



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE INGENIERÍA

**“ESTUDIO DE ALEACIÓN CU-ZN-SN PARA
SU USO EN LA INDUSTRIA PETROLERA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO MECÁNICO

P R E S E N T A :
TONATIUH CANO SILVA

DIRECTOR DE TESIS :

DR. CARLOS ALBERTO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ



CD. UNIVERSITARIA

2015

Índice

Índice	... I
Agradecimientos	... III
Dedicatoria	... IV
Resumen	... V
Relación de figuras	... VI
Relación de tablas	... IX
Objetivos	... X

Capítulo 1. Materiales utilizados en la industria petrolera

1.1.-Introducción	... 3
1.2.- Aleaciones metálicas usadas en la industria petrolera	... 3
1.3.- Aleación Cu	... 4
1.4.- Aleación Cu -Zn-Sn (Admiralty)	... 10
1.5.- Aceros API	... 12

Capítulo 2. Técnicas electroquímicas ... 16

2.1. Técnica de espectroscopia de impedancia	... 17
2.2.- Resistencia a la Polarización (R_p)	... 19
2.3.- Polarización cíclica	... 21
2.4.- Ruido electroquímico	... 21
2.5.- Extrapolación de Tafel	... 21
2.6.- Potencial a Circuito Abierto	... 22

Capítulo 3. Desarrollo Experimental ... 23

Hipótesis	... 24
3.1.- Introducción	... 25

3.2. Caracterización de las aleaciones	... 25
3.3. Evaluación electroquímica	... 29
Capítulo 4. Análisis de Resultados	... 31
4.1. Introducción	... 32
4.2 Potencial a circuito abierto	... 32
4.3 Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIE)	... 33
4.4 Curvas de polarización (Cp)	... 34
4.5 Análisis metalográfica de los productos de corrosión mediante MEB	... 36
Conclusiones y recomendaciones.	... 46
Bibliografía.	... 48

Agradecimientos

Al Dr. Carlos Alberto González Rodríguez por su disposición, dirección y apoyo incondicional.

A la Profa. Teresa Silva Reyes por sus grandes enseñanzas y motivación.

Dedicatoria

A mi Madre y a los Lara

Resumen

En el presente trabajo se evalúan aleaciones metálicas en medios corrosivos para establecer su comportamiento por medio de técnicas electroquímicas de alto y bajo campo. Por medio del estudio de materiales mediante dichas técnicas se genera información útil para establecer la selección de materiales, el tipo de mantenimiento y/o reparaciones a realizar además de tiempo de vida del sistema. Estas técnicas son herramientas poderosas para caracterizar el sustrato metálico, ya que generan información *in-situ* de los mecanismos que se suscitan dentro de los sistemas de manera clara y precisa. Con éstas es posible aportar la información necesaria para tomar decisiones acerca de las aleaciones, una manera de contribuir sería a través de alguna mejora en el sistema o cambiando la composición de alguna aleación en la industria petrolera.

Para este trabajo se utilizó una aleación Cu-Zn-Sn (Admiralty) y se evaluó mediante potencial las técnicas electroquímicas de:

- (1) circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés)
- (2) espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)
- (3) curvas de polarización (CP)

Al comparar los datos obtenidos con una aleación base hierro (APIX-65) usada en la industria petrolera, se encontró que éstos cumplen con los criterios que se solicitan para la misma, sin embargo también se pudo constatar que existen problemas en las aleaciones evaluadas, ya que se generan problemas de corrosión localizada que en función del tiempo y del medio corrosivo. Estos problemas siempre se presentarán a medida que no se realice el mantenimiento apropiado o que se alargue el tiempo de vida del sistema, elemento o herramienta.

Relación de Figuras

Figura 1.1 Proceso de fabricación de tubería para la industria petrolera por procesos de soldadura.

Figura 2.1 Ecuación de Tafel

Figura 2.2 Extrapolación de Tafel para predecir velocidades de corrosión

Figura 2.3 Curva de polarización hipotética de un sistema pasivable

Figura 2.4 Esquema de señal de entrada y respuesta en función del tiempo

Figura 2.5 Esquema de Diagrama de Nyquist con vector de impedancia

Figura 2.6 Diagrama de Nyquist y su circuito equivalente

Figura 2.7 Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por difusión y su correspondiente circuito equivalente

Figura 2.81 Diagrama de Bode

Figuras 2.9 Corrosión generalizada

Figura 2.10 Corrosión Galvánica tornillo-tuerca en soportería

Figura 2.11 Corrosión Galvánica en abrazadera

Figura 2.12 Corrosión de concentración en superficies metálicas

Figura 2.13 Corrosión de concentración en zonas de goteo

Figura 2.14 Corrosión preferente en soldaduras

Figuras 2.15 Corrosión Rendija en traslape de piezas

Figura 2.16 Corrosión bajo depósitos

Figura 2.17 Corrosión bajo depósitos, ampollado de pintura

Figuras 2.18 Corrosión Tuberculación dentro de tubo

Figuras 2.19 Corrosión Dealeado en latón.

Figuras 2.20 Erosión – corrosión, patrón de flujo de zona corroída

Figura 3.1 Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL donde se obtuvieron las micrografías, así como la realización del análisis por EDS

Figura 3.2 Micrografías del Acero APIX65 pulido a espejo (a)100X y (b)500X.

Figura 3.3 Difractograma del acero APIX65 obtenido por EDX.

Figura 3.4 Micrografías del Admiralty pulido a espejo (a)170X y (b)500X

Figura 3.5 Difractograma del Admiralty obtenido por EDX.

Figura 3.6 Celdas utilizadas en los ensayos electroquímicos.

Figura 4.1 Curva de crecimiento de *BSR* en medio NACE y Posgate durante 350h a 37°C.

Figura 4.2 Variación con el tiempo del Potencial a circuito abierto del acero AISI 1018 inmerso en medio nutricional Posgate y NACE a 37°C ±2°C.

Figura 4.2.1. Micrografías del Admiralty (1) pulido a espejo (a) 50X, (b) 100X,(c) 250X y (d) 500X, (F) con su respectivo difractograma que identifica la composición de éstos obtenidos por EDX, así como el análisis químico que presento esta aleación.

Figura 4.2.2. Micrografías del Admiralty (1) pulido a espejo 500X, con su respectivo difractograma que identifica la composición de estos obtenidos por EDX, así como el análisis químico de esta aleación.

Figura 4.3.1. Micrografías del Admiralty (2) pulido a espejo (a) 50X, (b) 100X,(c) 250X y (d) 500X, (F) con su respectivo difractograma que identifica la composición de éstos obtenidos por EDX, así como el análisis químico que presento esta aleación.

Figura 4.3.2. Micrografías del Admiralty (2) pulido a espejo 500X, con su respectivo difractograma que identifica la composición de estos obtenidos por EDX, así como el análisis químico de esta aleación.

Figura 4.4.1. Micrografías del Admiralty (3) pulido a espejo (a) 50X, (b) 100X,(c) 250X y (d) 500X, (F) con su respectivo difractograma que identifica la composición de éstos obtenidos por EDX, así como el análisis químico que presento esta aleación.

