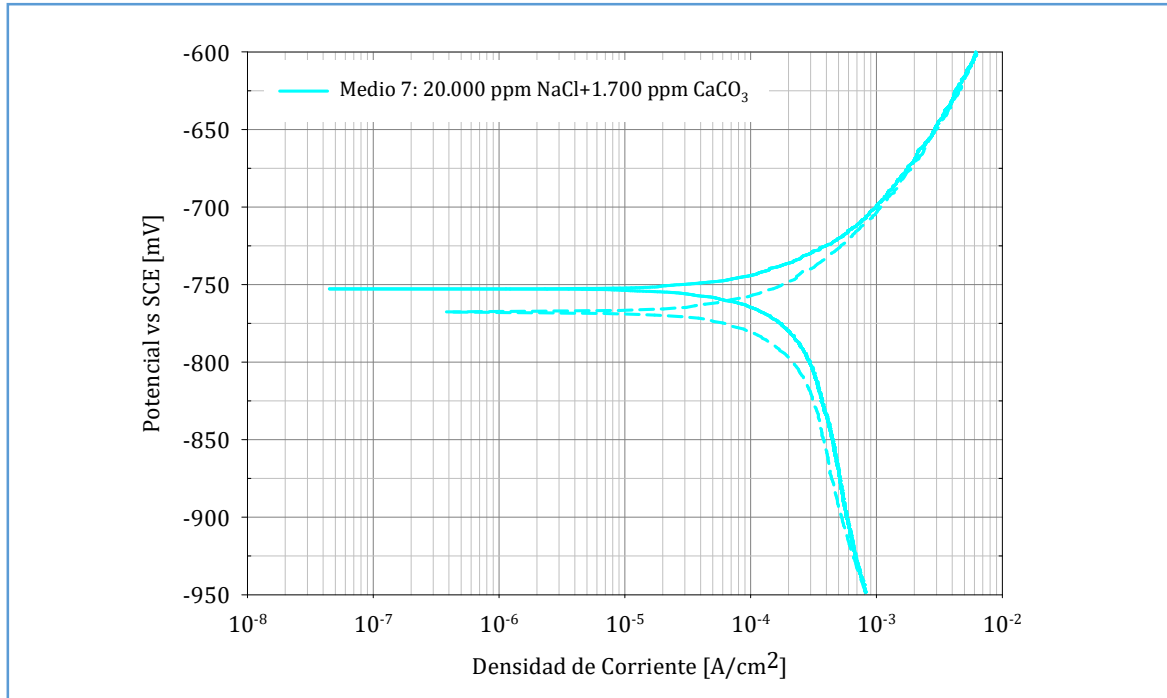


Figura 33: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 20.000 ppm de NaCl+ 1.700 ppm de CaCO₃, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂.

En la Figura 34 se presentan los gráficos de las soluciones de NaCl y de CaCl₂.

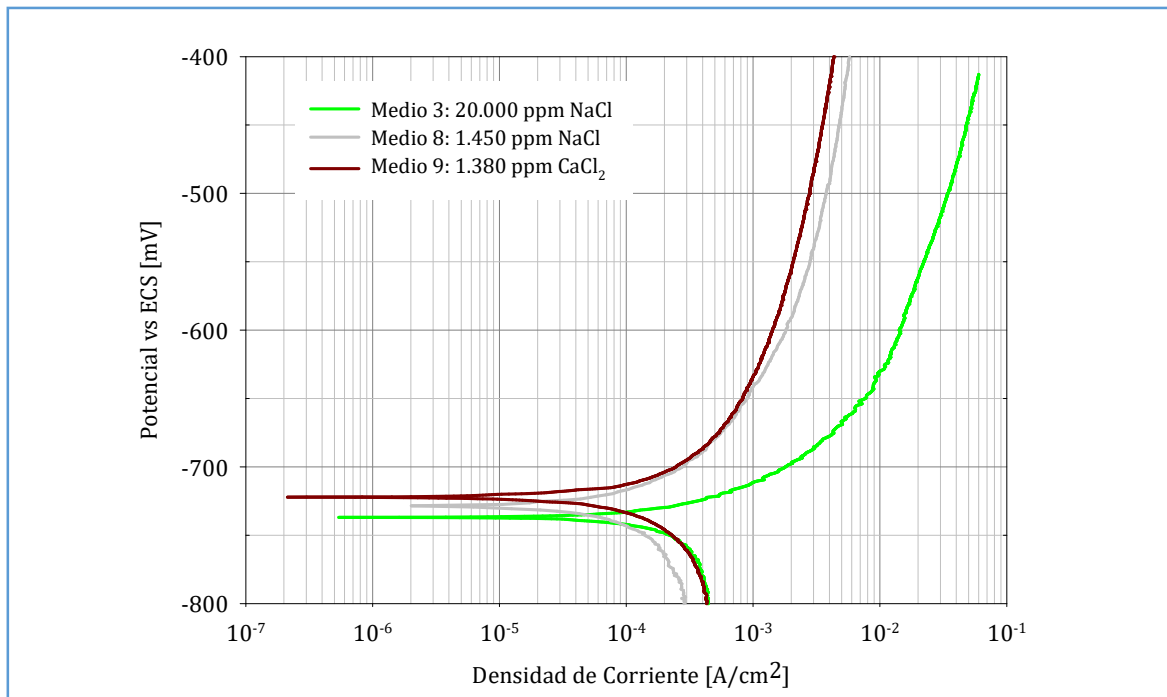


Figura 34: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones de NaCl+ CaCl₂ y NaCl (colocada como referencia), a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

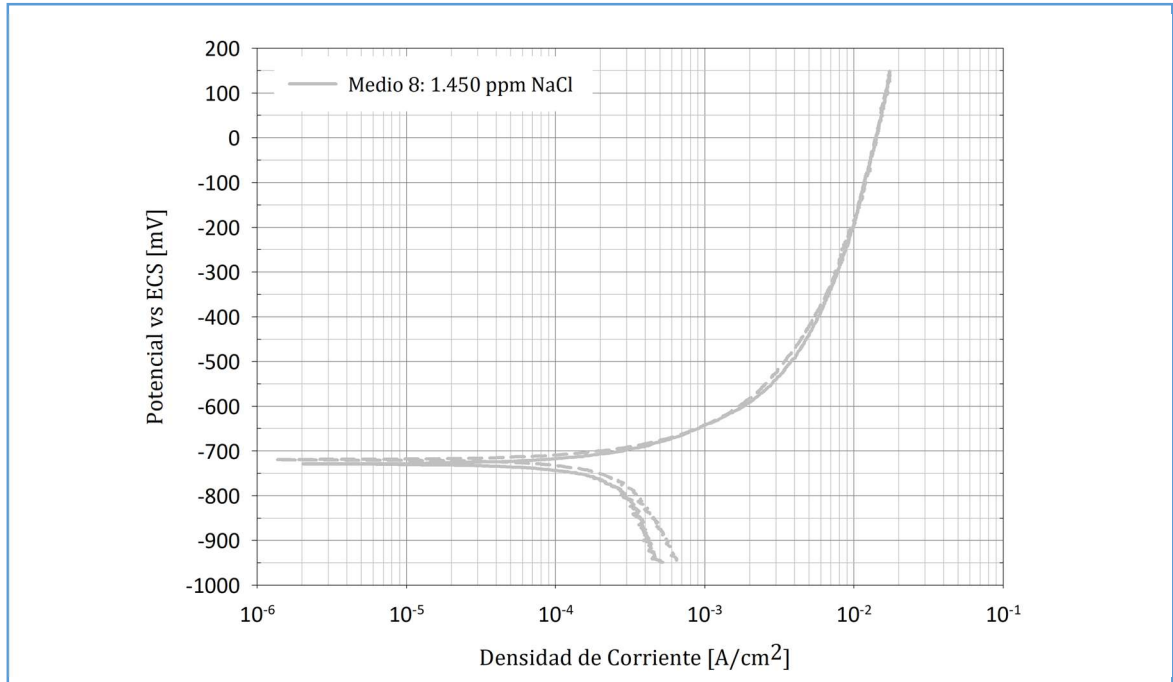


Figura 35: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 1.450 ppm de NaCl, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂.

Tanto para el caso de 1.450 ppm de NaCl como de 1.380 ppm CaCl₂, soluciones con igual cantidad de cloruro, no se observa histéresis (Ver Figura 35 y Figura 36).

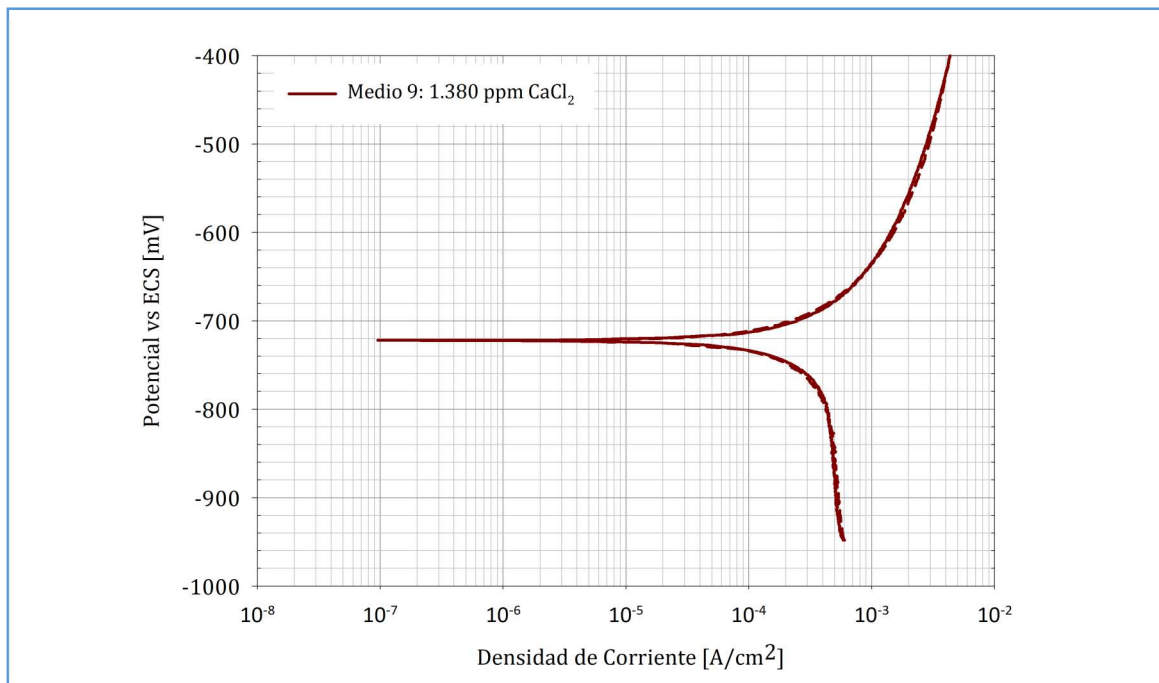


Figura 36: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 1.380 ppm de CaCl₂, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

En la Figura 37 se presentan los gráficos de las soluciones de NaCl + Na₂CO₃ y de Na₂CO₃.

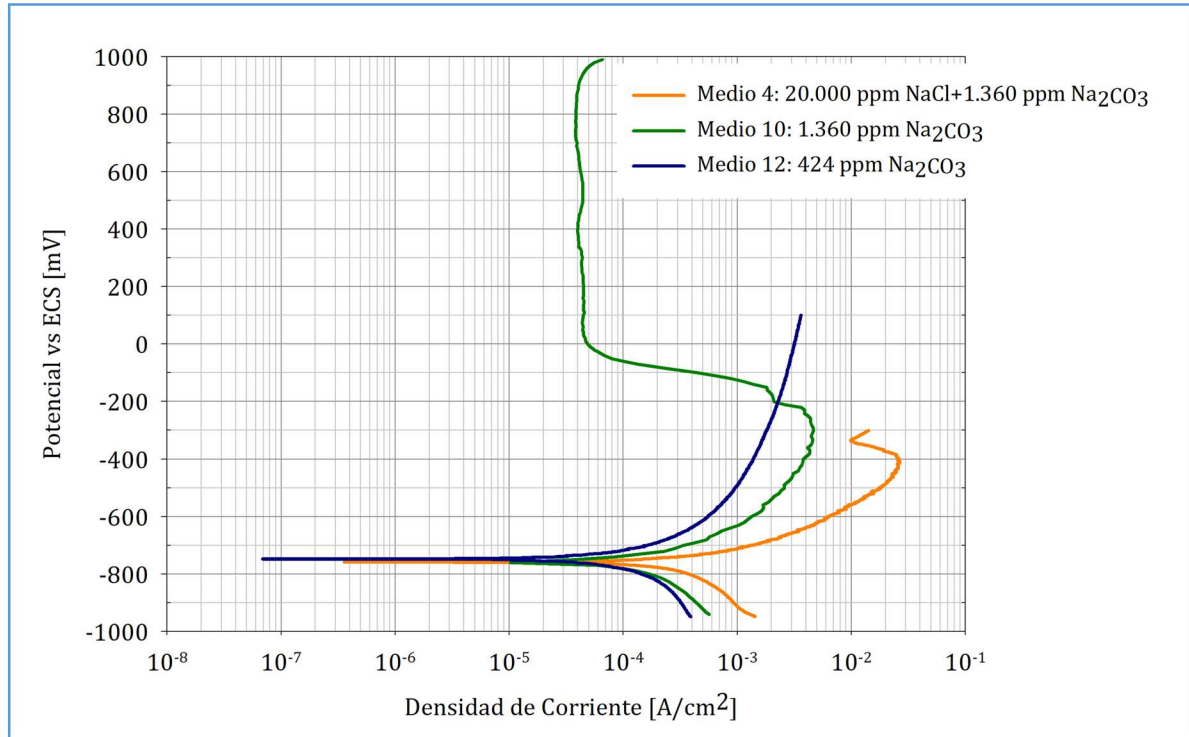


Figura 37: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones de NaCl+ Na₂CO₃ y de Na₂CO₃, a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.

De la Figura 37 se observa el efecto del Na₂CO₃ cuando este fue agregado en una concentración de 1.360 ppm. La rama anódica exhibe una etapa inicial de disolución activa para luego lograr una pasivación. Para el caso en el que trabaja con NaCl, se observa un cambio notable en el rango de transición (pasivo-activo). Un comportamiento similar fue observado por Wu et al. [219] cuando trabajaron con NaCl y NaHCO₃ en un medio saturado con CO₂.

Para el caso en el que se quita el NaCl del medio, el comportamiento se acentúa considerablemente cuando el Na₂CO₃ se trabaja a una concentración de 1360 ppm, se ve claramente este efecto si se compara la Figura 38 con la Figura 39.

En cambio, para el caso que la concentración de Na₂CO₃ disminuye a 424 ppm, el comportamiento cambia considerablemente (Figura 40), desapareciendo la histéresis.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

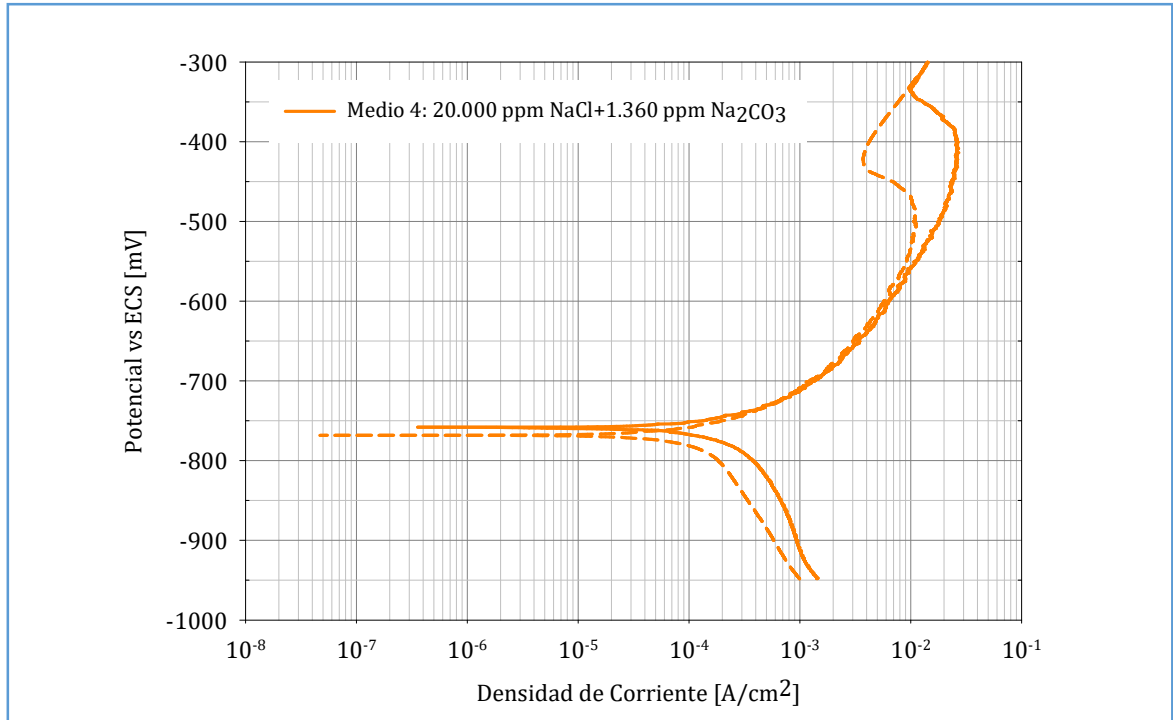


Figura 38: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 20.000 ppm de NaCl+ 1.360 ppm de Na₂CO₃, a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂.

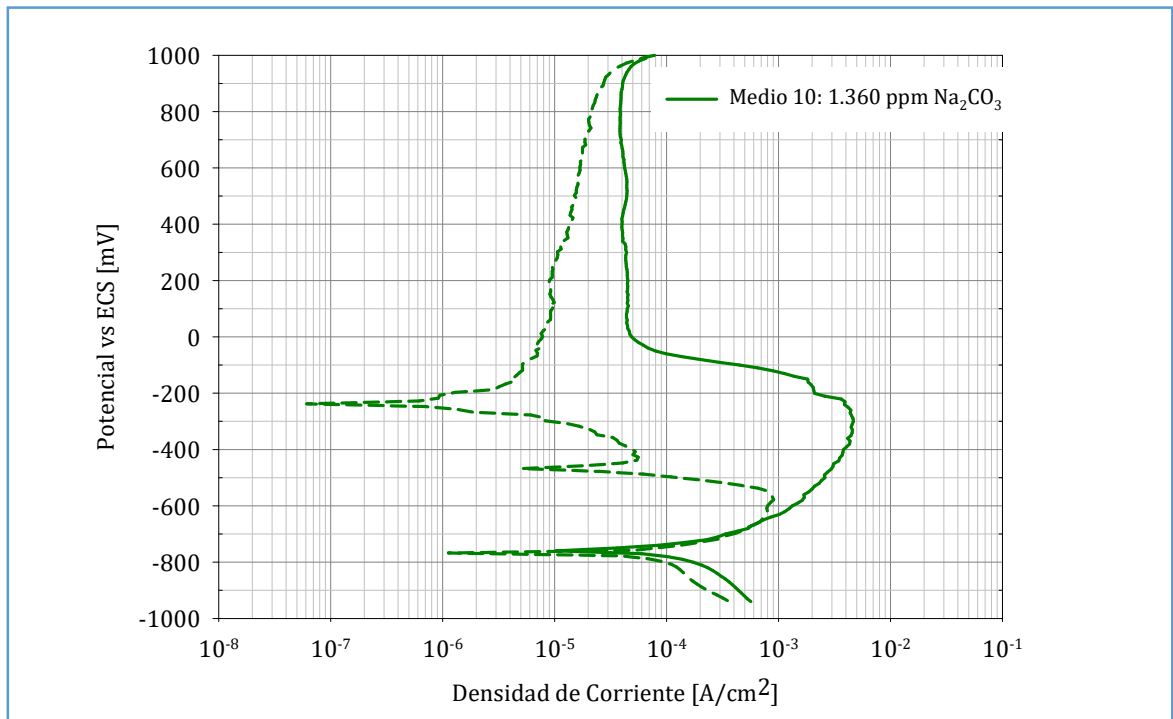


Figura 39: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 1.360 ppm de Na₂CO₃, a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO₂.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

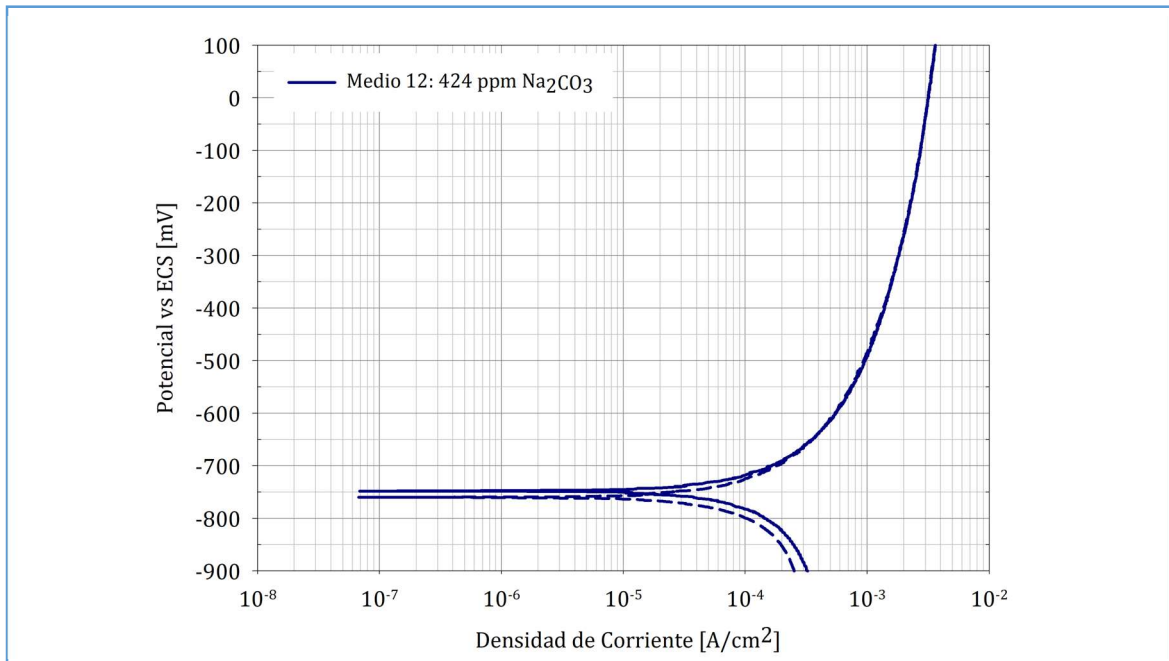


Figura 40: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 424 ppm de Na_2CO_3 , a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO_2 .

En la Figura 41 se presentan las curvas cuando se trabaja sólo con CaCO_3 .

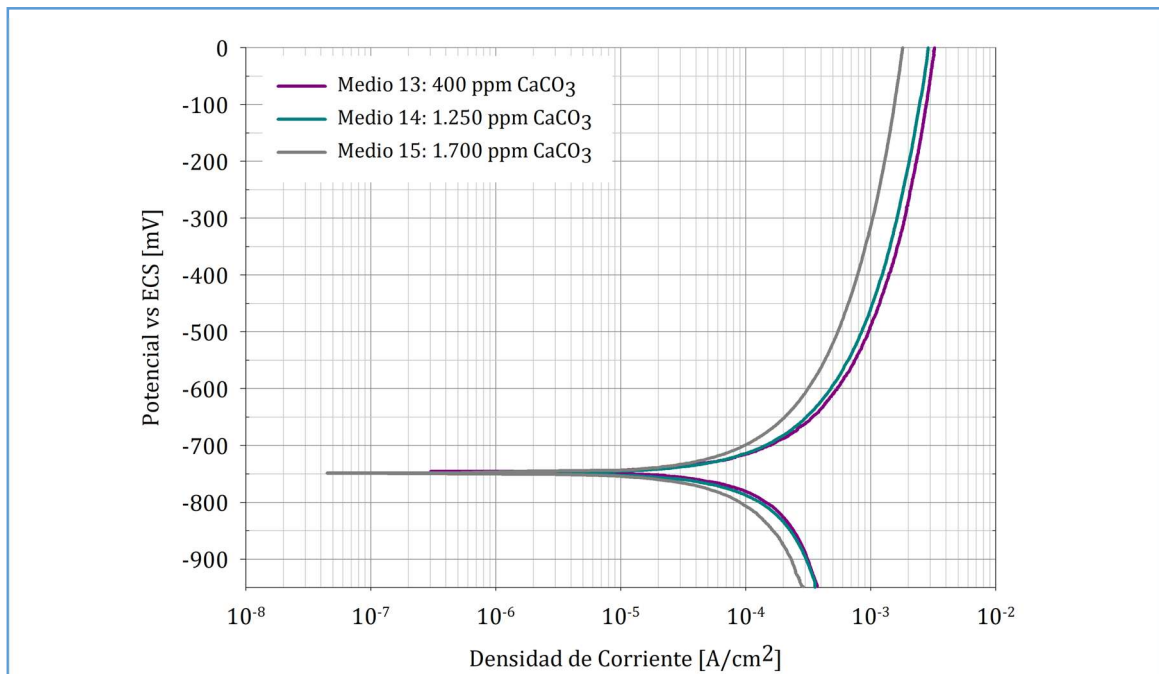


Figura 41: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones con CaCO_3 , a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO_2 .

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Las polarizaciones potenciométricas para cada solución con CaCO_3 se presentan en las Figura 42, Figura 44 y Figura 43, en las que en general, no se observan histéresis apreciables en los Medios 13, 14 y 15 (Tabla 7).

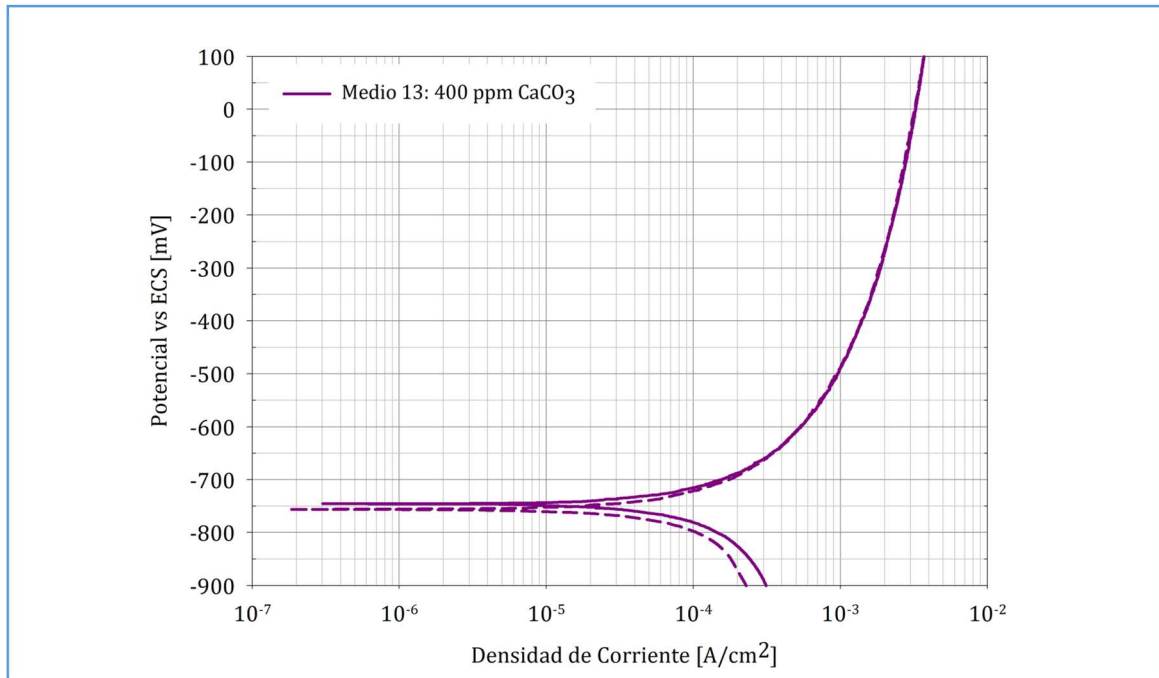


Figura 42: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución 400 ppm de CaCO_3 , a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO_2 .

La presencia de 1,25 gr de CaCO_3 agregados a 1 L de agua provoca una pequeña histéresis negativa, siendo la densidad de corriente máxima registrada de 4 mA/cm² (Ver Figura 43) a un potencial de 1.000 mV.

De la Figura 44 se puede observar que cuando se agregaron 1.7 gr de CaCO_3 a 1 L de agua no aparece ningún grado de histéresis en la curva de polarización potenciodinámica.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

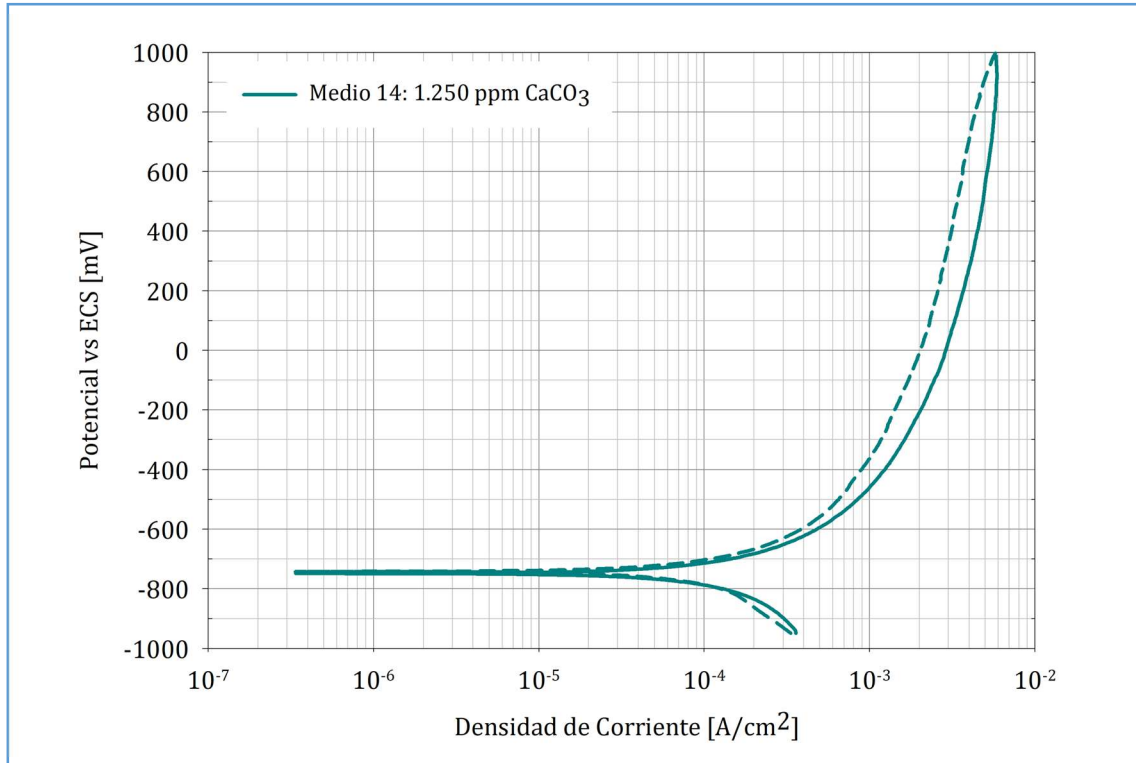


Figura 43: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 1.250 ppm de CaCO_3 , a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO_2 .

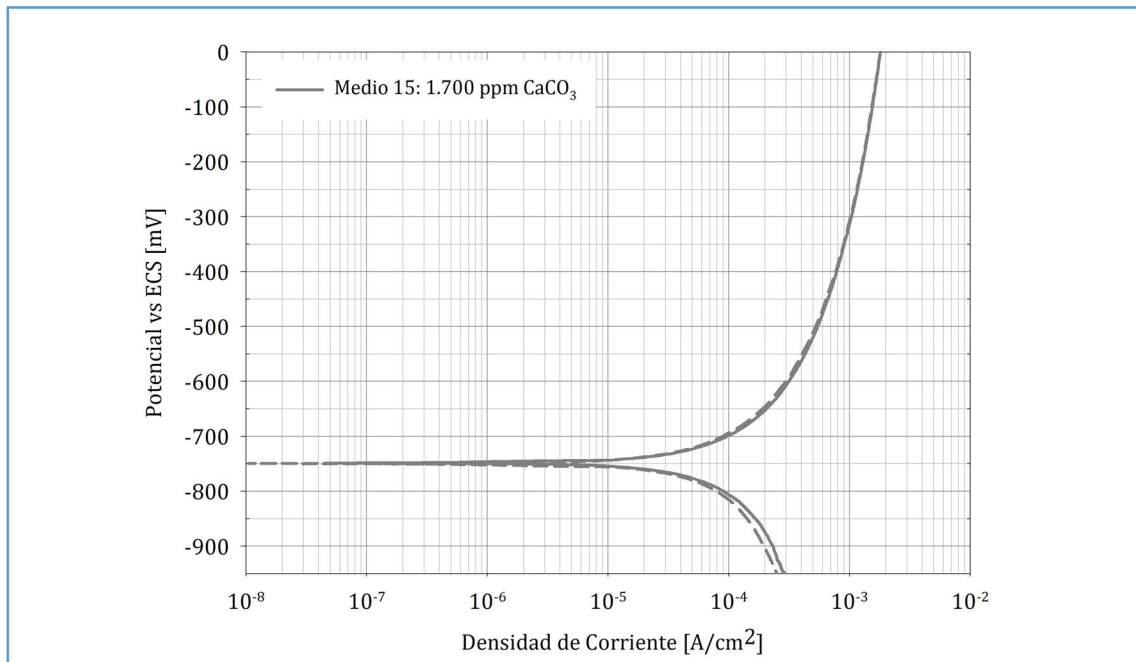


Figura 44: Polarización potenciodinámica, barrido en sentido positivo y negativo a 0,1mV/s, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en solución de 1.700 ppm de CaCO_3 , a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturada con CO_2 .

5.5. Registro fotográfico del ataque corrosivo

En la Figura 45, se presenta un registro fotográfico de las superficies metálicas tras los ensayos de resistencia de polarización lineal (RPL) realizados a 1 hora. Estas imágenes permiten evaluar visualmente las características del ataque corrosivo en diferentes medios bajo las condiciones especificadas.

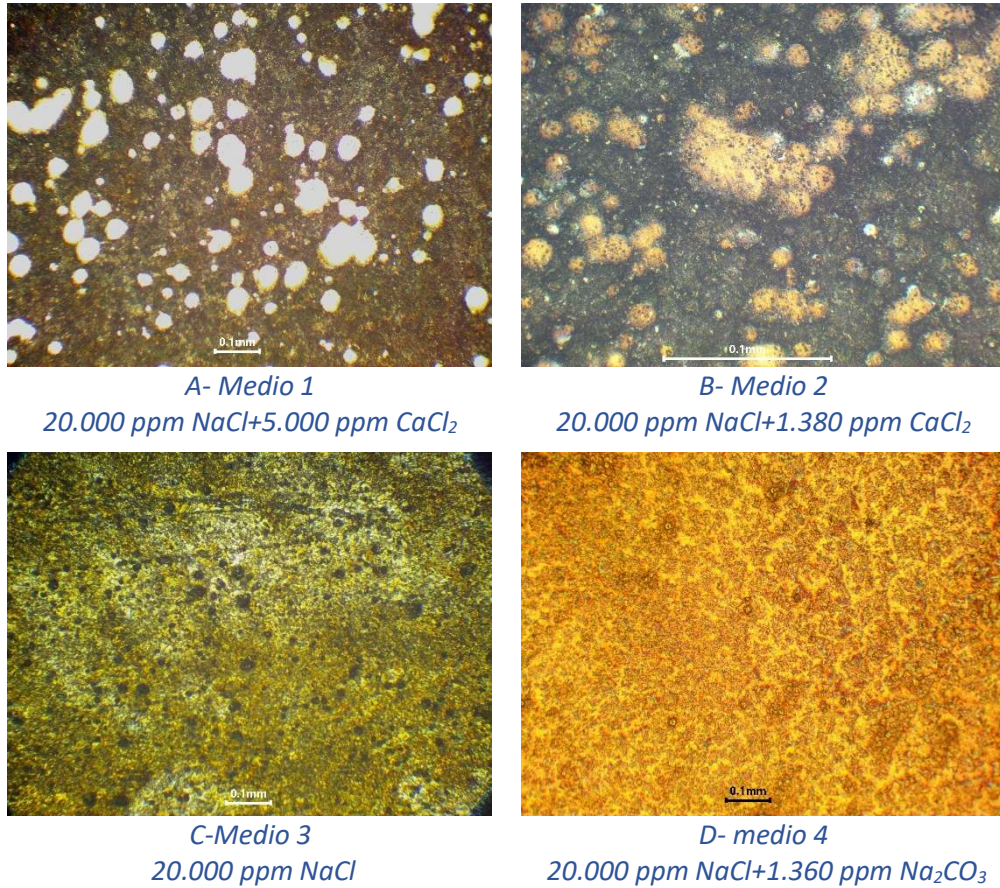
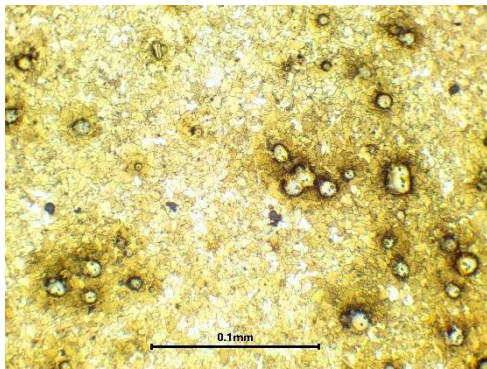
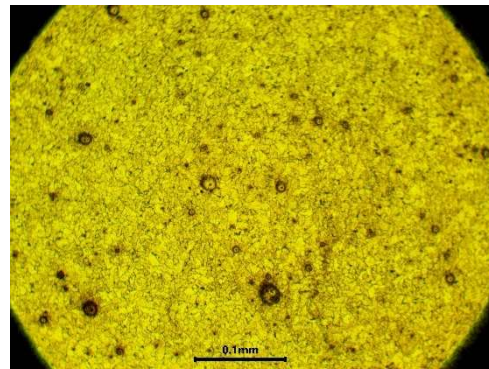


Figura 45: Micrografías de superficies metálicas tras 1 hora de ensayo de Resistencia de Polarización Lineal (RPL) con un electrodo de trabajo plano de acero al Carbono API 5L-X42 en medios 1, 2 3 y 4 saturados con CO₂ a 65°C y 600 rpm de agitación magnética. Aumento: 10X.

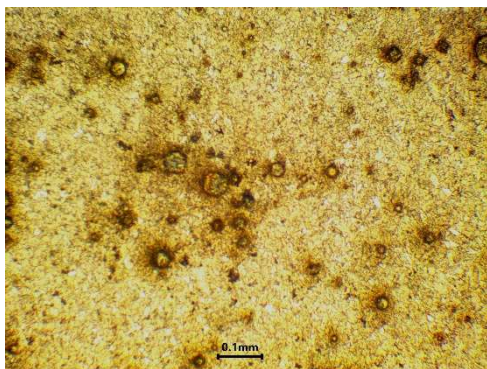
MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA



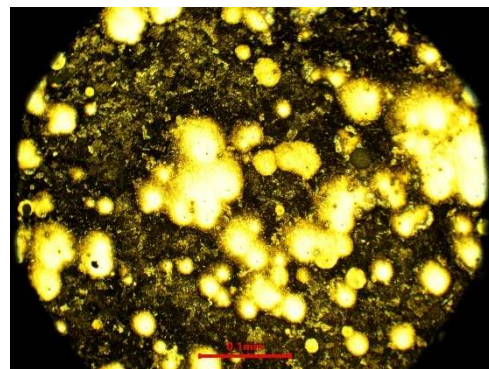
E- Medio 5
20.000 ppm NaCl+400 ppm CaCO₃



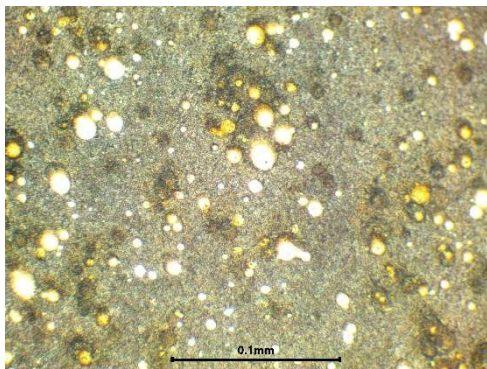
F- Medio 6
20.000 ppm NaCl+1.250 ppm CaCO₃



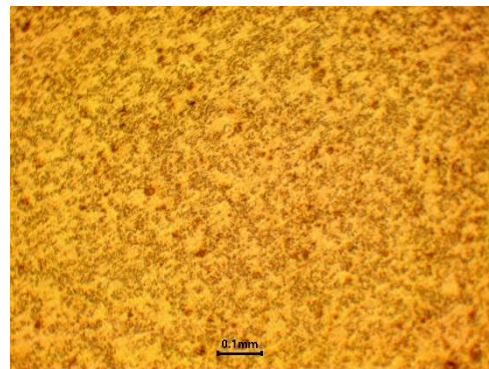
G- Medio 7
20.000 ppm NaCl+1.700 ppm CaCO₃



H- Medio 8
1.450 ppm NaCl



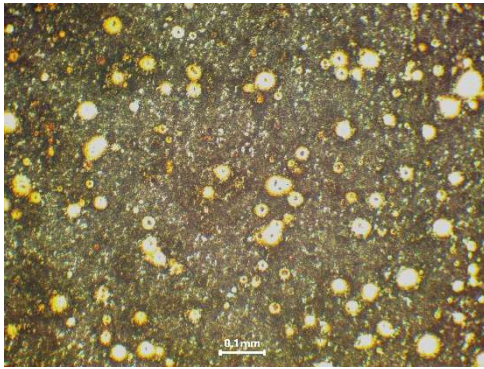
I- Medio 9
1.380 ppm CaCl₂



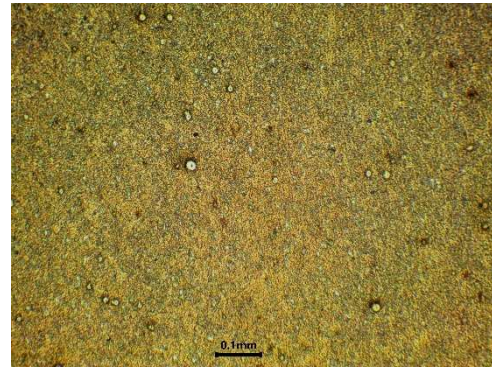
J- Medio 10
1.360 ppm Na₂CO₃

Figura 45 (cont.): Micrografías de superficies metálicas tras 1 hora de ensayo de Resistencia de Polarización Lineal (RPL) con un electrodo de trabajo plano de acero al Carbono API 5L-X42 en medios 5, 6, 7 8, 9 y 10 saturados con CO₂ a 65°C y 600 rpm de agitación magnética. Aumento: 10X.