Figura 4.4.2. Micrografías del Admiralty (3) pulido a espejo 500X, con su respectivo difractograma que identifica la composición de estos obtenidos por EDX, así como el análisis químico de esta aleación.

Figura 4.5.1. Micrografías del acero APIX65 (1) pulido a espejo (a) 50X, (b) 100X,(c) 250X y (d) 500X, (F) con su respectivo difractograma que identifica la composición de éstos obtenidos por EDX, así como el análisis químico que presento este acero.

Figura 4.5.2. Micrografías del acero APIX65 (1) pulido a espejo 500X, con su respectivo difractograma que identifica la composición de estos obtenidos por EDX, así como el análisis químico de este acero.

Figura 4.6.1. Micrografías del acero APIX65 (2) pulido a espejo (a) 50X, (b) 100X,(c) 250X y (d) 500X, (F) con su respectivo difractograma que identifica la composición de éstos obtenidos por EDX, así como el análisis químico que presento este acero.

Figura 4.6.2. Micrografías del acero APIX65 (2) pulido a espejo 500X, con su respectivo difractograma que identifica la composición de estos obtenidos por EDX, así como el análisis químico de este acero.

Figura 4.7.1. Micrografías del acero APIX65 (3) pulido a espejo (a) 50X, (b) 100X,(c) 250X y (d) 500X, (F) con su respectivo difractograma que identifica la composición de éstos obtenidos por EDX, así como el análisis químico que presento este acero.

Figura 4.7.2. Micrografías del acero APIX65 (3) pulido a espejo 500X, con su respectivo difractograma que identifica la composición de estos obtenidos por EDX, así como el análisis químico de este acero.

Relación de Tablas

Tabla 1.1. Aleaciones utilizadas en equipos, sistemas o procesos de la industria petrolera.

Tabla 1.2. Clase, grado y uso de tubos.

Tabla 3.1. Composición química de las inclusiones que presenta la aleación de Cu-Zn.

Tabla 4.1. Periodo de tiempo de las fases de crecimiento de la *BSR* en distintos medios nutricionales, en condiciones anaerobias a 37°C

Tabla 4.2 Velocidades de corrosión, R_{tc} e I_{corr} obtenidas por EIE del acero AISI 1018 inmerso en medio nutricional Posgate en ausencia de *BSR* a 37°C $\pm 2^\circ\text{C}$.

Tabla 4.3 Velocidades de corrosión, R_{tc} e I_{corr} obtenidas por EIE del acero AISI 1018 inmerso en medio nutricional NACE en ausencia de *BSR* a 37°C $\pm 2^\circ\text{C}$.

Tabla 4.4. Velocidades de corrosión, R_{tc} e I_{corr} obtenidas por EIE del acero AISI 1018 inmerso en medio nutricional NACE en presencia de *BSR* a 37°C $\pm 2^\circ\text{C}$.

Tabla 4.5. Velocidades de corrosión, R_{tc} e I_{corr} obtenidas por EIE del acero AISI 1018 inmerso en medio nutricional Posgate en presencia de *BSR* a 37°C $\pm 2^\circ\text{C}$.

Objetivo general.

Estudiar la aleación Cu-Zn-Sn (Admiralty) mediante la caracterización metalográfica, electroquímica y química usando como medios corrosivos diferentes concentraciones de cloruros.

Objetivos Particulares.

- Evaluar mediante potencial a circuito abierto, espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas de polarización la aleación Cu-Zn-Sn.
- Obtener la composición química de la aleación Cu-Zn-Sn mediante espectroscopia de difracción de rayos X y espectroscopia de emisión de energía.
- Comparar los datos obtenidos con una aleación base hierro (APIX-65) usada en la industria petrolera.

Capítulo 1. Aleaciones utilizadas en la industria petrolera

Capítulo 1. Aleaciones utilizadas en la industria petrolera

1.1. Introducción.

En este capítulo se mencionan los principales aleaciones que comúnmente utilizan en la industria petrolera, ejemplo de ello son las aleaciones metálicas usadas construcción de refinerías, ductos, plataformas petroleras, etc. El uso de las aleaciones en esta industria se ha convertido en una operación que cada vez es más complicada, ya que las condiciones medioambientales presentan condiciones más difíciles de controlar, ejemplo de ello es la perforación en aguas profundas, donde las variables de control ejercen una problemática para trabajo óptimo de equipo y que disminuye la eficiencia de los procesos.

1.2.- Aleaciones metálicas usadas en la industria petrolera

En la industria petrolera se emplean tanto aleaciones ferrosas y no ferrosas, que se utilizan en función de las condiciones medioambientales a las que esté sometido el equipo, proceso o sistema en la tabla 1.1 se muestra las aleaciones más comunes que se utilizan en la industria petrolera. Esta lista no representa combinaciones exclusivas, se pueden encontrar materiales más económicos o más resistentes a la corrosión.

Tabla 1.1 Aleaciones utilizadas en equipos, sistemas o procesos de la industria petrolera.

Aleación	Descripción
Aceros inoxidable	ácido nítrico
Níquel y sus aleaciones	hidróxidos cáusticos
Monel	ácido fluorhídrico
Hastelloys	ácido clorhídrico caliente
Titanio	disoluciones altamente oxidantes en caliente
Tántalo	Sistemas que requieren una resistencia extrema
Distintos tipos de Acero	ácido sulfúrico concentrado
Admiralty	aleaciones cobre-zinc

1.3.- Aleaciones de Cu

Las aleaciones de Cobre presentan una excelente resistencia a la corrosión en agua de mar y a la biocontaminación, pero son susceptibles a la corrosión-erosión a velocidades altas del agua. Las aleaciones de alto cobre son usadas primordialmente en aplicaciones que requieren aumentar el rendimiento mecánico, a menudo a temperaturas ligeramente elevadas, con una buena conductividad térmica y eléctrica.

Las aleaciones de cobre y zinc (latón) son el grupo de aleaciones de mayor uso. La resistencia de los latones a la corrosión en soluciones acuosas no cambia en forma significativa cuando el contenido de zinc no supera el 15%; ya que puede ocurrir la dezincificación. Las soluciones salinas en reposo o con poco movimiento, aguas estancadas y las soluciones ligeramente ácidas son ambientes que a menudo llevan a la dezincificación de los latones que no han sido modificados. La susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones (CBT) es afectada significativamente por el contenido de zinc: las aleaciones que contienen más zinc son más susceptibles. La resistencia aumenta sustancialmente cuando el zinc disminuye desde 15 a 0%. La corrosión bajo tensiones es casi desconocida en el cobre comercial. Los elementos como el plomo, telurio, berilio, cromo, fósforo y manganeso afectan poco o casi no afectan sobre la resistencia de corrosión del cobre y de las aleaciones binarias de cobre-zinc. Estos elementos son agregados para aumentar las propiedades mecánicas como la maquinabilidad, resistencia y la dureza.

Las aleaciones de cobre son susceptibles a diversas formas de corrosión dependiendo principalmente de las condiciones ambientales. En La tabla 1 se presenta las características de las formas de corrosión que comúnmente atacan a los metales de cobre así también como el medio más efectivo de combatirlas. La corrosión uniforme es el ataque uniformemente distribuido sobre una superficie, con poca o ninguna penetración localizada. Esta es la forma menos dañina de todos los ataques. El contacto prolongado con ambientes en los cuales la velocidad de corrosión es muy baja, tales como las aguas dulces, salinas y aguas saladas; diferentes tipos de suelos; y soluciones neutras, alcalinas y ácidas; ácidos orgánicos; y jugos dulces. Otras sustancias que causan un adelgazamiento uniforme para velocidades más altas, incluyen ácidos oxidantes, compuestos sulfurados, NH₃ y cianuro. La corrosión galvánica se va a generar siempre que exista un potencial electroquímico entre dos metales diferentes cuando están inmersos en una solución

conductora (electrolito). Si dos metales diferentes están en contacto eléctrico e inmersos en una solución conductora, se produce un potencial que origina la corrosión del miembro más electronegativo del par (el ánodo) y protege en parte o completamente al miembro más electropositivo (el cátodo). Las aleaciones de cobre casi siempre son catódicas con respecto a los otros metales estructurales comunes, como el acero y el aluminio. Cuando el acero o el aluminio se ponen en contacto con una aleación de cobre, la velocidad de corrosión del acero o el aluminio aumenta, pero la del cobre disminuye. Los grados normales de acero inoxidable exhiben un comportamiento variable; es decir, las aleaciones de cobre pueden ser anódicas o catódicas con respecto al acero inoxidable, dependiendo de las condiciones de exposición. Usualmente las aleaciones de cobre se corroen en forma preferencial cuando se unen con aleaciones de alto níquel, titanio o grafito. Los potenciales de corrosión de las aleaciones de cobre generalmente fluctúan en un rango que va desde -0.2 a -0.4 V, medidos con respecto a un electrodo saturado de calomelanos (ESC); el potencial del cobre puro está cerca de -0.3 V. Los elementos de aleación, como el zinc o aluminio, mueven el potencial hacia el extremo del rango más anódico (más electronegativo); las adiciones de estaño o níquel mueven el potencial hacia el extremo catódico (menos electronegativo). La corrosión galvánica entre dos aleaciones de cobre pocas veces es un problema significativo, porque la diferencia de potencial es muy pequeña. Los metales que están juntos pueden ser acoplados sin tener un daño galvánico significativo. Sin embargo, la conexión de metales de grupos diferentes produce daño en la mayoría de los metales anódicos; a mayor diferencia en el potencial galvánico entre grupos, mayor será la corrosión. Existe una relación de áreas desfavorable cuando el área catódica es grande y el área anódica es pequeña. La velocidad de corrosión del área anódica pequeña puede ser cientos de veces más grande que si las áreas anódicas y catódicas fuesen de tamaños iguales. Por el contrario, cuando un área anódica grande se une a un área catódica pequeña, la densidad de corriente y el daño debido a la corrosión galvánica son menores. El picado en las aleaciones de cobre se suscita bajo ciertas condiciones. Algunas veces se generaliza sobre la superficie completa, dándole al metal una apariencia irregular y rugosa. En otros casos, este ataque se concentran en áreas específicas y son de forma y tamaño variados. El picado localizado es la forma más dañina de ataque corrosivo debido a que reduce la capacidad de soportar carga y aumenta la concentración de tensiones por las depresiones creadas o los agujeros en el metal. El picado es la forma usual de ataque corrosivo en

superficies en las cuales hay películas de protección incompleta, depósitos de cascarilla no protectora o depósitos de sustancias extrañas, de suciedad, etc.

Tabla 1. Corrosión de aleaciones de Cobre

Formas de ataque	Características	Medidas Preventivas
Adelgazamiento general	Remoción uniforme de material	Seleccionar la aleación apropiada para las condiciones ambientales, en base a los datos de pérdida de peso.
Corrosión Galvanica	Corrosión preferente cerca de un metal más anódico.	Evitar la unión eléctrica de metales diferentes; mantener una relación óptima del área de cátodo a ánodo; mantener una concentración óptima de los constituyentes oxidantes en el medio corrosivo.
Pitting	Picado localizado de cañerías; cañerías de agua; corrosión en hendiduras; tuberías en contacto con objetos extraños o suciedad.	Seleccionar la aleación; diseñar para evitar hendiduras. Mantener el metal limpio.
Impacto Corrosión – Erosión. Cavitación.	Ataque erosivo por fluidos turbulentos junto con gases disueltos, generalmente como líneas de picaduras en la dirección de flujo del fluido.	Diseñar la trayectoria del flujo; mantener la velocidad baja; remover los gases de la fase líquida; usar la aleaciones resistentes a la corrosión.
Ludimiento (Fretting)	Rozamiento o raspado; a menudo ocurre durante el transporte.	Lubricar las superficies en contacto; intercalar hojas de papel entre las láminas de metal; disminuir la carga sobre las superficies en contacto.
Corrosión intergranular	Corrosión a través de los límites de grano, sin signos visibles de agrietamiento.	Seleccionar la aleación adecuada para las condiciones ambientales basadas en la examinación metalográfica de muestras en pruebas de corrosión.
Corrosión selectiva	Disolución preferencial del Zn o níquel, originando una capa de cobre esponjoso	Seleccionar la aleación adecuada para las condiciones ambientales basadas en la examinación metalográfica de muestras en pruebas de corrosión.
Corrosión - fatiga	Muchas grietas transgranulares	Seleccionar la aleación adecuada basada en pruebas de fatiga en el ambiente de servicio; reducir la tensión media o la alternante.
Agrietamiento por corrosión bajo tensiones (CBT)	Agrietamiento, usualmente intergranular pero algunas veces transgranular; a menudo esto es bastante rápido	Seleccionar la aleación adecuada, en base a las pruebas de corrosión bajo tensiones. Reducir la tensión aplicada o las tensiones residuales. Remover los compuestos de mercurio o NH ₃ del ambiente.

Básicamente las aleaciones de cobre no se corroen por picado, pero debido a factores metalúrgicos y ambientales que están completamente entendidos, la superficie corroída muestra una tendencia no irregular. En agua de mar, el picado tiende a ocurrir más a menudo bajo condiciones de la velocidad del agua relativamente baja, típicamente menos de 0.6 a 0.9 m/s. La ocurrencia del picado algunas veces aleatoria en cuanto a la localización específica de un agujero sobre la superficie, así como también esto puede ocurrir en una muestra en particular. Las pruebas largo plazo de aleaciones de cobre muestran que el promedio de la profundidad del picado no aumenta continuamente cuando se incrementa el tiempo de exposición. Al contrario, los agujeros tienden a alcanzar un cierto límite, después del cual se producen leves aumentos en la profundidad del picado. Dentro de las aleaciones de cobre, las más resistentes al picado son los bronce al aluminio, con menos de 8% de Al, y los latones bajos en zinc. Los cuproníqueles y los bronce tienden a tener una resistencia intermedia al picado, pero las aleaciones con altos contenidos de cobre y los bronce al silicio son algo más susceptibles al picado.