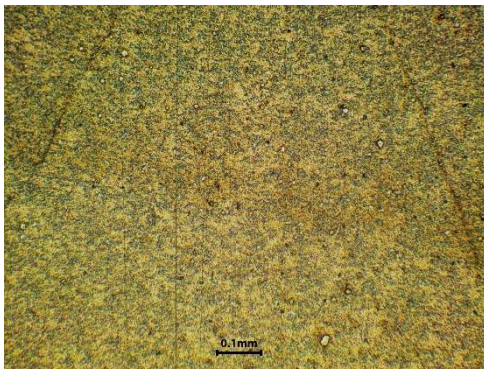
MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA



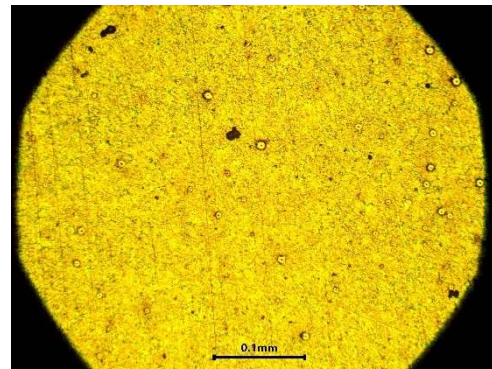
*K- Medio 11
500 ppm CaCl_2*



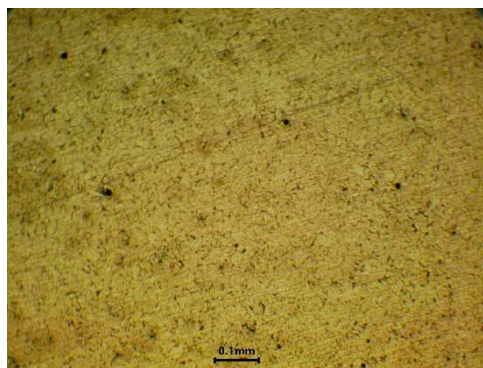
*L- Medio 12
424 ppm Na_2CO_3*



*M- Medio 13
400 ppm CaCO_3*



*N- Medio 14
1.250 ppm CaCO_3*

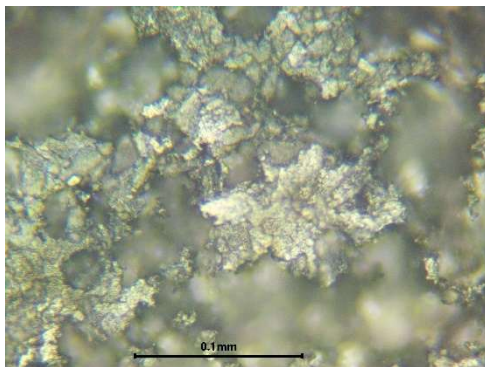


*O- Medio 15
1.700 ppm CaCO_3*

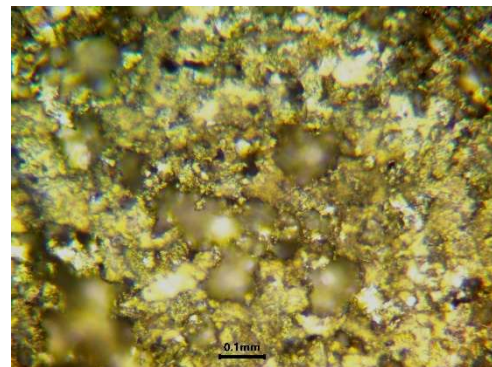
Figura 45 (cont.): Micrografías de superficies metálicas tras 1 hora de ensayo de Resistencia de Polarización Lineal (RPL) con un electrodo de trabajo plano de acero al Carbono API 5L-X42 en medios 11, 12, 13, 14 y 15 saturados con CO_2 a 65°C y 600 rpm de agitación magnética. Aumento: 10X.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

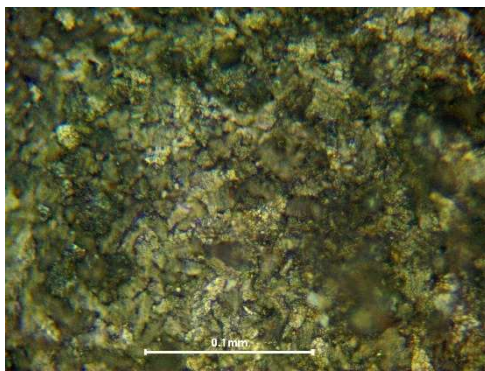
En la Figura 46, se presenta un registro fotográfico de las superficies metálicas tras los ensayos de 48 h.



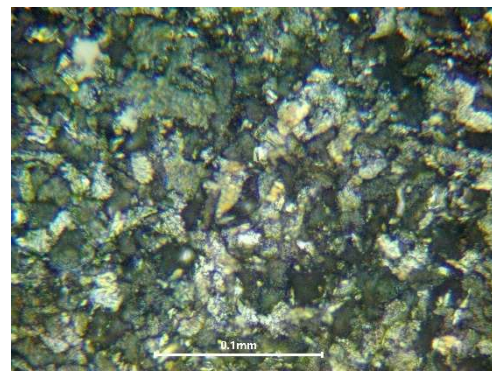
A- Medio 2
20.000 ppm NaCl+1.380 ppm CaCl₂



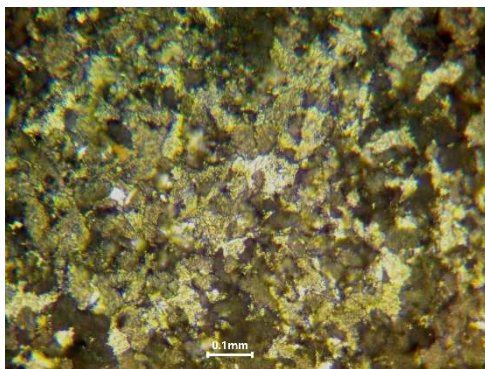
B- Medio 3
20.000 ppm NaCl



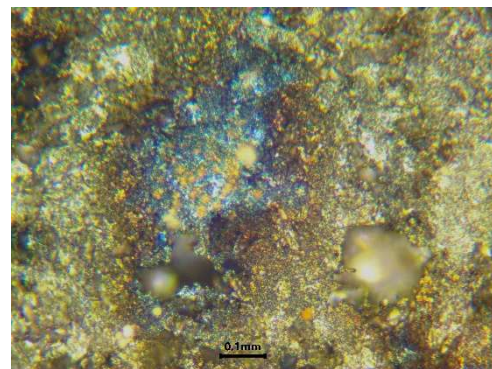
C- Medio 4
20.000 ppm NaCl+1.360 ppm Na₂CO₃



D- Medio 5
20.000 ppm NaCl+400 ppm CaCO₃



E- Medio 6
20.000 ppm NaCl+1.250 ppm CaCO₃



F- Medio 8
1.450 ppm NaCl

Figura 46: Micrografías de superficies metálicas tras 48 horas de medición con un electrodo de trabajo plano de acero al Carbono API 5L-X42 en medios 2,3,4,5,6 y 8 saturados con CO₂ a 65°C y 600 rpm de agitación magnética. Aumento: 40X.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

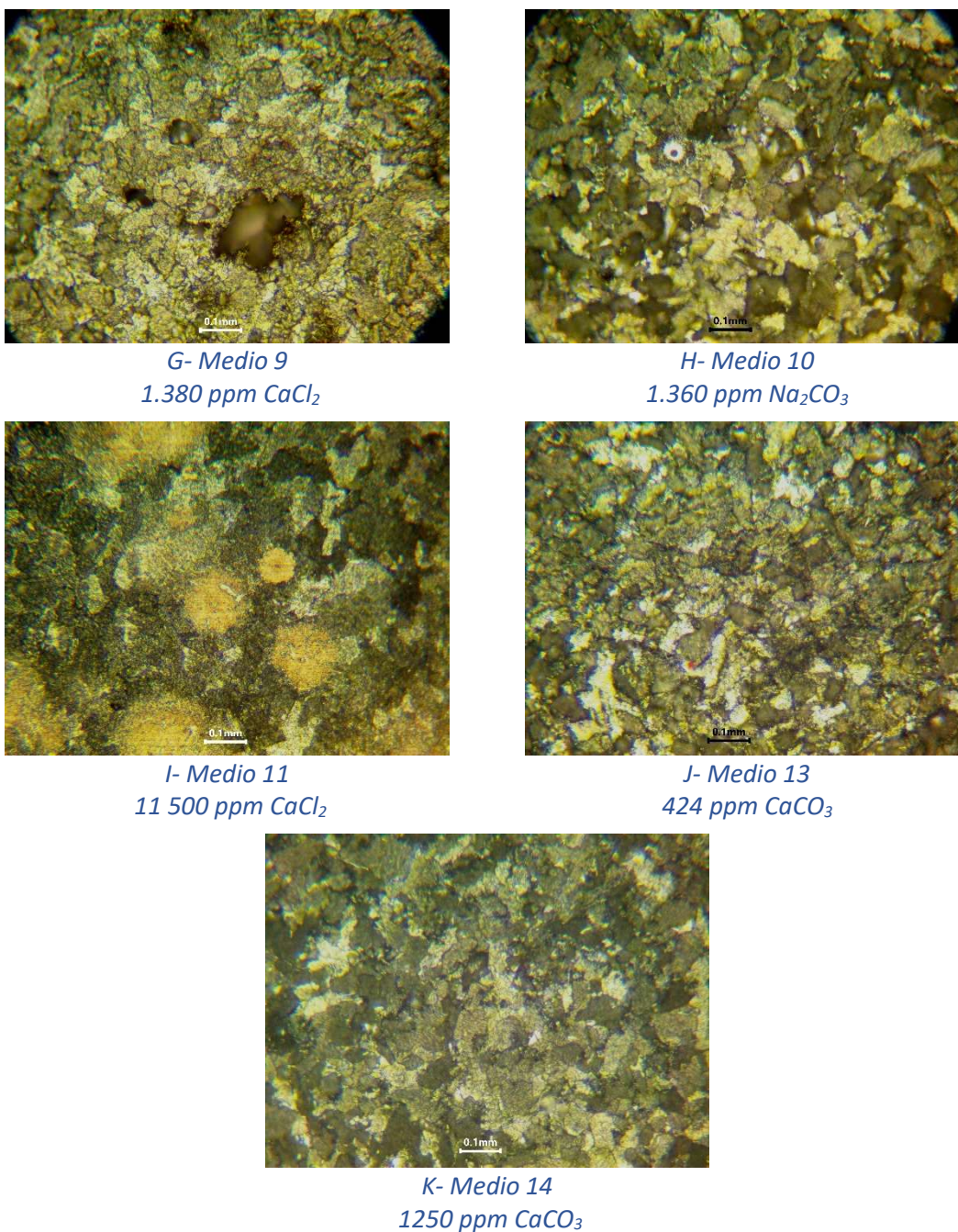


Figura 46 (cont.): Micrografías de superficies metálicas tras 48 horas de medición con un electrodo de trabajo plano de acero al Carbono API 5L-X42 en medios 9,10,11,12 y 13 saturados con CO_2 a 65°C y 600 rpm de agitación magnética. Aumento: 40X.

De la Figura 45 y Figura 46 se observa que en soluciones con NaCl (Medios 3,8, 9 y 11) o mezcla de NaCl con CaCl_2 (Medios 1 y 2) las probetas presentan picado. Si bien las soluciones con NaCl + CaCO_3 (Medios 5,6 y 7) presentan picado, su extensión es en menor medida que lo registrado para los medios con NaCl+ CaCl_2 . Este tipo de ataque no se registra en las soluciones con Na_2CO_3 (Medios 10 y 12) o con CaCO_3 (Medios 13,14 y 15).

6. Discusión de resultados

6.1. Discusión de los resultados de los ensayos de 1 hora

6.1.1. De la calcita y la dolomita a la siderita y la ankerita

En la bibliografía, se encuentran una gran cantidad de estudios sobre la calcita, mientras que la dolomita ha sido menos investigada, seguida por la siderita y, en último lugar, la ankerita. Por lo tanto, se dispone de amplia información sobre la calcita y la dolomita, pero existen muchos menos datos sobre la siderita y la ankerita. Debido a esta limitada disponibilidad de datos específicos, en nuestra discusión de resultados nos basaremos en el comportamiento de los carbonatos de calcio para extrapolar algunas conclusiones al comportamiento de los carbonatos de hierro.

La siderita (FeCO_3) es un mineral con estructura cristalina romboédrica [3,220], perteneciente a la familia de carbonatos isoestructurados [221] y por ende similar a la calcita (CaCO_3) y la magnesita (MgCO_3) en cuanto a sus parámetros de celda, ya que cristalizan en el mismo sistema y los átomos, dentro de la celda unitaria, se sitúan en las mismas posiciones [222]. En la Tabla 14 se presenta un resumen de los parámetros de celda de las especies carbonatadas mencionadas [223]:

Tabla 14: Datos cristalográficos de celda de carbonatos.

Desviación estándar entre paréntesis [223,224]

Parámetro	Calcita	Magnesita	Siderita	Dolomita	Ankerita
a[Å]	4,9896(2)	4,6328(2)	4,6916(4)	4,812(1)	4,8360(8)
c[Å]	17,0610(11)	15,0129(5)	15,3796(16)	16,020(3)	16,186(2)
v[Å ³]	367,85(5)	279,05(3)	293,17(8)	321,06(9)	327,82(11)
Grupo espacial	$R\bar{3}\frac{c}{2}$	$R\bar{3}\frac{c}{2}$	$R\bar{3}\frac{c}{2}$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$

De igual manera, la dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] tiene una estructura cristalina similar a la calcita, pero exhibe filas alternas de iones Ca y Mg a lo largo de la dirección [42I] en la superficie (10I4), que es la más estable [220,225] (Ver Figura 47).

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

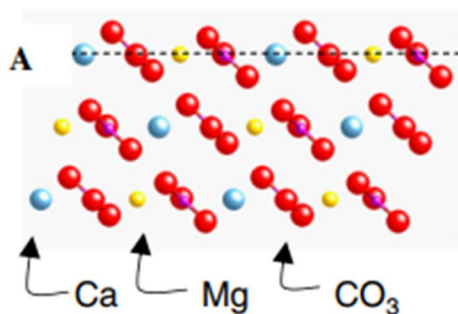


Figura 47: Esquema de la superficie de dolomita desde una vista lateral [226].

Por otro parte, podemos observar de la Tabla 15 que el menor valor del producto de solubilidad (Kps) corresponde a la ankerita, por lo que una menor concentración de sus iones en solución propicia su precipitación, si lo comparamos con la siderita.

Tabla 15: Sumario de datos termodinámicos para carbonatos.

Mineral	Reacción	Log Kps	Ref.
Calcita	$CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	-8,48	[227]
Siderita (cristalina)	$FeCO_3 \rightarrow Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	-10,89	[227]
Dolomita (ordenada)	$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}$	-17,09	[227]
Ankerita	$CaFe(CO_3)_2 \rightarrow Ca^{2+} + Fe^{2+} + 2CO_3^{2-}$	-20,5	[228]

Los parámetros de celda de la ankerita $a=b=4,836 \text{ \AA}$, $c=16,186 \text{ \AA}$ [224] son muy similares a los de la dolomita $a=b=4,81 \text{ \AA}$, $c=16,02 \text{ \AA}$, $a=b=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$ [225]. La similitud estructural entre la dolomita y la ankerita $[CaFe(CO_3)_2]$ [224,229], hace que sean casi idénticas ya que tienen una simetría hexagonal romboédrica, con propiedades cristalográficas y físicas similares [230]. Basándonos en esta similitud y en los productos de solubilidad (Ver Tabla 15), podremos inferir que en un medio que propicie la formación de siderita y/o ankerita, se formará primero ankerita. También se sabe, a partir de la relación entre tamaño de partícula y solubilidad dada por la correlación de Gibbs- Thomson, que cuando las partículas de soluto son muy pequeñas, la composición de la solución puede exceder significativamente el valor normal de saturación en equilibrio [231], antes de producir la precipitación. De los tamaños relativos de la ankerita y de la siderita, observamos que el tamaño mayor de la ankerita (Tabla 14), propiciaría su precipitación antes que $FeCO_3$. Y por otro lado, desde el punto de vista de corrosión inferiremos que una capa de ankerita que se forme sobre la superficie del metal es más protectora, ya que se establece más rápidamente, que una capa de calcita y/o de siderita al ser estos últimos dos,

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

isoestructurados. Dicha conjetura se verifica observando la velocidad de corrosión en la Tabla 16 de los Medios 13, 14 o 15 (Tabla 7), las cuales son los valores más bajos, debido a la formación de ankerita ($\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$).

Tabla 16: Velocidad de corrosión, a partir de los ensayos de RPL, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 con agitación magnética a 600 rpm y de electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en soluciones con CaCO_3 únicamente, a 65 °C saturadas con CO_2 .

Medio	CaCO_3 [ppm]	VC ± IC [mm/año]	
		Electrodo plano	Electrodo de cilindro rotante
13	400	0,90 ± 0,05	1,24 ± 0,11
14	1.250	0,84 ± 0,04	0,97 ± 0,07
15	1.700	0,68 ± 0,19	-

En los ensayos con los Medios 13, 14 y 15 (Tabla 7) el acero al carbono está en contacto con CO_2 y CaCO_3 . En estas condiciones, el Fe(II) ralentiza el desarrollo de la calcita al bloquear los sitios activos de crecimiento e incorporarse a la red cristalina de CaCO_3 [232–235]. Cabe destacar que la formación de un sustrato de $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$, ante la presencia de Ca^{2+} , ha sido identificado en gran cantidad de estudios llevados a cabo con sistemas de acero al carbono en soluciones de CO_2 y NaCl [16,23–30,236].

En relación con esto y tal como fuera indicado por Wang et al. [184], la adición de Ca^{+2} al sistema puede disminuir el K_{ps} y por ende el grado de saturación se alcanza más rápidamente o a menores concentraciones de las especies, lo que resulta en una mayor deposición de los productos de $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$ que, por otra parte, pueden depositarse antes.

Además, se sabe que, debido a la cinética relativamente lenta de la precipitación del carbonato de hierro, la sobresaturación con respecto a esta sal debe superarse con creces (en un factor de 10-100) para formar una capa protectora de este producto. Esto suele ocurrir a un pH > 6 que es una condición previa clave para la formación de una capa protectora de FeCO_3 . Es importante señalar que el pH mencionado se refiere al de la superficie del acero, que es donde ocurre la precipitación. Además, se ha demostrado que este valor de pH es mayor que el del seno de la solución, superándolo a menudo por una o incluso dos unidades [36,237,238]. Esto es lo que está sucediendo en el medio con Na_2CO_3 (Medio 12-Tabla 7), en donde las condiciones están

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

dadas para que se forme el FeCO_3 y que, aun así, presenta mayor VC que cuando se genera ankerita (Medios 13, 14 y 15-Tabla 7).

Tabla 17: Comparación de las velocidades de corrosión, a partir de los ensayos de RPL, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 con agitación magnética a 600 rpm y de electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en medios con NaCl en donde forma ankerita o siderita, a 65 °C saturados con CO_2

Medio	NaCl [ppm]	CaCO ₃ [ppm]	Na ₂ CO ₃ [ppm]	pH	VC ± IC [mm/año]	
					Electrodo plano	Electrodo de cilindro rotante
3	20.000	-	-	4,11	5,90 ± 0,30	5,01 ± 0,74
4	20.000	-	1.360	6,45	3,61 ± 0,25	4,41 ± 0,68
5	20.000	400	-	5,94	3,56 ± 0,09	4,34 ± 0,23
6	20.000	1.250	-	6,16	3,31 ± 0,37	4,11 ± 0,70
7	20.000	1.700	-	6,33	2,80 ± 0,32	-

Al observar la Tabla 17, se podría argumentar que al pH=4,11 la precipitación de siderita (FeCO_3) se ve obstaculizada. En consecuencia, en el Medio 3 (Tabla 7), que contiene únicamente NaCl, se podría inferir que no se está formando FeCO_3 , lo cual explicaría la alta tasa de corrosión en comparación con las soluciones de NaCl+CaCO₃ (Medio 5 a Medio 7 - Tabla 7), donde se favorece la formación de ankerita. Esta argumentación queda desvirtuada al observar que la VC en NaCl+Na₂CO₃ (Medio 4) a pH 6,45, donde la única posibilidad es la formación de siderita como producto de corrosión, es mayor que en los Medios 5 a 7 (Tabla 7). La formación de FeCO_3 protector en soluciones como la del Medio 4 (Tabla 7) ha sido ampliamente documentada, ya que a pH superior a 6 y a 65 °C la precipitación avanza lo suficientemente rápido como para producir capas superficiales densas, bien adheridas y muy protectoras, incluso con sobresaturación baja [36,239]. Estudios previos [239–241] han propuesto que la solubilidad del FeCO_3 tiene un coeficiente de temperatura negativo y su solubilidad disminuye con el aumento de esta, tal como lo resumen Liu et al. [75]. Por lo tanto, a temperaturas entre 60 °C y 110 °C, la superficie de la muestra de prueba puede formar una película protectora del producto de corrosión (FeCO_3). Por lo contrario, si se hubiera trabajado a temperatura ambiente, el proceso de precipitación del carbonato de hierro sería muy lento e invariablemente se formarían capas no protectoras, incluso con valores de sobresaturación muy altos [36].

Ahora bien si se observa la morfología del daño, las soluciones con NaCl+CaCO₃ (Medios 5, 6, y 7, Ver Figura 45- E, F, G) presentan indicios de picado que no se evidencian de manera tan

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

notoria en el Medio 4 (Ver Figura 45-D). Por lo que se podría indicar que las menores VC observadas en los Medios 5 a 7 se deben a que el ataque es localizado respecto del Medio 4 en donde es generalizado.

En tal sentido resulta esclarecedor evaluar los medios libres de NaCl. En la Tabla 18 comparamos los medios con Na₂CO₃ respecto a aquellos con CaCO₃ y queda en evidencia que la formación de una película de ankerita brinda mayor protección que una de siderita. Los Medios 10 y 12 (Tabla 7) con ataque generalizado (Ver Figura 45-J,L), en los que se trabaja a pH >6 y con Na₂CO₃ (donde la formación de siderita es indiscutible), presentan mayores valores de VC en comparación con los Medios 13 a 15 (Tabla 7), donde se forma ankerita y también el ataque es generalizado (ver Figura 45- M,N,O).

Tabla 18: Comparación de las velocidades de corrosión, a partir de los ensayos de RPL, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 con agitación magnética a 600 rpm y de electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en medios en donde se forma ankerita respecto de medios en donde se forma siderita, a 65 °C saturados con CO₂.

Medio	CaCO ₃ [ppm]	Na ₂ CO ₃ [ppm]	pH	VC ± IC [mm/año]	
				Electrodo plano	Electrodo de cilindro rotante
10	-	1.360	6,64	1,38 ± 0,07	1,81 ± 0,31
12	-	424	6,15	0,93 ± 0,02	1,26 ± 0,17
13	400	-	6,10	0,90 ± 0,05	1,24 ± 0,11
14	1.250	-	6,17	0,84 ± 0,04	0,97 ± 0,07
15	1.700	-	6,27	0,68 ± 0,19	-

6.1.2. Influencia de los iones cloruros en la VC

De acuerdo con Zhang et al. [242] la presencia de iones cloruro (Cl⁻) puede influir significativamente en el comportamiento de la corrosión en tuberías de acero al carbono cuando están en contacto con soluciones que contienen dióxido de carbono (CO₂). Los estudios han demostrado que la combinación de Cl⁻ y CO₂ puede incrementar la tasa de corrosión del acero al carbono. En soluciones saturadas de CO₂, la presencia de iones Cl⁻ reduce la cantidad de CO₂ disuelto, lo cual limita la formación de productos de corrosión como el carbonato de hierro (FeCO₃). Este efecto se manifiesta en una menor cobertura de productos de corrosión a medida que aumenta la concentración de Cl⁻. Además, la interacción entre CO₂ y Cl⁻ también afecta la

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

corrosión localizada, específicamente la formación y propagación de picaduras. La presencia de Cl^- debilita las películas de productos de corrosión, generando defectos que exponen el acero al ambiente corrosivo. El CO_2 disuelto en la solución contribuye a la acidificación localizada dentro de las picaduras, acelerando aún más el daño. Asimismo, la estructura porosa de las películas de corrosión en presencia de Cl^- facilita el transporte de electrolitos corrosivos y productos solubles, lo cual conduce al desarrollo continuo de las picaduras. Por estas razones, la interacción entre Cl^- y CO_2 puede llevar a que sobre la superficie del metal las especies agresivas como el ácido carbónico (H_2CO_3) y los iones de bicarbonato (HCO_3^-) reduzcan el pH de la solución e incrementen la conductividad, provocando una corrosión acelerada del metal [242].

Adicionalmente, los iones cloruro (Cl^-) tienen la capacidad de actuar como agentes despolarizadores, estimulando la reacción catódica y provocando un incremento en la velocidad de corrosión. Estos aniones al ser adsorbidos en la superficie del acero facilitan la transferencia de electrones lo que reduce la sobretensión necesaria para la reacción catódica.

La presencia de Cl^- también puede conducir a la formación de corrosión localizada, como la corrosión por picaduras, que es más severa y dañina para la tubería. El fenómeno de picado dependiente de la $[\text{Cl}^-]$ queda evidenciado en la Figura 45- A, B, C, E, F, G, H, I y K, en la que la extensión del picado aumenta con la concentración del ion agresivo.

Tabla 19: Velocidad de corrosión, a partir de los ensayos de RPL, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 con agitación magnética a 600 rpm y de electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en soluciones con igual concentración de Cl^- pero diferente catión, a 65 °C saturadas con CO_2 .

Medio	NaCl [ppm]	CaCl ₂ [ppm]	VC ± IC [mm/año]	
			Electrodo plano	Electrodo de cilindro rotante
8	1.450	-	2,53 ± 0,13	2,59 ± 0,13
9	-	1.380	2,21 ± 0,21	2,31 ± 0,23

Como se ha mencionado, la introducción de Cl^- reduce la solubilidad del CO_2 en las soluciones. Esto restringe la formación de películas protectoras de carbonato de hierro (FeCO_3) sobre la superficie del acero al carbono en entornos de CO_2 , provocando la disminución del porcentaje de cobertura superficial de los productos de corrosión [242]. Consecuentemente, aumenta la velocidad de corrosión [29]. Por otra parte, los iones Cl^- pueden también reaccionar con el

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

FeCO₃, lo que lleva a la formación de productos de corrosión menos protectores, como los cloruros de hierro (FeCl₂ y FeCl₃). Estos compuestos de hierro son más solubles y menos estables que el FeCO₃, lo que los hace menos efectivos para proporcionar una barrera protectora contra la corrosión [242].

La posibilidad de formar un producto de corrosión más rápidamente a partir de la adición Ca²⁺, incluso en presencia de Cl⁻, se corrobora en la Tabla 19. En esta, se observa una menor velocidad de corrosión en el Medio 9 en comparación con el Medio 8 (Tabla 7). Ambas soluciones tienen la misma concentración de Cl⁻, pero asociado a distinto catión: Ca²⁺ en el Medio 9 y Na⁺ en el Medio 8 (Tabla 7). Es importante destacar que, aunque la diferencia porcentual entre las velocidades de corrosión de estos dos medios es del 13,5%, el análisis estadístico mediante la prueba t de Student demostró que las muestras son estadísticamente diferentes (Ver ANEXO II). Por otra parte de la Figura 45- H e I, se aprecia que la extensión de las picaduras es mayor en la solución con NaCl respecto del medio con CaCl₂, evidenciando que el Ca²⁺ posibilita restringir el ataque localizado.

Tabla 20: Velocidades de corrosión, a partir de los ensayos de RPL, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 con agitación magnética a 600 rpm y de electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en soluciones con Cl⁻ a 65 °C saturadas con CO₂.

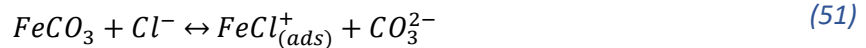
Medio	NaCl [ppm]	CaCl ₂ [ppm]	VC ± IC [mm/año]	
			Electrodo plano	Electrodo de cilindro rotante
1	20.000	5.000	6,15 ± 0,21	5,58 ± 0,37
2	20.000	1.380	5,99 ± 0,21	5,38 ± 0,54
3	20.000	-	5,90 ± 0,30	5,01 ± 0,74
8	1.450 (*)	-	2,53 ± 0,13	2,59 ± 0,13
9	-	1.380 (*)	2,21 ± 0,21	2,31 ± 0,23
11	-	500	1,06 ± 0,10	1,43 ± 0,05

(*) Concentración de Cl⁻ igual, afectada por el contracción agregado

Los cloruros favorecen el proceso corrosivo del acero al carbono debido a su gran afinidad con el hierro, especialmente en medios ácidos. En nuestro caso de estudio, el pH de la solución con 2% NaCl saturado en CO₂ a presión atmosférica es menor a 4,5. Por otra parte, es bien conocido que las soluciones que contienen CO₂ en contacto con aceros de baja aleación generan sobre el material una capa protectora de producto de corrosión, compuesta principalmente de siderita

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

(FeCO₃) [243,244]. Sin embargo, la presencia de ciertos iones, especialmente cloruros, interfiere en la formación de esta capa protectora, causando su disolución [245] y, en consecuencia, un aumento en la velocidad de corrosión. Yue et al.[246] encontraron que la interacción causada por Cl⁻ se intensifica a medida que aumenta su concentración en la solución, deteriorando la resistencia de la capa de FeCO₃ al debilitar los enlaces Fe-O circundantes en su capa superior. El mecanismo de daño propuesto fue:



Este fenómeno se puede corroborar observando la Tabla 20 en donde se constata la disminución en la velocidad de corrosión conforme se reduce la concentración de Cl⁻ (CV Medio 1>CV Medio 2 > CV Medio 3> CV Medio 8; CV Medio 9 > CV Medio 11-Tabla 7), como así también la extensión del daño por picaduras como se observa de la Figura 45.

6.1.3. Defectos en cristales

Anteriormente mencionamos que la FeCO₃ es un mineral isoestructurado con la CaCO₃. También se sabe que los defectos puntuales que se encuentran en estos minerales isoestructurados son vacancias, fallas de apilamiento, entre otros [222].

Murata et al. [247] utilizando agua de mar sintética a 60°C y 1 atm de CO₂, encontraron depósitos sobre la superficie del acero al carbono tales como FeCO₃, CaCO₃, óxidos y oxihidróxidos; los cuales fueron identificados por análisis de difracción de rayos X. Por otra parte, Hausler [248] supone al FeCO₃ como un semiconductor del tipo n con un mecanismo de transporte de hierro a través de defectos intersticiales explicando de esta forma el mecanismo de corrosión por CO₂ en AISI 1018. En dicho mecanismo, la reacción de corrosión involucrada es:



[]: iones intersticiales

Indicando que la oxidación del hierro conduce a iones de hierro intersticiales y a un exceso de electrones en la capa de FeCO₃. Aplicando la ley de acción de masas a la ecuación (53) se obtiene la (54):

$$K = [Fe^{2+}] e^2 \quad (54)$$

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Que dice que el producto de la concentración de iones intersticiales y la concentración de electrones al cuadrado debe ser constante. Por otra parte Hausler indica que es razonable suponer que los protones se pueden incorporar a la incrustación mediante la protonación de iones de carbonato en la red, algo que por otra parte es aseverado también por Yue et al [246]. Esto conduciría a vacancias de iones de hierro que, a su vez, provocarían una mayor concentración de iones de hierro intersticiales y, por lo tanto, una mayor permeabilidad de la incrustación [248]. Hausler [248] afirma que un catión como el protón se introduce en la red. Por analogía, en este trabajo planteamos que el catión Na^+ actúa de manera similar, generando defectos puntuales en la red cristalina y promoviendo una mayor porosidad en los productos de corrosión. Este planteo se respalda en la extensa evidencia documentada sobre la incorporación de sodio en la red de carbonatos, generando defectos estructurales, tal como se reportó ampliamente en la década de los 80 por Kitano [249], White [250], Ishikawa [251,252], Oomori [253], Okumura [254], Wit et al. [255], Busenberg [256], Cygan et al.[257] entre otros.

Asimismo, el modelo de defecto puntual propone que el flujo de vacancias catiónicas es esencial para el proceso de corrosión, ya que estas vacancias permiten la migración de cationes metálicos hacia la solución, facilitando la disolución del metal y la formación de productos de corrosión. En función de lo anteriormente explicado, se puede aseverar que un flujo mejorado de vacancias catiónicas desde la interfase película/solución hacia la interfase metal/película, lo cual induce la ruptura, puede resultar de cualquier proceso que incremente la concentración de vacancias catiónicas en la interfase película/solución. Además, el modelo de interacción soluto-vacancia sugiere que, al disminuir la difusividad de las vacancias catiónicas, se incrementa la resistencia del material a la corrosión [139].

En nuestro trabajo, realizado tanto en condiciones bajo agitación magnética como en condiciones dinámicas con electrodo de cilindro rotante a 600 rpm, en soluciones a una temperatura de 65°C saturadas con CO_2 , encontramos el siguiente orden decreciente en la velocidad de corrosión del acero al carbono (Ver Figura 48) :

20.000 ppm NaCl + 5.000 ppm CaCl_2 > 20.000 ppm NaCl + 1.380 ppm CaCl_2 > 20.000 ppm NaCl > 20.000 ppm NaCl + 1.360 ppm Na_2CO_3 > 20.000 ppm NaCl + 400ppm CaCO_3 > 20.000 ppm NaCl + 1.250 ppm CaCO_3 > 20.000 ppm NaCl + 1.700 ppm CaCO_3 > 1.450 ppm de NaCl > 1.380 ppm CaCl_2 > 1.360 ppm Na_2CO_3 > 500 ppm CaCl_2 > 424 ppm Na_2CO_3 > 400ppm CaCO_3 > 1.250 ppm CaCO_3 > 1.700 ppm CaCO_3

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

De acuerdo con este orden, se puede observar que la mayor disponibilidad de sodio en solución propicia un mayor flujo de vacancias catiónicas y por ende es menor la resistencia de polarización. Todo esto conduce a un aumento de la VC.

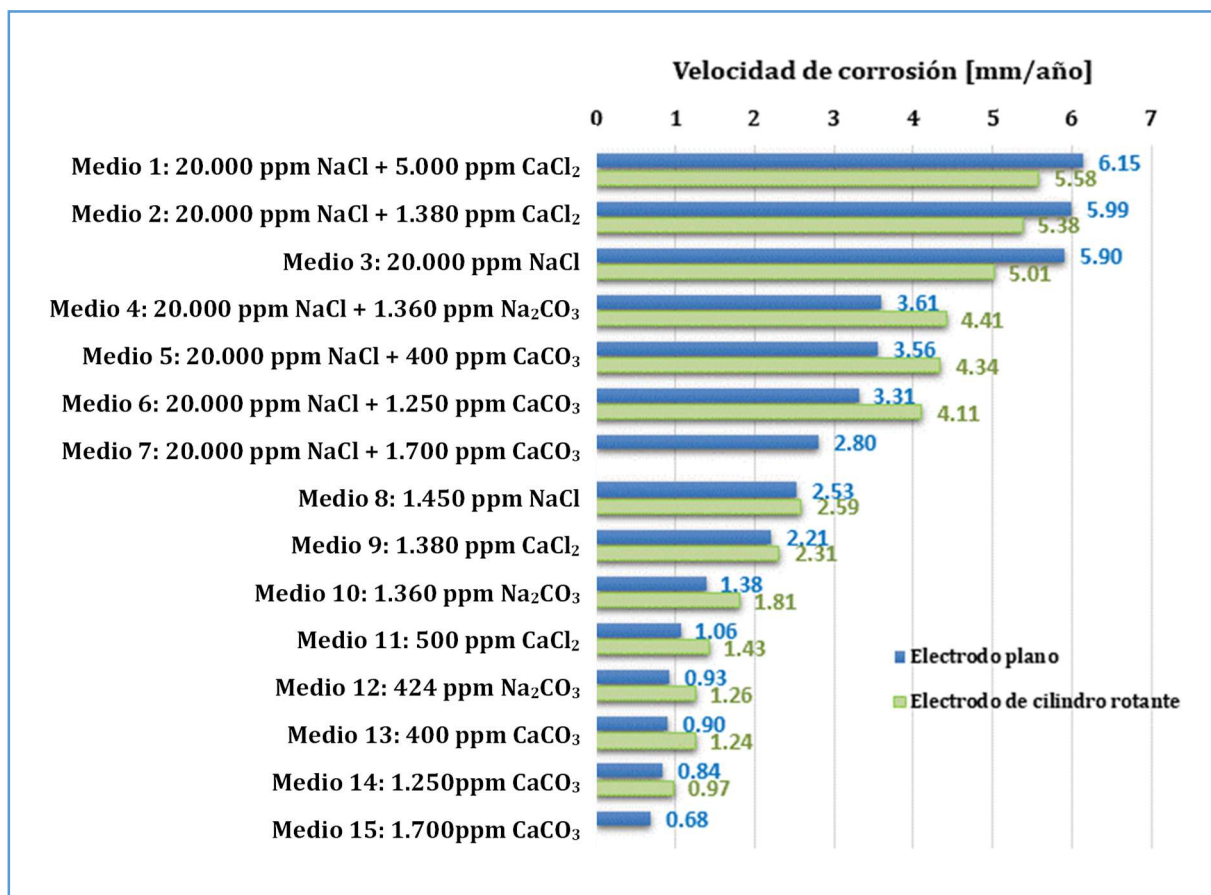


Figura 48: Velocidad de corrosión a partir de los ensayos de RPL con electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 con agitación magnética a 600 rpm y con electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en solución a 65 °C saturadas con CO₂

De los defectos en la siderita

Yue et al. [246] encontraron que existía una sinergia entre la presencia de cloruros y protones en sus ensayos a pH menores de 3,4. Observaron que, en presencia de H⁺, la interacción entre los átomos de hidrógeno y oxígeno (H-O) en la parte superior de FeCO₃ promovía la hibridación entre los enlaces de los átomos de O y los átomos de Fe circundantes, debilitando en gran medida los enlaces Fe-O. Concluyeron que la capa de FeCO₃ se deterioraba principalmente debido a las interacciones con H⁺. Este debilitamiento en los enlaces favoreció la interacción de los Cl⁻ con la red de la siderita, lo que condujo a una cinética de disolución acelerada por los iones Cl⁻. Los autores verificaron este efecto mediante el aumento de la densidad de corriente

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

en las condiciones experimentales, lo cual evidenciaba una pérdida de resistencia a la transferencia de carga para FeCO_3 [246].

De la misma manera que existe una sinergia entre Cl^- y H^+ , la presencia de Na^+ potencia la acción de los cloruros. Una explicación plausible del incremento en la velocidad de corrosión se debe a que los iones Na^+ provenientes del NaCl en solución, se incorporan dentro de la red cristalina del FeCO_3 generando nuevos defectos cristalinos, ubicándose los iones de Na^+ en posiciones intersticiales y generando vacancias de Fe^{2+} para mantener la electroneutralidad en la siderita.

En la literatura, trabajos como los realizados por Kitano [249], White [250], Ishikawa [251,252], Oomori [253], Okumura [254], entre otros, registran la incorporación de sodio a la red de calcita.

Ishikawa e Ichikuni [251] indicaron que el sodio (Na^+) puede incorporarse en la red cristalina de la calcita en posiciones intersticiales, situándose entre los iones CO_3^{2-} y los octaedros de CaO_6 . Estas posiciones intersticiales, con un radio aproximado de 0,86 Å, permiten acomodar iones Na^+ , que tienen un radio iónico de 1,10 Å. Ishikawa e Ichikuni mencionaron también que, aunque se podían generar vacancias de CO_3^{2-} para mantener la electroneutralidad, la baja tasa de incorporación de Cl^- en la red implicó que era más probable que se crearan vacancias de Ca^{2+} para compensar el desequilibrio de carga [251,252].

Por su parte, White [250], presentó datos sobre las concentraciones de sodio en calcitas y dolomitas naturales, mostrando que el contenido de sodio en calcita fluctuaba entre 154 y 6.440 ppm (predominantemente en el rango 1.994 - 6.440 ppm), mientras que en dolomita oscilaba entre 140 y 2.085 ppm (concentrándose entre 140 a 180 ppm). Este estudio revela que el sodio tiene una mayor afinidad por incorporarse en la red cristalina de la calcita, probablemente debido a sus parámetros estructurales, en comparación con la dolomita. Además, el análisis sugiere que, en la dolomita, la concentración de Na^+ está asociada de manera equimolar con el Cl^- , lo que indica que el Na^+ no se incorpora en la red cristalina de la misma forma que ocurre en la calcita. En lugar de incorporarse estructuralmente en la dolomita, el Na^+ parece quedar atrapado en forma de NaCl , lo que sugiere un mecanismo de oclusión de sal más que una verdadera incorporación en la red cristalina.

La incorporación de Na^+ a la estructura de la calcita fue documentada en el trabajo realizado por Wit et al. [255] quienes determinaron que el Na^+ asociado a la calcita en las conchas o caparazones de los foraminíferos dependía de la actividad del Na^+ en el agua de mar y, por lo tanto, de su concentración y de su coeficiente de actividad. En ese mismo trabajo, los autores observaron que el cloruro también se incorporaba en el carbonato de calcio, pero en concentraciones 20-40 veces menores que las del sodio. Esta baja concentración de cloruro

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

excluyó la posibilidad de que la incorporación principal de sodio se debiera a inclusiones de fluido, ya que, de ser así, se habría esperado una proporción significativamente mayor del anión. Además, Wit et al. reportaron la ausencia de "puntos calientes" o concentraciones puntuales elevadas de sodio, lo que reforzó la idea de que la incorporación de Na^+ no se debía a oclusiones de fluido, sino que estaba estructuralmente integrado en la red de la calcita [255]. El hecho de que los iones de cloruro no afectaran la coprecipitación de sodio, es decir, que los iones de sodio no existieran como cloruro de sodio dentro de la estructura de la calcita, también fue aseverado por Okumura [254].

La generación de vacancias en estudios de defectos en la red de calcita fue documentada por Ishikawa e Ichikuni [252], quienes observaron que la incorporación de sodio en la estructura de la calcita fue acompañada de la formación de defectos cristalinos, como vacancias, iones intersticiales e iones sustitucionales, debido a que la cantidad de cloruro incorporado no fue suficiente para compensar el exceso de carga que resultó de la incorporación de Na^+ . Cygan et al. [257] indicaron que la difusión de impurezas dentro de la red de calcita estaba controlada por un mecanismo de vacancias en lugar de un proceso intersticial, como suele suceder en estructuras compactas.

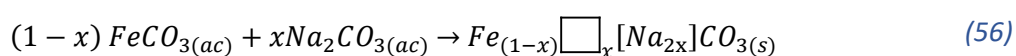
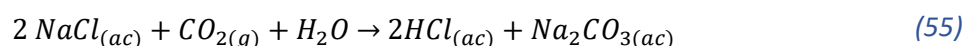
En un estudio posterior, White [258] registró no solo la incorporación de Na^+ en la red de CaCO_3 , sino también que, debido a la ausencia de sustituciones aniónicas equivalentes (es decir, el Na^+ no precipita junto con Cl^-), el único componente aniónico en la red fue el CO_3^{2-} . Esto implicó que los desequilibrios de carga derivados de las sustituciones de cationes de valencias diferentes debieran equilibrarse mediante defectos estructurales en el cristal. White concluyó que los defectos de vacancias y las sustituciones intersticiales son los mecanismos principales para compensar el balance de cargas en la red cristalina. Esto sugiere que el Na^+ genera vacancias catiónicas en la estructura de la calcita para equilibrar la carga, lo cual también fue documentado por Busenberg [256], quien destacó que la incorporación de Na^+ , un catión monovalente, en sustitución del Ca^{2+} divalente, produjo un desbalance de cargas que se compensó a través de defectos puntuales como vacancias catiónicas.