La corrosión en hendiduras es una forma de corrosión localizada que se produce cerca de una hendidura, ya sea entre dos superficies metálicas o entre un metal y una superficie no-metálica. Así como el picado, el ataque en hendiduras es un suceso aleatorio, es decir, la localización precisa del ataque no siempre puede predecirse. También, igual que en el picado, la profundidad del ataque aparece a un nivel que aumenta continuamente con el tiempo. Esta profundidad usualmente es menor que el del picado y para la mayoría de las aleaciones de cobre, es inferior a 400 mm. Para la mayoría de las aleaciones de cobre, la localización del ataque es exterior, pero inmediatamente adyacente a la hendidura, debido a la formación de celdas de concentración de los iones metálicos. La clásica corrosión en hendiduras resultante de la disminución del oxígeno y el ataque dentro de las fisuras, es menos común en las aleaciones de cobre. Las aleaciones de cobre con aluminio y cromo, las cuales forman películas superficiales más pasivas, son susceptibles al ataque por celdas diferenciales de oxígeno, igual que las aleaciones de aluminio y aceros inoxidable. La ocurrencia del ataque en hendiduras es casi de naturaleza estadística, con la particularidad de que su aparición y severidad aumentan si el área dentro de la hendidura es pequeña comparada con el área exterior de ella. Otras condiciones que pueden aumentar la singularidad del ataque en hendiduras son las altas temperaturas del agua o una condición de flujo sobre la superficie exterior de la hendidura. La acción de celdas locales, similar al ataque en hendiduras, también puede provenir de la presencia de objetos externos o restos de suciedad, tales

como óxidos, piezas forradas o vegetación, o puede resultar de la oxidación, cascarillas permeables, o productos corrosivos acumulados sobre la superficie metálica. Algunas veces este tipo de ataque puede ser controlado lavando las superficies. Por ejemplo, los condensadores y los intercambiadores de calor se limpian periódicamente para prevenir ataque al depósito.

La Corrosión en tuberías de agua regularmente se genera el picado, debido a celdas diferenciales de oxígeno que funcionan entre la capa superficial bien aireada de un líquido y la capa privada de oxígeno que se encuentra inmediatamente debajo de ésta.

La erosión se caracteriza por ranuras socavadas, ondas, surcos, barrancos y agujeros redondeados; usualmente exhiben un patrón direccional. Los agujeros son alargados en la dirección del flujo y son socavadas a lo largo del flujo. Cuando las condiciones se vuelven muy severas, esto puede resultar en un modelo de ranura en forma de herradura o agujeros con sus extremos abiertos apuntando a la dirección del flujo. De acuerdo al progreso del ataque, las picaduras pueden unirse formando tramos bastante largos de picaduras socavadas. Cuando esta forma de corrosión ocurre en un tubo condensador, generalmente está limitada a la región cercana a la punta de entrada del tubo, donde el flujo del fluido es rápido y turbulento. Si alguno de los tubos del conjunto se tapa, la velocidad aumenta en los tubos que quedan; por lo tanto, la unidad debe mantenerse limpia en la medida que sea posible. La erosión – corrosión se encuentra con más frecuencia en aguas que contienen bajos niveles de compuestos sulfurados y con polución, contaminados, o aguas salinas lodosas o aguas saladas. La acción erosiva remueve localmente las películas protectoras, contribuyendo así a la formación de celdas de concentración y al pitting localizado de sitios anódicos

La cavitación es un fenómeno que ocurre en aguas en movimiento cuando el flujo se distorsiona de modo que se crea una caída de presión local. Bajo estas condiciones, se formará una burbuja de vapor que luego colapsa aplicando una presión momentánea a la superficie superior a los 1380 MPa. De las aleaciones de cobre, el bronce al aluminio tiene la mejor resistencia a la cavitación. El daño por cavitación está confinado al área donde colapsan las burbujas, usualmente en la zona de baja presión aguas abajo. El ataque por impacto puede reducirse y aumentar la vida de la unidad mediante disminución de la velocidad del fluido, controlando la trayectoria de flujo y la remoción del aire presente. El uso de protección catódica puede disminuir todas las formas de ataque localizado, excepto la cavitación.

La corrosión por ludimiento, aparece como picaduras o ranuras en la superficie del metal que está rodeado o lleno con producto corrosivo. Algunas veces se designa como rozamiento, vías quemadas, oxidación por fricción, desgaste por oxidación, o raspado. Los requerimientos básicos son los siguientes: Debe haber movimiento relativo repetido (deslizamiento) entre dos superficies. La amplitud relativa del movimiento puede ser muy pequeña; es típico el movimiento de sólo unas pocas décimas de milímetro. La zona de la interfaz debe estar bajo carga. Tanto la carga como el movimiento relativo deben ser suficientes para producir la deformación de la zona de interfaz. Deben estar presentes el oxígeno y/o la humedad. El desgaste no ocurre sobre superficies lubricadas en movimiento continuo, tales como soportes de ejes, sino en interfaces secas sometidas pequeños movimientos relativos, repetidos. Un tipo clásico de desgaste ocurre durante el transporte de lotes de productos laminados que tienen caras planas.

La corrosión intergranular es una forma de ataque poco frecuente que ocurre a menudo en aplicaciones que involucran vapor a alta presión. Este tipo de corrosión penetra el metal a lo largo de los límites grano – a menudo a una profundidad de varios granos- lo que la distingue de las superficies rugosas. Aparentemente las tensiones mecánicas no son un factor en la corrosión intergranular. Las aleaciones que parecen ser más susceptibles a esta forma de ataque son el metal Muntz, metal almirantazgo, latones al aluminio y bronce al silicio.

La corrosión selectiva conocida también como dealeación, es un proceso de corrosión en el cual el metal más activo es removido selectivamente de una aleación, dejando atrás un débil depósito del metal más noble. Las aleaciones cobre - zinc que contienen más de un 15% de Zn son susceptibles al proceso de corrosión selectiva llamado dezincificación. En la dezincificación de latones, la remoción selectiva de zinc deja una capa de cobre relativamente porosa, débil y óxida de cobre. La corrosión continúa de forma natural debajo de la primera capa de corrosión, resultando en un reemplazo gradual del latón sano por cobre débil y poroso. A menos que exista una interrupción, eventualmente la corrosión selectiva penetra el metal, debilitándolo estructuralmente, y permitiendo que los líquidos o gases escapen a través de la masa porosa en la estructura remanente. El término corrosión selectiva se refiere a la corrosión selectiva que ocurre en áreas locales; las áreas circundantes usualmente no son afectadas o son escasamente corroídas. En la corrosión selectiva en capas uniformes, el componente activo de la aleación se disuelve en una amplia área de la superficie. La dezincificación es la forma usual de corrosión de latones no

inhibidos en contacto prolongado con aguas altas en oxígeno y dióxido de carbono (CO₂). Frecuentemente se encuentra en soluciones en reposo o con movimiento lento. Las aguas escasamente ácidas, con bajos contenidos de sal y a temperatura ambiente, es probable que produzcan un ataque uniforme, pero las aguas neutras o alcalinas, con altos contenidos de sal y temperaturas inferiores a la temperatura ambiente, a menudo producen un ataque del tipo tarugo. Los latones con contenidos de cobre de 85% o más, resisten la dezincificación. La dezincificación de latones con estructuras de fase doble generalmente es más severa, particularmente si la segunda fase es continua; esto usualmente ocurre en dos etapas; la fase beta, de alto zinc, seguida por la fase alfa de bajo zinc. El estaño tiende a inhibir la corrosión selectiva, especialmente en aleaciones fundidas. Las aleaciones C46400 (latones navales) y C67500 (bronce al manganeso), los cuales son latones alfa - beta que contienen alrededor de 1% de Sn, son ampliamente usados para equipamiento naval y tienen una resistencia razonablemente buena a la dezincificación.

La corrosión fatiga es la acción combinada de la corrosión (usualmente corrosión por picado) y de tensiones cíclicas pueden originar agrietamiento por corrosión - fatiga. Igual que las grietas de la fatiga común, las grietas por corrosión - fatiga se propagan generalmente en ángulos rectos con respecto a la tensión de tracción máxima en la región afectada. Sin embargo, las grietas que resultan de la acción simultánea de la tensión fluctuante y de la corrosión, se propagan mucho más rápido que las grietas causadas sólo por la tensión fluctuante. Además, la falla por corrosión - fatiga normalmente involucra muchas grietas paralelas, pero es raro encontrar más de una grieta en una pieza que ha fallado por fatiga simple. Las aleaciones de cobre que tienen un elevado límite de fatiga y resistencia a la corrosión en el ambiente de servicio son las que tengan, con más probabilidad, una buena resistencia a la corrosión - fatiga. Las aleaciones usadas frecuentemente en aplicaciones que involucran tensiones cíclicas y corrosión, incluyen cobre - berilio, bronce fosfóricos, bronce al aluminio y cuproníqueles.

1.4.- Aleación Cu-Zn-Sn (Admiralty)

Este material se caracteriza por no manejar flujos de agua de enfriamiento mayores a 6 ft/s debido a que sufre pérdidas de desgaste por erosión y corrosión, por lo anterior se recomienda para su uso en agua tratada que esté libre de sales y arena. Estas aleaciones presenta una buena

resistencia a la corrosión en aguas dulces no contaminadas, normalmente 2,5 a 25 mm/año. Las velocidades de corrosión son un poco más altas en agua sin incrustaciones que contiene CO₂ y oxígeno. Los latones no inhibidos de alto contenido de zinc (35 a 40% Zn) están sujetos a la dezincificación cuando son usados en aguas estancadas o con poco movimiento, o escasamente ácidas. Por otra parte, el metal almirantazgo 36 inhibido y los latones que contienen 15% Zn o más, son altamente resistentes a la dezincificación y son usados exitosamente en estas aguas.

Las aleaciones de Cobre presentan pequeñas cantidades de Pb, Sn o Al, elementos que tienen la finalidad de modificar alguna propiedad del material, como el color, resistencia mecánica, ductilidad, maquinabilidad, resistencia a la corrosión o una mezcla de dichas propiedades. Las aleaciones de Cu-Zn industrialmente importantes se encuentran comprendidas dentro de los límites de composición de 0 a 50% de Zn. Algunas consideraciones generales sobre los latones más utilizados Los latones más comunes (denominados C21000 a C28000) son aleaciones de cobre, donde el zinc es el elemento de aleación principal. Aquellas aleaciones de bajo contenido de zinc, tales como la C21000, denominada “metal gilding” (metal dorado) retienen la estructura α (fcc), mientras que latones alto contenido de zinc (> 39% de Zn), tales como metal Muntz (C28000), contienen principalmente fase β (bcc). Los latones que contienen entre 32 a 39% de Zn pueden tener una estructura dúplex $\alpha + \beta$, lo que hace que sea más fácil el trabajo en caliente y el mecanizado. El aumento de contenido de zinc produce aleaciones más fuertes y más elásticas a expensas de una disminución moderada de la resistencia a la corrosión. Aunque producido en todas las formas, los latones se utilizan principalmente en forma de láminas para fabricar piezas estampadas (por ejemplo en componentes de interruptores eléctricos) tuberías de drenaje, productos de plomería, etc. La resistencia a la corrosión del latón es adecuada para la mayoría de los ambientes atmosféricos. Sin embargo, estas aleaciones están sujetas a la dencinzificacion en ambientes acuáticos estancados, ambientes ácidos, y pueden fallar por SCC en presencia de amoníaco húmedo, aminas, y compuestos de mercurio. La conductividad eléctrica de los latones es razonablemente alta. Los valores van desde los 56% IACS para la aleación C21000 hasta el 28% IACS para aleaciones de alto zinc. El latón de cartuchería (C26000) es utilizado en la fabricación de hardware eléctrico con una conductividad de 28% (Se pueden comparar las conductividades de acero al carbono y el acero inoxidable austenítico, las cuales son aproximadamente 8,5% y 2,3% IACS, respectivamente.)

Los latones se seleccionan normalmente en base a su grado de conformabilidad. La aleación C26000 es el latón con mejores aptitudes para el conformado; además resultan sobresalientes su resistencia a la corrosión (la cual favorece a las aleaciones de bajo contenido de zinc, porque tienen propiedades más cercanas al cobre) y su atractivo color (que varía de rojizo rosa al amarillo pálido, dependiendo del contenido de zinc). Los productos forjados en caliente, cuando deban estar libres de plomo, deberán fabricarse a partir de aleaciones dúplex, o en su mayoría composiciones fase β tales como la de la aleación C28000.

1.5.-Aceros API

Los aceros de los cuales están fabricados la mayor parte de los ductos de transporte de hidrocarburos en territorio mexicano, son aceros bajo carbono fabricados de acuerdo a la especificación de la API 5L, normativa más importante a nivel internacional para tubería de conducción. Estos ductos que transportan hidrocarburos y los recipientes a presión para el procesamiento de hidrocarburos se fabrican de acero uniendo placas mediante procesos de soldadura como la soldadura eléctrica por arco sumergido, soldadura eléctrica por resistencia y soldadura automática al arco en atmósfera inerte, donde la soldadura puede ser longitudinal o helicoidal realizándose siempre a máquina. Las características generales de los tubos, así como las de los elementos y piezas especiales que se utilicen en la instalación, deben corresponder a las especificaciones de la norma API [1].

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

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

Los tubos deben de cumplir con los requisitos de propiedades mecánicas, composición química, dimensiones y peso, además de otros. Existen algunos defectos que se presentan en los tubos, los principales son: defectos propios de la placa, defectos de la soldadura y defectos de fabricación, éstos deben ser revisados cuidadosamente.

Los grados X cubiertos por la norma API 5L son X42, X46, X52, X52, X56, X60, X65, X70 y X80, y algunos grados intermedios. Los tubos utilizados en líneas de producción se fabrican de acuerdo a la norma API. El proceso de fabricación inicial se llama UOE, se nombra así por los pasos en que consiste la elaboración de los tubos.