Por otra parte, Busenberg [256] señaló que la incorporación de sodio a la red de calcita seguía una isoterma de Freundlich, una isoterma de adsorción que describía el fenómeno en superficies con sitios de energía heterogénea. De manera similar, la incorporación de Na^+ en la calcita ocurría en sitios con distinta energía según sus defectos locales. Esta incorporación de sodio imprimió al sustrato una heterogeneidad, la cual fue registrada por Hua et al. [29].

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

Es en base, a todos estos estudios, que podemos afirmar que se produce la incorporación del sodio dentro de la red de los carbonatos, y que durante el proceso de corrosión, esta incorporación en la red de $FeCO_3$ genera defectos en el depósito. Por otra parte, el aumento de defectos en la estructura de los carbonatos mejora la difusividad de vacancias catiónicas, por ende, disminuye la resistencia del material contra la corrosión.

En función de lo expresado, aplicándolo a nuestro sistema, una secuencia simplificada de las reacciones con $pH < 4,5$ podría ser:



Donde:

\square son las vacancias de Fe^{2+}

$[]$ son los iones intersticiales de Na^+

Reacción similar a la propuesta por Ishikawa e Ichikuni [252].

Este mecanismo de contaminación de los cristales de siderita, ante la presencia $NaCl$, origina una inestabilidad en la capa protectora volviéndola porosa e incrementando la disolución de Fe^{2+} a la solución. Dicho suceso lo podemos observar en la Tabla 12. Cuando se tiene sólo $NaCl$ (Medio 3- Tabla 7), el pH es ácido y la VC tiene un valor de 5,01 mm/año, denotando el efecto indicado primero por la ecuación (55) secundada por la (56). En cambio, en presencia de $NaCl+Na_2CO_3$ (Medio 4-Tabla 7), a pH 6,74, la VC es de 4,41 mm/año, que nos lleva a pensar que se desarticula el mecanismo de reacción, principalmente porque se inhibe la reacción de la ecuación (55). Hecho que se termina de corroborar cuando se toma en cuenta que en ausencia de $NaCl$, cuando se trabaja con Na_2CO_3 (Medio 10-Tabla 7), la VC es de 1,81 mm/año a pH 6,75. Esta misma tendencia se observa para las soluciones en las que se trabaja con el electrodo plano en medios con agitación (Ver Tabla 11).

También se observa de la Tabla 12 que a medida que disminuye la concentración de Na_2CO_3 disminuye la VC de 1,81 (Medio 10- pH 6,75) a 1,29 mm/año (Medio 12- pH 6,34), a pesar de disminuir el pH , lo que corrobora que es la menor disponibilidad de Na^+ para generar vacancias en la siderita, la que origina esta disminución en la VC. Y si bien se desarticula la reacción (55), la reacción (56) no se ve complementa inhibida.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Hasta aquí, hemos referenciado el hecho, que corroboramos en los ensayos, que a medida que disminuye la concentración de Cl^- también lo hace la VC (Ver Tabla 11 y Ver Tabla 12). Observamos también, de la Tabla 19, que a igual concentración de Cl^- , la VC es mayor en NaCl que en CaCl_2 , tal como lo reflejan las mediciones en los Medio 8 (Tabla 7) y Medio 9 (Tabla 7), debido a la generación de ankerita. Y analizando los medios con Na_2CO_3 , los resultados avalan el hecho de que los cristales de siderita son inestables ante la presencia de NaCl, no sólo debido a la presencia de Cl^- , sino también a la incorporación del Na^+ en la red del depósito y a la consecuente generación de vacancias.

De los defectos en la ankerita

Siguiendo con el razonamiento, observando las investigaciones sobre la dolomita las aplicaremos a la ankerita. Al igual que para la calcita hay estudios que documentan la incorporación de sodio a la red de la dolomita [250]. Muchos autores sostienen que las sustituciones de Ca^{2+} por Na^+ en las redes de calcita y dolomita se debe a la similitud en sus radios iónicos [256,258,259] y al tipo de enlace entre estos dos elementos.

Hashim et al. [259], indicaron que el Na^+ se incorporaba a la red de dolomita y mantenía una proporcionalidad con su concentración en la solución. Es decir, al aumentar la cantidad de sodio en la solución, aumentaba la cantidad de sodio en la dolomita. Esta incorporación de sodio provocaba un menor orden en la red, ocasionando tensiones en la estructura del cristal y haciéndolo menos estable. Hashim et al. [259] respaldaron sus afirmaciones en los patrones de DRX, que mostraban el pico de dolomita 104 con un ancho total a la mitad del máximo (FWHM) mayor en aquellas muestras de dolomitas formadas en medios con sodio. Un FWHM más grande indicaba un pico más ancho y, por lo tanto, una mayor distorsión de la red cristalina y/o un tamaño de cristalito más pequeño.

Por ende, un sustrato formado en presencia de Na^+ es menos protector, lo que se puede observar en la Tabla 21 si se compara las VC de las soluciones de CaCO_3 (Medio 13-15- Tabla 7) con las VC en $\text{NaCl}+\text{CaCO}_3$ (Medio 5 y 7- Tabla 7). Cuando aumenta el contenido proporcional de sodio en las soluciones, aumenta VC.

Por otra parte Hashim et al. [259] afirmaron que el sodio tenía un radio iónico (0,99 a 1,39 Å), dependiendo del número de coordinación, similar al del calcio (1,00 a 1,34 Å), lo cual posibilitaba la incorporación del sodio en la red de la dolomita. También observaron que una mayor concentración de Na^+ facilitaba su incorporación en la red de la dolomita.

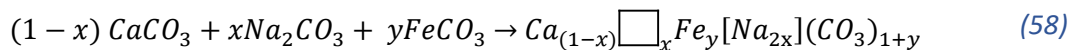
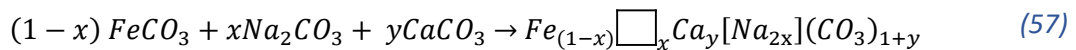
MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

En otro estudio, White [258] reveló que el sodio presentó mayor tendencia a incorporarse en una red con parámetros similares a los de la calcita que a los de la dolomita.

Así también, en un estudio realizado por Yang [260], se presentaron patrones de EDX del sustrato sobre el metal bajo ataque en una solución con 1% de NaCl, pH 7,0 y 80°C, identificándose la presencia de sodio en los picos. Además, Hua et al. [29] publicaron estudios realizados para evaluar la corrosión bajo CO₂, NaCl y CaCl₂, donde identificaron en los patrones de EDX la presencia de sodio dentro del producto de corrosión, cuya intensidad dependía de la concentración de Na⁺ en la salmuera. A pesar de haber identificado este pico, Hua et al. [29] no hicieron referencia alguna a su presencia, aunque mencionaron que la presencia de calcio en la capa de corrosión resultaba en la desaparición de algunos picos de menor intensidad en los patrones de EDX. De lo cual se pudo inferir que al formarse la ankerita, la incorporación de sodio a la estructura se dificultó y por tal motivo, desapareció su pico, que por otra parte observaron claramente cuando trabajaron con CO₂ y NaCl.

White [258] indicó que la incorporación de Na⁺ a la red dependía de la actividad de este catión y por ende pudo ser inhibido cuando la actividad del Ca²⁺ aumentó. Hecho reflejado en los resultados de la Tabla 21 con los ensayos en NaCl (Medio 3-Tabla 7) respecto de las soluciones de NaCl+CaCO₃ (Medio 5; Medio 6 y Medio 7- Tabla 7), en los cuales la disponibilidad de calcio inhibe al sodio y por tanto la VC disminuye.

En tal sentido se argumenta, como ya se indicó para la siderita, que el incremento en la velocidad de corrosión se debe a que los iones Na⁺ se incorporan dentro de la red cristalina del CaFe(CO₃)₂ originando nuevos defectos cristalinos. Los iones de Na⁺ se ubican en posiciones intersticiales y generan vacancias de Ca²⁺ y/o Fe²⁺ para mantener la electroneutralidad en el depósito. De acuerdo con lo expresado, se tiene que:



Donde:

Na₂CO₃ se obtiene de la reacción indicada por la ecuación (55)

\square *son las vacancias de Ca²⁺ o Fe²⁺*

$[Na_{2x}]$ *son los iones intersticiales de Na⁺*

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

Este hecho se evidencia en la Tabla 21, donde se comparan las soluciones de CaCO_3 , $\text{NaCl}+\text{CaCO}_3$ y NaCl . Las VC en soluciones de CaCO_3 (Medio 13, Medio 14, Medio 15-Tabla 7), inferiores a 1,25 mm/año, se atribuyen a la formación de ankerita con un menor nivel de defectos debido a la ausencia de Na^+ en el medio. Al incorporar NaCl ($\text{NaCl}+\text{CaCO}_3$: Medio 5, Medio 6 y Medio 7-Tabla 7), las VC aumentan a valores que oscilan entre los 2,80 a 4,34 mm/año, destacando que a medida que la disponibilidad de Ca^{2+} disminuye (Medio 5), aumenta la VC. Este comportamiento se explica por la formación de productos de corrosión con defectos, como los descritos en las ecuaciones (57) o la (58).

Por otra parte, de la Tabla 21, se lee que la VC sigue aumentando cuando se trabaja con $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Medio 4-Tabla 7) o sólo NaCl (Medio 3-Tabla 7), a pesar de ser menor la concentración salina total en este último medio. Es decir, en los medios en donde no cabe la posibilidad de formación de ankerita el sustrato es menos protector ya que se forma siderita con defectos al existir Na^+ en la solución.

Tabla 21: Velocidades de corrosión, a partir de los ensayos de RPL, de electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 con agitación magnética a 600 rpm y de electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en soluciones CaCO_3 , $\text{NaCl}+\text{CaCO}_3$, NaCl a 65 °C saturadas con CO_2 .

Medio	NaCl [ppm]	CaCO_3 [ppm]	NaCO_3 [ppm]	pH	VC \pm IC [mm/año]	
					Electrodo plano	Electrodo de cilindro rotante
3	20.000	-	-	4,11	5,90 \pm 0,30	5,01 \pm 0,74
4	20.000	-	1.360	6,45	3,61 \pm 0,25	4,41 \pm 0,68
5	20.000	400	-	5,94	3,56 \pm 0,09	4,34 \pm 0,23
6	20.000	1.250	-	6,16	3,31 \pm 0,37	4,11 \pm 0,70
7	20.000	1.700	-	6,33	2,80 \pm 0,32	-
13	-	400	-	6,15	0,90 \pm 0,05	1,24 \pm 0,11
14	-	1.250	-	6,17	0,84 \pm 0,04	0,97 \pm 0,07
15	-	1.700	-	6,27	0,68 \pm 0,19	-

Estos resultados coinciden con los resultados obtenidos por Tavares et al. [6], quienes estudiaron los efectos de los iones Ca^{2+} en la corrosión con CO_2 de un acero API 5L-Gr B realizando mediciones en dos medios saturados con NaCl y con CO_2 en la presencia o no de CaCO_3 . Por lo tanto, el catión Ca^{2+} también tiene un efecto pasivante sobre la corrosión, en ausencia de NaCl .

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

El aumento en la VC observado, se puede atribuir a la presencia de Cl^- , pero también a la presencia de Na^+ . El sodio se incorpora a la red de ankerita, volviéndola menos protectora, pero al aumentar la disponibilidad de Ca^{2+} , como sucede en el Medio 7 (respecto de los Medios 6, 5 o 3 - Tabla 7), se inhibe la acción del Na^+ y por eso se forma ankerita con menor cantidad de defectos a pesar de la presencia de Cl^- , tal como se puede ver de la Tabla 22 en donde se calcula el porcentaje de aumento de variación de la VC.

De la Tabla 21 también se observa que a medida que disminuye la concentración de CaCO_3 , disminuye la disponibilidad de Ca^{2+} para la formación de ankerita y también disminuye el pH. Este último hecho acentúa el aumento en la VC, porque provoca una menor disponibilidad de CO_3^{2-} (ya que el equilibrio se desplaza en el sentido de la generación de bicarbonato, observe la ecuación (5) de la Tabla 2).

La disminución de CO_3^{2-} disponible para la precipitación de ankerita resulta en un aumento de la velocidad de corrosión, como se observa en la Tabla 11, donde pasa de 0,68 mm/año (Medio 15 - Tabla 7) a 0,90 mm/año (Medio 13 - Tabla 7) bajo condiciones con agitación magnética. Este comportamiento también se evidencia en la Tabla 12, donde las velocidades de corrosión aumentan de 0,97 mm/año (Medio 14) a 1,24 mm/año en (Medio 13 - Tabla 7) en condiciones dinámicas con RCE.

Un comportamiento similar se observa en los medios con incorporación de NaCl (Ver Tabla 21), donde el pH disminuye a medida que se reduce la concentración de CaCO_3 , lo que provoca un aumento en la velocidad de corrosión desde 2,8 mm/año (Medio 7 - Tabla 7) a 3,56 mm/año (Medio 5 - Tabla 7). En los ensayos con electrodo de cilindro rotante, las velocidades aumentan de 4,11 mm/año (Medio 6 - Tabla 7) a 4,34 mm/año (Medio 5 - Tabla 7). Las mayores velocidades de corrosión en medios con NaCl se atribuyen a un efecto sinérgico entre el Cl^- y el Na^+ . A medida que disminuye el pH, el CO_3^{2-} se disuelve, formando HCO_3^- , que al reaccionar con el sodio da lugar a NaHCO_3 , provocando que el Na^+ se encuentre más cerca de la superficie del sustrato. Además, como señaló White[250] la cantidad de sodio (como NaCl) incorporada en la red de calcita o dolomita aumentaba cuando el pH de la solución disminuía. Esto ocurría porque a un pH más bajo había mayor disponibilidad de bicarbonato en la solución, lo que facilitaba la formación de NaHCO_3 incluso a bajas concentraciones de Na^+ . Por lo tanto, a un pH más bajo, la formación de NaHCO_3 a partir de concentraciones más bajas de Na^+ incrementaba la cantidad de defectos en la red.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

Para evaluar el efecto que causa el agregado del Ca^{2+} , se calcula la variación de la VC respecto de la solución con NaCl (Medio 3 - Tabla 7), considerándolo como línea base, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Variación de VC [\%]} = \frac{VC_{sal} - VC_{NaCl}}{VC_{NaCl}} * 100 \quad (59)$$

En Tabla 22 se presentan los datos obtenidos para la variación de VC.

Tabla 22: Efecto en la velocidad de corrosión ante el agregado de Ca^{2+} a soluciones con NaCl en los ensayos de RPL con electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 con agitación magnética a 600 rpm y electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm en medios a 65 °C saturados con CO_2 .

Medio	NaCl [ppm]	CaCO ₃ [ppm]	CaCl ₂ [ppm]	Electrodo plano		Electrodo de cilindro rotante	
				VC [mm/año]	Variación respecto de NaCl [%]	VC [mm/año]	Variación respecto de NaCl [%]
1	20.000	-	5.000	6,15	4,23	5,58	11,4
2	20.000	-	1.380	5,99	1,52	5,38	7,4
3	20.000	-	-	5,90	0,0	5,01	0,0
5	20.000	400	-	3,56	-39,7	4,34	-13,4
6	20.000	1.250	-	3,31	-43,9	4,11	-18,0
7	20.000	1.700	-	2,80	-52,5	-	-

De los resultados de la Tabla 22, vemos que el papel que juega el catión Ca^{2+} frente a la corrosión está muy influenciado por el anión que tiene asociado. Registrando un aumento de la VC cuando se lo agrega como CaCl_2 y una disminución cuando se lo hace mediante CaCO_3 . Por otra parte, la morfología del daño evidencia una intensificación de las picaduras cuando el Ca^{2+} se introduce a partir de CaCl_2 en comparación con CaCO_3 , ver Figura 45-A y B respecto de Figura 45-E, F y G.

En ausencia de NaCl la velocidad de corrosión del AISI 1040 o de un API 5L -X42, en las condiciones que fueron testeadas en este trabajo de investigación, es mayor cuando el catión Ca^{2+} tiene como su contra-anión al Cl^- en vez del anión CO_3^{2-} . Ello se debe a que los iones cloruro, así como pH ácidos, tienen la propiedad de destruir la capa pasivante [261]. Esto se verifica comparando los ensayos, que tienen la misma concentración de Ca^{+2} en solución, como se muestra en la Tabla 23.

La Tabla 23 evidencia la mayor agresividad del CaCl_2 en comparación con el CaCO_3 , reflejada en las mayores. Este hecho, junto con la comparación entre las micrografías de la Figura 45-H y la Figura 45-I, confirma que el ataque por picado es más intenso en el Medio 8.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Tabla 23: Efecto en la velocidad de corrosión ante el agregado de igual concentración Ca^{2+} a partir de distinto contra-anión en los ensayos de RPL con electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 con agitación magnética a 600 rpm y electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en medios a 65 °C saturados con CO_2 .

Medio	CaCO ₃ [ppm]	CaCl ₂ [ppm]	Ca ²⁺ [ppm]	VC ± IC [mm/año]	
				Electrodo plano	Electrodo de cilindro rotante
9	-	1.380	500	2,21 ± 0,21	2,31 ± 0,23
11	-	500	180	1,06 ± 0,10	1,43 ± 0,05
13	400	-	180	0,90 ± 0,05	1,24 ± 0,11
14	1.250	-	500	0,84 ± 0,04	0,97 ± 0,07

Por otra parte la presencia de Ca^{2+} incrementa el valor del pH de las soluciones lo cual resulta en un incremento en la constante de Henry el CO_2 en solución. En otras palabras, se espera que a menor solubilidad de CO_2 , las VC disminuyan [27,209]. Esto se verifica para las soluciones con carbonato y no para las de cloruro, por lo que se vuelve a corroborar que no es el Ca^{2+} el que provoca el aumento de VC cuando se trabaja con Cl^- .

En resumen, la ausencia de cloruros mejora la capacidad protectora de la incrustación frente a procesos corrosivos, la presencia de Na^+ propicia la generación de defectos que desestabiliza los productos de corrosión y cuando se trabaja con Ca^{2+} se genera ankerita. La eliminación del Na^+ del medio y la incorporación de Ca^{2+} , posibilita la rápida formación de ankerita con menor cantidad de defectos, al no existir Na^+ y por ende más protectora contra la corrosión. La presencia de cloruros intensifica el daño por picado y a igual concentración de Cl^- el daño localizado es mayor con Na^+ que con Ca^{2+} .

6.2. Discusión de los resultados de los ensayos de 48 horas

La Figura 49 muestra el comportamiento de las muestras en medios que contienen Cl^- sin la adición de CO_3^{2-} (Medios 2, 3, 8, 9, 11 - Tabla 7). El potencial a circuito abierto en estos sistemas presenta, durante las primeras horas de ataque, un cambio marcado (entre 30 mV a 80 mV) en la dirección positiva. Este fenómeno se observa consistentemente en todos los medios con Cl^- y $pH < 4,2$ en el seno de la solución. Este tipo de comportamiento ha sido atribuido en otras investigaciones, como la de Han et al. [262] y Li et al. [206], a un proceso de pasivación.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

El aumento de potencial se adjudica a la formación de un sustrato protector que impide que los reactivos lleguen a la superficie del metal y los productos emigren en sentido contrario. La aparición de este film protector provoca la caída abrupta de la VC, con el consecuente aumento de potencial. En las soluciones con las mayores concentraciones de sales trabajadas en esta investigación, ya sea de NaCl o de NaCl+ CaCl₂ y al tratarse de sistemas no estacionarios, se logra una elevada sobresaturación y el sustrato protector se forma rápidamente, debido al aumento repentino de iones Fe²⁺ en el medio, pero a costa de una alta VC inicial. Pasado ese instante las VC caen abruptamente en estos sistemas. Cabe destacar que se verifica este comportamiento en los sistemas en los que no se ha agregado CO₃²⁻ al medio a partir de alguna sal y en los que se encuentra presente Cl⁻ (Ver Figura 49).

Las soluciones con NaCl+CaCl₂ o NaCl (Medios 2 y 3 - Tabla 7) muestran un aumento del potencial en las primeras horas de exposición, mientras mantienen una Rp baja, tal como se observa en la Figura 49 y en la Figura 19. Esto sugiere que en sistemas con una concentración de NaCl de 20.000 ppm o mayor, la VC se mantiene elevada debido a la presencia del ion Cl⁻, a pesar de la posible formación de ankerita y de la menor agresividad del CO₂, atribuida a su menor solubilidad en soluciones con altas concentraciones de Cl⁻. Así, en el Medio 3 (Tabla 7), donde la concentración de Cl⁻ es menor, se alcanza una velocidad de corrosión final más baja respecto del Medio 2.

De la Figura 49 se releva que la “pasivación espontánea” sucede a partir de 3-4 horas de exposición al medio del cupón desnudo. Comportamientos similares, de aumento de E_{OCP} con disminución de VC, fueron reportados por Li et al. [206], Motte et al. [237], Mansoori et al. [185] y Han et al. [262,263]. Estos últimos registraron un cambio a partir de la quinta hora, cercano a 400 mV. La variación de potencial tan marcada en los estudios previos se atribuye a que trabajaron a 80°C, 1% NaCl con 0,53 bar de CO₂ y a 7,8 de pH, siendo una temperatura mayor a la utilizada por nosotros y con un alto porcentaje de NaHCO₃ agregado al medio para alcanzar el pH. Esta mayor temperatura (80°C) provoca una disminución en la solubilidad de FeCO₃, lo que le confiere mayores propiedades protectoras. Cabe destacar también, que en los medios con los que trabajamos durante nuestra investigación, el pH del seno de la solución fue menor al reportado por Han et al. [263]. No obstante lo cual, se forma (FeCO₃), aunque menos denso y más poroso y por ende menos protector [237]. Es así como, a pesar de observar una “pseudopasivación”, denotada por el aumento del E_{OCP} con el transcurso del tiempo y una disminución en las VC, estas últimas son mucho mayores, respecto de los sistemas de mayor pH manejados en otras investigaciones [185,206,237,262,263].

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

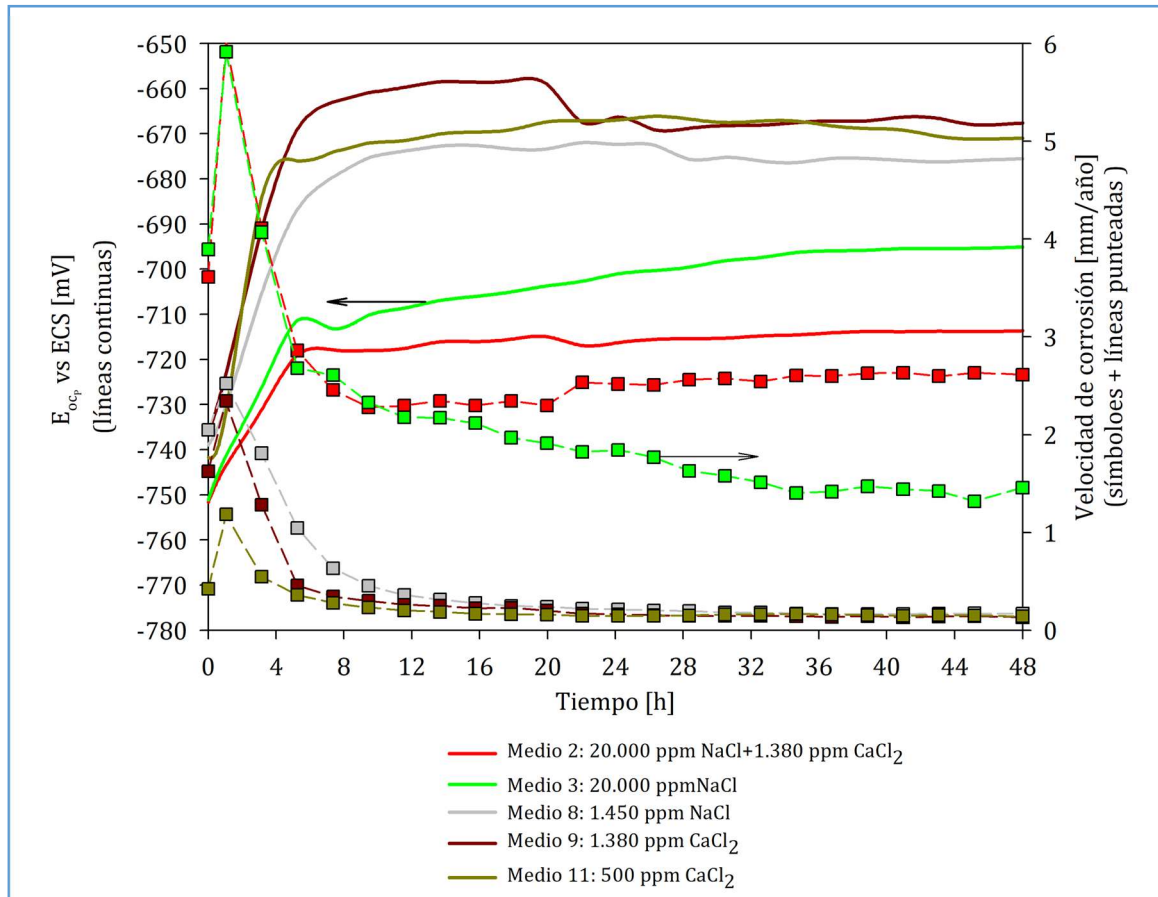


Figura 49: Mediciones de potencial de circuito abierto y velocidades de corrosión calculadas de un electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42, durante 48 h en medios con Cl, a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm saturados con CO_2 .

A medida que el carbonato de hierro es más compacto, este retrasa la reposición de protones lo cuales se consumen sobre la superficie del acero. Como consecuencia, se alcanza un pH local elevado que permite la formación de aún más sustrato protector. Motte et al. [237] y Han et al. [238] pudieron medir este aumento de pH local, el cual resultó ser 1,5 veces el pH del seno de la solución, siendo mayor esta diferencia cuanto menor era el pH de la solución. De acuerdo con sus cálculos, se tradujo en una concentración de protones en la superficie 50 veces menor que la concentración total. Todo esto retarda el ataque sobre la superficie del metal.

La precipitación de carbonato de hierro ocurre cuando la solución supera su nivel de saturación. Este fenómeno se facilita en la superficie del acero corroído, donde tanto la concentración de iones ferrosos como el pH son mayores en comparación con el seno de la solución. La relación se evidencia al combinar la ecuación (27) con las ecuaciones (4) y (5) :

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

$$CO_3^{2-} = \frac{K_{bi}K_{ca}[H_2CO_{3(ac)}]}{[H_{(ac)}^+]^2} \quad (60)$$

Teniendo en cuenta que la concentración del ácido carbónico permanece constante, mientras que así suceda con la presión parcial del CO₂ y la temperatura, a partir de la ecuación (60) se puede demostrar que a medida que aumenta el pH, la concentración de CO₃²⁻ aumenta, y por lo tanto se alcanza más rápido la sobresaturación [206]. O dicho de otra manera, la concentración de Fe²⁺ necesaria para producir la precipitación de FeCO₃, disminuye.

Por todo lo anteriormente mencionado, se puede asegurar que la precipitación de FeCO₃ en ambos sistemas ocurre (Medios 2 y 3-Tabla 7) a pesar de sus pH bajos en el seno de la solución.

Analizando las micrografías de superficie (Ver Figura 46-A y B) se observa un ataque severo caracterizado por picaduras profundas y abundantes, cuyo tamaño disminuye a medida que disminuye la [Cl⁻]. Un comportamiento similar se aprecia en los Medios 8 (Ver Figura 46-F) y 9 (8) (Ver Figura 46-G) aunque con menor intensidad en comparación con las soluciones más concentradas en Cl⁻. Estos resultados confirman nuevamente que, a igual concentración de Cl⁻ el ataque por picado es menos extendido en las soluciones que contienen Ca²⁺.

Antes de continuar con la discusión de los resultados es importante explayarse sobre algunos conceptos expuestos en investigaciones precedentes.

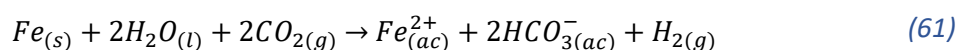
De acuerdo con Li et al. [206], la capacidad protectora de la capa de FeCO₃ se asoció con su espesor y porosidad. Habitualmente, se asumió que esta protección provenía de la resistencia que la capa ofrecía a la transferencia de masa, lo que llevó a esperar que un sustrato de FeCO₃ denso y grueso proporcionara una mayor resistencia a la difusión de especies corrosivas hacia la superficie metálica. Sin embargo, en su estudio, Li et al. demostraron que la función principal de una película gruesa de corrosión no radicaba en limitar la transferencia de masa, sino en crear condiciones favorables en la superficie metálica para la formación de un estrato pseudopasivo. Esto ocurrió al permitir un aumento local de Fe²⁺ y del pH, incluso en medios que contenían Cl⁻. Los investigadores observaron que el E_{OCP} aumentaba cuando se formaba FeCO₃ contrariamente a lo esperado si la reacción catódica estuviera limitada por difusión. Además, identificaron la presencia de una capa fina y adherente sobre la superficie metálica, cuya capacidad protectora parecía depender tanto de su adherencia como de su composición. Según Li et al., el aumento de E_{OCP} en presencia de capas protectoras de FeCO₃ sugirió que la protección provenía principalmente del retardo de la reacción anódica, más que de la reacción catódica. El estudio también señaló que esa fina capa de productos de corrosión bloqueaba grandes áreas de la superficie metálica, retardando directamente la disolución anódica del hierro, lo que se reflejó

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

en el aumento de E_{OCP} . Sin embargo, la reacción catódica, como el desprendimiento de hidrógeno, no se vio tan afectada, por esta capa, ya que el camino de los electrones desde la superficie del acero a través del producto de corrosión se encontraba disponible debido a la presencia de fases menores, lo que la convirtió en un conductor electrónico a pesar de no serlo el $FeCO_3$.

Por otra parte, la reducción simultánea de la velocidad de corrosión y el aumento del E_{OCP} reflejan características semejantes a la definición clásica de pasividad; sin embargo, el efecto es reversible. Esto implica que la capa formada se elimina fácilmente en soluciones subsaturadas (normalmente ácidas), perdiendo su protección pasiva, por lo cual se utiliza el término *pseudopasividad* [206]. En este contexto, la transferencia de masa juega un papel importante. Primero se forma una capa externa de $FeCO_3$, más porosa, que ralentiza tanto la difusión de especies corrosivas hacia la superficie del acero como la difusión de iones ferrosos hacia el seno de la solución. Esto da lugar a una química del agua en la superficie del acero corroído notablemente distinta a la del seno de la solución. Por lo que contra el metal la concentración de iones ferrosos y el pH son mayores, facilitando así la formación de una capa delgada, adherente y más protectora que genera pseudopasividad. Este efecto se potencia en los medios que contienen Ca^{2+} .

Tal como Motte et al. [237] indicaron en el periodo inicial (antes de la formación de una cantidad de film significativo), se generó un pH en la superficie mayor al del seno de la solución como resultado del proceso de corrosión tal como lo denota la reacción global:



La literatura documenta ampliamente que la morfología de la formación de $FeCO_3$ depende directamente de la sobresaturación en la superficie y, por ende, del pH. Un pH de superficie más alto favorece la nucleación de cristales de $FeCO_3$ sobre su crecimiento, lo que da lugar a una mayor cobertura de cristales más pequeños. En cambio, a pH más bajos, donde se prioriza el crecimiento de los cristales en lugar de su nucleación, los cristales formados serán de mayor tamaño. Así, a menores valores de pH, el grosor de la película desarrollada puede superar en gran medida los espesores obtenidos a mayores pH. Aunque esta película es más porosa y menos protectora a pH bajos, su mayor grosor puede crear un camino de difusión más tortuoso, limitando el acceso de especies corrosivas hacia la superficie [237].

Habiendo explicado lo anterior continuamos con la discusión de los resultados.

A pH cercanos a 6, la cantidad de H^+ disponible en el seno de la solución es muy pequeña y por tal motivo el flujo de CO_2 y H_2CO_3 hacia la superficie del metal es mucho más importante que el

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

flujo de H^+ [239]. Pero a $pH > 4$, el flujo de protones puede estar realizando un aporte adicional y por tal motivo las velocidades de corrosión son mayores en los sistemas de pH menor. Lo cual se verifica para los sistemas de la Figura 49 de pH entre 4,10 - 4,11 (Medios 2 y 3 - Tabla 7), comparados con sistemas de $pH > 5,94$ en la Figura 21 (Medios 4, 5 y 6 - Tabla 7).

A medida que el film protector comienza a establecerse, la velocidad de corrosión se reduce en los Medios 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 y 11 (Ver Figura 21, Figura 22 y Tabla 24) por dos razones principales. Primero, se inhibe la difusión de las especies corrosivas hacia y desde la superficie. Segundo, la superficie del metal, donde ocurren las reacciones de corrosión, se bloquea parcialmente debido a la presencia del film protector [239]. Sin embargo, no puede considerarse que se haya formado una "capa protectora" completa, ya que, aunque la velocidad de corrosión disminuye al final del período de ensayo, no alcanza un nivel aceptable, permaneciendo por encima de 0,13 mm/año, como se observa en las Figura 21, Figura 22 y Tabla 24. Este valor representa una tasa de corrosión moderada para el acero al carbono en sistemas petroleros, de acuerdo con la norma NACE RP 0775 [264]. Cabe destacar que este escenario era previsible debido a la presencia de CO_2 en el sistema, el cual genera condiciones ácidas, por lo que siempre habrá una corrosión residual bajo las capas protectoras porosas que se forman [185].

La calidad del sustrato protector formado a pH superiores a 5,94 se refleja en las micrografías presentadas en Figura 46- C, D y E, donde predomina un ataque generalizado con presencia de picaduras menos agresivas. Esto contrasta con los medios de pH 4,10-4,11, representados en la Figura 46- A y B, que muestran un ataque por picado significativamente más pronunciado.

Para evaluar la incorporación de calcio a las soluciones con 20.000 ppm de NaCl, observamos la Figura 50. Aquí la VC del medio al que se le agrega Ca^{2+} a partir de $CaCl_2$ (Medio 2 - Tabla 7), a pesar de tener una mayor concentración salina, se mantiene cercana a la VC del sistema que contiene solo NaCl (Medio 3 - Tabla 7) durante las primeras 11 horas de exposición. Esta posibilidad la brinda la ankerita formada en primera instancia (Ver Figura 45-B y C). Sin embargo, después de las 11 horas de exposición, a medida que se forma más $FeCO_3$ en el sistema de NaCl, las propiedades protectoras de este compuesto reducen la VC en el Medio 3 (Tabla 7). La mayor VC en el Medio 2 respecto Medio 3 (Tabla 7), luego de pasado el ataque inicial se puede atribuir al hecho que el Kps de $FeCO_3$ depende de la fuerza iónica (FI) [66] y a mayor concentración de sales, mayor es FI y por ende mayor es el Kps, con lo cual los índices de saturación disminuyen [265]. Esto significa que se requieren concentraciones mayores en solución para favorecer la precipitación de $FeCO_3$, manteniendo así una VC elevada en el Medio 2 (Tabla 7). Además, la concentración de Cl^- en el Medio 2 también contribuye a la mayor VC, como se discutió en el apartado 6.1.2. A este efecto se suma la menor tasa de disolución de la siderita en comparación

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

con la dolomita y, por ende, con la ankerita, atribuida a la hidratación del calcio dentro de la red cristalina.

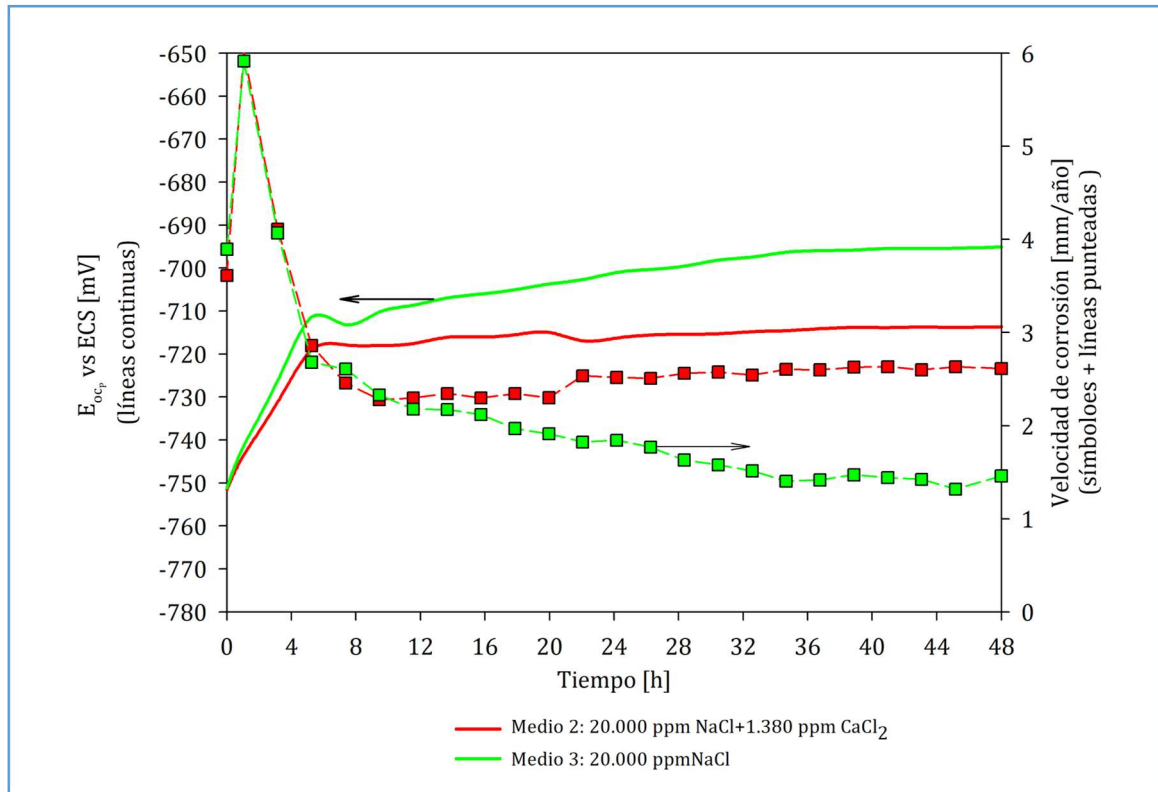


Figura 50: Mediciones de potencial de circuito abierto y velocidades de corrosión calculadas de un electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42, durante 48 h en medios con 13.017 ppm y 12.132 ppm de Cl, a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm saturados con CO₂.

Los parámetros de celda de la ankerita $a=b=4,836 \text{ \AA}$, $c=16,186 \text{ \AA}$ [224] son muy similares a los de la dolomita $a=b=4,81 \text{ \AA}$, $c=16,02 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$ [225]. Estos últimos han sido resueltos en estudios [266,267] con microcopia de fuerzas atómicas (AFM) de superficies de calcita, dolomita y magnesita en agua, mediante simulación por dinámica molecular (LAMMPS) y cálculos de energía libre. En estos estudios encontraron que el intercambio de agua sobre el calcio en la dolomita se ralentizaba en un orden de magnitud en comparación con la calcita. En otro estudio realizado por Golubev et al. [268] observaron una disminución en la velocidad de disolución cuando se pasaba de la calcita a la dolomita, consistente con la disminución de la velocidad de intercambio de agua desde la esfera de coordinación del metal.

Todo lo anteriormente explicado, nos está indicando que una capa de dolomita que se forme sobre la superficie del metal es más protectora que una capa de calcita, ya que esta última se disuelve más rápidamente en medio acuoso.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Bajo la premisa que las superficies más estables presentan menores energías de superficie [257] y tomada, por lo tanto, como una medida termodinámica de la estabilidad de estas [225], se define:

$$\gamma = \frac{E_s - E_b}{A} \quad (62)$$

donde:

γ : Energía de superficie específica para un plano dado de un cristal

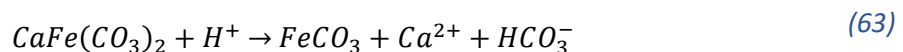
E_s : energía total de la superficie relajada

E_b : es la energía total del seno del cristal (bulk crystal) que tiene el mismo número de átomos y especies químicas que la superficie original sin adsorber.

A: Área superficial

Cygan et al. [257] encontraron que cuando la dolomita y la calcita están completamente hidratadas con una monocapa de agua, la energía de la superficie obtenida a partir de la ecuación anterior era 0,165 J/m² para la dolomita y 0,232 J/m² para la calcita. Lo que sustentó la menor estabilidad de la calcita en un medio acuoso. Esta menor estabilidad de la calcita fue atribuida, nuevamente, a la solvatación del calcio. Y debido a la similitud entre ankerita y dolomita, consideramos que una capa de ankerita que se forme será más estable que una de calcita.

Luego de haberse establecido la película de productos de corrosión sobre la superficie, se observa un leve aumento en la tasa de corrosión y esto se debe a la disolución del Ca²⁺ desde la película protectora de la ankerita (Ver Figura 50- Medio 2). Para el caso de la (Fe,Ca)CO₃, al igual que en otros carbonatos de dos componentes, se puede asumir que su velocidad de disolución está controlada principalmente por la velocidad de transferencia de masa de las especies solvatadas desde la superficie del cristal hacia la solución [231]. Esto es análogo a lo que indicó Chou et al. [269], que en carbonatos de dos componentes como la dolomita, el componente CaCO₃ se disolvía más rápidamente enriqueciendo la dolomita en MgCO₃. En tal sentido se puede escribir para la ankerita:



MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Sustentado este hecho en que los carbonatos de calcio tienen mayor tasa de disolución, si se los compara con otros carbonatos como la dolomita y/o la siderita tal como Pokrovsky y Schott [270], Chou et al. [269] y Golubev et al. [268] encontraron y que se resume en la Figura 51:

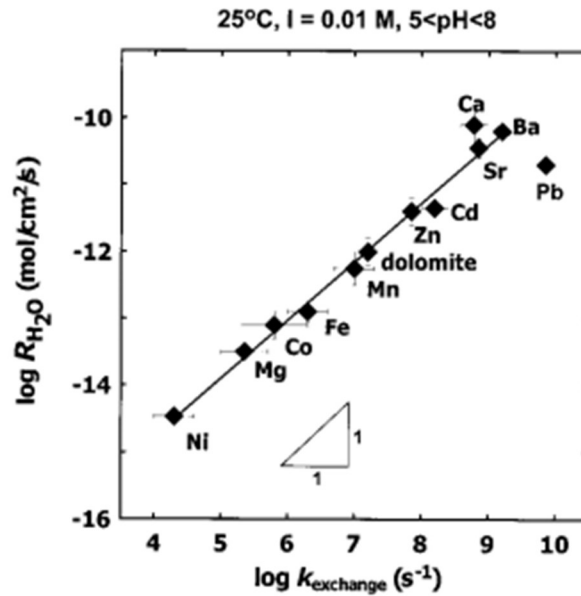


Figura 51: Velocidad de disolución promovida por agua con carbonatos a 25 °C, $5 \leq \text{pH} \leq 8$ vs la constante de 1° orden para el intercambio de agua de la solución acuosa hacia la esfera de hidratación de los cationes disueltos correspondientes [270].