Los tubos deben de cumplir con los requisitos de propiedades mecánicas, composición química, dimensiones y peso, además de otros. Existen algunos defectos que se presentan en los tubos, los principales son: defectos propios de la placa, defectos de la soldadura y defectos de fabricación, éstos deben ser revisados cuidadosamente.

Los grados X cubiertos por la norma API 5L son X42, X46, X52, X52, X56, X60, X65, X70 y X80, y algunos grados intermedios. Los tubos utilizados en líneas de producción se fabrican de acuerdo a la norma API.

El proceso de fabricación inicial se llama UOE, se nombra así por los pasos en que consiste la elaboración de los tubos.

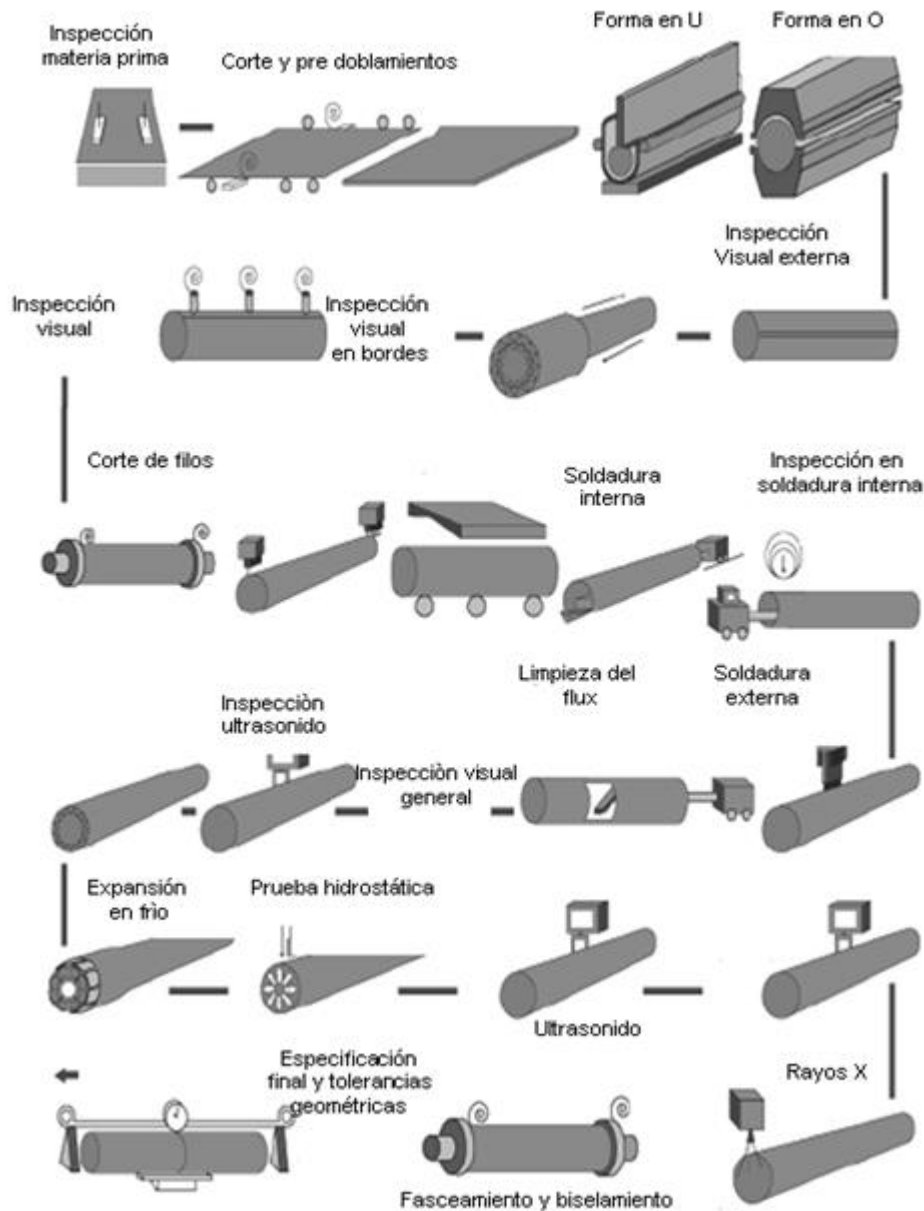


Fig. 1.1 Proceso de fabricación de tubería para la industria petrolera por procesos de soldadura [SAW y ERW]

Un aumento en la cantidad de ácido sulfhídrico ha disminuido significativamente la vida en servicio de las tuberías de conducción. El daño por hidrógeno derivado de la corrosión en soluciones acuosas de ácido sulfhídrico es incrementado significativamente por la presencia de la ZAC esto debido al tipo de proceso al que fueron sometidos los materiales en su etapa de formado.

El arco sumergido es un proceso rápido y eficiente ya que la unión soldada es protegida por un fundente granular. Los efectos de los esfuerzos residuales como propagador de la grieta en la corrosión bajo esfuerzos han sido estudiados con anterioridad. Se ha reportado que entre mayor sea el esfuerzo residual de tensión más rápido será la propagación de la grieta. [2]

La tubería se fabrica de acero microaleado con niobio, titanio, vanadio y bajo carbono (< 0.1 % peso), por medio del proceso de laminado controlado termomecánicamente (TMCP), resultando una adecuada resistencia, tenacidad y soldabilidad debido al refinamiento de grano y al endurecimiento, por precipitación de carbo-nitruros de Nb-Ti con diferente tamaño y morfología, durante el laminado, enfriamiento y enrollado. [3]

Por otro lado, el acero de las tuberías y todos los materiales sufren un proceso de envejecimiento natural que se ve acelerado debido a la exposición prolongada a temperatura de operación (entre 25 y 70 °C). [4]

De modo general los aceros para tubos podemos dividirlos en cuatro grupos como se puede observar en la tabla

Tabla 1.2 Clase, grado y uso de tubos.

Clase (LE)	Grado típico	Uso
Min 217 MPa	API 5L A/ B/ X42/ X46/ X52/ X56	Productos no sometidos a la presión
Min 453 Mpa	API 5L X60/ X65	Tuberías sometidas a presión media y alta
Min 522 MPa	API 5L X70	Tuberías a alta presión
Min 551 MPa	API 5L X80	Tuberías a alta presión

Capítulo 2. Técnicas electroquímicas

Capítulo 2. Técnicas electroquímicas**2.1.- Técnica de Espectroscopia de Impedancia**

EIE es un método electroquímico en el que una señal de corriente directa es usada. La señal se aplica a un electrodo y se mide la respuesta. Usualmente, una señal de voltaje pequeño se aplica y la corriente resultante se mide. El equipo procesa las mediciones de voltaje y corriente en el tiempo para calcular la impedancia a diferentes frecuencias, el espectro de impedancias. Es un método relativamente nuevo y poderoso para caracterizar varias propiedades eléctricas de los materiales y la interfaz con electrodos conductores. Puede ser usada para investigar la dinámica de interfaz entre materiales sólidos o líquidos como por ejemplo: iónicos, semiconductores, electrónicos-iónicos y dieléctricos. El método de esta técnica, es medir la impedancia directamente en el dominio de la frecuencia y medir la amplitud y el desfase, o las partes reales e imaginarias resultando así la corriente en la frecuencia. Generalmente esto se hace en un rango entre 1 mHz a 1 MHz¹.