De la Figura 51 se puede observar que la velocidad de disolución de los carbonatos en agua tiene el siguiente orden creciente $\text{MgCO}_3 < \text{FeCO}_3 < \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 < \text{CaCO}_3$, extrapolado a los sistemas involucrados en esta investigación sería: $\text{FeCO}_3 < \text{CaFe}(\text{CO}_3)_2 < \text{CaCO}_3$.

Este hecho también fue señalado por Mansoori et al. [185] que indicó que la solubilidad del CaCO_3 fue, aproximadamente, dos órdenes de magnitud mayor que la del FeCO_3 . Por lo tanto, la sustitución de Fe^{2+} por Ca^{2+} en la red de FeCO_3 alteró la solubilidad del carbonato mixto. Y debido a la heterogeneidad composicional, se pueden esperar alteraciones morfológicas.

Por lo que, si bien la solución sólida sustitucional de carbonato de hierro-calcio con calcio dominante [30] brinda en primera instancia mayor protección al ralentizar el ataque e impedir un gran aumento de la VC, es la tendencia a la disolución de la fase rica en calcio sumado a la presencia de Cl^- , que se manifiesta con el transcurso del tiempo, lo que le confiere inestabilidad y aumenta la VC (Ver Figura 50- Medio 2).

El mayor ataque en el Medio 2 relevado a partir de la VC en la Figura 50, también se verifica con la Figura 46-A y B.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

La formación de ankerita permite dar mayor protección si se lo compara con sistemas en donde sólo se forma siderita. Es por eso que VC Medio 8 > VC Medio 9 > VC Medio 11 (Tabla 7) durante todo el ensayo, tal como se reconoce de la Figura 52 y de la Figura 46-F, G e I. A pesar de que la ankerita tiene mayor cantidad de sitios de heterogeneidad, propicia las condiciones para que se forme, contra la superficie del metal, una capa protectora de siderita, al inhibir la velocidad de transferencia de reactivos y de productos hacia o desde el metal, como se mencionó anteriormente.

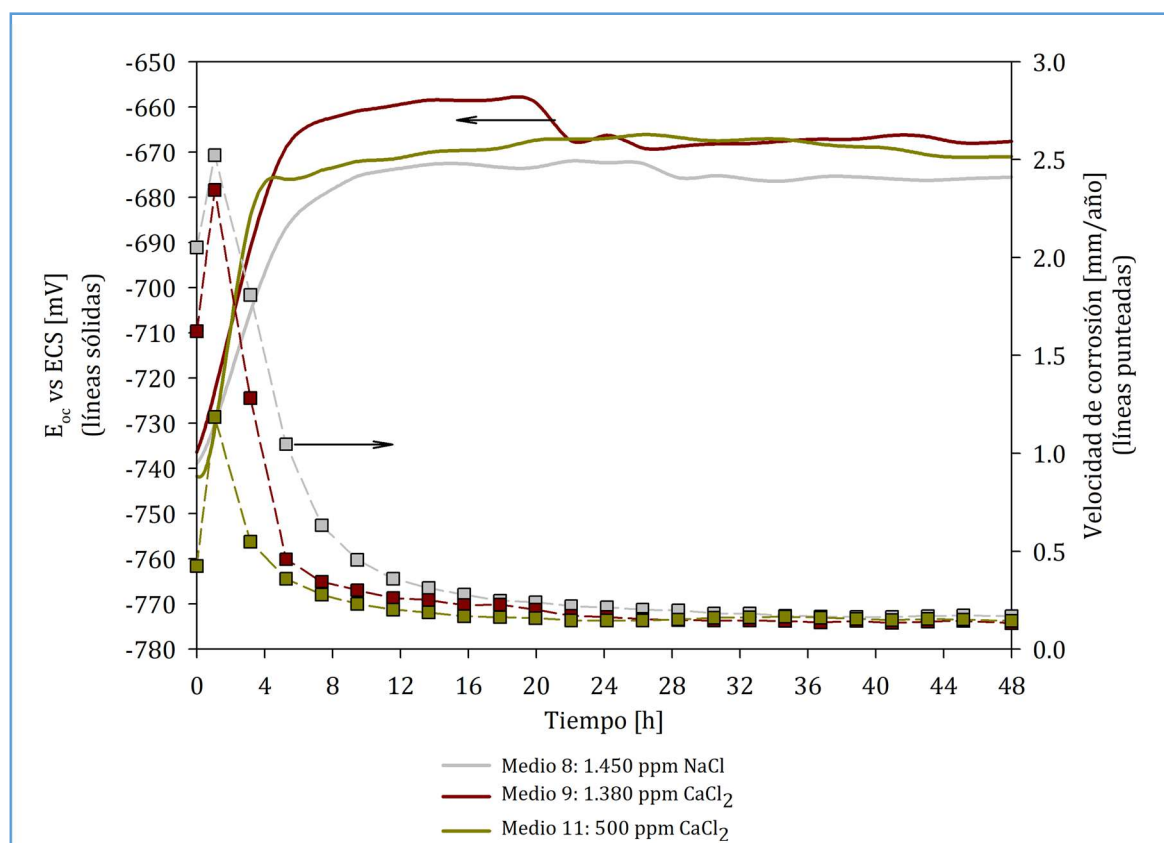


Figura 52: Mediciones de potencial de circuito abierto y velocidades de corrosión calculadas de un electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42, durante 48 h en medios con Cl⁻ que propician la formación de siderita o ankerita, a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm saturados con CO₂.

En la Figura 52 también se puede observar que al aumentar la concentración de CaCl₂ en la solución aumenta la VC, a pesar de lograr potenciales menos negativos. Por otra parte, se corrobora que a igual concentración de Cl⁻ (Medios 8 y 9 - Tabla 7), se produce un efecto protector ante la presencia de Ca⁺², que permite la formación rápida de ankerita evidenciado por la menor VC y por el menor nivel de daño (ver Figura 45-H e I además de Figura 46-F y G). Este sustrato hace de barrera para un ataque posterior, pero por sobre todas las cosas, favorece el aumento de pH y de la concentración de Fe⁺² contra la superficie del metal, propiciando que

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

se forme una fina capa de FeCO_3 protegida por otra capa de $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$. Por otro lado, debido a que el sustrato de carbonato mixto pierde calcio a medida que se encuentra en contacto con la solución, la capa protectora tiende a ser preferentemente FeCO_3 y por eso la similitud en las VC y potencial hacia el final del experimento (Ver Figura 52).

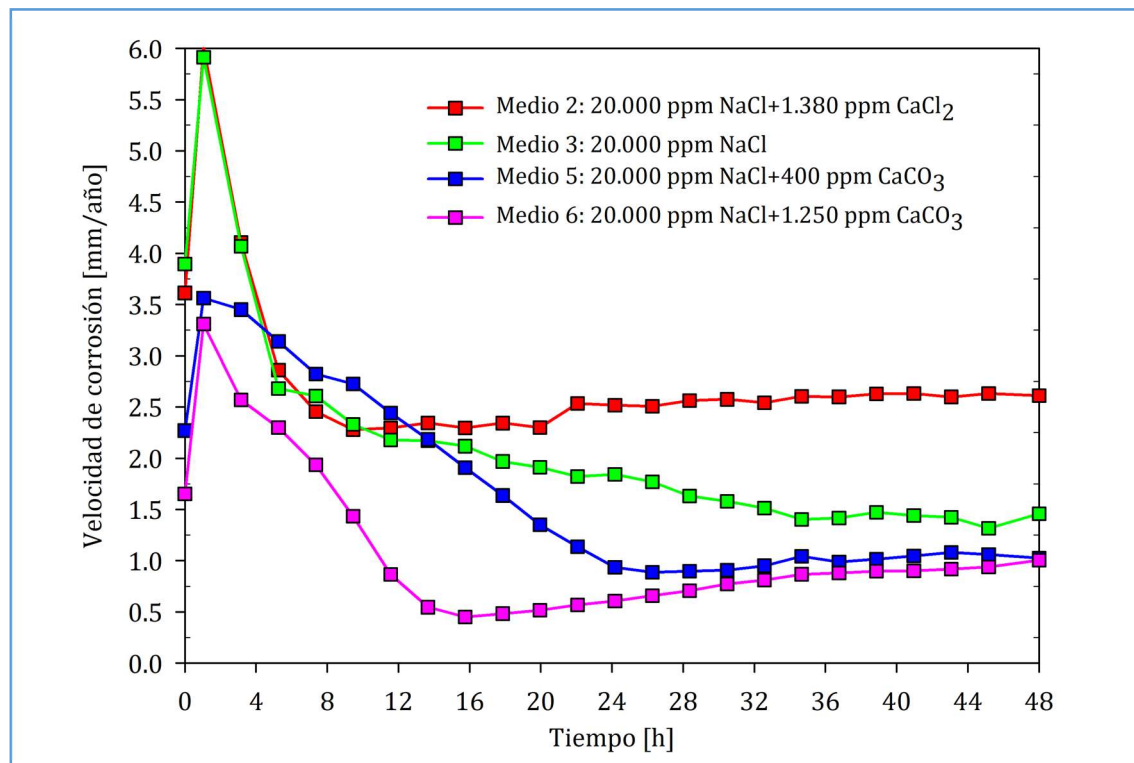


Figura 53: Velocidades de corrosión calculadas de un electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 durante 48 h en medios con NaCl a los que se incorpora Ca^{2+} a partir de CaCO_3 o CaCl_2 a 65°C , con agitación magnética a 600 rpm saturados con CO_2 .

En la Figura 53, se observa que al agregar Ca^{2+} al medio con NaCl a partir de CO_3^{2-} (Medios 5 y 6 -Tabla 7), la VC es menor en comparación con el medio que contiene solo NaCl (Medio 3 - Tabla 7 y significativamente menor que en el caso donde el Ca^{2+} se agrega a partir CaCl_2 (Medio 2-Tabla 7). Este comportamiento se mantiene durante la mayor parte del ensayo, especialmente cuando se proporciona un exceso de Ca^{2+} , como sucede al trabajar con 20.000 ppm NaCl+1.250 ppm de CaCO_3 (Medio 6 - Tabla 7).

La Figura 53 confirma que el aumento de la VC al agregar Ca^{2+} como CaCl_2 , no se debe al catión, sino a la presencia de Cl^- . Este comportamiento se evidencia en el daño característico por picado observado en las soluciones con CaCl_2 (Ver Figura 46-A) en contraste con las soluciones con CaCO_3 , donde predomina un ataque generalizado (Ver Figura 46 - D y E).

Por otro lado, en la Figura 54 se puede observar que a mayor disponibilidad de Ca^{2+} (mediante CaCO_3) en un medio con NaCl (Medio 6 respecto de Medio 5 - Tabla 7), mayor es el efecto de la

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

formación inicial de la ankerita que al tener menor Kps precipita mucho antes de lo que lo hace la siderita, protegiendo al acero.

En este punto se hace mención que se considera que el carbonato mixto es el primer producto de corrosión que se forma y no una siderita a la que se incorpora calcio a su red. No sólo sustentamos este hecho en la relación de los Kps de los carbonatos, sino también en el hecho que el CaCO_3 tiene una constante de velocidad de formación mayor que la siderita. Esta constante a 25°C es 5 órdenes de magnitud mayor que la del FeCO_3 [271]. Esto indica que la reacción de formación de carbonato de calcio ocurrirá 100.000 veces más rápida que la formación de la siderita. Esta rápida aparición de CaCO_3 contra la superficie del metal, propicia que los iones Fe se incorporen a la red para dar lugar al $(\text{Fe,Ca})\text{CO}_3$. La aparición de ankerita modera el aumento de la VC, por lo que las VC en los Medios 5 y 6 (Tabla 7) en la Figura 53 son menores que en el Medio 2 (Tabla 7). El carbonato mixto incorpora cada vez más hierro a su estructura lo que permite que los cristales sean cada vez más pequeños (Yue et al.- Figura 2 [272]), proporcionando una película de productos de corrosión compacta. Hasta llegar al punto de propiciar la sobresaturación de FeCO_3 contra la superficie, el cual termina de inducir la disminución en la VC hasta un mínimo. Pasado este periodo de aumento de Rp (Ver Figura 19 y Figura 20), la VC vuelve a aumentar alcanzando un valor relativamente estable a partir de las 36 horas de ataque (Ver Figura 54). Este efecto es claramente debido a la presencia de Ca^{2+} en el medio, ya que este comportamiento se replica en las soluciones que sólo contienen CaCO_3 (Medios 13 y 14) y que se puede observar de la simetría de las curvas presentadas en la Figura 54.

También se verifica un menor nivel de daño cuanto más CaCO_3 se agrega a la solución en la Figura 45 -E y F; más claramente denotado a partir de la Figura 45- M, N y O en donde se tiene CaCO_3 sin NaCl.

De la Figura 54 también se evidencia que a mayor disponibilidad de Ca^{2+} en el medio 1.250 ppm de CaCO_3 respecto de aquel que tiene 400 ppm de CaCO_3 , mayor es la capacidad protectora que el sustrato de ankerita puede brindar. Por lo que la velocidad máxima en el medio con 400 ppm de CaCO_3 es de 1,05 mm/año superior a los 0,93 mm/año con 1.250 ppm de CaCO_3 . Los medios que tienen NaCl+ CaCO_3 exhiben un comportamiento similar. El máximo de la VC es menor antes de comenzar a decaer, en las soluciones con mayor contenido de CaCO_3 . Esto se debe a la rápida cinética de precipitación de la calcita, que le permite formarse cerca de la superficie afectada e incorporar rápidamente Fe^{2+} en su estructura, favoreciendo así la formación de ankerita con una mayor concentración de calcio. Por otra parte, este comportamiento queda documentado por Mansoori et al. [178] que afirmaron que la fracción de calcio en $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$ dependía de la $[\text{Ca}^{2+}]$

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

en el seno de la solución. El aumento de la fracción de Ca^{2+} en el sustrato, concomitantemente con el aumento de la concentración de Ca^{2+} en la solución, fue verificado por otros estudios como los de Wang et al. [184], Alsaiani et al. [271] y Li et al. [188]. También lo afirmaron Ding et al. cuando indicaron que la relación atómica de Ca/Fe incrementó con la concentración de Ca^{2+} en la solución [27].

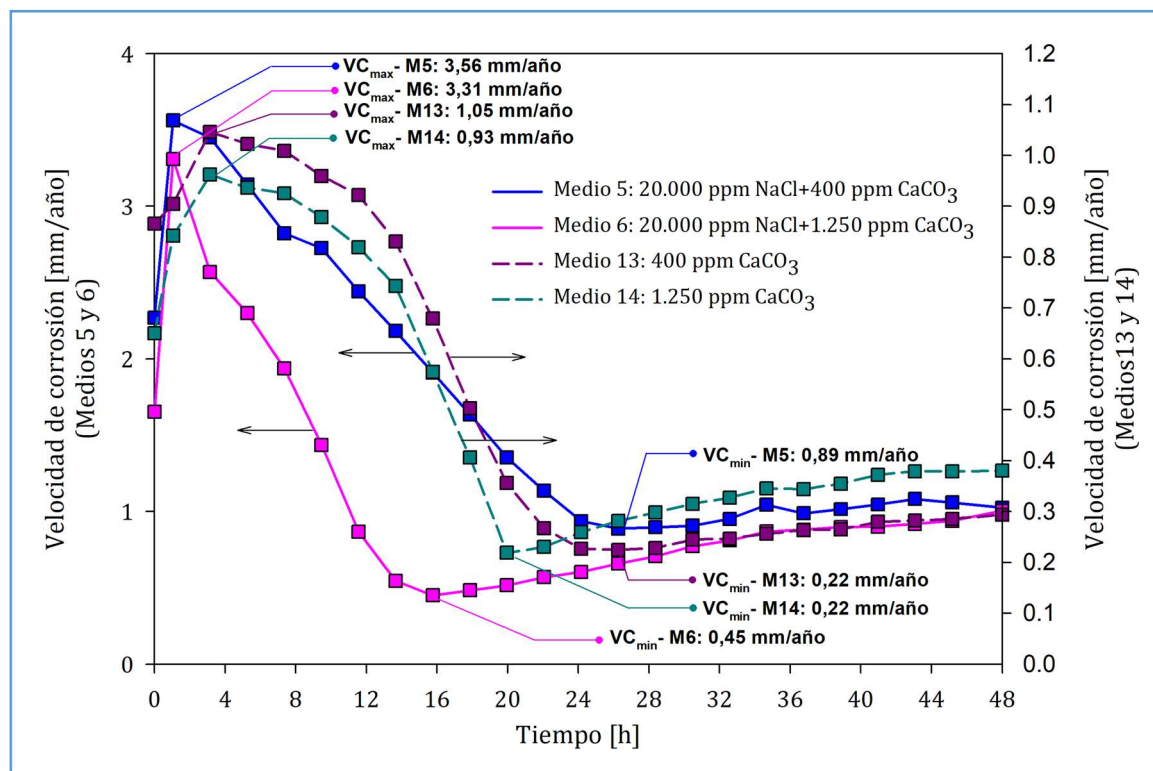


Figura 54: Influencia del contenido de CaCO_3 en las soluciones sobre la velocidad de corrosión de un acero al carbono API 5L-X42, a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm, saturadas con CO_2 a lo largo de 48 h.

Cabe destacar que Mansoori et al. [185] reportaron para sistemas con $\text{NaCl}+\text{CaCO}_3$, $\text{pH}=6,2$ y $\text{pH}=5,5$ [30] un comportamiento similar al que registramos en nuestra investigación para las soluciones con CaCO_3 . Con una diferencia, en nuestro trabajo registramos un valor mínimo de VC indicado para cada curva en la Figura 54, que no se evidencia en los resultados publicados por Mansoori et al. Atribuimos esta diferencia a que la medición de R_p a lo largo de los siete días de ensayo la realizaron dos veces al día. Mientras que, en nuestro trabajo, las hicimos cada 2 horas durante dos días. Ese menor intervalo de medición nos permitió identificar el mínimo, que de otra manera, puede quedar desapercibido.

Asimismo, sostenemos que el comportamiento protector de las capas superficiales, una vez constituidas estas, se debe principalmente a la formación de FeCO_3 adyacente a la superficie de acero y no al sustrato de $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$ ni al CaCO_3 . Sin embargo, la presencia de incrustaciones de

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

$\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$ y/o CaCO_3 facilitan la precipitación de FeCO_3 y mejora su protección, al actuar como una barrera de transferencia de masa de Fe^{2+} hacia el exterior del acero y H^+ hacia el acero, tal como afirmaron Mansoori et al. [178]. Estos mismos autores sostuvieron que el Ca^{2+} provenía del seno de la solución, mientras que el Fe^{2+} se originaba en la superficie del acero corroído. Por lo tanto, concluyeron que el FeCO_3 tenía una adherencia superior a la del CaCO_3 sobre el acero. Este comportamiento hacía al FeCO_3 un compuesto protector, mientras que el CaCO_3 no lo era. Es así como concluimos que la formación, durante el periodo de nucleación y crecimiento, de una ankerita enriquecida en Ca, se extiende hasta el punto tal de brindar la mayor protección posible (mayor R_p , ver Figura 19 y Figura 20). Superada esta etapa, el sustrato comienza a perder calcio de su estructura y a perder en parte su capacidad protectora y por tanto aumenta paulatinamente la VC (Ver Figura 54 y Figura 56- zona de pseudopasivación). La pérdida de Ca^{2+} en el sustrato de productos de corrosión, a lo largo del tiempo, también fue registrada por Shamsa et al. [16], en ensayos realizados a lo largo de 96 h verificado por DRX y EDX.

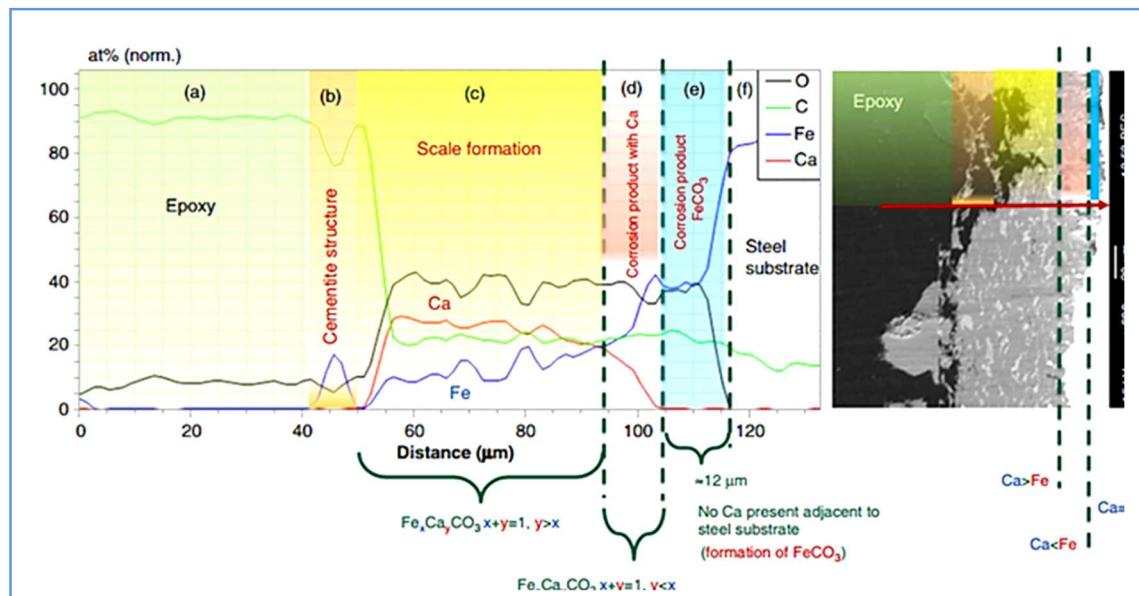


Figura 55: Análisis EDXS del sustrato formado sobre acero al carbono luego de 7 días de exposición en presencia de 6.000 ppm Ca^{2+} a 80°C, 0,53 bar p_{CO_2} , pH 5,5 en el seno de la solución, 0,60 M fuerza iónica y 20 rpm [185]

Cabe destacar que Mansoori et al. [30] encontraron, para un sistema con $\text{NaCl}+\text{CaCO}_3$, una disminución de VC con variación de composición del sustrato, que respaldan nuestras afirmaciones. Mencionan que a los 2 días de ataque observaron una fase cristalina formada por $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$ en donde $x+y=1$ con $x<y$. Pero al final del ensayo, a los 7 días, registran una capa externa de $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$ enriquecida en Ca, otra capa intermedia que pierde calcio paulatinamente hasta llegar a una capa contra la superficie de FeCO_3 sin calcio como se representa en la Figura

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

55. Ding et al. [27] también aseveran que hay diferencias en el contenido de calcio en el estrato de productos de corrosión, siendo mayor en la superficie que en la parte interna de estos.

Por otro lado, en la Figura 56, la tendencia de la velocidad de corrosión se puede dividir, en el sistema con CaCO_3 agregado, en tres períodos diferentes que corresponden a corrosión activa, nucleación/crecimiento, pseudo pasivación, tal como lo encontraron Mansoori et al. [185]. El periodo de corrosión activa se extiende hasta la cuarta hora de exposición. Durante este lapso, la VC crece continuamente hasta llegar a un máximo. Este paso de aumento de la VC puede ser atribuido a la presencia de Fe_3C en el acero. Fe_3C es más difícil de disolver que la fase ferrítica ($\alpha\text{-Fe}$) y mejora la velocidad de corrosión al provocar un efecto galvánico, actuando como un sitio catódico para la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER)[185].

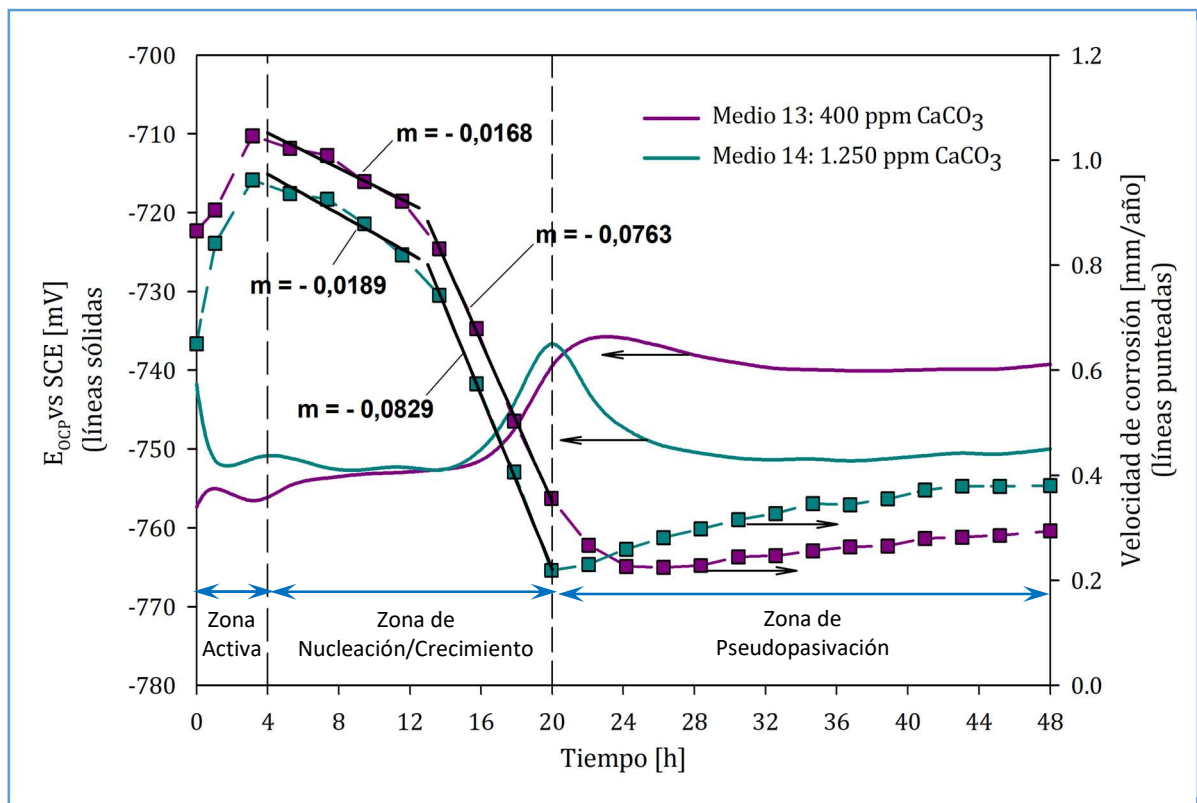


Figura 56: Identificación de las etapas del comportamiento de corrosión de un acero al carbono API 5L-X42 a partir de la evolución del potencial de circuito abierto y de la velocidad de corrosión en soluciones con CaCO_3 , a 65 °C, agitación magnética a 600 rpm, saturadas con CO_2 a lo largo de 48 h. Zona de nucleación/crecimiento de cristales con diferentes pendientes (m) en función del producto de corrosión formado, líneas de ajuste en color negro.

Entre las 4 y las 22 horas de exposición en la Figura 56, se identifica el período de nucleación y crecimiento de productos de corrosión, durante el cual la tendencia en la velocidad de corrosión

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

cambia. En esta etapa, la VC comienza a disminuir lentamente desde la hora 4 hasta las 14 horas de exposición, durante este periodo los cristales de ankerita se nuclean contra la superficie. El bajo producto de solubilidad de la ankerita facilita la formación rápida de granos cristalinos en la superficie, manteniendo baja la sobresaturación respecto de este carbonato mixto. Según la teoría de Becker y Döring [273], el nivel de sobresaturación condiciona el crecimiento de los cristales existentes sobre la nucleación de nuevos cristales. Cuando la sobresaturación es baja, la energía libre disponible para formar nuevos núcleos cristalinos es limitada, haciendo que la nucleación sea menos favorable y promoviendo que las moléculas o iones en solución se adhieran a cristales existentes, favoreciendo su crecimiento. Esto ocurre porque la adición de partículas a un cristal existente supera una barrera energética menor que la formación de un nuevo núcleo desde cero [273]. Así, los núcleos existentes tienden a crecer, mientras que la tasa de aparición de nuevos cristales se reduce. Esta dinámica explica por qué, aunque la aparición de ankerita en la superficie permite disminuir el máximo de VC, la caída de la VC no es tan abrupta comparada con la etapa siguiente, lo que resulta en pendientes (m) con valores de -0,0168 y -0,0189 indicadas en la Figura 56. La estructura de la ankerita y el tamaño de los cristales generan películas porosas, permitiendo la penetración de iones que interactúan con la matriz metálica, provocando que la superficie se corroa a una menor VC en comparación con un sustrato sin esta capa.

También, de la Figura 56, se observa que a partir de 14 h de exposición, la VC disminuye de forma más abrupta, evidenciado por el cambio en el valor absoluto de la pendiente de las curvas, con una reducción del 354 % para el Medio 13 (Tabla 7) y del 339 % para el Medio 14 (Tabla 7). Esta caída en la VC se entiende al considerar que, dentro del film de productos de corrosión, se logran condiciones casi estancas y la composición de la solución en contacto con el metal cambia. Una alta saturación de FeCO_3 y un pH superior a 6 en la superficie metálica favorecen la formación de una capa interna protectora de FeCO_3 [176]. Estas condiciones limitan el transporte de reactivos hacia y desde los productos de corrosión, lo que resulta en una disminución de la VC y un aumento en el potencial (Medio 13 - Tabla 7), al mismo tiempo que propician la instauración de una capa de FeCO_3 con una red cristalina más compacta que la ankerita [272].

Continuando con el análisis de la Figura 56 y alrededor de la hora 20, se inicia el período de “pseudopasivación”; los productos de corrosión se han desarrollado completamente, lo que retrasa la reacción anódica en comparación con la etapa inicial. La reducción en la VC responde a una disminución en la velocidad de formación de FeCO_3 , debido a que la mayoría de los iones Fe^{2+} han sido consumidos en el crecimiento de FeCO_3 . A pesar de que la formación de siderita

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

se desacelera, la corrosión sigue liberando iones ferrosos, que contribuyen al crecimiento adicional de FeCO_3 . En este período, el potencial para el Medio 13 (Tabla 7) se estabiliza en valores menos negativos, atribuido al bloqueo de los sitios anódicos por FeCO_3 en la superficie [176]. Un comportamiento similar reportaron Mansoori et al. para el Ca^{2+} [185] y el Mg^{2+} [178].

Asimismo, en la Figura 56 se observa que el Medio 14 (Tabla 7) presenta un máximo marcado en el potencial durante el desarrollo del film protector con mucho mayor contenido de calcio respecto del Medio 13 (Tabla 7). Este catión favorece la solvatación del sustrato en un mayor número de sitios, lo que conduce a su redisolución en esos puntos. Esto permite la circulación de corriente a través del film, incrementando lentamente la velocidad de corrosión y provocando una disminución en el potencial de circuito abierto. Por otro lado, la menor cantidad de Ca^{2+} en el sustrato formado en el Medio 13 (Tabla 7), menos concentrado en CaCO_3 , hace que el decaimiento del potencial sea menos pronunciado.

De la Figura 46-J y K se releva que el daño generalizado en los Medios 13 y 14 (Tabla 7) es el predominante y que es más homogéneo que en el medio con 1.250 ppm CaCO_3 .

Por otro lado de la Figura 57 se puede observar que la presencia de Ca^{2+} en soluciones con cloruros no altera el nivel de protección otorgado por los productos de corrosión hacia el final del ataque (Medios 9 y 11 - Tabla 7), esto se debe a que desde un principio se forma una ankerita enriquecida en hierro. En cambio, en soluciones que no poseen Cl^- (Medios 13 y 14 - Tabla 7) y hacia el final del periodo, la presencia de CaCO_3 en el sustrato protector le imprime una leve diferencia, debido precisamente a la mayor cantidad de Ca^{2+} dentro del sustrato que se está solvatando y pasando nuevamente a la solución. Esto se debe a que la ankerita se forma a partir del CaCO_3 al que se le incorpora hierro y no al revés como sucede con el CaCl_2 . Por lo que a diferencia de Mansoori et al. [185], no registramos una pseudopasivación neta en los Medios 13 y 14 (Tabla 7), ya que la VC crece lentamente, tendiendo hacia un valor asintótico en este periodo, a pesar de mantenerse relativamente estable el potencial de circuito abierto.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

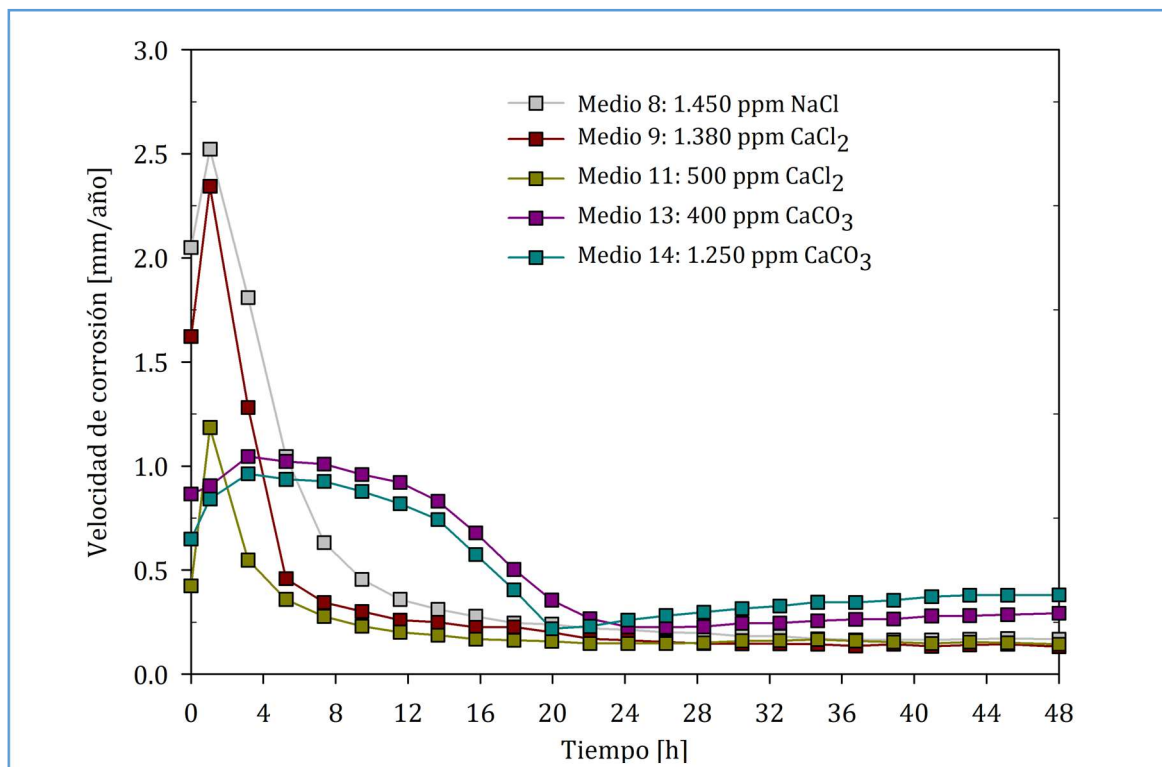


Figura 57: Evolución de las velocidades de corrosión de un acero al carbono API 5L-X42 en medios con Ca^{2+} agregado partir de CaCl_2 o de CaCO_3 contrastados contra soluciones con NaCl a 65°C , con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO_2 .

De la Figura 57, cuando se trabaja con CaCO_3 , observamos que existe una cinética de ataque del metal más lenta y por tal motivo podemos observar corrosión activa extendida hasta la cuarta hora de ensayo pero a menores VC. Mansoori et al. [185] consideraron que el Ca^{2+} interferiría con la precipitación de FeCO_3 , ralentizando los procesos de nucleación y/o crecimiento. Si fuera tal el caso, en la solución de 1.380 ppm de CaCl_2 , deberíamos haber observado alguna especie de retraso en la cinética de formación del FeCO_3 , ya que dispone de Ca^{+2} en la solución. Por lo tanto, sostenemos que la formación de CaCO_3 contra la superficie, debido a su rápida cinética de precipitación y a su disponibilidad en el medio, ralentiza la difusión de las especies hacia la superficie. La presencia de CaCO_3 en el medio permite su rápida precipitación sobre el metal y, al disponer de Fe^{2+} , acelera la aparición de ankerita, la cual posee un Kps mucho más bajo que el de FeCO_3 y CaCO_3 . De esta manera, el sustrato protector se adhiere a la superficie, no solo ralentizando el proceso de ataque, sino también inhibiendo su intensidad al ofrecer una mayor resistencia a la transferencia de masa y de carga.

También indicamos que el CaCO_3 (de la sal) se nuclea alrededor del metal y no depende de la existencia de una corrosión activa para precipitar contra la superficie. Esto último fue demostrado por Mansoori et al. en su trabajo del 2019 [30], en el que colocaron un espécimen

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

protegido catódicamente en una solución de 1%NaCl+ 6.000 ppm Ca^{2+} , con burbujeo de CO_2 y encontraron la formación de un sustrato sobre la superficie de CaCO_3 de entre 5 a 7 μm .

En este punto, podría cuestionarse el nivel de protección proporcionado por el CaCO_3 , dado que su VC al final de las 48 h es ligeramente mayor (Figura 57). Sin embargo, esta conjetura se desestima al analizar las micrográficas de la Figura 46- F, G e I correspondientes a medios con CaCl_2 o NaCl, en comparación con la Figura 46- J y K que corresponden a medios con CaCO_3 . En estas últimas, se constata que el nivel de daño es menor y de carácter más generalizado, mientras que en las soluciones con NaCl o CaCl_2 se verifica la presencia de picado, lo que no ocurre en las soluciones con CaCO_3 . Lo cual deja en evidencia que la menor VC final es a expensas de un ataque agresivo al principio que termina sobresaturando la solución. Ese mayor grado de ataque inicial se constata de la Figura 45- H, I y K en soluciones con Cl^- , respecto de Figura 45-M, N y O.

Asimismo, en la Figura 58 se observa que la VC es consistentemente menor en medios que contienen CaCO_3 (Medios 5 y 6- Tabla 7) en comparación con aquellos que no lo contienen (Medio 3- Tabla 7). Al final del ensayo, se aprecia una tendencia al aumento de la VC, siendo esta más pronunciada en la solución con mayor cantidad de carbonato (Medio 6 respecto del Medio 5), incluso en presencia de NaCl, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por Mansoori et al. [30].

En la Figura 58 la menor VC sugiere que la presencia de Ca^{2+} en una solución saturada con CaCO_3 (Medio 6 en comparación con el Medio 3) no solo no comprometería la protección proporcionada por las capas de productos de corrosión en el acero al carbono [185], sino que, en nuestro caso, podría mejorarla. Mansoori et al. [185] concluyeron que la presencia de Ca^{2+} no afectaba la protección, basándose en experimentos realizados en un sistema con resinas de intercambio iónico, lo cual permitió mantener el pH y la concentración de Fe^{2+} estables durante los 7 días de ensayo, y asumiendo que una parte del Ca^{2+} podría haber sido removida del sistema por las resinas [185].

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

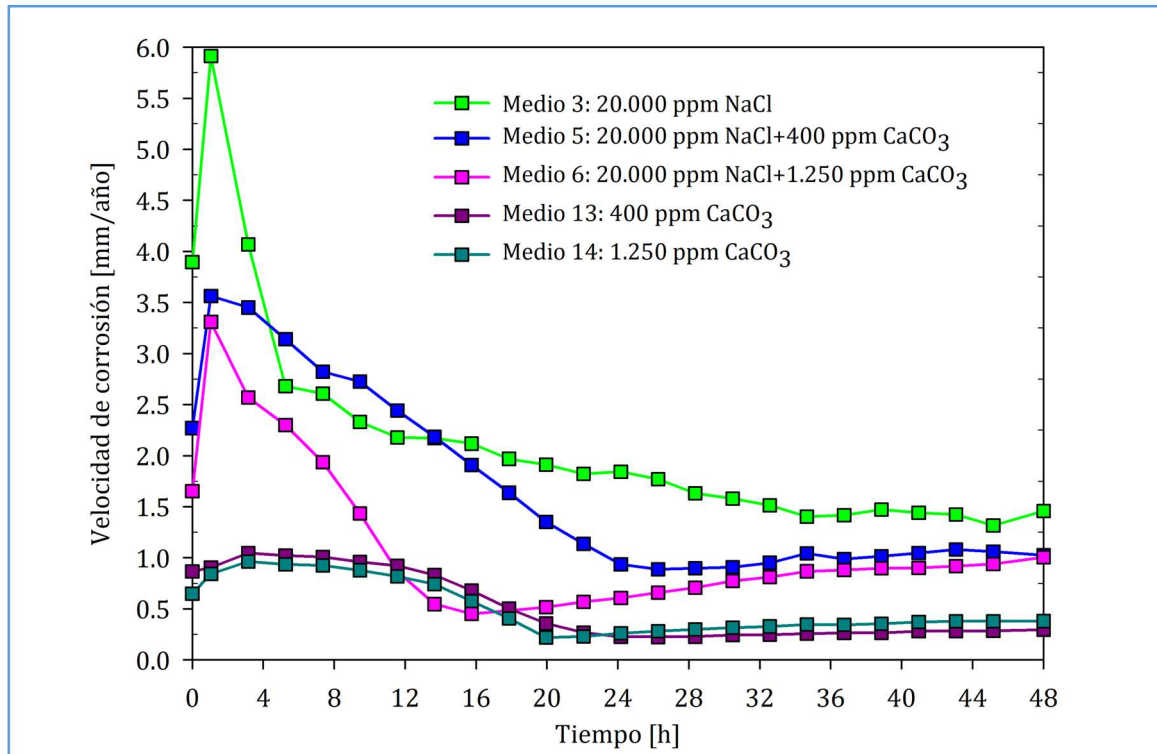


Figura 58: Evolución de las velocidades de corrosión de un acero al carbono API 5L-X42 en medios con Ca^{2+} agregado partir CaCO_3 en soluciones con o sin NaCl a 65°C , con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO_2 .

Hemos mencionado que la presencia de carbonatos mixtos en la superficie del metal dificulta la transferencia de masa de Fe^{2+} hacia afuera desde acero; por lo tanto, el límite de solubilidad de FeCO_3 se excede adyacente a la superficie metálica y se propicia la formación de FeCO_3 como una capa interna. La precipitación de FeCO_3 y su crecimiento en esta etapa es responsable de una mayor disminución en la velocidad de corrosión [30]. Lo cual se evidencia en el cambio de pendiente que se observa a partir de la hora 14 de exposición en la Figura 56 con los medios que contienen CaCO_3 (Medios 13 y 14 - Tabla 7). La presencia de una capa externa de ankerita y una interna de FeCO_3 fue identificada por Mansoori et al. [185]. Del mismo modo, la formación de siderita en medios que contienen NaCl también se corrobora en dicha publicación de Mansoori et al.[185].

De las curvas en la Figura 56 se pueden observar las siguientes etapas, similar a lo indicado por Burkle et al.[274]:

- ✓ **Corrosión activa o etapa de inducción:** En esta fase, aún no se producen ni nucleación ni crecimiento de cristales, pero se observa una alta velocidad de producción de iones Fe^{2+} .

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

- ✓ **Nucleación de cristales:** Aquí, se alcanza una saturación suficiente respecto de la ankerita sobre la superficie, lo que permite la nucleación de cristales. Sin embargo, la producción de Fe^{2+} sigue siendo elevada.
- ✓ **Nucleación y crecimiento de cristales:** La producción de Fe^{2+} llega a un nivel que permite la sobresaturación de FeCO_3 , provocando su precipitación sobre la superficie. Al mismo tiempo se favorece el crecimiento de los cristales de ankerita, incrementando así la pendiente negativa respecto de la etapa anterior.
- ✓ **Etapas de crecimiento o pseudopasivación:** En esta última fase, predomina el crecimiento de los cristales. Como se trabajó en un sistema cerrado y, por lo tanto, no estacionario, también se manifiesta un efecto estérico en presencia de alta sobresaturación. Esto, en conjunto, permite la evolución de una curva asintótica que se estabiliza en un valor de VC determinado principalmente por la calidad del sustrato que se ha formado.

La disminución en la resistencia de polarización (Ver Figura 19) luego de sobrepasado el mínimo en la velocidad de corrosión (Ver Figura 56) no solo se atribuye a la redisolución del Ca^{2+} , sino también a que una estructura menos compacta en la ankerita, con mayor contenido de calcio, ofrece menor protección en las etapas finales. Esta afirmación se sustenta en los cálculos de las distancias de enlace dentro de una supercelda de $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$ (cuando $x=0$ se tiene calcita y $x=1$ siderita) a lo largo del plano (104) realizados por Yue et al. [272].

Yue et al. [272] encontraron que la distancia Fe-O es de $2,1\text{Å}$ para la siderita y que la distancia Ca-O es de $2,4\text{Å}$ para la calcita. La introducción de calcio en la red de ankerita resultó en un debilitamiento de la interacción entre los cationes Ca^{2+} y C-O_3 , ya que la longitud del enlace Ca-O aumentó cuando la ankerita cambió de una estequiometría de $\text{Ca}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{CO}_3$ a otra de $\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{CO}_3$, comprimiendo el enlace Fe-O, lo que sugirió una energía de enlace no uniforme en la red de $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$. En cambio, para 75% de Ca^{2+} en el carbonato mixto, el aumento en la longitud del enlace de Ca-O dominó el parámetro de la red y resultó en la expansión del volumen total, con un aumento en la longitud del enlace de Fe-O, lo que sugirió que la estabilidad para ambos enlaces Ca-O y Fe-O disminuyó en el $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$ comparado con FeCO_3 puro. La menor protección observada en la Figura 54 cuando trabajamos con 1.250 ppm CaCO_3 (Medio 14 - Tabla 7) después de las 22 horas puede atribuirse a una estructura más holgada en los cristales de ankerita. Esto se debe a una mayor proporción estequiométrica de calcio en comparación con la ankerita formada en el Medio 13 (Tabla 7), lo cual genera un arreglo menos compacto que facilita la difusión de especies corrosivas y, por lo tanto, reduce la capacidad protectora del sustrato.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Ding et al. [27] señalaron que en los carbonatos el hierro puede ser sustituido por calcio sin modificar la estructura cristalina, gracias al fenómeno de isomorfismo. Este reemplazo provoca un incremento en las constantes de red a , b y c , dado que el radio del ion calcio (0,197 nm) es mayor que el del ion de hierro (0,127 nm). Por otro lado, Yue et al. [272] encontraron que a medida que los átomos de hierro fueron reemplazados por átomos de Ca dentro del cristal, el volumen de celda unitaria de $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$ tomó un arreglo más suelto o menos denso que el FeCO_3 , y la celda unitaria se aproximó al volumen de CaCO_3 .

Como fuera indicado por Yue et al. [272] cuando solo existía FeCO_3 los átomos de C y O se unieron mediante una alta densidad electrónica, formando una unidad estructural molecular conectada por fuertes enlaces covalentes. En las regiones alrededor de los iones Fe, se observaron superposiciones de electrones con el oxígeno adyacente. Esta interacción mostró características tanto de enlaces covalentes (compartición de electrones) como de enlaces iónicos (transferencia de electrones), siendo este último el tipo de enlace predominante [275].

Asimismo, Yue et al. [272] indicaron que después de la coprecipitación de Ca^{2+} no se observó interacción electrónica entre Ca y O debido a la distancia relativamente más larga en comparación con la distancia entre Fe y O. Sin embargo, el enlace entre los átomos de Fe y O mejoró con el aumento de Ca^{2+} de un 25 a un 50%. Al seguir aumentando el nivel de coprecipitación de Ca^{2+} , se produjo una rotación en el plano de las unidades estructurales moleculares C–O₃. Este cambio estructural fue causado por la repulsión de los átomos de calcio. Cuando los contenidos en este catión se acercaron al 75%, el volumen expandido resultó en una disminución en las interacciones entre cationes y oxígeno (enlaces Ca-O y Fe-O). La diferencia de densidad electrónica entre los enlaces Ca-O y los enlaces Fe-O indicó que los primeros (Ca-O) se rompían preferentemente durante la disolución del carbonato mixto de hierro y calcio [272].

Este fenómeno de debilitamiento de los enlaces Ca-O, cuando aumenta la cantidad de calcio en el sustrato, es el que explica por qué el potencial de circuito abierto, luego de pasar por un máximo disminuye, en las soluciones con las que se trabajó a las mayores concentraciones de calcio en nuestra investigación (1.250 ppm CaCO_3 - Medio 14-Figura 59).

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

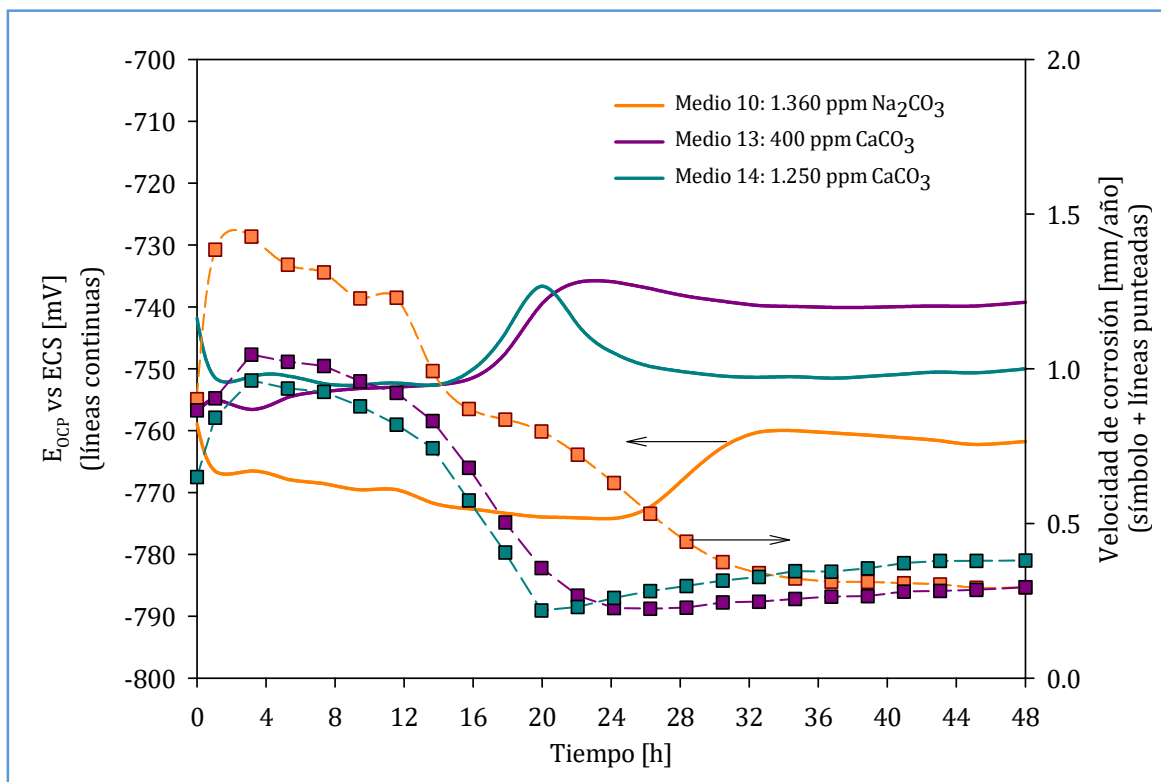


Figura 59: Evolución de los potenciales de circuito abierto y de las velocidades de corrosión de un acero al carbono API 5L-X42 en medios en los que se forma ankerita respecto de los que se forma siderita, a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm y saturados con CO₂.

La ruptura de los enlaces Ca-O es la que permite que más Ca²⁺ se libere desde el depósito al medio y por ende disminuya la Rp (Ver Figura 20), ya que se posibilita la transferencia de carga debido a la redisolución de Ca²⁺. Por lo que el potencial de circuito abierto aumenta (hora 20) y luego disminuye en la solución con mayor concentración del catión, tal como se aprecia en la Figura 59.

Un efecto similar, de aumento de VC luego de registrado el mínimo, se observa en las soluciones de NaCl+CaCO₃ pero con pendientes mayores en la zona de pseudopasivación (Medios 5 y 6 - Figura 58), que cuando existe sólo CaCO₃ (Medios 13 y 14 - Figura 58). Esto es en parte a la presencia de Cl⁻ en el medio, pero también a que esa zona debilitada en los enlaces Ca-O permite la introducción de Na⁺ en la red generando mayor cantidad de estructuras defectuosas.

Al comparar en la Figura 59 las soluciones donde es factible la formación de siderita (Medio 10 - Tabla 7) con los Medios 13 y 14 (Tabla 7), en los que se forma ankerita, se observa que la VC hasta la hora 32 es consistentemente menor en los medios donde se genera el carbonato mixto. Además, los potenciales de circuito abierto en los sistemas con CaCO₃ son siempre más positivos en comparación con aquellos en los que únicamente se forma siderita, lo que es característico

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

de sistemas menos activos asociados a la presencia de ankerita. Este comportamiento se corrobora al comparar las imágenes mostradas en la Figura 46-H, J y K.

A partir de la hora 32 (Ver Figura 59), las velocidades de corrosión para los Medios 10, 13 y 14 (Tabla 7) comienzan a converger, mostrando tendencias similares. Este comportamiento puede atribuirse a la naturaleza no estacionaria de los sistemas, que favorece la sobresaturación de FeCO_3 en el Medio 10, así como en los Medios 13 y 14. Es importante destacar que, en estos dos últimos, la siderita se forma durante una segunda etapa de nucleación y crecimiento de cristales. Por lo tanto, en los tres casos, la siderita se consolida como el componente principal que aporta propiedades protectoras durante la etapa de pseudopasivación, lo que explica la similitud observada en las curvas en este periodo.

En condiciones ácidas, a medida que aumenta el pH, la corrosividad de la solución generalmente disminuye, cuando se trabaja en CO_2 , debido a la reducción de iones H^+ disponibles para la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno. Asimismo, a mayores pH incrementa la concentración de CO_3^{2-} (del equilibrio de $\text{CO}_2\text{-CO}_3^{2-}$), por lo que la concentración de Fe^{2+} requerida, para superar la solubilidad del FeCO_3 , se reduce (Ver ecuación (60)), lo que significa que la saturación se alcanza más rápidamente. Esto da como resultado niveles substanciales de precipitación sobre la superficie del acero, disminuyendo las tasas de corrosión antes y más rápido a medida que aumenta el pH [274]. Por ende, la nucleación de cristales aumenta considerablemente propiciando la formación de una película de menor espesor pero mucho más densa y protectora. Se debe tener presente que a bajo nivel de saturación se favorece el crecimiento de los cristales y a alto nivel de saturación se propicia la nucleación de estos.

En función de lo anteriormente dicho se esperaría ver en la Figura 59 que en el medio con 1.360 ppm Na_2CO_3 (Medio 10 - Tabla 7), con un pH= 6,64 mayor al de las soluciones con CaCO_3 (Medios 13 y 14 - Tabla 7), la VC fuera menor. Al constatarse lo contrario, se termina de demostrar que la formación de ankerita es la que brinda esa protección que provoca menores VC.

Por último se podría alegar que el comportamiento observado para los medios se debe a que estamos trabajando con soluciones que tienen carbonatos y cloruros y no a la presencia de calcio. Para lo cual resulta esclarecedor evaluar los resultados procesados en la Tabla 24.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

Tabla 24: Velocidades de corrosión máxima, mínima y final de un electrodo plano de acero al carbono al carbono API 5L-X42 en ensayos durante 48 h, en soluciones a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.

Medio	NaCl [ppm]	CaCO ₃ [ppm]	CaCl ₂ [ppm]	Na ₂ CO ₃ [ppm]	pH	VC [mm/año]			Tiempo de VC [h]	
						Máxima	Mínima	Final	Máxima	Mínima
2	20.000	-	1.380	-	4,10	5,99	2,28	2,61	1	9
3	20.000	-	-	-	4,12	5,90	1,32	1,46	1	45
4	20.000	-	-	1.360	6,45	3,61	1,18	1,18	1	48
5	20.000	400	-	-	5,94	3,56	0,89	1,03	1	26
6	20.000	1.250	-	-	6,17	3,31	0,45	1,00	1	16
8	1.450	-	-	-	3,91	2,53	0,16	0,17	1	41
9	-	-	1.380	-	4,16	2,21	0,13	0,13	1	48
10	-	-	-	1.360	6,64	1,38	0,29	0,29	3	45
11	-	-	500	-	4,20	1,18	0,14	0,14	1	48
13	-	400	-	-	6,10	1,05	0,22	0,29	3	26
14	-	1.250	-	-	6,17	0,93	0,22	0,38	3	20

En la Tabla 24 se puede ver que, para todos los sistemas a los que se agrega CaCO₃ (Medios 5, 6, 13 y 14 - Tabla 7, el punto de menor VC se encuentra entre la hora 16 a 26 h, mientras que para el resto de los sistemas se presenta al final del ensayo y que, por tanto, esta disminución en la VC no sólo se debe a la instauración de una película protectora, sino a una cuestión estérica ya que las soluciones se encuentran sobresaturadas luego de 48 h de reacción. La redisolución de la fase CaCO₃ provoca el aumento en la VC, luego de alcanzado el mínimo. Y en el caso de los Medios 5 y 6 que además tienen sodio, la redisolución más marcada encuentra su raíz en la creación de defectos en la red de la ankerita al ingresar Na⁺ en los cristales de este carbonato mixto. Por otra parte el agregado de Ca²⁺ como CaCO₃ retrasa la aparición del máximo de velocidad debido a la formación de ankerita con menor cantidad de defectos originados por el Na⁺.

En otro orden de cosas y de la Tabla 24, si se ahonda sobre las soluciones de menor concentración, resulta llamativo el hecho que para las soluciones de bajo pH (resaltadas en celeste) y con cloruros, el valor de VC mínima y final es menor al que se registra para las soluciones con CaCO₃ (Medios 13 y 14- Tabla 7) o Na₂CO₃ (Medio 10- Tabla 7) que presentan mayor pH y no tienen el ion cloruro. Lo cual resulta contrario a lo que se espera obtener. Esto es sin dudas debido a la presencia de corrosión por picado en estos medios, que si bien arrojan

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

valores menores de VC promedio a lo largo de la superficie, son mucho más agresivas y puntuales. Este ataque localizado se constata en la Figura 61, no así en las soluciones con CaCO_3 mostradas en la Figura 60. Cabe mencionar que esta baja VC, cuando existe corrosión localizada, es inherente al método de estudio aplicado durante esta investigación pero que se discrimina con las imágenes metalográficas. El daño por picado a las 48 h con los Medios 8, 9 y 11 (Tabla 7) se constata también en la Figura 46-F,G e I. Mientras que el daño generalizado con los Medios 10, 13 y 14 se observa en la Figura 46-H, J y K.

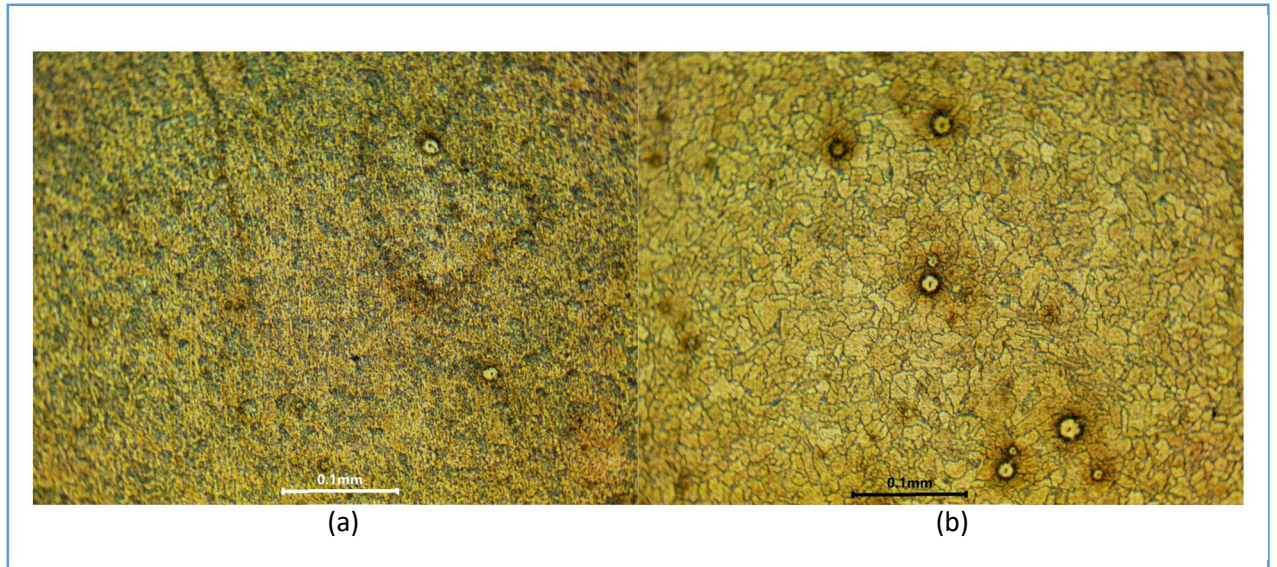


Figura 60: Imágenes con microscopio metalográfico 20X a la hora de inmersión de un electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones a 65 °C, con agitación magnética 600 rpm, en soluciones saturadas con CO_2 . (a) 400 ppm CaCO_3 , (b) 1.360 ppm Na_2CO_3

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

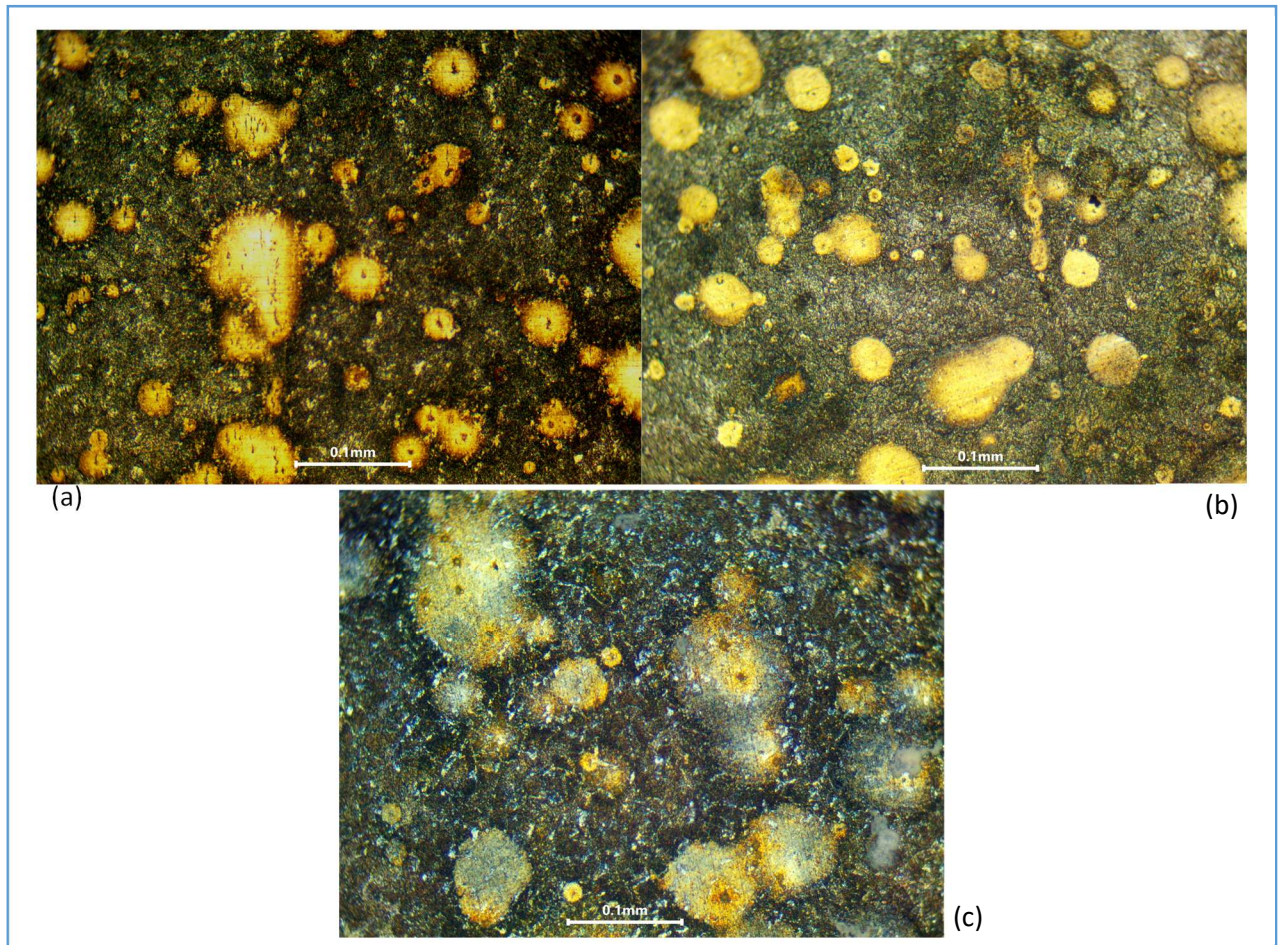


Figura 61: Imágenes con microscopio metalográfico 20X de inmersión de un electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones a 65 °C, con agitación magnética 600 rpm, en soluciones saturadas con CO₂. (a) 500 ppm CaCl₂, (b) 1.380 ppm CaCl₂, (c) 1.450 ppm NaCl.

6.3. Análisis de las curvas de polarización potenciodinámica cíclica

La diferencia entre las curvas de barrido en sentido positivo (líneas continuas) con las curvas de barrido en sentido negativo (líneas punteadas), en los gráficos de las polarizaciones potenciodinámicas cíclicas, se denomina histéresis. En el presente análisis llamaremos histéresis negativa cuando el grado de pasivación de la superficie es mayor en los potenciales más nobles, lo que hace que las densidades de corriente en el barrido inverso sean menores que las densidades de corriente a los mismos potenciales de avance [276]. Se hace esta mención porque diferentes referencias bibliográficas pueden modificar la definición de histéresis negativa y positiva.

Se observa en los Medios 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 13, 14 y 15 (Tabla 7) que las curvas en los barridos en sentido negativo, en general, se superponen con los barridos en sentido positivo (marcados con un asterisco en la Tabla 25)

Tabla 25: Medios con curvas de polarización potenciodinámica sin histéresis indicados con () para electrodo de acero al carbono API 5L-X42 en medios a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturados con CO₂.*

Medio	NaCl [ppm]	CaCO ₃ [ppm]	CaCl ₂ [ppm]	Na ₂ CO ₃ [ppm]	
1	20.000	-	5.000	-	*
2	20.000	-	1.380	-	*
3	20.000	-	-	-	*
4	20.000	-	-	1.360	
5	20.000	400	-	-	*
6	20.000	1.250	-	-	*
7	20.000	1.700	-	-	*
8	1.450	-	-	-	*
9	-	-	1.380	-	*
10	-	-	-	1.360	
12	-	-	-	424	*
13	-	400	-	-	*
14	-	1.250	-	-	*
15	-	1.700	-	-	*

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

De la Figura 27 a la Figura 44 no se observan histéresis positivas o negativas significativas en las curvas para todos los medios, excepto en los que se trabajó con 1.380 ppm de Na_2CO_3 (la mayor concentración de la sal en esta investigación). Tampoco un valor de potencial de Flade es reconocible. En todos los medios, el electrodo de trabajo muestra un fuerte aumento de la densidad de corriente anódica a potenciales mayores que E_{corr} . La diferencia entre la densidad de corriente al mismo potencial entre el barrido en sentido positivo y en sentido negativo es muy pequeña para todos los sistemas, con excepción de los Medios 4 y 10 (medios con Na_2CO_3 -Tabla 7).

La ausencia de un bucle de histéresis durante la exploración de potencial y el aumento de corriente sin un claro potencial de Flade (Ver Figuras 27, 28, 29, 31, 32, 33, 35,36, 40, 42,43 y 44), podrían llevar a pensar que lo que está sucediendo en todos los medios es una disolución activa [277,278] sin picado, es decir que la corrosión localizada por rotura de una capa pasiva no ocurre y que podría ser un signo de una superficie activa y corrosión general .

Esta interpretación debe acompañarse de las micrografías metalográficas en cada medio (Figura 45), teniendo presente que la condiciones que se presentan en estas imágenes, son las de la probeta metálica al momento de ser sometida a la polarización potenciodinámica.

En los medios 1, 2, 3, 8 y 9 (Tabla 7), las curvas de polarización potenciodinámica (Figura 27, Figura 28, Figura 29, Figura 35 y Figura 36) y las micrografías metalográficas correspondientes (Figura 45- A,B,C,H,I) evidencian que el potencial de equilibrio coincide con el potencial de picado. Las micrografías muestran la presencia de picaduras en las muestras al potencial de equilibrio, lo que indica que, desde este punto, el crecimiento de las picaduras existentes es el mecanismo predominante, sin posibilidad de pasivación, y se observa un incremento de las densidades de corriente hasta valores superiores a 50 mA/cm^2 al avanzar la polarización en sentido anódico. Cabe destacar que un comportamiento similar ha sido reportado por investigaciones precedentes [276,279–281]. En el Medio 1 (Figura 27) se puede observar que el potencial E_r (potencial de protección o repasivación) es menor que el E_{corr} por lo que no son susceptibles de repasivarse las picaduras formadas y por ende incapaces de detener la corrosión localizada aún a potenciales por debajo de E_{corr} . Al no haber diferencia entre la nariz anódica y el E_{corr} el film no tiene persistencia sobre la superficie y es inestable [276,282,283].

Una situación similar se observa en los medios 5, 6 y 7 (Tabla 7). Las curvas de polarización potenciodinámica (Figura 31, Figura 32 y Figura 33) y las micrografías metalográficas correspondientes (Figura 45-E,F,G) evidencian que el potencial de corrosión coincide con el potencial de picado. Aunque las micrografías muestran una menor densidad de picaduras al potencial de equilibrio en comparación con los medios que contienen únicamente cloruros sin

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

la adición de sales de carbonato (Medio 1, 2 y 3), el daño por picado sigue presente. Este comportamiento sugiere que, al aumentar la polarización en sentido anódico, se produce una profundización del ataque existente, lo que se refleja en el incremento constante de la densidad de corriente, alcanzando valores superiores a 30 mA/cm^2 . En el Medio 7 (Figura 33) se puede observar que el potencial E_r (potencial de protección o repasivación) es menor que el E_{corr} por lo que no son susceptibles de repasivarse las picaduras formadas y por ende incapaces de detener la corrosión localizada aún a potenciales por debajo de E_{corr} .

Una situación distinta se observa en los Medios 12, 13, 14 y 15 (Tabla 7). Las curvas de polarización potenciodinámica (Figura 40, Figura 42, Figura 43 y Figura 44) y las micrografías metalográficas correspondientes (Figura 45- L, M,N,O) evidencian que no se presenta picado en estas condiciones. Estas curvas denotan un comportamiento de disolución activa sin posibilidades de pasivarse, ya que, incluso al realizar un barrido de potencial hasta 1000 mV, no se observa un decaimiento en la densidad de corriente a lo largo del rango, alcanzando asintóticamente valores de $3\text{-}4 \text{ mA/cm}^2$. Este comportamiento puede atribuirse a la formación de un sustrato protector de ankerita, que si bien inhibe el ataque, no posee las características de un depósito completamente pasivante. En su lugar, presenta un comportamiento pseudopasivo.

Ahora bien de la Figura 62 analizando los Medios 4 y 10 (Tabla 7), juntamente con la Figura 45- D y J (que no evidencian picado) vemos que presentan una histéresis negativa. Estos medios tienen en principio una disolución activa para luego pasivarse y finalmente presentar picado. El potencial de transición anódico-catódico (nariz anódica) en la curva de barrido en sentido negativo, denotado por la drástica disminución de la densidad de corriente, ocurre a potenciales más nobles que el E_{corr} en ambos medios. La histéresis negativa en el barrido en sentido negativo muestra que la corrosión por picaduras ocurre a potenciales más positivos que E_{corr} , pero se detiene debido a la repasivación de las picaduras en la superficie. Se debe tener en cuenta que el E_p es el potencial de picado o de ruptura y es el valor al cual la densidad de corriente incrementa rápidamente ya sea porque los defectos del film pasivo hacen que el sustrato no sea estable o bien por la ruptura del film del óxido en presencia de iones agresivos [276]. Para el caso del Medio 10 (Tabla 7) se obtiene un valor de resistencia por picado, $R_{\text{pit}} = |E_{\text{corr}} - E_p| = 1,66 \text{ Volts}$ (Ver Tabla 26), lo cual nos está indicando que el film formado es estable y con alta resistencia a la corrosión por picado [284–287]. En estos medios se observa la estabilidad del comportamiento pasivo a potenciales mayores que E_{corr} y la histéresis negativa confirma la resistencia a la corrosión localizada del acero al carbono en este medio [288]. Si bien la resistencia del Medio 4 (Tabla 7) a la nucleación de las picaduras es mucho menor que para el

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Medio 10 (Tabla 7), la histéresis (positiva) típica de presencia de picaduras no apareció en los resultados.

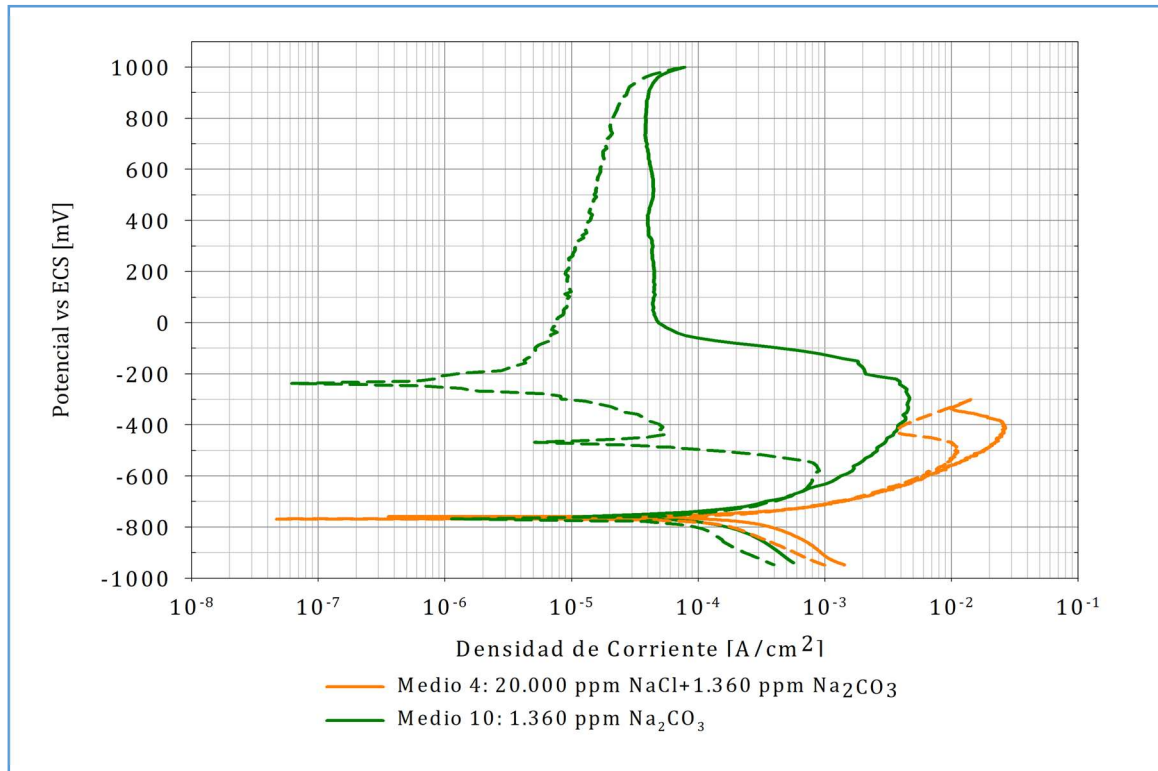


Figura 62: Polarización potenciodinámica de electrodo de acero al carbono API 5L-X42, barrido en sentido positivo y en sentido negativo a 0,1mV/s para soluciones con Na₂CO₃ a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm y saturadas con CO₂.

Tabla 26: Resumen de los parámetros relevantes de las polarizaciones potenciodinámicas de un electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en soluciones con Na₂CO₃ a 65 °C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.

Medio	E _{corr} [mV]	E _p [mV]	Resistencia a la nucleación de picaduras R _{pit} = E _{corr} -E _p [mV]
4	-755	-334	421
10	-760	900	1.660

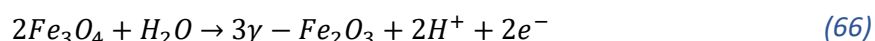
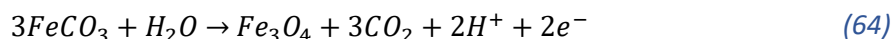
De la Figura 62 y para el Medio 10 (Tabla 7) se observa un potencial de Flade de -296 mV y una densidad de corriente de $4 \cdot 10^{-5}$ A/cm² en el rango de 0-900 mV, presentando el comportamiento típico de una curva de polarización que presenta pasivación. El material fue pasivado durante el medio ciclo en donde se varió el potencial hacia valores más positivos, ya que se observa una abrupta caída de corriente alrededor de los -300 mV. Durante el medio ciclo

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

siguiente en el barrido hacia potenciales más negativos, el film formado sobrevive, ya que no se observa un pico significativo de reducción.

Se destaca el hecho que al aumentar la concentración agregada de Na_2CO_3 , de 424 a 1.360 ppm, se hace presente una zona de pasividad en el metal. Un comportamiento similar ha sido reportado Zhu et al. [119] cuando trabajaron con NaHCO_3 . Estos investigadores informaron que para 0,003M NaHCO_3 la curva de polarización presenta una disolución permanente pero que con una concentración de 0,03 M observaron una aparición débil de pasividad (50°C, 1 bar CO_2). En nuestro trabajo observamos que para el Medio 12 de 424 ppm Na_2CO_3 (0,004M) la disolución es activa en el rango estudiado (Ver Figura 40 y Figura 45-L). Pero para el Medio 10 de 1.360 ppm Na_2CO_3 (0,0128M), el comportamiento cambia abruptamente, como se puede ver en la Figura 62. Desde el E_{corr} hasta el potencial de Flade, la densidad de corriente aumenta a medida que el potencial aumenta, la reacción de oxidación anódica fue la disolución del Fe metálico a iones ferrosos Fe^{2+} . Una vez que se excede localmente el límite de solubilidad del FeCO_3 este sustrato se forma sobre la superficie. El crecimiento de la película protectora contra la corrosión disminuye la densidad de corriente y el resultado es un notable retroceso en la curva de polarización. La densidad de corriente anódica decae drásticamente, desde $4 \cdot 10^{-3}$ a $4 \cdot 10^{-5}$ A/cm², dos órdenes de magnitud, estabilizándose en $4 \cdot 10^{-5}$ A/cm² a partir de 0 mV.

La pasividad informada por Zhu et al. [119] se ve propiciada por la transformación parcial de FeCO_3 en óxidos, de acuerdo con las reacciones, favorecidas con un aumento de pH:



De la Tabla 11 se puede observar que el Medio 10 con de Na_2CO_3 posee un pH = 6,64, que favorece la formación de estos óxidos, termodinámicamente más estables y protectores que el FeCO_3 [119,289]. Hecho, que por otra parte, verificamos en la polarización potenciodinámica.

Otro aspecto para resaltar es que si bien resulta entendible la verificación de un E_p cuando se trabaja con la solución de $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$, por la presencia de Cl^- en el medio, puede necesitar mayor desarrollo la aparición de un E_p en la solución con $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$. La presencia de un potencial de picado elevado en este tipo soluciones encuentra su respuesta en lo discutido en las sesiones anteriores respecto a la generación de defectos en la red cristalina inducidos por la presencia de sodio que se traduce en la formación de un sustrato con estados localizados y vacancias que actúan como dopantes. Estas características hacen que la película sea más

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

susceptible de ruptura por adsorción de aniones (como el HCO_3^-) o por un campo eléctrico aplicado. Durante la formación de la película pasiva, las vacancias de cationes pueden acumularse, generando condensados en la interfase película/metal. Si la difusión de vacancias es rápida y no puede ser equilibrada, se generan concentraciones críticas que adelgazan la película y llevan a su ruptura sobre todo al ser sometido el material a altos sobrepotenciales. Esto puede hacer que la película con defectos sea menos estable y más susceptible a la ruptura y al picado. Cabe destacar que la presencia de un Ep en soluciones sin Cl^- ha sido informada en otros estudios precedentes [119–122].

Por otra parte bajo CO_2 las películas a menudo se forman de manera errática, especialmente bajo condiciones de bajo flujo o a temperaturas elevadas, como es el caso de nuestro trabajo. La película metaestable y tenue probablemente contribuye al inicio de la corrosión localizada. A diferencia de la mayoría de las películas de óxido "verdaderas", muy delgadas y realmente pasivas, la estructura y las propiedades protectoras de estas películas son muy dependientes de las condiciones bajo las cuales se forman [290].

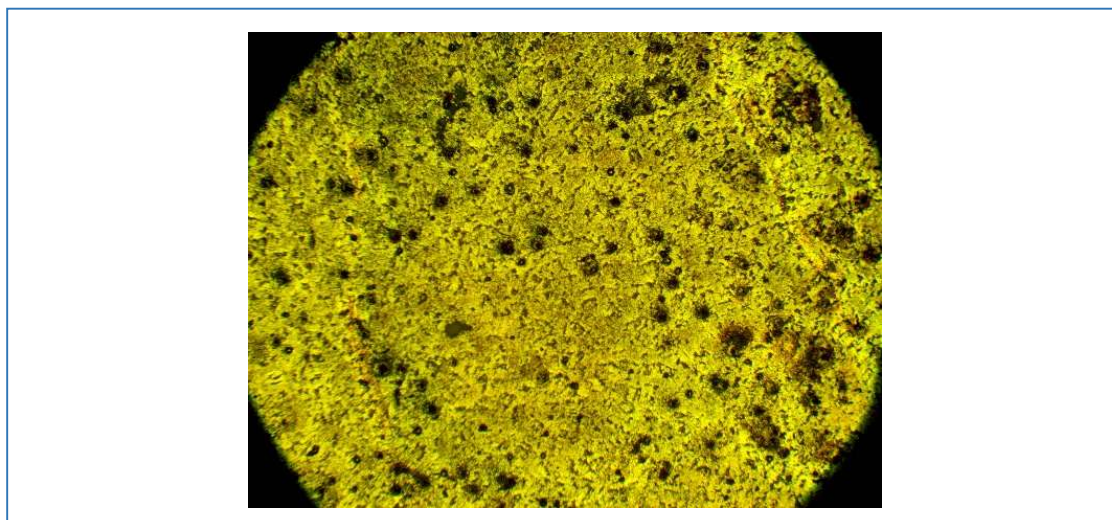


Figura 63: Evidencia de ataque por picado al final del barrido en sentido positivo (0,1 mV/s) durante la polarización potenciodinámica del electrodo plano de acero al carbono API 5L-X42 en una solución de 1.360 ppm de Na_2CO_3 , a 65 °C, con agitación magnética a 600 rpm y saturada con CO_2 . Aumento: 10x.

Por otra parte, si bien el potencial de $E_p=800-900$ mV ha sido informado por Xue et al. [289] como potencial de transpasividad y no de picado, en esta investigación se reporta como potencial de picado debido a la imagen metalográfica mostrada en la Figura 63.

Ahora bien, habiendo discutido las curvas de polarización, resulta interesante focalizar la atención sobre los barridos en sentido positivo.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

De la Figura 64 en todos los sistemas, para la rama catódica se observa una corriente limitante, la cual es una consecuencia directa de la depleción o agotamiento de los iones H^+ cerca de la superficie y de la lenta velocidad de hidratación del CO_2 [239].

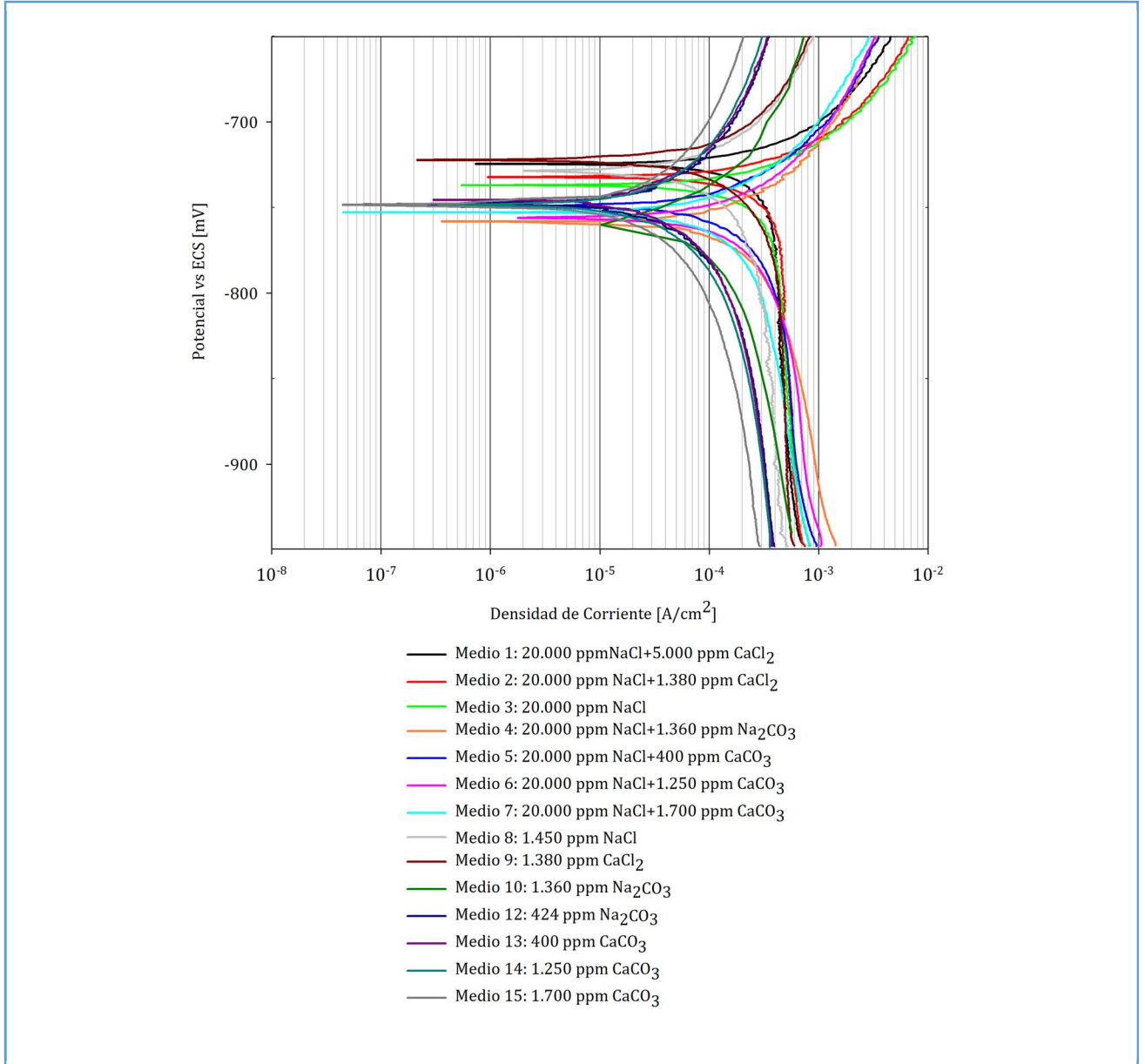


Figura 64: Densidad de corriente catódica límite para electrodo de acero al carbono API 5L-X42 a partir del barrido en sentido positivo a $0,1$ mV/s de las polarizaciones potenciodinámicas cíclicas en soluciones con agitación magnética a 600 rpm y saturadas con CO_2 .