EIE correlaciona muchas variables complejas: desde transporte de masa, tasas de reacciones químicas, corrosión, y propiedades dieléctricas, defectos, microestructura y composición. EIE puede predecir aspectos importantes en el rendimiento de sensores químicos y celdas de combustible, además ha sido útil para estudiar los comportamientos

Varios procesos microscópicos fundamentales tienen lugar en la celda cuando ésta es estimulada eléctricamente, y en concreto, llevan a una respuesta eléctrica. Éstas incluyen transporte de electrones en el material conductor, transporte de electrolitos en el electrolito desde o hacia las especies atómicas que se están reduciendo u oxidando y el flujo de iones en el electrolito. La corriente eléctrica depende de la resistencia óhmica del electrodo y del electrolito y en las reacciones electrodo-electrolitos.

En un sistema a una frecuencia dada, la impedancia se define por dos términos que relacionan la corriente de salida y el voltaje de entrada. Esto es la amplitud de la corriente alterna dividida entre la amplitud del voltaje alterno y el ángulo de fase (tiempo entre el pico de corriente y el pico de voltaje). La colección de estos parámetros a diferentes frecuencias es un espectro de impedancias.

Con esta técnica se puede separar la resistencia del sistema (R_p), la capacitancia (C_{dl}) y la resistencia de la solución (R_s). En este circuito, la capacitancia está en paralelo con la resistencia

del sistema, y estos están en serie con la resistencia del sistema. En altas frecuencias se puede medir la resistencia de la solución, como se muestra en la siguiente figuraⁱⁱ.

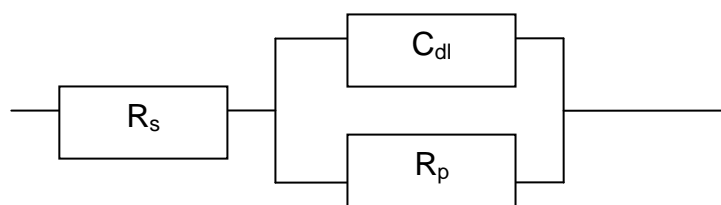


Figura 1 Circuito equivalente para un sistema corrosible simple con una solución resistiva

EIE es muy útil para pruebas de corrosión. A bajas frecuencias el límite de la impedancia se obtiene, y esto se usa en vez de resistencia a la polarización que es un método de corriente directa. Las ventajas sobre los métodos de corriente directa son:

1. La habilidad de corregir la resistencia a la polarización en valores altos de la resistencia de la solución
2. Tener todo el espectro da confianza en el valor de bajas frecuencias y límite de la impedancia, además de que relaciona variables complejas: desde transporte de masa, tasas de reacciones químicas, corrosión, y propiedades dieléctricas, defectos, microestructura y composición.

Para analizar EIE se construyen los diagramas de Nyquist (gráfica en el plano complejo), esta es una gráfica que en el eje y está la parte imaginaria de la impedancia Z'' , contra el eje x donde está la parte real de la impedancia Z' .

Considerando la respuesta de un circuito resistor condensador como la figura 49, cada punto en la gráfica corresponde a una impedancia y una frecuencia. Para el circuito de figura 49, le corresponde la gráfica de la figura 50, donde los puntos trazan un semicírculo con un centro en $Z' = R_s + R_p/2$, $Z'' = 0$ y con un diámetro R_p .

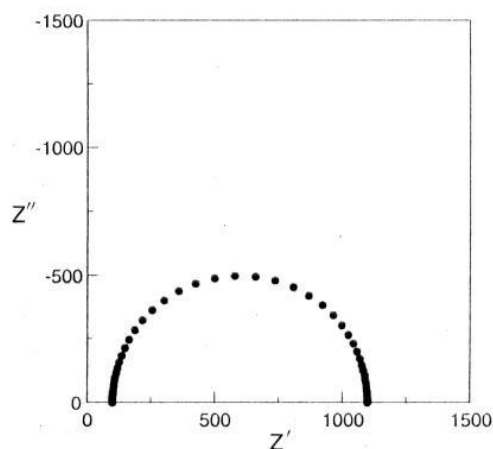


Figura 2 Diagrama de Nyquist para el circuito de la figura 49 para $R_s=100 \Omega$, $R_p=1,000 \Omega$ y $C_{dl}=0.0001 F$

Además de la gráfica de Nyquist, se construye la gráfica de Bode, en la cual se grafican los parámetros de la impedancia contra la frecuencia pueden ser de diferentes formas. Lo más común es graficar la frecuencia contra $\log |Z|$ y la frecuencia contra el ángulo de fase. La ventaja de esta gráfica es la estimación es la estimación de los valores de la capacitancia.

2.2.- Resistencia a la polarización

Es una de las técnicas más utilizada en los últimos 50 años. Esta técnica deriva una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafelⁱⁱⁱ.

La ecuación de Stern y Geary establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y la resistencia a la polarización^{iv}. La ecuación de Stern y Geary es:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

Los materiales susceptibles a ser evaluados mediante polarización lineal deben estar inmersos en electrolitos conductores, es decir, que la resistividad de las soluciones no sea alta y deben encontrarse libres de películas resistivas, ya que esta técnica no globaliza todas las contribuciones. Por esto, no se recomienda esta técnica con sistemas altamente resistivos.

La ecuación de Butler-Volmer relaciona la diferencia entre dos exponenciales, en la intermediación del potencial de corrosión se puede asumir que el comportamiento es lineal. R_p se define como:

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right)_{I \rightarrow 0}$$

o bien

$$1/R_p = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{E_{corr}}$$

Para realizar un estudio experimental de Resistencia a la polarización, lo más recomendable es seguir la norma ASTM F 59-91. De acuerdo con esta norma, los pasos a seguir son:

1. Usar un puente salino que acerque el electrodo de referencia de 2 a 3 mm a la superficie del electrodo.
2. Registrar el potencial de corrosión 5 minutos después.
3. Aplicar un potencial 30 mV más negativo que el potencial registrado.
4. Un minuto después de que se aplique el potencial, se inicia un segundo barrido en dirección anódica 10 mV/min, registrando el potencial y corriente continuamente.
5. Graficar la curva de polarización
6. Determinar gráficamente la resistencia a la polarización, R_p , como la tangente a la curva en el origen de la gráfica.

Ventajas de R_p

1. Se trata de una técnica no destructiva, pues emplea bajas perturbaciones
2. Proporciona velocidad de corrosión instantánea

Desventajas de R_p

1. Es necesario que el potencial sea estable
2. Caída óhmica en sistemas altamente resistivos, lo que la hace muy poco recomendable
3. Es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuada.

2.3.- Polarización cíclica

Para estudiar la corrosión localizada, se utiliza el método de polarización cíclica. Primero se hace un barrido de potencial anódico empezando en el potencial de corrosión. Posteriormente se hace un barrido catódico. El barrido catódico se hace hasta que la curva catódica cruce la curva anódica o hasta que la corriente tienda a cero^v.