A pesar de que los medios presentan variaciones de pH significativas, desde 3,91 hasta 6,64 (Ver Tabla 11), las densidades de corriente límite observadas en las ramas catódicas de las curvas varían en menor medida de lo esperado, manteniéndose en el rango de 2×10^{-4} a $1 \times 10^{-3} A/cm^2$ (Ver Figura 64).

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Si la reducción catódica estuviera dominada exclusivamente por los protones (H^+) presentes en el medio, un aumento de pH de una unidad debería provocar una disminución de la densidad de corriente en un factor de 10, proporcional a la concentración de H^+ [39]. Esta proporcionalidad puede explicarse considerando que la densidad de corriente catódica es proporcional a la densidad de corriente de intercambio (i_0), la cual, a su vez, es directamente proporcional a la concentración de protones ($[H^+]$) en el medio. Por lo tanto, para un cambio de pH desde 4,10 hasta 6,64 (2,53 unidades de pH- Ver Tabla 11), se esperaría una disminución de la densidad de corriente de aproximadamente 347 veces ($10^{2,54}$).

Sin embargo, en las soluciones saturadas con CO_2 , la concentración de H_2CO_3 no varía significativamente con el pH [63], lo que implica que la densidad de corriente limitada por la reacción química se mantiene constante. A pH cercanos a 6, la concentración de H^+ en el seno de la solución es baja y su contribución a la densidad de corriente es menor. En estas condiciones, el flujo de CO_2 y H_2CO_3 hacia la superficie del acero adquiere mayor relevancia, ya que estas especies se consumen directamente contra la superficie, ya sea por reducción directa o por disociación para generar H^+ , que luego son reducidos [39,53]

Debido a que las variaciones observadas en la Figura 64 sobre las densidades de corriente límite son considerablemente menores a las que se esperaría obtener para un control neto por activación, pero no se mantienen constante como se esperaría para un control neto por transferencia de masa, es que se concluye que la corriente limitante en las soluciones de CO_2 está determinada por un control mixto, compuesto por un componente limitado por la reacción química y otro limitado por la concentración de H^+ [39,53].

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

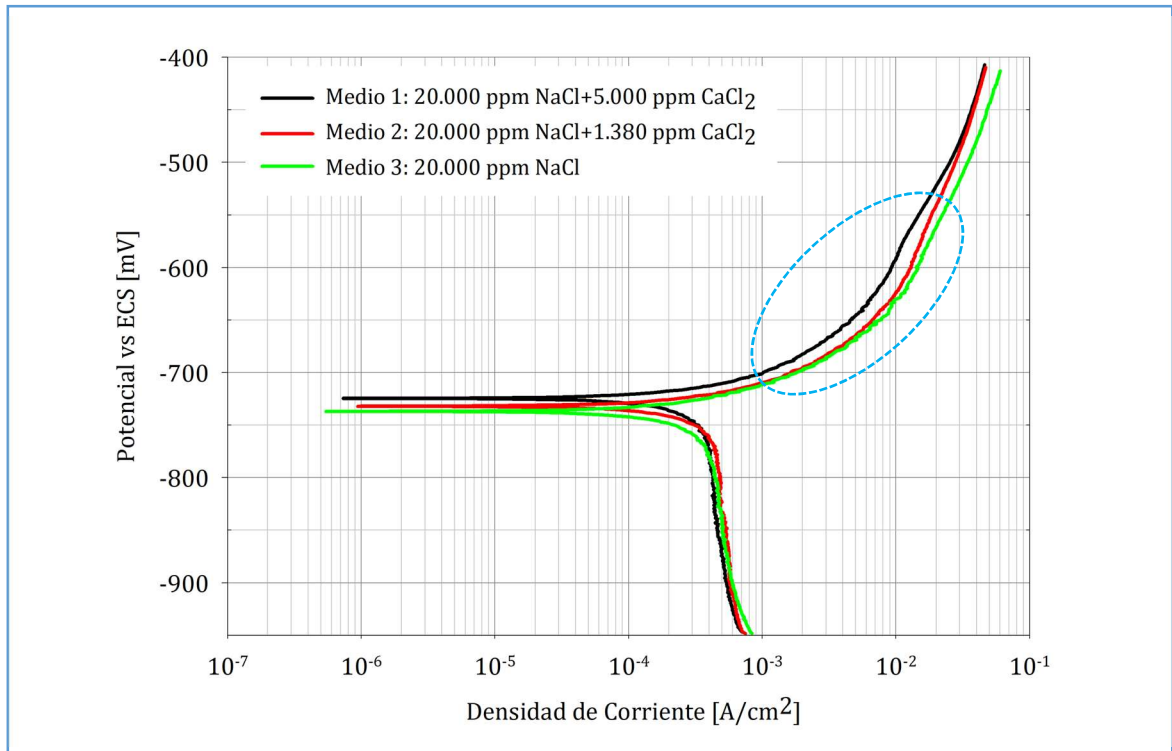


Figura 65: Polarización potenciodinámica de electrodo de acero al carbono API 5L-X42, barrido en sentido positivo a $0,1\text{mV/s}$, en soluciones de NaCl y de NaCl+CaCl₂, a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.

Por otra parte se observa que para los Medios 1, 2 y 3 (Tabla 7) la densidad de corriente de corrosión sólo aumenta en $20\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a pesar de que el contenido salino aumenta de manera significativa como se puede observar de la Figura 65 y de la Tabla 11. En la Figura 65 vemos que las curvas de polarización casi se superponen a pesar de su gran diferencia en contenido de sales. Dando cuenta estos hechos que a valores elevados en el contenido de Cl⁻, por encima de un valor umbral o límite [74,75], las reacciones catódicas se vuelven más dominantes en el proceso de corrosión [74]. Esto se debe principalmente a que la disolución de CO₂ en agua con alto contenido de Cl⁻ se ve restringida, lo que hace que la concentración de H₂CO₃ disminuya y también lo haga la VC [49,213]. Como mencionan Lui et al. [75] la reacción catódica es el paso controlante de la velocidad durante la corrosión del acero en presencia de CO₂. La reducción de especies como H⁺, H₂O, H₂CO₃ y HCO₃⁻ es la reacción catódica principal y está controlada por activación [239,291,292]. Es decir, esa reacción específica está determinada por la rapidez con la que los electrones pueden ser transferidos a los iones reducidos en la interfase metal-solución. Pero este control cambia al aumentar la concentración de Cl⁻. Cuando se agrega una sal iónica como NaCl al agua, los iones de la sal atraen moléculas de agua para “solvatarlos”. Esto reduce la afinidad de las moléculas no polares de CO₂ con el agua y disminuye la solubilidad del CO₂ en esta [75]. En otras palabras, el contenido de CO₂ disuelto en el agua disminuye con la

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

presencia de cloruro. La solubilidad del CO_2 obedece la ley de Henry y se ve afectada por la presión, la temperatura y la salinidad. El aumento en el contenido de Cl^- reduce la solubilidad del CO_2 en el agua, ya que aumenta la constante de la ley de Henry [293–295]. Al disminuir el contenido de CO_2 en solución, también lo hacen los contenidos de H^+ , H_2CO_3 y HCO_3^- , lo que conduce a un aumento en el pH de la solución saturada con CO_2 . En consecuencia, la disponibilidad de H^+ , H_2CO_3 y HCO_3^- sobre la superficie del acero se reduce y todo el proceso de corrosión está controlado tanto por pasos de activación como de transferencia de masa con un aumento de Cl^- [75,76]. El control de la transferencia de masa se vuelve más eficiente a medida que el contenido de Cl^- aumenta. Cuando el Cl^- y otros aniones coexisten, y particularmente cuando el contenido de Cl^- es elevado, este es preferencialmente adsorbido en la superficie del metal, por lo que la oportunidad de H^+ , H_2O , H_2CO_3 y HCO_3^- de participar en la reacción disminuye [75]. Estos efectos hacen que el aumento de VC en los Medios 3 a 1 (Tabla 7) no sea proporcional a la concentración de las soluciones y de allí la superposición en las curvas en la Figura 65.

Por otra parte se observa una disminución de la densidad de corriente cuando aumenta la concentración de Ca^{2+} , evidenciada por el desplazamiento hacia la izquierda de las curvas anódicas (zona demarcada con línea punteada en la Figura 65), que indica que la presencia Ca^{2+} se suma al efecto de la solubilidad del CO_2 , contrarrestando la agresividad del Cl^- . Con el Ca^{2+} se forma ankerita que es un sustrato protector que aparece más rápidamente que el FeCO_3 .

Ahora si en la Figura 66 comparamos los Medios 3 y 8 (Tabla 7) la variación en la VC es importante, la curva catódica y la curva anódica muestran la misma tendencia; ambas cambian a valores más pequeños de densidad de corriente con la disminución en la concentración de cloruros. Lo que sugiere que la presencia de NaCl a nivel de las concentraciones trabajadas aumenta tanto las reacciones catódicas como anódicas, sobre todo estas últimas.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

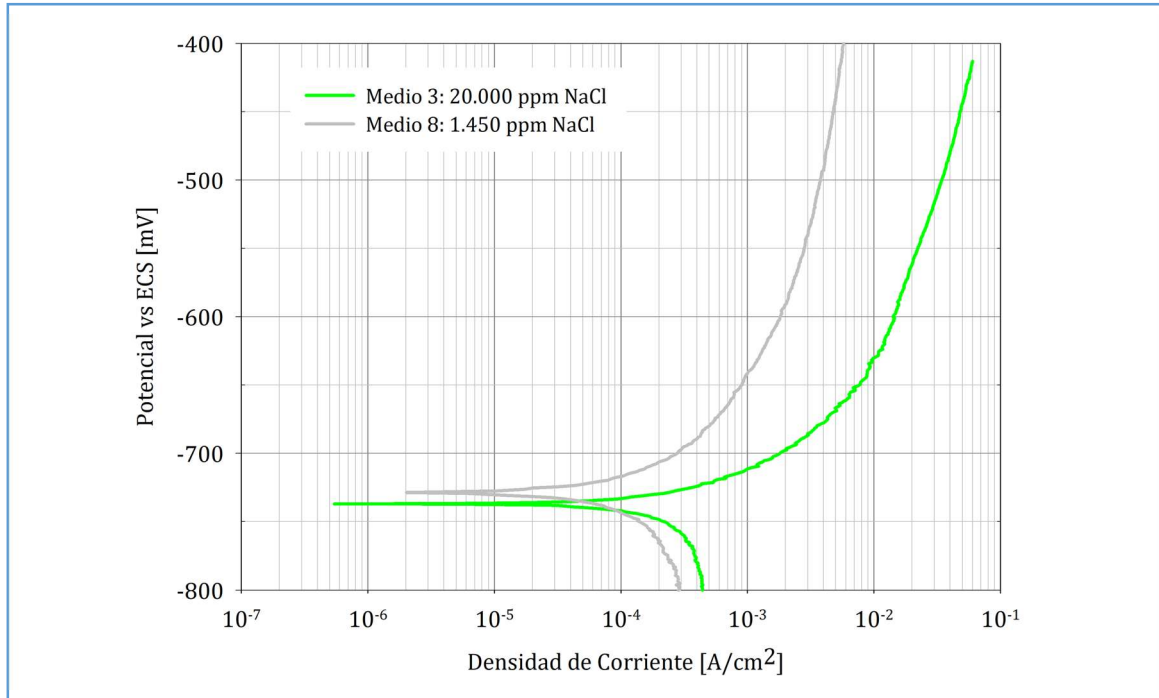
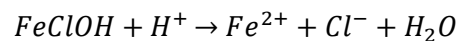
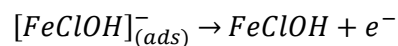
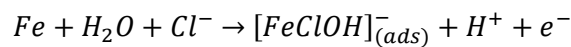


Figura 66: Polarización potenciodinámica de electrodo de acero al carbono API 5L-X42, barrido en sentido positivo a 0,1mV/s, en soluciones de NaCl, a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.

En la Figura 66 cuando el contenido de Cl⁻ incrementa de 0,88 gr/L (1.450 ppm- Medio 8)) a 12 gr/L (20.000 ppm- Medio 3), la densidad de corriente (j_{corr}) aumenta, el potencial de corrosión se mueve hacia un valor más negativo y la curva de polarización se desplaza hacia la derecha. Incrementando el contenido de Cl⁻ también lo hace la velocidad de la reacción anódica, por lo que aumenta la velocidad de corrosión, similar a lo encontrado por Liu et al. [75]. De acuerdo con este mismo autor y a otros [210–212], el mecanismo catalítico es una de las razones del incremento de la velocidad de corrosión y el proceso anódico es:



El mecanismo catalítico explica cómo especies como Cl⁻ y H₂CO₃ amplifican la corrosión, al desestabilizar las películas protectoras, incrementar la velocidad de reacciones catódicas y regenerarse continuamente para mantener su efecto, resultando complementario al mecanismo de Galvele en ambientes donde la corrosión es compleja, como en sistemas saturados con CO₂ o con altos niveles de cloruros.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

En concordancia con lo indicado por Liu et al. [75] el número de agujeros o grietas en los productos de corrosión se eleva a medida que aumenta el contenido de cloruros, por lo que el medio puede pasar a través del film. Consecuentemente la corrosión de la matriz metálica se acelera. Ya que el radio del Cl^- es pequeño, puede penetrar los productos de corrosión y agregarse en la superficie del metal, hecho que se potencia por la alta difusividad del Cl^- [282]. Esto ha sido comprobado por Zhang et al. [242] que detectaron Cl^- en los defectos del film. Además, como ya se mencionó, cuando el contenido de Cl^- es alto, este anión se adsorbe preferentemente, respecto de otros aniones, sobre los productos de corrosión en los límites de grano, defectos o cualquier otra región con un orden menor en la red [132]. Una gran cantidad de Cl^- puede acumularse en los límites de enlace entre la superficie del metal y las películas de productos de corrosión. Por lo tanto, la adherencia en los límites de los enlaces disminuye, haciendo que las películas de productos de corrosión se eliminen fácilmente del metal. Así, aparecen agujeros y grietas en los sustratos y la densidad de las películas disminuye a medida que el contenido de Cl^- aumenta [75].

La presencia de Cl^- propicia la iniciación y propagación de las picaduras a través de un proceso autocatalítico. Los iones metálicos (iones positivos) se acumulan en la picadura debido a la disociación y degradación del metal. Los iones Cl^- también se concentran en las fosas para lograr neutralidad de cargas y facilitan la reacción de los cationes positivos con el H_2O para formar hidróxidos como producto de corrosión e iones H^+ [284] que propician la acidificación localizada. El Cl^- forma con el hierro un FeCl_2 que hidroliza para producir un hidróxido ferroso más un exceso de H^+ y Cl^- . Las picaduras, al ser ácidas, aceleran el proceso de corrosión [282].

A medida que el contenido de Cl^- aumenta, también lo hace la VC y la sobresaturación de FeCO_3 aumenta. Esto genera que la tasa de nucleación de cristales de FeCO_3 crezca. Por tanto, los granos nuevos de FeCO_3 tienden a apilarse sobre los otros granos de cristal. Las películas crecen a medida que los pequeños granos de cristal se apilan unos sobre otros, en lugar de que los granos de cristal aumenten de tamaño. Las películas se vuelven menos compactas y los poros aumentan. El medio pasa por estas zonas para reaccionar con la matriz metálica, aumentando la tasa de corrosión por CO_2 , provocando que el espesor de las películas crezca [75]. En resumen, concentraciones específicas de Cl^- , hasta un valor umbral, pueden acelerar la reacción anódica y destruir las películas de productos de corrosión, lo que se evidencia en el cambio de comportamiento en la Figura 66 de los Medios 3 y 8 (Tabla 7).

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

Continuando con el análisis del comportamiento del sistema ante la presencia de los Cl^- , se presenta la Figura 67. De ella se observa que ante la presencia de Cl^- , el potencial más positivo corresponde al sistema que tiene la posibilidad de formar ankerita con CaCl_2 (Medio 9 - Tabla 7), es decir que se verifica la formación de una capa más noble de producto de corrosión, respecto de la solución con NaCl (Medio 8- Tabla 7) en donde se forma siderita. Por otro lado, se corrobora que ante igual cantidad de cloruros (Medios 8 y 9 - Tabla 7) el producto más noble es el formado cuando se provee de Ca^{2+} al sustrato, ya que la rama anódica posee menor densidad de corriente para un mismo potencial.

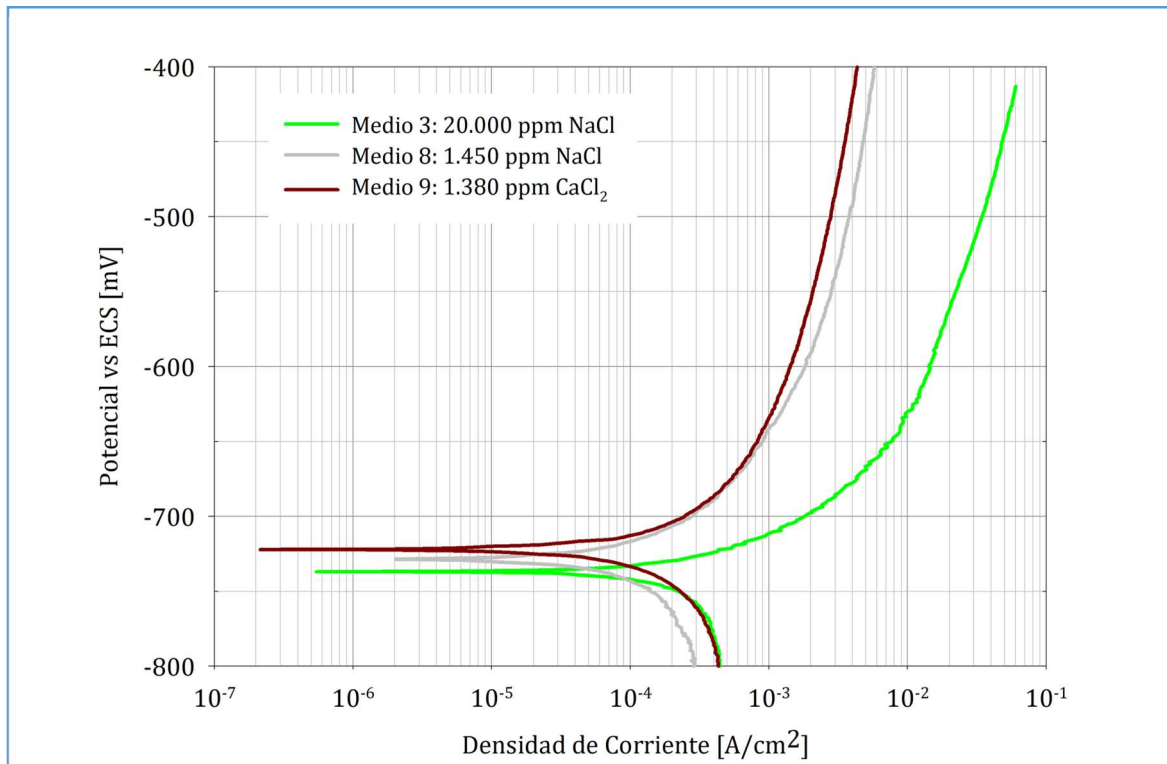


Figura 67: Polarización potenciodinámica de electrodo de acero al carbono API 5L-X42, barrido en sentido positivo a $0,1\text{mV/s}$, en soluciones con igual concentración de Cl^- (1.450 ppm NaCl y 1.380 ppm CaCl_2) y 20.000 ppm NaCl (agregada como referencia) a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO_2 .

Observando la Figura 68 podríamos indicar que el aumento de corrosión que ocurre cuando pasamos del Medio 3 al Medio 2 (Tabla 7), se debe al aumento de la concentración de Ca^{2+} y no tan solo al aumento de Cl^- . Este razonamiento queda desarticulado cuando comparamos el comportamiento de las curvas al agregar Ca^{2+} mediante CaCO_3 . En este caso vemos que la rama anódica presenta menores densidades de corriente para un mismo potencial, cuando el Ca^{2+} es agregado a partir de carbonato. Un comportamiento similar presenta la rama catódica.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

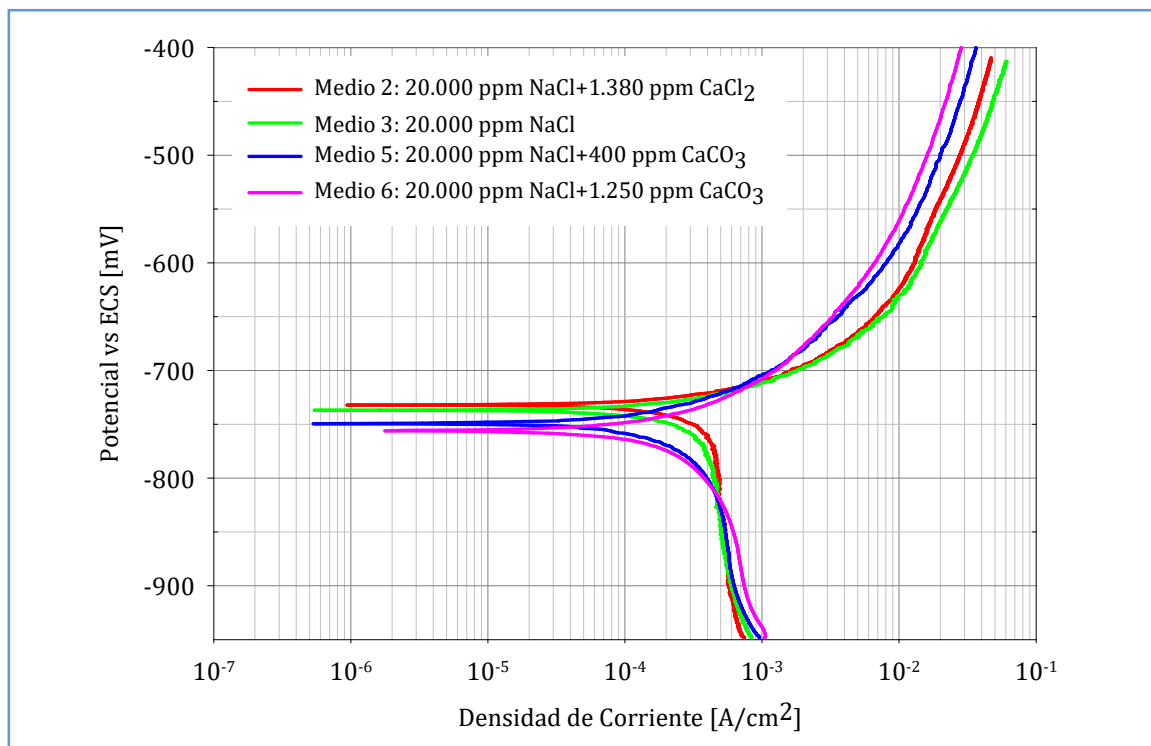


Figura 68: Polarización potenciodinámica de electrodo de acero al carbono API 5L-X42, barrido en sentido positivo a $0,1\text{mV/s}$, en soluciones de NaCl y de NaCl con agregado de Ca^{2+} como CaCl_2 y CaCO_3 a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO_2 .

Así mismo, cuando se elimina del medio el sodio, las densidades de corrientes son menores para cuando el Ca^{2+} se agrega como carbonato en lugar de como cloruro, tanto en la rama anódica como catódica (Ver Figura 69). Lo que corrobora que la formación de ankerita con menor cantidad de defectos, al no existir ni sodio ni cloruros en la solución (Medios 13,14 y 15- Tabla 7), es lo que brinda mayor protección durante esa primera hora de ataque.

En este punto, podría argumentarse que la reacción de desprendimiento de hidrógeno ha sido inhibida por el pH más elevado de las soluciones con CaCO_3 , lo que explicaría la menor velocidad de corrosión en comparación con la solución que contiene CaCl_2 . No obstante, al comparar en la Figura 70 los medios con CaCO_3 (Medios 13 a 15, pH: 6,10 - 6,24, ver Tabla 11), donde se forma ankerita, con el medio que contiene Na_2CO_3 y en el cual se desarrolla siderita (Medio 10, pH 6,64, ver Tabla 11), se observan densidades de corriente más altas a iguales potenciales en este último, a pesar de su pH mayor, que favorece la formación de una capa protectora de FeCO_3 . Esta observación refuerza que, aunque el mayor pH en medios con Na_2CO_3 puede restringir aún más la HER, es la rápida formación de ankerita la que inhibe las reacciones corrosivas, resultando en menores velocidades de corrosión en los medios 13, 14 y 15 (Tabla 7) y en el desplazamiento de las curvas hacia densidades de corriente más bajas a igual potencial, como se observa en la Figura 70.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

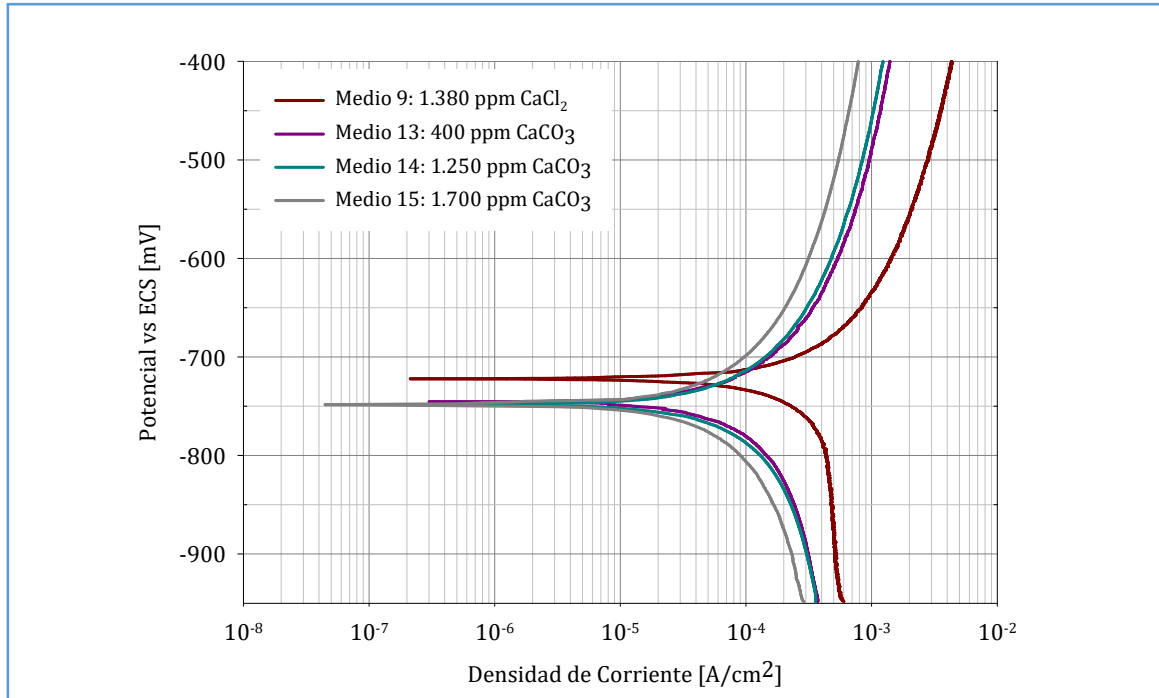


Figura 69: Polarización potenciodinámica de electrodo de acero al carbono API 5L-X42, barrido en sentido positivo a 0,1mV/s, en soluciones con Ca²⁺ como CaCl₂ y CaCO₃ a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.

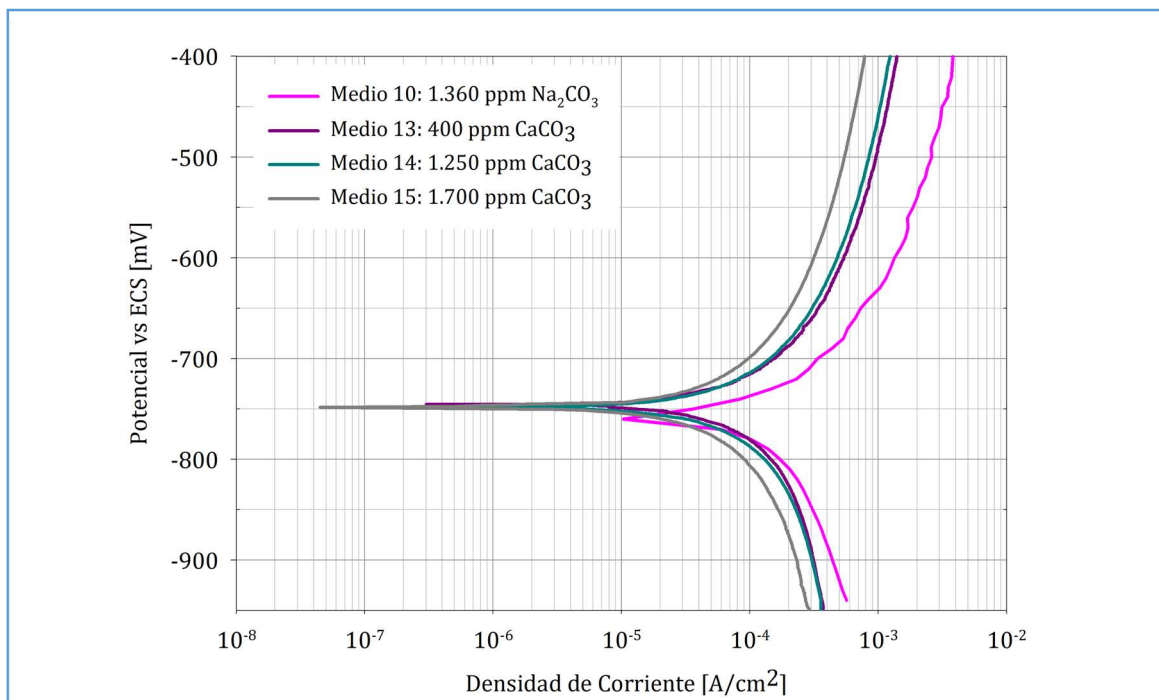


Figura 70: Polarización potenciodinámica de electrodo de acero al carbono API 5L-X42, barrido en sentido positivo a 0,1mV/s, en soluciones en las que se forma ankerita (Medio 13-15) respecto del medio en donde se forma siderita (Medio 10) a 65°C con agitación magnética a 600 rpm saturadas con CO₂.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

También se concluye que el comportamiento del CO_3^{2-} depende del catión que lo acompañe, ya que cuando lo hace el catión sodio presenta zonas de pasividad que no las presenta cuando se trabaja con el catión Ca^{2+} . Para crear sustratos que propicien la pasividad se deben formar depósitos compactos, densos con bajo nivel de defectos. Si bien la ankerita es un sustrato que brinda rápida protección, su heterogeneidad no propicia la formación de capas pasivas.

6.4. Corrosión por picado

Un aspecto especial del fenómeno de picado merece ser destacado. A partir de los resultados, observamos picado en aquellos sistemas que contienen cloruros, independientemente de si estos están acompañados por sodio o calcio (Ver Figura 45-A, B, C, E, F, G, H, I, K y la Figura 61). Por otro lado, en los sistemas que contienen carbonato de calcio se detectan muy pocas zonas con picaduras (ver Figura 45-M, N, O y Figura 60). Además, se evidencia la instauración de sustratos pseudopasivos tanto en los medios que favorecen la formación de siderita como en aquellos que permiten la formación de ankerita.

Si bien el mecanismo de acidificación localizada de Galvele [1] fue desarrollado para sistemas que presentaban la curva típica de picado y en nuestra investigación esa curva típica no se presenta, corroboramos que hay aspectos del comportamiento del daño que podemos explicar a partir de este mecanismo. Por lo que podemos analizar tres aspectos clave para interpretar los resultados:

1. Cómo las sales de ácidos débiles, como los carbonatos, inhiben la acidificación localizada dentro de las picaduras.
2. La capacidad de los carbonatos para actuar como inhibidores de la corrosión.
3. El comportamiento de los sistemas que contienen cloruros, donde los aniones agresivos promueven la iniciación y propagación del picado.

Y por otra parte también discutir sobre el papel de los productos de corrosión precipitados, como ankerita y siderita, en la oclusión y mitigación del picado en ciertos medios.

Estos puntos permitirán comprender en detalle cómo los diferentes componentes químicos y sus interacciones afectan el fenómeno de picado en los sistemas estudiados.

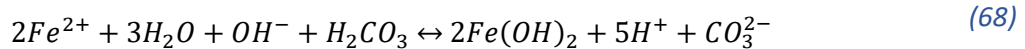
MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

Efecto de las sales de ácidos débiles:

En los sistemas en los que se ha agregado Ca^{2+} como $CaCO_3$ o Na^+ como Na_2CO_3 , encontramos que la presencia de aniones provenientes de ácidos débiles desempeña un papel importante en la morfología del daño. De acuerdo con lo indicado por Galvele [1], cuando las sales de ácidos débiles están presentes, los aniones de estas sales reaccionan con los protones, dificultando el proceso de acidificación localizada. Este es el caso en nuestro sistema, en donde los iones CO_3^{2-} provenientes tanto de la sal $CaCO_3$ como del equilibrio con el CO_2 , consumirán los H^+ según la reacción siguiente:



Teniendo en cuenta la presencia de esta sal de ácido débil, dentro del sistema de equilibrio contemplado por Galvele, la reacción total escrita para nuestro sistema será [1,166]:



De acuerdo con la relación logarítmica entre el potencial y la densidad de corriente dentro de la picadura, el potencial de picado en función de la concentración de carbonatos puede ser escrita de la siguiente manera:

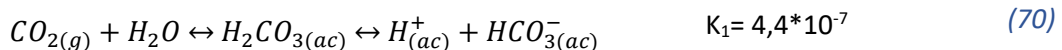
$$E_p = A + B * \log C_{CO_3^{2-}} \quad (69)$$

Que indica que a mayor concentración de iones carbonato mayor será el potencial de picado.

Es así como para los sistemas en los que se aporta sodio a partir de carbonato de sodio (Medios 10 y 12- Tabla 7) y el calcio como carbonato (Medios 13, 14 y 15- Tabla 7), el picado se inhibe completamente, ya que los aniones consumen los protones actuando como impedimento para la acidificación localizada [166].

Efecto inhibitor de los carbonatos de la corrosión por picado:

Para evaluar la capacidad inhibitoria de una sal de ácido débil como el CO_3^{2-} , debemos considerar el equilibrio CO_2 - H_2O , que se expresa de la siguiente manera [296]:



Como se observa del equilibrio de los carbonatos, el valor de pKa es 6,35 [190,296,297] en la primera disociación. Este valor de constante de disociación sitúa a estas sales al mismo nivel que

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

el cromato ($pK= 6,53$ -Ver Tabla 6), el cual es conocido por su alta capacidad inhibitoria contra el ataque por picado [169].

Por lo tanto, podemos afirmar que al agregar CaCO_3 o Na_2CO_3 , obtenemos una capacidad inhibitoria significativa frente al picado, lo cual se confirma con la ausencia de este ataque localizado en los medios que contienen estas sales en nuestro estudio.

Presencia de picado en soluciones con cloruro de calcio:

Por otro lado, cuando el calcio es agregado al sistema como CaCl_2 , se elimina una de las fuentes de provisión del ácido débil y se introduce un anión de ácido fuerte, el Cl^- . Según Galvele [168], la descomposición de la película pasiva se ve facilitada por la acidez del ambiente, bajas concentraciones de oxígeno disuelto y altas concentraciones de cloruro. De acuerdo con el mecanismo de acidificación localizada, un anión agresivo es aquel que proviene de un ácido fuerte y que no forma productos insolubles ni complejos fuertes con el ion metálico [166]. Todas estas condiciones son cumplidas por el ion Cl^- . Además, se ha observado que, en prácticamente todos los metales, el potencial de picado disminuye al aumentar la concentración de un ion agresivo. De acuerdo con la ecuación (42) a mayor concentración de Cl^- (C_{Cl^-}), menor será el valor de potencial requerido para que inicie el picado.

En los sistemas que contienen cloruros (como CaCl_2), aunque se forma ankerita, esta no se desarrolla con la rapidez necesaria para contrarrestar el efecto agresivo de los cloruros. Por ello, estos medios presentan una menor resistencia al picado, lo cual coincide con las predicciones de la teoría de Galvele. En este estudio, se observa que la formación de ankerita es más lenta cuando el Ca^{2+} proviene del CaCl_2 , en comparación con su incorporación directa como CaCO_3 . Esta diferencia genera una mayor cantidad de heterogeneidades en la capa exterior, lo que disminuye la protección ofrecida a la capa interna de siderita. Esto explica la presencia de picado en soluciones con CaCl_2 (Ver Figura 45-I, K y Figura 61) y su ausencia en soluciones con CaCO_3 (Ver Figura 45-M,N,O y Figura 60). Además, este fenómeno podría justificar los hallazgos reportados por otros investigadores, quienes han documentado la aparición de picado en soluciones con Ca^{2+} cuando se agrega como CaCl_2 [23,25,26,29,181,182], atribuyendo este comportamiento principalmente a la influencia del Cl^- , más que al catión calcio.

Formación de un sustrato que ocluye el picado:

Además, como señala Galvele [1], su modelo no considera explícitamente la formación de compuestos insolubles entre los iones del metal y los aniones de ácidos débiles. Sin embargo,

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

investigaciones posteriores demuestran que la formación de precipitados insolubles puede inhibir significativamente el avance del picado al ocluir las picaduras y reducir la disponibilidad de protones necesarios para mantener la acidificación localizada, un fenómeno corroborado por Han et al. [171]. Por otra parte en un estudio posterior Galvele indicó que la formación de productos sólidos, dentro de las picaduras genera un entorno menos agresivo, que cubre la superficie de la picadura y favorece la repasivación. Esto ocurre porque el producto sólido impide el mantenimiento de la acidificación localizada y bloquea el acceso de especies agresivas frenando el avance del picado [166]. Esta posibilidad incrementa la capacidad inhibitoria de las sales de ácidos débiles [1].

El efecto descrito es particularmente evidente en nuestros sistemas, donde los carbonatos y el hierro forman un precipitado que actúa como barrera frente al picado. Esta inhibición se potencia aún más con la rápida formación de una capa de ankerita derivada del CaCO_3 . Aunque la ankerita presenta cierta heterogeneidad, su presencia inicial retrasa el ataque corrosivo, un efecto que posteriormente se refuerza con la formación de una capa de siderita, caracterizada por ser más homogénea y compacta que el $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$, proporcionando una protección superior en la superficie del metal contra el picado en los sistemas con CaCO_3 .

7. Conclusiones

1. Influencia del anión asociado al calcio en la velocidad de corrosión:

- Se encontró que la velocidad de corrosión en presencia de Ca^{2+} depende del anión con el que se asocia (Cl^- o CO_3^{2-}), independientemente de la presencia de NaCl en el medio. En particular, el ion Ca^{2+} contribuye a la pasivación del acero al carbono en medios libres de NaCl.

2. Efecto inhibitorio del carbonato en combinación con calcio:

- El Ca^{2+} asociado al CO_3^{2-} ejerce un efecto inhibitorio significativo sobre la corrosión, en contraste con el Na^+ asociado al mismo anión. Este comportamiento se debe a la formación de un estrato de ankerita que actúa como una barrera protectora en ausencia de NaCl, inhibiendo el ataque corrosivo.

3. Diferencias en el efecto del catión sobre la velocidad de corrosión en presencia de cloruros:

- Aunque la velocidad de corrosión de aceros de baja aleación aumenta con la concentración de cloruros, a igual concentración de este anión, la velocidad depende del catión que lo acompaña (Na^+ o Ca^{2+}). Este hallazgo subraya la relevancia del calcio en la modulación de la corrosión en sistemas clorurados.

4. Protección inicial rápida y formación de sustratos estables:

- La formación de una capa de ankerita proporciona una protección inicial rápida contra la corrosión y favorece la instauración de un sustrato de siderita homogéneo y compacto, que aumenta la resistencia a la corrosión.

5. Inhibición del picado en medios con CaCO_3 :

- En presencia de Ca^{2+} proveniente de carbonatos, se inhibe la formación de picaduras al facilitar la rápida formación de un sustrato protector. Este efecto se ve reforzado por el aporte de carbonatos, que actúan como sales de ácidos débiles con alto poder inhibitorio, contribuyendo a la resistencia frente al ataque corrosivo localizado.

6. Efecto de los cloruros en medios con CaCl_2 :

- La presencia de picaduras en medios con CaCl_2 no se debe únicamente a la heterogeneidad del sustrato formado, sino principalmente al efecto agresivo del Cl^- , que potencia la aparición de picaduras y compite con la formación de productos protectores como la ankerita.

7. Verificación del mecanismo de Galvele:

- Los resultados obtenidos en este trabajo son consistentes con la teoría de Galvele, la cual establece que las sales de ácidos débiles inhiben la formación de picaduras al

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

neutralizar la acidificación localizada. En este contexto, la sal de un ácido débil como CaCO_3 demuestra un alto poder inhibitorio contra el picado .

8. Formación de un sustrato inhibitorio del picado:

- El efecto de inhibición de la acidificación localizada se ve fortalecido por la formación de un sustrato insoluble compuesto por $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3/\text{FeCO}_3$. No obstante, cuando el calcio se incorpora como CaCl_2 , la formación de ankerita se ralentiza debido a la ausencia de CO_3^{2-} permitiendo que el Cl^- domine el mecanismo de acidificación localizada, lo que a su vez favorece la aparición de picaduras.

8. Aportes, recomendaciones y perspectivas futuras

8.1. Aportes de la tesis

Innovación en el estudio del ion calcio en medios corrosivos:

- Este trabajo introduce un enfoque sistemático para entender cómo el ion calcio, combinado con diferentes aniones (Cl^- y CO_3^{2-}), afecta la corrosión del acero al carbono. Los resultados destacan la importancia de las condiciones de saturación con CO_2 y las diferencias entre las fuentes de calcio (CaCO_3 y CaCl_2).

Validación del modelo de Galvele:

- Se comprueba la validez de la teoría de Galvele en sistemas con ácidos débiles, demostrando cómo los carbonatos inhiben la corrosión localizada al neutralizar la acidificación y formar capas protectoras mixtas.

Contribución a la selección de inhibidores y manejo de aguas de formación:

- Los hallazgos ofrecen implicaciones prácticas para la gestión de cañerías en la industria petrolera, con aplicaciones directas en la selección de inhibidores de corrosión y el manejo de aguas coproducidas.

Uso innovador de técnicas electroquímicas para el análisis de sistemas complejos:

- Se implementaron métodos como la resistencia de polarización lineal y polarización potenciodinámica cíclica en combinación con herramientas de procesamiento de datos en Python, para generar promedios que representen las tendencias generales de los sistemas estudiados, marcando un avance en la metodología de análisis de sistemas complejos. Este enfoque permite superar limitaciones experimentales y proporcionar interpretaciones más robustas de los resultados.

Comparación entre fuentes de calcio:

- La distinción entre el comportamiento del Ca^{2+} introducido como CaCO_3 (que favorece la formación de capas protectoras como ankerita) y CaCl_2 (que fomenta la corrosión localizada debido al Cl^-) es un hallazgo clave que no se había abordado en profundidad en trabajos anteriores.
- Este análisis sistemático permite identificar cómo la fuente de calcio impacta las propiedades de las películas de productos de corrosión, lo que es crucial para tomar decisiones en la gestión de cañerías y tratamiento de aguas coproducidas.

Relevancia del ion calcio en la industria petrolera:

- El calcio es un ion común en aguas coproducidas durante la extracción de petróleo y gas. Su presencia influye directamente en la formación de películas protectoras o corrosivas sobre las superficies metálicas.
- Comprender cómo el ion calcio interactúa con diferentes aniones, como Cl^- (un conocido anión agresivo) y CO_3^{2-} (un inhibidor natural), es esencial para evaluar los riesgos de corrosión y diseñar estrategias de mitigación.

Avance respecto al estado del arte:

- Si bien los efectos generales de los cloruros y carbonatos en la corrosión son ampliamente conocidos, esta tesis aporta datos experimentales que integran mediciones electroquímicas, observaciones superficiales y modelado de tendencias, ofreciendo una perspectiva más completa del fenómeno. Además, documenta las diferencias en la formación de películas protectoras entre carbonatos y cloruros, con un enfoque específico en la comparación directa entre CaCO_3 y CaCl_2 , lo cual representa una contribución novedosa, dado que este aspecto no ha sido ampliamente reportado en la literatura.
- Cabe destacar que, en esta investigación, se trabajó con medios que contenían NaCl a los cuales se les agregó CaCl_2 y CaCO_3 , lo que permitió evaluar, bajo las mismas condiciones experimentales, el comportamiento de estas sales en el sistema. Este enfoque es inédito, ya que no se han publicado trabajos que consideren ambas sales en un contexto similar. Adicionalmente, se estudiaron los efectos de CaCO_3 y CaCl_2 en ausencia de NaCl , lo que añade un nivel de análisis que tampoco ha sido abordado en investigaciones previas. Estos aspectos hacen que los resultados de esta tesis sean únicos y ofrezcan nuevos puntos de partida para futuras investigaciones en el campo.

8.2. Áreas para futuras investigaciones y posibles extensiones

A partir de esta tesis en trabajos futuros se podrían evaluar:

- **Realización de mediciones por 48 h y polarizaciones potenciodinámicas con RCE:**
La implementación del RCE podría contribuir a un análisis más robusto de los datos, validando los resultados obtenidos con agitación magnética y explorando las diferencias en la formación y estabilidad de las películas protectoras bajo diferentes regímenes de flujo. También ofrecería la posibilidad de comprobar si las tendencias observadas con agitación magnética son consistentes con las obtenidas bajo rotación controlada

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

durante estas mediciones e identificar posibles variaciones en las velocidades de corrosión y en los límites de confianza. Esto es particularmente relevante para sistemas donde las condiciones de flujo pueden influir significativamente en el comportamiento de la corrosión, ya que el RCE emula con mayor precisión las condiciones de cizalladura y transferencia de masa en sistemas dinámicos.

- **Influencia de la concentración de sodio en la precipitación de ankerita:**

A partir de los hallazgos de Hashim et al. [259], se propone estudiar cómo diferentes concentraciones de sodio afectan la precipitación y estabilidad de la ankerita, evaluando también el impacto de estas variaciones a distintas temperaturas.

- **Estudio de la solubilidad y comportamiento de la ankerita:**

La escasez de datos sobre la solubilidad de la ankerita, su K_{ps} en función de la temperatura y fuerza iónica y su comportamiento ante cambios en pH, presión parcial de CO_2 y temperatura resalta la necesidad de investigaciones más profundas en estas áreas.

- **Efecto del sulfato y otros iones traza:**

Extender los estudios para incluir la adición de calcio como sulfato y analizar cómo otros iones traza (como magnesio y metales menores) afectan la formación y estabilidad de películas protectoras de $FeCO_3$ y carbonatos mixtos.

- **Impacto de condiciones geográficas y estacionales:**

Investigar cómo las variaciones estacionales y las diferencias geográficas dentro de la Cuenca del Golfo San Jorge influyen en los mecanismos de corrosión y la formación de películas protectoras.

- **Estudios con técnicas avanzadas:**

Incluir estudios utilizando técnicas como perfilometría y análisis avanzados de caracterización de superficies, como DRX, SEM-EDX para confirmar la naturaleza de los compuestos formados, su espesor y su continuidad sobre la superficie. Esto permitirá validar y profundizar los hallazgos obtenidos, y sugiere un camino claro para investigaciones posteriores. Aunque el desarrollo de una capa de ankerita en estudios precedentes con calcio se ha constatado, sería muy propicia la evaluación de los sustratos formados con $CaCl_2$ y con $CaCO_3$ sin la presencia de NaCl.

8.1. Recomendaciones para la gestión de cañerías de conducción de agua coproducida

Para una adecuada gestión de Integridad en los ductos que transportan agua coproducida es crucial contemplar los siguientes aspectos:

- **Análisis químico exhaustivo del agua coproducida:**

Identificar la composición química del agua para reconocer la presencia de iones y compuestos que puedan acelerar la corrosión o generar incrustaciones. Considerar el impacto de la eliminación del Ca^{2+} en la estabilidad de ankerita y otros carbonatos mixtos protectores.

- **Gestión de desincrustantes:**

Evaluar la dosificación de desincrustantes químicos para evitar la disolución excesiva de carbonatos mixtos como la ankerita, lo cual podría desestabilizar el sistema y favorecer la corrosión.

- **Monitoreo de parámetros críticos:**

Implementar sistemas de monitoreo continuo de pH, temperatura y concentración de iones para reaccionar rápidamente a cambios que puedan aumentar el riesgo de corrosión.

- **Selección y dosificación de inhibidores:**

Seleccionar inhibidores de corrosión que no interfieran con la formación de películas protectoras de carbonatos mixtos, ajustando su dosificación según las condiciones específicas del sistema.

- **Fomento a la investigación y desarrollo:**

Promover investigaciones adicionales sobre la formación y estabilidad de carbonatos mixtos bajo diferentes condiciones químicas y físicas, considerando su impacto en la mitigación de la corrosión.

- **Capacitación del personal:**

Formar al personal en el manejo de condiciones corrosivas, interpretación de datos de monitoreo y toma de decisiones informadas sobre el uso de productos químicos y medidas preventivas.

**Justificación de las condiciones experimentales para los ensayos con RCE y
agitación magnética**

De acuerdo con las recomendaciones de diseño para cañerías industriales, las velocidades de flujo dependen de las propiedades físicas del fluido, las condiciones operativas, las especificaciones de la cañería y los criterios de diseño específicos del proyecto. El rango de velocidades de diseño sugerido para cañerías que transportan hidrocarburos, agua coproducida y/o mezclas generalmente se encuentra entre 0,3 y 1,5 m/s [298,299].

Por otro lado, los diámetros de cañerías en la industria varían ampliamente, desde 1 hasta 30 pulgadas, y en instalaciones offshore pueden alcanzar hasta 40 pulgadas. El diámetro interno de las cañerías también dependerá del espesor de estas (SCH), que puede variar de una cédula 5S hasta doble extragrueso [300].

Basándose en estudios sobre la similitud entre los coeficientes de transferencia de masa y las tensiones de corte del fluido entre el electrodo de cilindro rotante (RCE) y las tuberías, se han desarrollado correlaciones que permiten estimar las velocidades de rotación necesarias para emular las condiciones de transferencia de masa y flujo presentes en las tuberías [194–198]. Estos parámetros son fundamentales para garantizar que los ensayos en laboratorio reproduzcan fielmente las condiciones industriales.

A continuación se transcriben las ecuaciones tomadas para realizar los cálculos de velocidad de rotación del RCE de 15 mm de diámetro. Cabe destacar, que las ecuaciones utilizadas para establecer la similitud de transferencia de masa y tensiones de corte entre el electrodo de cilindro rotante (RCE) y las cañerías fueron tomadas de la bibliografía específica citada en este trabajo [194–198]. El objetivo es aplicar un marco metodológico respaldado en estudios previos para emular condiciones representativas en sistemas industriales de transporte de fluidos.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

$$\text{Silverman [197]: } u_{RCE} = 0,1066 \frac{d_{RCE}^{0,4286}}{d_{ducto}^{0,2000}} v^{-0,2657} D^{0,0371} u_{ducto}^{1,2286} \quad (72)$$

$$\text{Nesic et. Al [198]: } u_{RCE} = 0,1185 \frac{d_{RCE}^{0,4286}}{d_{ducto}^{0,1786}} v^{-0,3357} D^{0,0857} u_{ducto}^{1,25} \quad (73)$$

$u = \text{Velocidad [cm/s]}$

$v = \text{Viscosidad cinemática} = 0,008940 \text{ [cm}^2/\text{s] [189]}$

$D = \text{Difusividad} = 0,00001 \text{ [cm}^2/\text{s] [189]}$

$d_{RCE} = \text{diámetro cilindro rotante} = 1,5 \text{ [cm]}$

subíndice RCE= electrodo de cilindro rotante

A partir de estas correlaciones, para distintos diámetros y velocidades de flujo en cañerías se obtienen las velocidades de rotación del electrodo de cilindro rotante utilizado. Los resultados de estas estimaciones se presentan en la Tabla 27 y en la Tabla 28, resaltándose en color las velocidades de rotación cercanas a 600 rpm.

Cabe destacar que debido a la variedad de SCH para un mismo diámetro de cañería los cálculos se realizaron para un espesor STD (SCH STD).

Tabla 27: Velocidad de rotación de electrodo RCE de 15 mm para distintos diámetros nominales de cañerías de SCH STD y velocidades de flujo en el ducto, calculada a partir de la correlación de Silverman [197].

DN [pulg]	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16	20	24	30
DI [cm]	2.59	5.25	7.79	10.23	12.82	15.41	20.27	25.45	30.48	33.66	43.82	48.90	59.06	74.30
u_{ducto} [cm/s]	Velocidad de rotación de RCE [rpm]													
70	546	474	438	415	396	382	362	346	333	327	310	303	292	279
75	595	517	477	452	432	417	394	377	363	356	338	331	318	304
80	645	560	518	490	468	452	427	408	394	386	366	358	345	330
90	747	649	600	568	543	523	495	473	456	447	424	415	400	382
100	853	740	684	648	619	597	565	540	521	510	484	474	456	436
110	961	834	771	730	698	672	636	608	587	575	546	534	514	491
120	1071	930	859	814	778	750	710	678	654	641	608	595	573	547
130	1184	1028	949	899	859	828	784	749	723	709	672	658	633	605
150	1415	1229	1135	1075	1028	991	938	896	864	847	804	786	757	723

DN: diámetro nominal. DI: Diámetro interno. u_{ducto} : velocidad del fluido en la cañería.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

Tabla 28: Velocidad de rotación de electrodo RCE de 15 mm para distintos diámetros nominales de cañerías de SCH STD y velocidades de flujo en el ducto, calculada a partir de la correlación de Nesic [198].

DN [pulg]	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16	20	24	30
DI [cm]	2.59	5.25	7.79	10.23	12.82	15.41	20.27	25.45	30.48	33.66	43.82	48.90	59.06	74.30
u_{ducto} [cm/s]	Velocidad de rotación de RCE [rpm]													
70	564	490	452	429	410	395	374	357	344	338	320	313	302	288
75	614	533	492	466	446	430	407	389	375	368	349	341	328	314
80	665	577	533	505	483	465	440	421	406	398	377	369	356	340
90	768	667	616	584	558	538	509	486	469	460	436	427	411	392
100	874	759	701	664	635	612	579	553	534	523	496	486	468	447
110	983	853	788	747	714	688	651	622	600	588	558	546	526	502
120	1094	949	877	831	794	766	725	692	668	655	621	608	585	559
130	1207	1048	968	917	876	845	800	764	737	722	685	670	646	617
150	1322	1147	1060	1004	960	925	876	837	807	791	751	734	707	675

DN: diámetro nominal. DI: Diámetro interno. u_{ducto} : velocidad del fluido en la cañería.

ANEXO II

Evaluación de las mediciones realizadas

Resultados de ensayo de 1 hora:

En la Tabla 29, se presentan los cálculos correspondientes a la media (en la columna Rp), la desviación estándar, el CV, el LIC y LIC_{ajustado} obtenidos según el procedimiento descrito en el apartado 4.4.2, para cada medio ensayado bajo condiciones de agitación magnética.

Tabla 29: Resistencia de Polarización Lineal y Parámetros Estadísticos calculados a partir de mediciones con un electrodo de trabajo plano de acero al carbono API 5L-X42 en medios saturados con CO₂ a 65°C y 600 rpm de agitación magnética.

Medio	NaCl [ppm]	CaCO ₃ [ppm]	CaCl ₂ [ppm]	Na ₂ CO ₃ [ppm]	Tamaño de muestra [n]	Rp [Ω-cm ²]	s [Ω-cm ²]	CV [%]	LIC [Ω-cm ²]	LIC _{ajustado} [Ω-cm ²]
1	20000	-	5000	-	4	49	1	2,99	2	22
2	20000	-	1380	-	10	51	3	5,82	2	22
3	20000	-	-	-	7	52	4	7,35	4	23
4	20000	-	-	1360	5	84	6	7,45	8	37
5	20000	400	-	-	8	85	3	4,01	3	37
6	20000	1250	-	-	6	93	13	14,29	14	41
7	20000	1700	-	-	3	109	7	6,84	18	48
8	1450	-	-	-	9	121	11	9,14	8	53
9	-	-	1380	-	6	139	17	12,02	17	61
10	-	-	-	1360	9	220	19	8,56	14	96
11	-	-	500	-	6	288	32	11,24	34	126
12	-	-	-	424	6	326	8	2,39	8	143
13	-	400	-	-	8	337	30	8,85	25	148
14	-	1250	-	-	8	362	26	7,23	22	158
15	-	1700	-	-	3	451	69	15,31	172	198

En la Tabla 30, se presentan los cálculos correspondientes a la media (en la columna Rp), la desviación estándar, el CV, el LIC y LIC_{ajustado} obtenidos según el procedimiento descrito en el apartado 4.4.2, para cada medio ensayado con RCE.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

Tabla 30: Resistencia de Polarización Lineal y Parámetros Estadísticos calculados a partir de mediciones con electrodo cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en medios a 65°C saturados con CO₂.

Medio	NaCl [ppm]	CaCO ₃ [ppm]	CaCl ₂ [ppm]	Na ₂ CO ₃ [ppm]	Tamaño de muestra [n]	Rp [Ω-cm ²]	s [Ω-cm ²]	CV [%]	LIC [Ω-cm ²]	LIC _{ajustado} [Ω-cm ²]
1	20000	-	5000	-	3	54	2	3,95	5	24
2	20000	-	1380	-	7	57	8	14,13	7	25
3	20000	-	-	-	3	61	5	8,40	13	27
4	20000	-	-	1360	3	69	6	8,74	15	30
5	20000	400	-	-	3	70	2	3,18	6	31
6	20000	1250	-	-	4	75	11	15,16	18	33
8	1450	-	-	-	4	117	5	4,29	8	51
9	-	-	1380	-	4	132	12	9,10	19	58
10	-	-	-	1360	3	169	17	10,27	43	74
11	-	-	500	-	3	212	5	2,21	12	93
12	-	-	-	424	2	241	7	3,06	66	106
13	-	400	-	-	3	244	13	5,34	32	107
14	-	1250	-	-	4	312	19	5,97	30	137

El coeficiente de variación (CV) calculado según la norma ASTM G-59 es de 15,63% para la resistencia a la polarización (Rp). En la Tabla 29 y la Tabla 30 se observa que todos los CV calculados a partir de los datos son inferiores a este valor, lo que confirma que el conjunto de datos analizados cumple con los requisitos de reproducibilidad establecidos por la norma.

Además, se verifica que tanto en los sistemas con agitación magnética como en los ensayos con el electrodo de cilindro rotante, el límite del intervalo de confianza (LIC) para cada medio es menor que el límite del intervalo ajustado (LIC_{ajustado}) según los valores de la norma.

(Ver Tabla 29 y Tabla 30). Esto indica que los intervalos de confianza calculados también cumplen con los requisitos de reproducibilidad especificados.

En la Tabla 31, se presentan los cálculos correspondientes a la media (en la columna E_{corr}), la desviación estándar, el CV, el LIC y LIC_{ajustado} obtenidos según el procedimiento descrito en el apartado 4.4.2, para cada medio ensayado bajo condiciones de agitación magnética.

En la Tabla 32, se presentan los cálculos correspondientes a la media (en la columna E_{corr}), la desviación estándar, el CV, el LIC y LIC_{ajustado} obtenidos según el procedimiento descrito en el apartado 4.4.2, para cada medio ensayado con RCE.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

Tabla 31: Potencial de Corrosión y Parámetros Estadísticos calculados a partir de mediciones con un electrodo de trabajo plano de acero al carbono API 5L-X42 en medios saturados con CO₂ a 65°C y 600 rpm de agitación magnética.

Medio	NaCl [ppm]	CaCO ₃ [ppm]	CaCl ₂ [ppm]	Na ₂ CO ₃ [ppm]	Tamaño de muestra [n]	E _{corr} [mV vs ECS]	s [mV]	CV [%]	LIC [mV]	LIC _{ajustado} [mV]
1	20000	-	5000	-	4	-741	2	0,25	3	45
2	20000	-	1380	-	10	-742	6	0,75	4	45
3	20000	-	-	-	7	-739	9	1,20	8	45
4	20000	-	-	1360	5	-776	11	1,48	14	47
5	20000	400	-	-	8	-755	3	0,38	2	46
6	20000	1250	-	-	6	-762	3	0,37	3	46
7	20000	1700	-	-	3	-764	3	0,39	7	46
8	1450	-	-	-	9	-732	8	1,16	7	44
9	-	-	1380	-	6	-722	8	1,07	8	44
10	-	-	-	1360	9	-767	5	0,69	4	46
11	-	-	500	-	6	-717	10	1,45	11	43
12	-	-	-	424	6	-758	4	0,58	5	46
13	-	400	-	-	8	-755	5	0,61	4	46
14	-	1250	-	-	8	-751	4	0,57	4	45
15	-	1700	-	-	3	-741	2	0,31	6	45

Tabla 32: Potencial de Corrosión y Parámetros Estadísticos calculados a partir de mediciones con electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en medios a 65°C saturados con CO₂.

Medio	NaCl [ppm]	CaCO ₃ [ppm]	CaCl ₂ [ppm]	Na ₂ CO ₃ [ppm]	Tamaño de muestra [n]	E _{corr} [mV vs ECS]	s [mV]	CV [%]	LIC [mV]	LIC _{ajustado} [mV]
1	20000	-	5000	-	3	-730	7	0,90	16	44
2	20000	-	1380	-	7	-738	15	1,99	14	45
3	20000	-	-	-	3	-720	1	0,08	1	43
4	20000	-	-	1360	3	-747	1	0,17	3	45
5	20000	400	-	-	3	-623	1	0,13	2	38
6	20000	1250	-	-	4	-753	8	1,09	13	45
8	1450	-	-	-	4	-677	2	0,30	3	41
9	-	-	1380	-	4	-737	8	1,03	12	44
10	-	-	-	1360	3	-746	3	0,35	6	45
11	-	-	500	-	3	-623	7	1,06	16	38
12	-	-	-	424	2	-712	0,4	0,06	4	43
13	-	400	-	-	3	-737	2	0,23	4	45
14	-	1250	-	-	4	-749	5	0,73	9	45

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA COPRODUCIDA

El coeficiente de variación (CV) calculado según la norma ASTM G-59 es de 2,15 % para el E_{corr} . En la Tabla 31 y la Tabla 32 se observa que todos los CV calculados para los datos obtenidos son inferiores a este valor, lo que confirma que el conjunto de datos analizados cumple con los requisitos de reproducibilidad establecidos por la norma.

Además, se verifica que tanto en los sistemas con agitación magnética como en los ensayos con el electrodo de cilindro rotante (RCE), el límite del intervalo de confianza (LIC) para cada medio es menor que el límite del intervalo ajustado (LIC ajustado) según los valores de la norma (Ver Tabla 31 y Tabla 32). Esto indica que los intervalos de confianza calculados también cumplen con los requisitos de reproducibilidad especificados.

Para la comparación con la norma, se mantuvo el nivel de confianza al 95%, ya que este es el criterio definido por el estándar, garantizando así que nuestros resultados sean evaluados conforme a las especificaciones internacionales. Sin embargo, el uso de ese nivel de confianza provoca que los intervalos de confianza sean muy amplios. Dada la alta reproducibilidad de nuestras mediciones se utiliza un IC al 90% para informar nuestras mediciones y cálculos, que se reportan en la Tabla 11 y en la Tabla 12.

Análisis estadístico por prueba t- Student entre Medio 8 y 9 de acuerdo con apartado 4.4.2

Tabla 33: Comparación de Medias por Prueba t-Student entre los Medios 8 y 9 a partir de mediciones con un electrodo de trabajo plano de acero alCarbono API 5L-X42 en soluciones saturadas con CO₂ a 65°C y 600 rpm de agitación magnética.

	VC-Medio 8 [mm/año]	VC- Medio 9 [mm/año]
	2,88	2,35
	2,46	2,49
	2,08	2,32
	2,48	1,84
	2,70	2,31
	2,56	1,97
	2,61	
	2,50	
	2,50	
Cantidad de Observaciones	9	6
Grados de libertad	13	
Estadístico t	2,64 <i>ecuación (50)</i>	
$t_{crítico}$ para un IC del 90%	1,77 [205]	

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

Tabla 34: Comparación de Medias por Prueba t-Student entre los Medios 8 y 9 a partir de mediciones con electrodo de cilindro rotante de acero al carbono AISI 1040 a 600 rpm, en soluciones a 65°C saturadas con CO₂.

	VC-Medio 8 [mm/año]	VC- Medio 9 [mm/año]
	2,46	2,35
	2,64	2,47
	2,72	2,38
	2,54	2,02
Cantidad de Observaciones	4	4
Grados de libertad	6	
Estadístico t	2.53 ecuación (50)	
t _{crítico} para un IC del 90%	1,94 [205]	

De la Tabla 33 para las mediciones con electrodo plano y de Tabla 34 para el RCE, se observa que el t_{crítico} es menor que el t calculado en la comparación de las medias muestrales, por lo que se concluye que entre los conjuntos de datos existen diferencias estadísticamente significativas.

Referencias

- [1] Galvele JR. Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals. *Electrochem Soc* 1976;2:464–74.
- [2] Ministerio de Economía Minería EITI - Portal de transparencia de las industrias extractivas. Ministerio de Economía Minería EITI - Portal de transparencia de las industrias extractivas. *Argentina.gob.ar* 2024. <https://www.argentina.gob.ar/economia/mineria/eiti-portal-de-transparencia-de-las-industrias-extractivas/produccion-de-petroleo#:~:text=d%C3%ADa%3A%2099.419%20m3-,Seg%C3%BAn%20lo%20informado%20por%20la%20Secretar%C3%ADa%20de%20Energ%C3%ADa%2C%20para%20el> (accessed May 27, 2024).
- [3] Matamoros-Veloza A, Stawski TM, Vargas S, Neville A. Study of a Local Structure at the Interface between Corrosion Films and Carbon Steel Surface in Undersaturated CO₂ Environments. *ACS Omega* 2023;8:8497–504. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07631>.
- [4] U.S. D of T. Pipeline and Hazardous Material Safety Administration. United States Department of Transportation n.d. <https://www.phmsa.dot.gov/data-and-statistics/pipeline/distribution-transmission-gathering-lng-and-liquid-accident-and-incident-data> (accessed December 30, 2023).
- [5] Kermani MB, Morshed A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production - A compendium. *Corrosion* 2003;59:659–83. <https://doi.org/10.5006/1.3277596>.
- [6] U.S. D of T. National Pipeline Mapping System. PHMSA n.d. <https://www.npms.phmsa.dot.gov/GeneralPublic.aspx> (accessed December 30, 2023).
- [7] Nación Argentina S de E. Transporte de Hidrocarburos. Secretaría de Energía n.d. <http://datos.energia.gob.ar/dataset/transporte-de-hidrocarburos> (accessed December 29, 2023).
- [8] Producción de Petróleo y Gas. Ministerio de Economía Energía Hidrocarburos n.d. <https://www.argentina.gob.ar/economia/energia/hidrocarburos/produccion-de-petroleo-y-gas> (accessed May 26, 2024).
- [9] Informes Provinciales. Ministerio de Economía /Política Económica/Informes Productivos n.d. <https://www.argentina.gob.ar/economia/planificacion-del-desarrollo-y-la-competitividad-federal/informes-productivos/informes-0> (accessed October 31, 2023).

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [10] Estadísticas de la CGSJ. Gobierno de La Provincia Del Chuburt, Ministerio de Hidrocarburos n.d. https://www.hidrocarburos.chubut.gov.ar/?page_id=2988 (accessed October 31, 2023).
- [11] Reservas de Petróleo y Gas. Ministerio de Economía7Energía/Hidrocarburos n.d. <https://www.argentina.gob.ar/economia/energia/hidrocarburos/reservas-de-petroleo-y-gas> (accessed May 27, 2024).
- [12] Shaikhah D, Taleb W, Mohamed-Said M, Cowe B, Barker R. Augmentation of Polymer-FeCO₃ Microlayers on Carbon Steel for Enhanced Corrosion Protection in Hydrodynamic CO₂ Corrosion Environments. *ACS Omega* 2024;9:31745–53. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c02616>.
- [13] Zhou B, Dong C, Li X, Bai H, Yin B, Li H, et al. CO₂ Corrosion of Downhole Sand Control Screen: Experiments, Model, and Application. *Energies* 2024;17. <https://doi.org/10.3390/en17133316>.
- [14] Hamad HS, Mohammed KA. Localized Corrosion Behavior of Carbon Steel as a Function of Surface Temperature and Water Condensation Rate at the Top of Oil and Gas Pipelines. *Journal of Petroleum Research and Studies* 2024;14:88–100. <https://doi.org/10.52716/jprs.v14i2.866>.
- [15] Dobl S, Alsayed AbdE, Salman S, Ghayad I. Corrosion of Steel Pipes Utilized for Crude Oil Production and Transportation in Oil and Gas Industry. *International Journal of Materials Technology and Innovation* 2023;3:101–11. <https://doi.org/10.21608/ijmti.2023.221741.1096>.
- [16] Shamsa A, Barker R, Hua Y, Barmatov E, Hughes TL, Neville A. The role of Ca²⁺ ions on Ca/Fe carbonate products on X65 carbon steel in CO₂ corrosion environments at 80 and 150 °C. *Corros Sci* 2019;156:58–70. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.05.006>.
- [17] Hong H, Ye T, Zhang J, Wang ZM. Corrosion mitigation behavior of mild steel in supercritical CO₂ environments with varying the solution volume. *Corros Sci* 2024;229:111853. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.111853>.
- [18] Alsaiari HA, Kan A, Tomson MB. Molar Ratio of Ca²⁺ to Fe²⁺ in the Supersaturated Solution of Iron Carbonate and Calcium Carbonate and in the Precipitate: Relation and Interpretation. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas: 2009*, p. 20–2.
- [19] Fayyad EM, Sliem MH, Al-Qahtani N, P. Ryan M, Abdullah AM. Assessing underdeposit corrosion inhibitor performance for carbon steel in CO₂/Sulfide environment. *Journal of Materials Research and Technology* 2024;28:1433–51. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.11.244>.
- [20] Sadeek SA, Hale C, Bedoya-Lora FE, Campbell KS, Kelsall GH, Hankin A. Protectiveness and stability of iron carbonate films on carbon steel in mildly alkaline aqueous

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

alkanolamine CO₂ environments. *Corros Sci* 2024;227.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111773>.

- [21] Pessu FO, Saleem E, Espejo C, Neville A. Understanding the local pitting corrosion characteristics of carbon steel in CO₂ corrosion environment using artificially machined pits. *Results in Engineering* 2022;16. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100700>.
- [22] Tanupabrungsun T, Brown B, Nesic S. Effect of pH on CO₂ Corrosion of Mild Steel at Elevated Temperatures. *NACE International- Corrosion 2013*, Houston, TX: 2013.
- [23] Matamoros-Veloza A, Barker R, Vargas S, Neville A. Iron Calcium Carbonate Instability: Structural Modification of Siderite Corrosion Films. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020;12:49237–44. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14513>.
- [24] Zhao GX, Li JP, Hao SM, Lu XH, Li HL. Effect of Ca²⁺ and Mg²⁺ on CO₂ corrosion behavior of tube steel. *Journal of Iron and Steel Research International* 2005;12:38–42.
- [25] Tavares LM, Costa EM Da, Andrade JJDO, Hubler R, Huet B. Effect of calcium carbonate on low carbon steel corrosion behavior in saline CO₂ high pressure environments. *Appl Surf Sci* 2015;359:143–52. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.075>.
- [26] Esmaeely SN, Choi YS, Young D, Nešić S. Effect of calcium on the formation and protectiveness of iron carbonate layer in CO₂ corrosion. *Corrosion* 2013;69:912–20. <https://doi.org/10.5006/0942>.
- [27] Ding C, Gao K wei, Chen C feng. Effect of Ca²⁺ on CO₂ corrosion properties of X65 pipeline steel. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 2009;16:661–6. [https://doi.org/10.1016/S1674-4799\(10\)60009-X](https://doi.org/10.1016/S1674-4799(10)60009-X).
- [28] Gao K, Yu F, Pang X, Zhang G, Qiao L, Chu W, et al. Mechanical properties of CO₂ corrosion product scales and their relationship to corrosion rates. *Corros Sci* 2008;50:2796–803. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.07.016>.
- [29] Hua Y, Shamsa A, Barker R, Neville A. Protectiveness, morphology and composition of corrosion products formed on carbon steel in the presence of Cl⁻, Ca²⁺ and Mg²⁺ in high pressure CO₂ environments. *Appl Surf Sci* 2018;455:667–82. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.140>.
- [30] Mansoori H, Brown B, Young D, Nešić S, Singer M. Effect of Fe₃O₄ and CaCO₃ scales on the CO₂ corrosion of mild steel. *Corrosion* 2019;75:1434–49. <https://doi.org/10.5006/3290>.
- [31] Alsaiari HA, Zhang N, Work S, Kan A, Tomson MB. A New Correlation to Predict the Stoichiometry of Mixed Scale: Iron-Calcium Carbonate. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, Aberdeen, UK: 2012, p. 30–1.
- [32] Rezaee A, Nejad AM, Mansouri H. Scaling and Corrosion in Oil Production-How Do They Relate to Each other? *International Journal of Engineering and Applied Sciences* 2017;4:40–3.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [33] Barker R, Burkle D, Charpentier T, Thompson H, Neville A. A review of iron carbonate (FeCO₃) formation in the oil and gas industry. *Corros Sci* 2018;142:312–41. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.07.021>.
- [34] De Waard C, Milliams DE. Carbonic Acid Corrosion of Steel. *Corrosion* 1975;31:177–81.
- [35] Mansoori H, Young D, Brown B, Singer M. Influence of calcium and magnesium ions on CO₂ corrosion of carbon steel in oil and gas production systems - A review. *J Nat Gas Sci Eng* 2018;59:287–96. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.08.025>.
- [36] Kahyarian A, Achour M, Nestic S. CO₂ corrosion of mild steel. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission*, Elsevier Inc.; 2017, p. 149–90. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101105-8.00007-3>.
- [37] Linter BR, Burstein GT. Reactions of pipeline steels in carbon dioxide solutions. *Corros Sci* 1999;4:117–39.
- [38] Nestic S. Effects of multiphase flow on internal CO₂ corrosion of mild steel pipelines. *Energy and Fuels*, vol. 26, 2012, p. 4098–111. <https://doi.org/10.1021/ef3002795>.
- [39] Nestic S, Postlethwaite J, Olsen S. An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions. *Corros Sci* 1996;280:280–94.
- [40] Tran T, Brown B, Nestic S. Corrosion of Mild Steel in an Aqueous CO₂ Environment-Basic Electrochemical Mechanisms Revisited. *Nace International- Corrosion 2015*, Houston: 2015.
- [41] Ogundele GI, White WE. Observations on the influences of dissolved hydrocarbon gases and variable water chemistries on corrosion of an API-L80 steel. *Corrosion* 1987;43:665–73.
- [42] Nørskov JK, Bligaard T, Logadottir A, Kitchin JR, Chen JG, Pandalov S, et al. Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution. *J Electrochem Soc* 2005;152:J23. <https://doi.org/10.1149/1.1856988>.
- [43] Bockris M, Koch DFA. Comparative rates of the electrolytic evolution of hydrogen and deuterium on iron, tungsten and platinum. *J Phys Chem* 1961;65:1941–8.
- [44] Xu Y. The hydrogen evolution reaction on single crystal gold electrode. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:77–83. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.090>.
- [45] Devanathan MA V., Stachurski Z. The Mechanism of Hydrogen Evolution on Iron in Acid Solutions by Determination of Permeation Rates. *J Electrochem Soc* 1964;111:619. <https://doi.org/10.1149/1.2426195>.
- [46] Bockris M, Potter EC. The Mechanism of the Cathodic Hydrogen Evolution Reaction. *J Electrochem Soc* 1952;99:169–86.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [47] Pentland N, Bockris M, Sheldon E. Hydrogen Evolution Reaction on Copper, Gold, Molybdenum, Palladium, Rhodium, and Iron Mechanism and Measurement Technique under High Purity Conditions. *J Electrochem Soc* 1957;104:182–94.
- [48] Lasia A, Rami A. Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1990;294:123–41. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)87140-F](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)87140-F).
- [49] Han J, Zhang J, Carey JW. Effect of bicarbonate on corrosion of carbon steel in CO₂ saturated brines. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2011;5:1680–3. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.08.003>.
- [50] Bhardwaj M, Balasubramaniam R. Uncoupled non-linear equations method for determining kinetic parameters in case of hydrogen evolution reaction following Volmer-Heyrovsky-Tafel mechanism and Volmer-Heyrovsky mechanism. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:2178–88. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.027>.
- [51] Harrington DA, Conway BE. A.C. Impedance of Faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates-I. Kinetic theory. *Electrochim Acta* 1987;32:1703–12. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)80005-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)80005-1).
- [52] Kahyarian A, Brown B, Nesic S. Electrochemistry of CO₂ corrosion of mild steel: Effect of CO₂ on iron dissolution reaction. *Corros Sci* 2017;129:146–51. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.005>.
- [53] Kahyarian A, Brown B, Nešić S. Electrochemistry of CO₂ corrosion of mild steel: Effect of CO₂ on cathodic currents. *Corrosion* 2018;74:851–9. <https://doi.org/10.5006/2792>.
- [54] Remita E, Tribollet B, Sutter E, Vivier V, Ropital F, Kittel J. Hydrogen evolution in aqueous solutions containing dissolved CO₂: Quantitative contribution of the buffering effect. *Corros Sci* 2008;50:1433–40. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.12.007>.
- [55] El Miligy AA, Geana D, Lorenz WJ. A theoretical treatment of the kinetics of iron dissolution and passivation. *Electrochim Acta* 1975;20:273–81.
- [56] Heusler K, Fisher L. *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*. vol. 9. New York: 1982.
- [57] Bockris M, Drazic D. The kinetics of deposition and dissolution of iron: effect of alloying impurities. *Electrochim Acta* 1962;7:293–313.
- [58] Bockris M, Drazic D, De AR. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron. *Electrochim Acta* 1961;4:325–61.
- [59] Nesic S, Thevenot N, Crolet JL, Drazic DM. Electrochemical properties of iron dissolution in the presence of CO₂ - Basics revisited. *NACE - International Corrosion Conference Series*, vol. 1996- March, 1996.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [60] Drazic DM. Iron and Its Electrochemistry in an Active State. In: B. E. Conway et al., editor. *Modern Aspects of Electrochemistry*, New York: Plenum Press; 1989.
- [61] Nestic S, Thevenot N, Crolet JL, Drazic D. Electrochemical properties of iron dissolution in the presence of CO₂-basics revisited. *NACE CORROSION*, NACE; 1996, p. NACE-96003.
- [62] das Chagas Almeida T, Bandeira MCE, Moreira RM, Mattos OR. New insights on the role of CO₂ in the mechanism of carbon steel corrosion. *Corros Sci* 2017;120:239–50. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.02.016>.
- [63] Kahyarian A, Singer M, Nestic S. Modeling of uniform CO₂ corrosion of mild steel in gas transportation systems: A review. *J Nat Gas Sci Eng* 2016;29:530–49. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.12.052>.
- [64] Cole IS, Corrigan P, Sim S, Birbilis N. Corrosion of pipelines used for CO₂ transport in CCS: Is it a real problem? *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2011;5:749–56. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.05.010>.
- [65] Nešić S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines - A review. *Corros Sci* 2007;49:4308–38. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.06.006>.
- [66] Sun W, Nešić S, Woollam RC. The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate (FeCO₃) solubility limit. *Corros Sci* 2009;51:1273–6. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.009>.
- [67] Sun W, Nestic S. Kinetics of Corrosion Layer Formation: Part 1—Iron Carbonate Layers in Carbon Dioxide Corrosion. *Corrosion* 2008;64:334–46.
- [68] Gao M, Pang X, Gao K. The growth mechanism of CO₂ corrosion product films. *Corros Sci* 2011;53:557–68. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.060>.
- [69] Hua Y, Barker R, Charpentier T, Ward M, Neville A. Relating iron carbonate morphology to corrosion characteristics for water-saturated supercritical CO₂ systems. *Journal of Supercritical Fluids* 2015;98:183–93. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.12.009>.
- [70] Lasaga AC. *Kinetic Theory in the Earth Sciences*. Princeton, New Jersey: 2014.
- [71] Dugstad A, Lunde L, Nestic S. Control of internal corrosion in multi-phase oil and gas pipelines. *Proceedings of the conference Prevention of Pipeline Corrosion*, Gulf Publishing Co, 1994.
- [72] Pessu F, Barker R, Neville A. The influence of pH on localized corrosion behavior of X65 carbon steel in CO₂-saturated brines. *Corrosion* 2015;71:1452–66. <https://doi.org/10.5006/1770>.
- [73] Honarvar Nazari M, Allahkaram SR, Kermani MB. The effects of temperature and pH on the characteristics of corrosion product in CO₂ corrosion of grade X70 steel. *Mater Des* 2010;31:3559–63. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.01.038>.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [74] Eliyan FF, Mohammadi F, Alfantazi A. An electrochemical investigation on the effect of the chloride content on CO₂ corrosion of API-X100 steel. *Corros Sci* 2012;64:37–43. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.06.032>.
- [75] Liu QY, Mao LJ, Zhou SW. Effects of chloride content on CO₂ corrosion of carbon steel in simulated oil and gas well environments. *Corros Sci* 2014;84:165–71. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.025>.
- [76] Fang H, Brown B, Nešić S. Sodium chloride concentration effects on general CO₂ corrosion mechanisms. *Corrosion* 2013;69:297–302. <https://doi.org/10.5006/0222>.
- [77] Nesic S, Lee K-LJ, Ruzic V. A mechanistic model of iron carbonate film growth and the effect on CO₂ corrosion of mild steel. *Corrosion 2002-NACE, Denver, CO: 2002*.
- [78] Yean S, Al Saiari H, Kan AT, Tomson MB. Ferrous Carbonate Nucleation and Inhibition. *SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, Aberdeen, UK: 2008*.
- [79] Tomson M, Johnson M, Alaska Inc A. How Ferrous Carbonate Kinetics Impacts Oilfield Corrosion. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Anaheim, California: 1991*.
- [80] Bénézeth P, Dandurand JL, Harrichoury JC. Solubility product of siderite (FeCO₃) as a function of temperature (25–250 °C). *Chem Geol* 2009;265:3–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.03.015>.
- [81] Marion GM, Catling DC, Kargel JS. Modeling aqueous ferrous iron chemistry at low temperatures with application to Mars. *Geochim Cosmochim Acta* 2003;67:4251–66. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00372-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00372-7).
- [82] Vuppu AK. Study of carbon dioxide corrosion of carbon steel pipes in multiphase. *Ohio University, Athens, 1994*.
- [83] Heuer JK, Stubbins JF. Microstructure Analysis of Coupons Exposed to Carbon Dioxide Corrosion in Multiphase Flow. *Corrosion* 1998;54:566–75. <https://doi.org/10.5006/1.3284885>.
- [84] Dugstad A, Hemmer H, Seiersten M. Effect of steel microstructure on corrosion rate and protective iron carbonate film formation. *Corrosion* 2001;57:369–78. <https://doi.org/10.5006/1.3290361>.
- [85] Palacios CA, Shadley JR. Characteristics of Corrosion Scales on Steels in a CO₂-Saturated NaCl Brine. *Corrosion* 1991;47:122–7.
- [86] López DA, Simison SN, De Sánchez SR. The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole 2003;48:845–54.
- [87] Al-Hassan S, Mishra B, Olson DL, Salama MM. Effect of Microstructure on Corrosion of Steels in Aqueous Solutions Containing Carbon Dioxide. *Corrosion* 1998;54:480–91.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [88] Gupta KK, Yazdi R, Styrk-Geisler M, Mishin O V., Ambat R. Effect of Microstructure of Low-Alloy Steel on Corrosion Propagation in a Simulated CO₂ Environment. *J Electrochem Soc* 2022;169:111504. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/aca127>.
- [89] Haratian S, Gupta KK, Larsson A, Abbondanza G, Bartawi EH, Carlà F, et al. Ex-situ synchrotron X-ray diffraction study of CO₂ corrosion-induced surface scales developed in low-alloy steel with different initial microstructure. *Corros Sci* 2023;222. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111387>.
- [90] Zyryanov AO, Vyboishchik MA, Ioffe A V. Effect of Microstructure and Heat Treatment on Resistance of Steels to Carbon Dioxide Corrosion. *Metal Science and Heat Treatment* 2019;61:108–13. <https://doi.org/10.1007/s11041-019-00384-4>.
- [91] Chamorro Sosa SR. Correlaciones para la predicción de corrosión por CO₂ en sistemas multifásicos. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, 2021.
- [92] Kumari R, Bharti P, Kumar P. Study on the Effect of Heat-Treatment on Microstructure and Corrosion Resistance of 0.6% Carbon Steel. In: Kumari R, Majumdar JD, Behera A, editors. *Recent Advances in Manufacturing Processes*, Singapore: Springer Singapore; 2022, p. 41–7.
- [93] Ko M, Ingham B, Laycock N, Williams DE. In situ synchrotron X-ray diffraction study of the effect of microstructure and boundary layer conditions on CO₂ corrosion of pipeline steels. *Corros Sci* 2015;90:192–201. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.010>.
- [94] Paolinelli LD, Pérez T, Simison SN. The effect of pre-corrosion and steel microstructure on inhibitor performance in CO₂ corrosion. *Corros Sci* 2008;50:2456–64. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.031>.
- [95] Quiroz R, Rosales A, Barón E. Efecto de la perlita en aceros bandeados sobre la resistencia a la corrosión por CO₂. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 2009;29.
- [96] Wang P, Cheng X, Zhang Z, Huang Y, Ma L, Li X, et al. Roles of grain refinement in the rust formation and corrosion resistance of weathering steels. *Corros Sci* 2023;224. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111561>.
- [97] Li Z, Xue W, Chen Y, Yu W, Xiao K. Microstructure and Grain Boundary Corrosion Mechanism of Pearlitic Material. *J Mater Eng Perform* 2022;31:483–94. <https://doi.org/10.1007/s11665-021-06171-8>.
- [98] Soleimani M, Mirzadeh H, Dehghanian C. Effect of grain size on the corrosion resistance of low carbon steel. *Mater Res Express* 2020;7. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab62fa>.
- [99] Yu C, Wang H, Gao X, Wang H. Effect of Ti Microalloying on the Corrosion Behavior of Low-Carbon Steel in H₂S/CO₂ Environment. *J Mater Eng Perform* 2020;29:6118–29. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-05077-1>.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [100] Choi YS, Nešić S, Jung HG. Effect of alloying elements on the corrosion behavior of carbon steel in CO₂ environments. *Corrosion* 2018;74:566–76. <https://doi.org/10.5006/2705>.
- [101] Onyeji LI, Kale GM, Kermani MB. Comparative Studies of the Effects of Microstructures on the Corrosion Behavior of Micro-Alloyed Steels in Unbuffered 3.5 Wt% NaCl Saturated with CO₂. *World Acad Sci Eng Technol* 2017;11:154–61.
- [102] Gu Y, Wu H, Yuan R, Wang X, Wu T, Shuai S. Influence of Cr content on corrosion performance of middle Cr alloy steel in CO₂ environment. *Mater Res Express* 2019;6:046511. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf969>.
- [103] Guo S, Xu L, Zhang L, Chang W, Lu M. Corrosion of alloy steels containing 2% chromium in CO₂ environments. *Corros Sci* 2012;63:246–58. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.06.006>.
- [104] Sk MH, Abdullah AM, Qi J, Ko M, Ingham B, Laycock N, et al. The Effects of Cr/Mo Micro-Alloying on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in CO₂ -Saturated (Sweet) Brine under Hydrodynamic Control. *J Electrochem Soc* 2018;165:C278–88. <https://doi.org/10.1149/2.1011805jes>.
- [105] Sk MH, Abdullah AM, Ko M, Laycock N, Ingham B, Ryan MP, et al. Effect of Cr/Mo on the Protectiveness of Corrosion Scales on Carbon Steel in Sweet Medium under High Flow Regime. *ECS Trans* 2017;80:509–17. <https://doi.org/10.1149/08010.0509ecst>.
- [106] Denpo K, Ogawa H. Effects of nickel and chromium on corrosion rate of pipeline steel. *Corros Sci* 1993;35:285–8. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90159-E](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90159-E).
- [107] Wu Q, Zhang Z, Dong X, Yang J. Corrosion behavior of low-alloy steel containing 1% chromium in CO₂ environments. *Corros Sci* 2013;75:400–8. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.024>.
- [108] Sun J, Liu W, Chang W, Zhang Zhonghua, Li Z, Yu T, et al. Characteristics and formation mechanism of corrosion scales on low--chromium x65 steels in CO₂ environment. *Acta Metall Sin* 2009:84–90.
- [109] Chen CF, Lu MX, Sun DB, Zhang ZH, Chang W. Effect of Chromium on the Pitting Resistance of Oil Tube Steel in a Carbon Dioxide Corrosion System. *Corrosion* 2005;61:594–601.
- [110] Ingham B, Ko M, Laycock N, Kirby NM, Williams DE. First stages of siderite crystallisation during CO₂ corrosion of steel evaluated using in-situ synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering. *Faraday Discuss* 2015;180:171–90. <https://doi.org/10.1039/b000000x>.
- [111] Ko M, Ingham B, Laycock N, Williams DE. In situ synchrotron X-ray diffraction study of the effect of chromium additions to the steel and solution on CO₂ corrosion of pipeline steels. *Corros Sci* 2014;80:237–46. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.035>.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [112] Sedahmed GH, Shemilt LW. Forced convection mass transfer at rough surfaces in annuli. *Letters in Heat and Mass Transfer* 1976;3:499–511. [https://doi.org/10.1016/0094-4548\(76\)90005-9](https://doi.org/10.1016/0094-4548(76)90005-9).
- [113] Al-Khateeb M, Barker R, Neville A, Thompson HM. The effect of surface roughness on diffusion and chemical reaction controlled limiting currents on a rotating cylinder electrode in deaerated solutions with and without CO₂. *Corrosion* 2018;74:971–83. <https://doi.org/10.5006/2552>.
- [114] Fogg GA, Morse J. Development of a new solvent-free flow efficiency coating for natural gas pipelines. *Rio Pipeline 2005 Conference & Exposition, Rio de Janeiro: 2005*.
- [115] Dawson DA, Trass O. Mass transfer at rough surfaces. *Int J Heat Mass Transf* 1972;15:1317–36. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(72\)90015-4](https://doi.org/10.1016/0017-9310(72)90015-4).
- [116] De Yoreo JJ, Vekilov PG. Principles of Crystal Nucleation and Growth. *Rev Mineral Geochem* 2003:57–93.
- [117] Galvele JR, Duffó GS. Picado y corrosión por rendijas. *Degradación de Materiales - Corrosión*, Buenos Aires: Jorge Baudino Ediciones; 2006.
- [118] Galvele JR. Pitting Corrosion. *Corrosion: Aqueous Processes and Passive Films*, vol. 23, 1983, p. 1–57. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-633670-2.50006-1>.
- [119] Zhu J, Ma B, Li D, Zhang Y, Xu L. Role of bicarbonate on CO₂ corrosion of carbon steel. *Electrochim Acta* 2024;478. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4658532>.
- [120] Cheng YF, Luo JL. A comparison of the pitting susceptibility and semiconducting properties of the passive films on carbon steel in chromate and bicarbonate solutions. *Appl Surf Sci* 2000;167:113–21. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00534-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00534-1).
- [121] Kuang D, Cheng YF. Understand the AC induced pitting corrosion on pipelines in both high pH and neutral pH carbonate/bicarbonate solutions. *Corros Sci* 2014;85:304–10. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.030>.
- [122] Videm K, Koren AM. Corrosion, Passivity, and Pitting of Carbon Steel in Aqueous Solutions of HCO₃⁻, CO₂, and Cl⁻. *CORROSION* 1993;49:746–54. <https://doi.org/10.5006/1.3316127>.
- [123] Evans UR. The passivity of metals. Part I. The isolation of the protective film. *J Chem Soc* 1927:1020–40. <https://doi.org/10.1039/jr9270001020>.
- [124] Kolotyrkin JAM. Pitting Corrosion of Metals. *Corrosion* 1963;19:261t–8t.
- [125] Szklarska-Smialowska Z. Review of Literature on Pitting Corrosion Published Since 1960. *Corrosion* 1971;27:223–33.
- [126] Galvele JR. Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility. *Corros Sci* 2005;47:3053–67. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.043>.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [127] Shibata T, Takeyama T. Stochastic Theory of Pitting Corrosion. *Corrosion* 1977;33:243–51.
- [128] Pourbaix M. Significance of Protection Potential in Pitting and Intergranular Corrosion. *Corrosion* 1970;26:431–8.
- [129] Schwenk W. Theory of Stainless Steel Pitting. *Corrosion* 1964;20:129t–37t.
- [130] Alvarez MG, Galvele JR. Pitting Corrosion. *Shreir's Corrosion*, vol. 2, Elsevier; 2010, p. 772–800.
- [131] Soltis J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials - Review. *Corros Sci* 2015;90:5–22. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.006>.
- [132] Hoar TP, Mears DC, Othwell GPR. The relationships between anodic passivity, brightening and pitting. *Corros Sci* 1965;5:279–89.
- [133] Pou TE, Murphy OJ, Young V, Bockris M, Tongson LL. Passive Films on Iron: The Mechanism of Breakdown in Chloride Containing Solutions. *Trans Faraday Soc* 1980;131:1243–51.
- [134] Marcus P, Herbelin J-M. The entry of chloride ions into passive films on nickel studied by spectroscopic (ESCA) and nuclear (³⁶Cl radiotracer) methods. *Corros Sci* 1993;34:1123–45.
- [135] Wang Y, Cheng G, Li Y. Observation of the pitting corrosion and uniform corrosion for X80 steel in 3.5 wt.% NaCl solutions using in-situ and 3-D measuring microscope. *Corros Sci* 2016;111:508–17. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.037>.
- [136] Lin LF, Chao CY, Macdonald DD. A Point Defect Model for Anodic Passive Films: II . Chemical Breakdown and Pit Initiation. *J Electrochem Soc* 1981;128:1194–8. <https://doi.org/10.1149/1.2127592>.
- [137] Chao CY, Lin LF, Macdonald DD. A Point Defect Model for Anodic Passive Films: I . Film Growth Kinetics. *J Electrochem Soc* 1981;128:1187–94. <https://doi.org/10.1149/1.2127591>.
- [138] Chao CY, Lin LF, Macdonald DD. A Point Defect Model for Anodic Passive Films: III. Impedance Response. *J Electrochem Soc* 1982;17:1874–9.
- [139] Urquidi M, Macdonald DD. Solute-Vacancy Interaction Model and the Effect of Minor Alloying Elements on the Initiation of Pitting Corrosion. *J Electrochem Soc* 1985;132:555–8.
- [140] Urquidi M, Macdonald DD. Theoretical Distribution Functions for the Breakdown of Passive Films. *J Electrochem Soc* 1987;134:41–6.
- [141] Macdonald DD. The Point Defect Model for the Passive State. *J Electrochem Soc* 1992;139:3434–49.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [142] Macdonald DD, Urquidi-Macdonald M. Deterministic Models for Passivity Breakdown. *Corros Sci* 1990;31:425–30.
- [143] Macdonald DD, Sikora E, Balmas MW, Alkire RC. The photo-inhibition of localized corrosion on stainless steel in neutral chloride solution. *Corros Sci* 1996;38:97–103.
- [144] Macdonald DD, Lei X. Theoretical Interpretation of Anion Size Effects in Passivity Breakdown. *J Electrochem Soc* 2016;163:C738–44.
<https://doi.org/10.1149/2.0571613jes>.
- [145] Sato N. A Theory for Breakdown of Anodic Oxide Films on Metals. *Electrochim Acta* 1971;16:1683–92.
- [146] Hoar TP. The production and breakdown of the passivity of metals. *Corrosion Scicna* 1967;7:341–55.
- [147] Xu Y, Wang M, Pickering HW. On Electric Field Induced Breakdown of Passive Films and the Mechanism of Pitting Corrosion. *J Electrochem Soc* 1993;140:3448–57.
- [148] Sato N. Anodic Breakdown of Passive Films on Metals Electrocapillary Stability of Passive Films. *J Electrochem Soc* 1982;129:255–60.
- [149] Barger CB, Givens RB. Precursive Blistering in the Localized Corrosion of Aluminum. *Corrosion-NACE* 1980;36:618–25.
- [150] Natishan PM, McCafferty E. The Mechanism of Blister Formation and Rupture in the Pitting of Ion-Implanted Aluminum. *J Electrochem Soc* 1989;136:53–8.
<https://doi.org/10.1149/1.2096613>.
- [151] Burstein GT, Mattin SP, Natishan P, Kelly R, Frankel G, Newman R. The nucleation and early stages of growth of corrosion pits. *Critical Factors in Localised Corrosion II* 1996:1–14.
- [152] Kolotyrkin JM. Effects of Anions on the Dissolution Kinetics of Metals. *J Electrochem Soc* 1961;108:209–16.
- [153] Hoar TP, Jacob WR. Breakdown of Passivity of Stainless Steel by Halide Ions. *Nature* 1967;216:1299–301.
- [154] Uhlig HH. Adsorbed and Reaction-Product Films on Metals. *J Electrochem Soc* 1950;95:215C-220C.
- [155] Uhlig HH, Gilman JR. Pitting of 18-8 Stainless Steel in Ferric Chloride Inhibited by Nitrates. *Corrosion* 1964;20:289t–92t.
- [156] Heusler KE, Fischer L. Kinetics of Pit Initiation at Passive Iron. *Werkstoffe Und Korrosion* 1976;8:551–6.
- [157] Heusler KE, Fischer L. Kinetics of Pit Initiation at the Alloy Fe5Cr. *Werkstoffe Und Korrosion* 1976;27:788–91.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [158] Khalil W, Haupt S, Strehblow H. The thinning of the passive layer of iron by halides. *Werkstoffe Und Korrosion* 1985;36:16–21.
- [159] Okada T. Halide Nuclei Theory of Pit Initiation in Passive Metals. *Journal Electrochem Soc* 1984;2:241–7.
- [160] Okada T. A Two-Step Initiation Hypothesis of Pitting Corrosion in Passive Metals. *Corros Sci* 1990;31:453–8.
- [161] MacDougall B. Effect of Chloride Ion on the Localized Breakdown of Nickel Oxide Films. *J Electroanal Chem* 1979;26:919–25.
- [162] Galvele JR, Torres RM, Carranza RM. Passivity Breakdown, Its relation to pitting and stress-corrosion-cracking processes. *Corros Sci* 1990;31:563–71.
- [163] Keitelman AD, Alvarez MG. 40 Years of J.R. Galvele's Localized Acidification Pitting Model: Past, Present and Future. *Corrosion* 2017;73:8–17.
- [164] Van Muylder J, Pourbaix M, Van Laer P, De Zoubov N. Electrochemical nature of the pitting of copper in water and in aqueous solutions. *Publication CEBELCOR E* 1967;61.
- [165] Pickering HW, Frankenthal RP. On the Mechanism of Localized Corrosion of Iron and Stainless Steel. *J Electrochem Soc* 1972;119:1297–304.
<https://doi.org/10.1149/1.2403982>.
- [166] Galvele JR. Transport processes in passivity breakdown - II. Full Hydrolysis of the metal ions. *Corros Sci* 1981;21:551–79.
- [167] Gravano SM, Galvele JR. Transport processes in passivity breakdown—III. Full hydrolysis plus ion migration plus buffers. *Corros Sci* 1984;24:517–34.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(84\)90034-9](https://doi.org/10.1016/0010-938X(84)90034-9).
- [168] Galvele JR, Begum S. *Corrosion, Pitting*. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier; 2016. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.02713-2>.
- [169] Böhni H, Uhlig HH. Environmental Factors Affecting the Critical Pitting Potential of Aluminum. *J Electrochem Soc* 1969;119:906–10.
- [170] Robinson RA., Stokes RH. *Electrolyte solutions*. Dover Publications; 2002.
- [171] Han J, Brown BN, Nescic S. Investigation of the Galvanic Mechanism for Localized Carbon Dioxide Corrosion Propagation Using the Artificial Pit Technique. *Corrosion* 2010;66:0959931–09599312.
- [172] Wu SL, Cui ZD, He F, Bai ZQ, Zhu SL, Yang XJ. Characterization of the surface film formed from carbon dioxide corrosion on N80 steel. *Mater Lett* 2004;58:1076–81.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.08.020>.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [173] De Motte RA, Barker R, Burkle D, Vargas SM, Neville A. The early stages of FeCO₃ scale formation kinetics in CO₂ corrosion. *Mater Chem Phys* 2018;216:102–11. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.077>.
- [174] Ma Z, Yang Y, Brown B, Nescic S, Singer M. Investigation of precipitation kinetics of FeCO₃ by EQCM. *Corros Sci* 2018;141:195–202. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.06.017>.
- [175] Al Kindi M, Joshi GR, Cooper K, Andrews J, Arellanes-Lozada P, Leiva-Garcia R, et al. Protection with Corrosion Scales : Can we Depend on Iron Carbonate? *ACS Applied Materials & Interfaces* 2021;48:58193–200. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c18226i>.
- [176] Farelas F, Brown B, Nescic S. Iron Carbide and its Influence on the Formation of Protective Iron Carbonate in CO₂ Corrosion of Mild Steel. *Nace International-Corrosion* 2013, Houston: 2013.
- [177] Choi YS, Nešić S. Determining the corrosive potential of CO₂ transport pipeline in high pCO₂-water environments. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2011;5:788–97. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.11.008>.
- [178] Mansoori H, Young D, Brown B, Nescic S, Singer M. Investigations on the CO₂ Corrosion of Mild Steel in the Presence of Magnesium and Calcium Ions. *Nace International* 2020.
- [179] Zhang G, Lu M, Chai C, Wu Y. Effect of HCO₃⁻ concentration on CO₂ corrosion in oil and gas fields. *Journal of University of Science and Technology Beijing: Mineral Metallurgy Materials (Eng Ed)* 2006;13:44–9. [https://doi.org/10.1016/S1005-8850\(06\)60012-1](https://doi.org/10.1016/S1005-8850(06)60012-1).
- [180] Cui ZD, Wu SL, Zhu SL, Yang XJ. Study on corrosion properties of pipelines in simulated produced water saturated with supercritical CO₂. *Appl Surf Sci* 2006;252:2368–74. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.04.008>.
- [181] Jiang X, Zheng YG, Qu DR, Ke W. Effect of calcium ions on pitting corrosion and inhibition performance in CO₂ corrosion of N80 steel. *Corros Sci* 2006;48:3091–108. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.12.002>.
- [182] Esmaeely SN, Young D, Brown B, Nešić S. Effect of incorporation of calcium into iron carbonate protective layers in CO₂ corrosion of mild steel. *Corrosion* 2017;73:238–46. <https://doi.org/10.5006/2261>.
- [183] Eriksrud E, Sontvedt T. Effect of Flow on CO₂ Corrosion Rates in Real and Synthetic Formation Waters. *Advances in CO₂ Corrosion* 1984;1:20–38.
- [184] Wang B, Xu L, Liu G, Lu M. Corrosion behavior and mechanism of 3Cr steel in CO₂ environment with various Ca²⁺ concentration. *Corros Sci* 2018;136:210–20. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.013>.
- [185] Mansoori H, Young D, Brown B, Nescic S, Singer M. Effect of CaCO₃-saturated solution on CO₂ corrosion of mild steel explored in a system with controlled water chemistry

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

and well-defined mass transfer conditions. *Corros Sci* 2019;158.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.07.004>.

- [186] Mansoori H, Young D, Brown B, Nešić S, Singer M. CO₂ corrosion of mild steel exposed to CaCO₃-saturated aqueous solutions. *Corrosion* 2019;75:1281–4.
<https://doi.org/10.5006/3310>.
- [187] Rizzo R, Gupta S, Rogowska M, Ambat R. Corrosion of carbon steel under CO₂ conditions: Effect of CaCO₃ precipitation on the stability of the FeCO₃ protective layer. *Corros Sci* 2020;162. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108214>.
- [188] Li J, Sun C, Roostaei M, Mahmoudi M, Fattahpour V, Zeng H, et al. Role of Ca²⁺ in the CO₂ corrosion behavior and film characteristics of N80 steel and electroless Ni–P coating at high temperature and high pressure. *Mater Chem Phys* 2021;267.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124618>.
- [189] Perry RH, Green DW. *Perry Manual del Ingeniero Químico*. McGrawHill; 1992.
- [190] Plummer LN, Busenberg E. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90 C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochim Cosmochim Acta* 1982;46:1011–40.
- [191] Spanos N, Koutsoukos PG. Kinetics of precipitation of calcium carbonate in alkaline pH at constant supersaturation. Spontaneous and seeded growth. *Journal of Physical Chemistry B* 1998;102:6679–84. <https://doi.org/10.1021/jp981171h>.
- [192] Al-Janabi YT. Cap 1: An Overview of Corrosion in Oil and Gas Industry: Upstream, Midstream, and Downstream Sectors. In: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, editor. *Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry*, Weinheim, Germany: 2020, p. 1–39.
- [193] Metrhom. Reference electrodes 8.109.8050EN. Metrhom 2021.
- [194] Silverman DC. Conditions for Similarity of Mass-Transfer Coefficients and Fluid Shear Stresses between the Rotating Cylinder Electrode and Pipe. *CORROSION* 2005;61:515–8. <https://doi.org/10.5006/1.3278187>.
- [195] Silverman DC. The Rotating Cylinder Electrode for Examining Velocity-Sensitive Corrosion—A Review. *CORROSION* 2004;60:1003–23.
<https://doi.org/10.5006/1.3299215>.
- [196] Silverman DC. Simplified Equation for Simulating Velocity-Sensitive Corrosion in the Rotating Cylinder Electrode at Higher Reynolds Numbers. *CORROSION* 2003;59:207–11.
<https://doi.org/10.5006/1.3277552>.
- [197] Silverman DC. On Estimating Conditions for Simulating Velocity-Sensitive Corrosion in the Rotating Cylinder Electrode. *CORROSION* 1999;55:1115–8.
<https://doi.org/10.5006/1.3283948>.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [198] Nestic S, Solvi GT, Skjerve S. Comparison of rotating cylinder and loop methods for testing CO₂ corrosion inhibitors. *British Corrosion Journal* 1997;32:269–76. <https://doi.org/10.1179/000705997798129188>.
- [199] Stern M, Geary AL. Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *J Electrochem Soc* 1957;104:56–63.
- [200] ASTM G102 Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements 2023. <https://doi.org/10.1520/G0102-23>.
- [201] Sani FM, Brown B, Belarbi Z, Nestic S. An Experimental Investigation on the Effect of Salt Concentration on Uniform CO₂ Corrosion. *NACE International-Corrosion* 2019, vol. 168, Houston, Texas: 2019.
- [202] Yang Y, Brown B, Nešić S, Gennaro ME, Molinas B. Mechanical Strength And Removal Of A Protective Iron Carbonate Layer Formed On Mild Steel In CO₂ corrosion. *NACE International-Corrosion* 2010, Houston, Texas: 2010.
- [203] Di Bonaventura M, Brown B, Singer M, Nestic S. Effect of Flow and Steel Microstructure on the Formation of Iron Carbonate. *NACE International-Corrosion* 2018, Houston, Texas: 2018.
- [204] ASTM G 59 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements 2023.
- [205] Miller JN, Miller JC. *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Madrid: Pearson-Prentice Hall; 2002.
- [206] Li W, Brown B, Young D, Nešić S. Investigation of pseudo-passivation of mild steel in CO₂ corrosion. *Corrosion* 2014;70:294–302. <https://doi.org/10.5006/0950>.
- [207] McKinney W. Data Structures for Statistical Computing in Python. *Proc. of the 9th Python in Science Conf. (SCIPY 2010)*, 2010, p. 56–61.
- [208] Wang H-I, Manolas C, Xanthidis D. *Statistical Analysis with Python. Handbook of Computer Programming with Python*, Boca Raton: Chapman and Hall/CRC; 2022, p. 373–408. <https://doi.org/10.1201/9781003139010-9>.
- [209] Bekhrad S, Javidi M. CO₂ Corrosion Behavior of Calcite-Covered API 5L X52 Carbon Steel in Aqueous Solutions. *J Mater Eng Perform* 2019;28:1057–66. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-3863-7>.
- [210] Chin RJ, Nobe K. Electrodeposition Kinetics of Iron in Chloride Solutions. *J Electrochem Soc* 1972;119:1457–61. <https://doi.org/10.1149/1.2404023>.
- [211] Darwish NA, Hilbert F, Lorenz WJ, Rosswag H. The influence of chloride ions on the kinetics of iron dissolution. *Electrochim Acta* 1973;18:421–5. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(73\)80046-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(73)80046-5).

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [212] Ashley GW, Burstein GT. Initial Stages of the Anodic Oxidation of Iron in Chloride Solutions. *CORROSION* 1991;47:908–16. <https://doi.org/10.5006/1.3585204>.
- [213] Madani Sani F, Brown B, Nescic S. An Electrochemical Study of the Effect of High Salt Concentration on Uniform Corrosion of Carbon Steel in Aqueous CO₂ Solutions. *J Electrochem Soc* 2021;168:051501. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf5f9>.
- [214] Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley; 2001.
- [215] ASTM G5 Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements 2019.
- [216] Silverman DC. Practical Corrosion Prediction Using Electrochemical Techniques. *Uhlig's Corrosion Handbook*, Wiley; 2011, p. 1129–66. <https://doi.org/10.1002/9780470872864.ch85>.
- [217] Duan Z, Li D. Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H₂O-CO₂-NaCl-CaCO₃ system from 0 to 250 °C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite. *Geochim Cosmochim Acta* 2008;72:5128–45. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.025>.
- [218] Lu Y, Jing H, Han Y, Xu L. Effect of temperature on the 3Cr low-alloyed steel initial corrosion behavior in CO₂ solution. *Mater Chem Phys* 2016;178:160–72. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.083>.
- [219] Wu M, Zhang S, Hou L, Du H, Yin M, Yi P, et al. Corrosion behavior of carbon steel in chloride and bicarbonate ion-enriched and CO₂-saturated solutions. *Materials and Corrosion* 2020;71:1533–46. <https://doi.org/10.1002/maco.202011587>.
- [220] De Leeuw NH, Parker SC. Atomistic simulation of the effect of molecular adsorption of water on the surface structure and energies of calcite surfaces. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* 1997;93:467–75. <https://doi.org/10.1039/a606573b>.
- [221] Duckworth OW, Martin ST. Role of molecular oxygen in the dissolution of siderite and rhodochrosite. *Geochim Cosmochim Acta* 2004;68:607–21. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00464-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00464-2).
- [222] Gomez-Villalba LS, López-Arce P, Alvarez De Buergo M, Fort R. Atomic defects and their relationship to aragonite-calcite transformation in portlandite nanocrystal carbonation. *Cryst Growth Des* 2012;12:4844–52. <https://doi.org/10.1021/cg300628m>.
- [223] Effenberger H, Mereiter K, Zemann J, Dolomite S. Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithonite, and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates. vol. 156. 1981.
- [224] Ross NL, Reeder RJ. High-pressure structural study of dolomite and ankerite. *American Mineralogist* 1992;77:412–21.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [225] Escamilla-Roa E, Sainz-Díaz CI, Huertas FJ, Hernández-Laguna A. Adsorption of molecules onto (1014) dolomite surface: An application of computational studies for Microcalorimetry. *Journal of Physical Chemistry C* 2013;117:17583–90. <https://doi.org/10.1021/jp404529e>.
- [226] Fenter P, Zhang Z, Park C, Sturchio NC, Hu XM, Higgins SR. Structure and reactivity of the dolomite (104)-water interface: New insights into the dolomite problem. *Geochim Cosmochim Acta* 2007;71:566–79. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.10.006>.
- [227] Nordstrom DK, Plummer LN, Langmuir D, Busenberg E, May HM, Jones BF, et al. Revised Chemical Equilibrium Data for Major Water—Mineral Reactions and Their Limitations, 1990, p. 398–413. <https://doi.org/10.1021/bk-1990-0416.ch031>.
- [228] Langmuir D. *Aqueous Environmental Geochemistry*. New Jersey: Prentice Hall; 1987.
- [229] Chuliá-Jordán R, Santamaria-Perez D, Ruiz-Fuertes J, Otero-De-la-roza A, Popescu C. Compressibility and phase stability of iron-rich ankerite. *Minerals* 2021;11. <https://doi.org/10.3390/min11060607>.
- [230] Jumbo C. Investigation of the Dissolution Reaction Kinetics and Mechanism of Water Interaction with Flat-Surface Ankerite using Hybrid QM/MM Simulation. The University of Manchester, 2011. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1921.8402>.
- [231] Mullin JW. *Crystallization*. Butterworth-Heinemann; 2001.
- [232] Meyer HJ. The influence of impurities on the growth rate of calcite. *J of Crystal Growth* 1984;66:639–46.
- [233] De Leeuw NH. Molecular dynamics simulations of the growth inhibiting effect of Fe²⁺, Mg²⁺, Cd²⁺, and Sr²⁺ on calcite crystal growth. *Journal of Physical Chemistry B* 2002;106:5241–9. <https://doi.org/10.1021/jp014488h>.
- [234] Mettler S, Wolthers M, Charlet L, Gunten U von. Sorption and catalytic oxidation of Fe(II) at the surface of calcite. *Geochim Cosmochim Acta* 2009;73:1826–40. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.003>.
- [235] Gutjahr A, Dabringhaus H, Lacmann R. Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO₃ polymorphs calcite and aragonite II. The influence of divalent cation additives on the growth and dissolution rates. vol. 158. 1996.
- [236] Xia Z, Chou K, Szklarska-Smialowska Z. Pitting Corrosion of Carbon Steel in CO₂-Containing NaCl Brine. *Corrosion* 1989;45:636–42.
- [237] De Motte R, Mingant R, Kittel J, Ropital F, Combrade P, Necib S, et al. Near surface pH measurements in aqueous CO₂ corrosion. *Electrochim Acta* 2018;290:605–15. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.117>.
- [238] Han J. Galvanic Mechanism of Localized Corrosion for Mild Steel in Carbon Dioxide Environments. College of Engineering and Technology of Ohio University, 2009.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [239] Nordsveen M, Nešić S, Nyborg R, Stangeland A. A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films-Part 1: Theory and Verification. *Corros Sci* 2003;59:443–56.
- [240] Nešić S, Nordsveen M, Nyborg R, Stangeland A. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films - Part 2: A numerical experiment. *Corrosion* 2003;59:489–97. <https://doi.org/10.5006/1.3277579>.
- [241] Nešić S, Lee KLJ. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films - Part 3: Film growth model. *Corrosion* 2003;59:616–28. <https://doi.org/10.5006/1.3277592>.
- [242] Zhang S, Hou L, Du H, Wei H, Liu B, Wei Y. A study on the interaction between chloride ions and CO₂ towards carbon steel corrosion. *Corros Sci* 2020;167. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108531>.
- [243] Alsalem MM, Camilla S, Ryan MP, Sedransk Campbell K. Understanding the Role of NaCl Concentration on the Corrosion of Carbon Steel and FeCO₃ Formation in CO₂-Containing Electrolytes. *Ind Eng Chem Res* 2021;60:12032–48. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02270>.
- [244] Zhang D, Gao X, Li W, Li B, Guo J, Zhang J, et al. CO₂ corrosion behavior of high-strength martensitic steel for marine riser exposed to CO₂-saturated salt solution. *Mater Res Express* 2021;8. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac1289>.
- [245] Jiang X, Nesic S, Huet F. The Effect Of Electrode Size On Electrochemical Noise Measurements And The Role Of Chloride On Localized CO₂ Corrosion Of Mild Steel. *Corrosion* 2009.
- [246] Yue X, Zhang L, Liu H, Zhao H, Wang S, Hua Y. Uncoupling chloride and acidification attack on the naturally formed corrosion scales. *Corros Sci* 2022;199. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110207>.
- [247] Murata T. Factors Controlling Corrosion of Steels in CO₂ Saturated Environments. T Murata, E Sato and R Matsushashi, Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp, 1618, Ida, Nakahara-Ku, Kawasaki 211 Japan, *Corrosion* 83/53, NACE, Houston, Tx, Per Copy, \$ 3 00 1984.
- [248] Hausler RH. The mechanism of CO₂ corrosion steel in hot, deep gas wells. *Proceedings of the Corrosion* 1983;1.
- [249] Kitano Y, Okumura M, Idogaki M. Incorporation of sodium, chloride and sulfate with calcium carbonate. *Geochem J* 1975;9:75–84.
- [250] White AF. Sodium coprecipitation in calcite and dolomite. *Chem Geol* 1978;23:65–72. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(78\)90065-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(78)90065-7).
- [251] Ishikawa M, Ichikuni M. Uptake of sodium and potassium by calcite. *Chem Geol* 1984;42:137–46.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [252] Ishikawa M, Ichikuni M. A Model of Crystal Defects in Calcite by Sodium and Potassium Uptake. *The Chemical Society of Japan BullChemSocJpn* 1986;59:3809–14.
- [253] Oomori T, Nakasone M, Kaneshima K, Kitano Y. Incorporation of Sodium into Calcium Carbonate and Protodolomite. *Bull College of Sci, Univ of the Ryukyus* 1985;39:51–6.
- [254] Okumura M, Kitano Y. Coprecipitation of alkali metal ions with calcium carbonate. *Geochim Cosmochim Acta* 1986;50:49–58. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)).
- [255] Wit JC, De Nooijer LJ, Wolthers M, Reichart GJ. A novel salinity proxy based on na incorporation into foraminiferal calcite. *Biogeosciences* 2013;10:6375–87. <https://doi.org/10.5194/bg-10-6375-2013>.
- [256] Busenberg E, Plummer LN. Kinetic and thermodynamic factors controlling the distribution of SO₄²⁻ and Na⁺ in calcites and selected aragonites. *Geochim Cosmochim Acta* 1985;49:713–25.
- [257] Cygan RT, Wright K, Fidler DK, Gale JD, Slater B. Atomistic models of carbonate minerals: Bulk and surface structures, defects, and diffusion. *Mol Simul*, vol. 28, 2002, p. 475–95. <https://doi.org/10.1080/08927020290030099>.
- [258] White AF. Sodium and potassium coprecipitation in aragonite. *Geochim Cosmochim Acta* 1977;41:613–25. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90301-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90301-5).
- [259] Hashim MS, Rose KG, Cohen HF, Kaczmarek SE. Effects of sodium and potassium concentrations on dolomite formation rate, stoichiometry and crystallographic characteristics. *Sedimentology* 2023;70:2355–70. <https://doi.org/10.1111/sed.13124>.
- [260] Yang Y. Removal Mechanisms of Protective Iron Carbonate Layer in Flowing Solutions. *Russ College of Engineering and Technology of Ohio University*, 2012.
- [261] Duffó GS, Farina SB. La corrosión de estructuras de hormigón armado: Principios básicos, monitoreo y prevención. Editorial Académica Española; 2016.
- [262] Han J, Yang Y, Netic S, Brown BN. Roles of passivation and galvanic effect in localized CO₂ corrosion of mild steel. *Corrosion Nace 2008*, Houston, Texas: 2008.
- [263] Han J, Nešić S, Brown BN. Galvanic model for localized CO₂ corrosion. 17th International Corrosion Congress, Houston, Texas: 2009.
- [264] RP0775-1991: Preparation and Installation of Corrosion Coupons and Interpretation of Test Data in Oilfield Operations 1993.
- [265] Gao X, Brown B, Netic S. Effect of Chloride on Localized Corrosion Initiation of Carbon Steel in a CO₂ Aqueous Environment. *Corrosion*, San Antonio, Texas: 2014.
- [266] Reischl B, Raiteri P, Gale JD, Rohl AL. Atomistic Simulation of Atomic Force Microscopy Imaging of Hydration Layers on Calcite, Dolomite, and Magnesite Surfaces. *Journal of Physical Chemistry C* 2019;123:14985–92. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00939>.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [267] Söngen H, Reischl B, Miyata K, Bechstein R, Raiteri P, Rohl AL, et al. Resolving Point Defects in the Hydration Structure of Calcite (10.4) with Three-Dimensional Atomic Force Microscopy. *Phys Rev Lett* 2018;120.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.116101>.
- [268] Golubev S V., Bénézeth P, Schott J, Dandurand JL, Castillo A. Siderite dissolution kinetics in acidic aqueous solutions from 25 to 100 °C and 0 to 50 atm pCO₂. *Chem Geol* 2009;265:13–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.12.031>.
- [269] Chou L, Garrels RM, Wollast R. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals*. *Chem Geol* 1989;78:269–82.
- [270] Pokrovsky OS, Schott J. Surface chemistry and dissolution kinetics of divalent metal carbonates. *Environ Sci Technol* 2002;36:426–32. <https://doi.org/10.1021/es010925u>.
- [271] Alsaiari HA, Kan A, Tomson MB. Effect of Calcium and Iron (II) Ions on the Precipitation of Calcium Carbonate and Ferrous Carbonate. *SPE Journal* 2010:294–300.
- [272] Yue X, Zhang L, Hua Y. Fundamental insights into the stabilisation and chemical degradation of the corrosion product scales. *Npj Mater Degrad* 2021;5.
<https://doi.org/10.1038/s41529-021-00152-x>.
- [273] Becker R, Döring W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Ann Phys* 1935;416:719–52.
- [274] Burkle D, De Motte R, Taleb W, Kleppe A, Comyn T, Vargas SM, et al. In situ SR-XRD study of FeCO₃ precipitation kinetics onto carbon steel in CO₂-containing environments: The influence of brine pH. *Electrochim Acta* 2017;255:127–44.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.138>.
- [275] Golosova NO, Kozlenko DP, Dubrovinsky LS, Cerantola V, Bykov M, Bykova E, et al. Magnetic and structural properties of FeC O₃ at high pressures. *Phys Rev B* 2017;96.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.134405>.
- [276] Esmailzadeh S, Aliofkhazraei M, Sarlak H. Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals: A Review. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 2018;54:976–89.
<https://doi.org/10.1134/S207020511805026X>.
- [277] Li L, Qu Q, Bai W, Chen Y, Zhang S, Gao G, et al. Effect of NaCl on the Corrosion of Cold Rolled Steel in Peracetic Acid Solution. *Int J Electrochem Sci* 2012;7:3773–86.
- [278] Bergant Z, Trdan U, Grum J. Effect of high-temperature furnace treatment on the microstructure and corrosion behavior of NiCrBSi flame-sprayed coatings. *Corros Sci* 2014;88:372–86. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.057>.
- [279] Ma J, Wen J, Li Q, Zhang Q. Effects of acidity and alkalinity on corrosion behaviour of Al–Zn–Mg based anode alloy. *J Power Sources* 2013;226:156–61.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.075>.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [280] Wang B, Liu J, Yin M, Xiao Y, Wang XH, He JX. Comparison of corrosion behavior of Al-Mn and Al-Mg alloys in chloride aqueous solution. *Materials and Corrosion* 2016;67:51–9. <https://doi.org/10.1002/maco.201408211>.
- [281] Finšgar M, Milošev I. Corrosion behaviour of stainless steels in aqueous solutions of methanesulfonic acid. *Corros Sci* 2010;52:2430–8. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.001>.
- [282] Loto RT. Pitting corrosion evaluation of austenitic stainless steel type 304 in acid chloride media. *J Mater Environ Sci* 2013;4:448–59.
- [283] Moravcik I, Peighambaroust NS, Motallebzadeh A, Moravcikova-Gouvea L, Liu C, Prabhakar JM, et al. Interstitial nitrogen enhances corrosion resistance of an equiatomic CoCrNi medium-entropy alloy in sulfuric acid solution. *Mater Charact* 2021;172:110869. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110869>.
- [284] Loto RT, Adeleke A. Corrosion of Aluminum Alloy Metal Matrix Composites in Neutral Chloride Solutions. *Journal of Failure Analysis and Prevention* 2016;16:874–85. <https://doi.org/10.1007/s11668-016-0157-3>.
- [285] Khamaj JA. Cyclic polarization analysis of corrosion behavior of ceramic coating on 6061 Al/SiCp composite for marine applications. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 2016;52:886–93. <https://doi.org/10.1134/S2070205116050117>.
- [286] Amin MA, El-Bagoury N, Omar AA, Megahed AS. Influence of Rhenium as an Alloying Element on the Pitting Corrosion Behaviour of Cast TiNiRe Shape Memory Alloys-I. *Int J Electrochem Sci* 2012;7:2643–53.
- [287] Loto RT, Solomon MM. Corrosion resistance and passivation behavior of 3004 AlMnMg and 4044AlSi aluminum alloys in acid-chloride electrolytes. *Mater Res Express* 2021;8. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac286b>.
- [288] Souza MEP, Lima L, Lima CRP, Zavaglia CAC, Freire CMA. Effects of pH on the electrochemical behaviour of titanium alloys for implant applications. *J Mater Sci Mater Med* 2009;20:549–52. <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3623-y>.
- [289] Xue HB, Cheng YF. Passivity and pitting corrosion of X80 pipeline steel in carbonate/bicarbonate solution studied by electrochemical measurements. *J Mater Eng Perform* 2010;19:1311–7. <https://doi.org/10.1007/s11665-010-9631-3>.
- [290] DeBerry DW, Shelton Clark W. Corrosion due to use of Carbon Dioxide for Enhanced oil recovery. Austin, Texas: 1979.
- [291] Wieckowski A, Ghali E, Szklarczyk M, Sobkowski J. The behaviour of iron electrode in CO₂ saturated neutral electrolyte- I. Electrochemica study. *Electrochim Acta* 1983;28:1619–926.

MECANISMO DE CORROSION POR PICADO EN CAÑERÍAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA
COPRODUCIDA

- [292] Hurlen T, Gunvaldsen S, Tunold R, Blaker F, Lunde PG. Effects of carbon dioxide on reactions at iron electrodes in aqueous salt solutions. *J Electrochem Soc* 1984;131:511–26.
- [293] Bando S, Takemura F, Nishio M, Hihara E, Akai M. Solubility of CO₂ in aqueous solutions of NaCl at (30 to 60)°C and (10 to 20) MPa. *J Chem Eng Data* 2003;48:576–9. <https://doi.org/10.1021/je0255832>.
- [294] Liu Y, Hou M, Yang G, Han B. Solubility of CO₂ in aqueous solutions of NaCl, KCl, CaCl₂ and their mixed salts at different temperatures and pressures. *Journal of Supercritical Fluids* 2011;56:125–9. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.12.003>.
- [295] Yan Y, Chen CC. Thermodynamic modeling of CO₂ solubility in aqueous solutions of NaCl and Na₂SO₄. *Journal of Supercritical Fluids* 2010;55:623–34. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.09.039>.
- [296] Pines D, Ditkovich J, Mukra T, Miller Y, Kiefer PM, Daschakraborty S, et al. How Acidic Is Carbonic Acid? *Journal of Physical Chemistry B* 2016;120:2440–51. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12428>.
- [297] Mahan BM, Myers RJ. Equilibrio iónico en soluciones acuosas. Química. 4th ed., Massachusetts: Addison-Wesley Iberoamericana; 1990.
- [298] Pope EJ. Soluciones Prácticas para el ingeniero mecánico. McGraw-Hill; 2000.
- [299] Branan CR. Soluciones Prácticas para el ingeniero químico. McGraw-Hill; 2000.
- [300] ASME B36.10 Welded and Seamless Wrought Steel Pipe 2022.