Al aplicar el barrido se pueden tener 3 casos dependiendo de donde cruza la curva catódica a la anódica:

1. La curva catódica cruza la curva anódica en la zona pasiva y por lo tanto la picadura iniciada se detiene por la pasivación, o sea, se reconstruye la capa pasiva.
2. La picadura se detiene en un valor cercano a E_{corr} . En este caso el material es muy susceptible a corrosión localizada.
3. La curva regresa por el mismo camino. El material no tiene una tendencia a la corrosión localizada.

2.4.- Ruido electroquímico

En electroquímica, el ruido electroquímico se trata de oscilaciones en el potencial y en la corriente electroquímicas. La medición del ruido electroquímico es simple, para medir el ruido en el potencial se hace a través de la medición de las oscilaciones del potencial de corrosión respecto a un electrodo de referencia. La medición del ruido en corriente se hace midiendo las oscilaciones de la corriente entre dos electrodos^{vi}.

Si la medición del ruido en corriente y ruido en potencial se hace simultánea, se puede hacer una analogía con la ley de Ohm. Esta resistencia es equivalente a la resistencia de polarización y en ella se incluyen oscilaciones debidas a la transferencia de carga.

La mayor información se obtiene en oscilaciones menores a 10 Hz.

2.5.- Extrapolación de Tafel

Las ecuaciones de Tafel describen los límites anódicos y catódicos de la ecuación de Butler-Volmer^{vii}. La ecuación de Butler-Volmer se aplica a las reacciones electrónicas en las cuales la velocidad de corrosión está controlada por el proceso de transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito. La ecuación de Butler-Volmer es:

$$j = j_0 \cdot e^{\frac{n_a}{\beta_a}} - j_0 \cdot e^{\frac{n_c}{\beta_c}}$$

En esta ecuación, β_a es el coeficiente de Tafel anódico y β_c es el coeficiente de Tafel catódico. Éstos se definen:

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha \cdot nF}$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1 - \alpha) \cdot nF}$$

Los valores de los coeficientes de Tafel depende de las reacciones que se suscitan en los electrodos. La ecuación de Butler-Volmer describe la cinética de las trasferencias de cargas a partir de tres magnitudes fácilmente medibles: j_0 , β_a y β_c .

Para obtener los valore j_0 , β_a y β_c es recomendable una representación gráfica en la que la densidad de corriente este en escala logarítmica, ya que hay una fuerte relación entre $\log(j)$ y el sobrepotencial.

2.6.- Potencial a Circuito Abierto

La técnica de potencial a circuito abierto mide la diferencia de potencial del metal cuando éste se encuentra sumergido en un medio corrosivo. Este potencial está en función de parámetros del sistema (temperatura, pH, composición química del electrolito y del metal en estudio, etc.). Es una prueba sencilla de realizar, a su vez suministra la menor cantidad de información mecanística, puesto que la interpretación de los datos obtenidos sólo se basa en el potencial medido al sistem. Es por ello que se recomienda realizar conjuntamente alguna otra técnica electroquímica para monitorear al mismo tiempo los cambios que se registran en el sistema.

Capítulo 3. Desarrollo Experimental.

Hipótesis

Mediante la caracterización metalográfica, química y electroquímica de una aleación metálica es suficiente para obtener información que permita diagnosticar el cumplimiento de los requerimientos solicitados en procesos de la industria petrolera. Por ello la evaluación de la aleación Cu-Zn-Sn (Admiralty) mediante estos ensayos, son adecuados para verificar el comportamiento de esta en sistemas de la industria petrolera.

Capítulo 3. Desarrollo Experimental.

3.1. Introducción.

En este capítulo se describe los dispositivos experimentales que aportan el fundamento teórico-práctico que en conjunto, fincan las bases del entendimiento del estudio propuesto. A continuación se señala las técnicas y metodologías que se utilizaron en este trabajo.

3.2. Caracterización de las aleaciones

La caracterización de la aleación Cu-Zn-Sn (Admiralty) fue realizada mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL, obteniendo las micrografías, así como el espectro de composición química mediante la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés). En la figura 3.1. se muestra el microscopio electrónico utilizado; es importante señalar que la aleación Admiralty es comparada con el acero APIX65, ya que esta es utilizada en la industria petrolera y; de esta manera, verificar si existen grandes discrepancias entre estas, dentro del comportamiento electroquímico.



Figura 3.1. Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL donde se obtuvieron las micrografías, así como la realización del análisis por EDS

La aleación Cu-Zn-Sn (Admiralty) se observan inclusiones (zonas oscuras y puntos brillantes). En la figura 3.2 se muestra la aleación Admiralty a diferentes aumento, 3.4 (a) 170X y 3.4 (b) 500X.

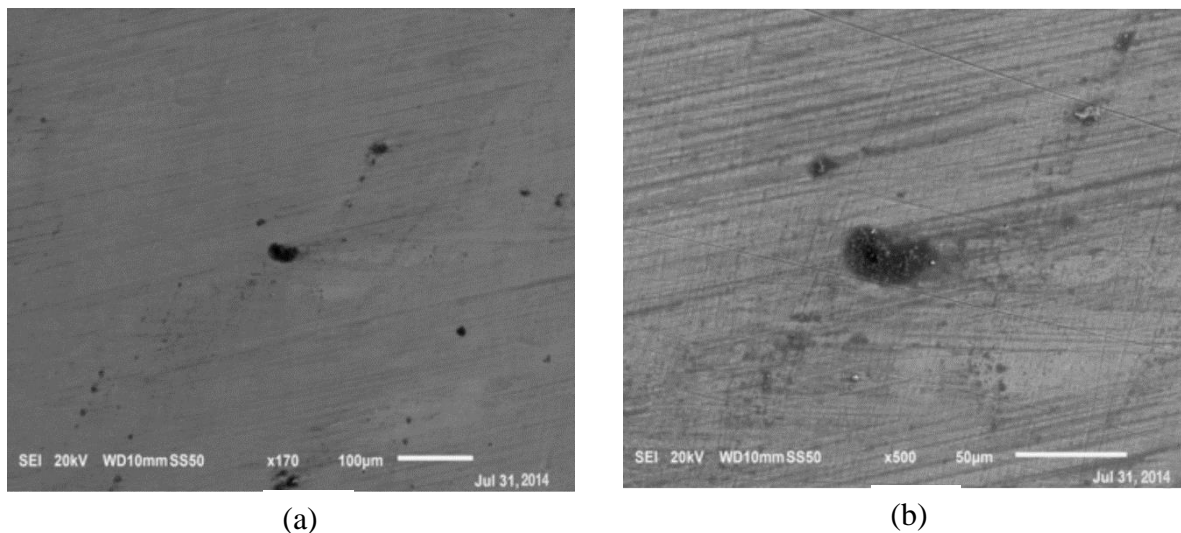


Figura 3.2. Micrografías del Admiralty pulido a espejo (a)170X y (b)500X

En la figura 3.3 se muestran los difractogramas de las inclusiones, las cuales fueron obtenidas mediante la técnica de EDS, registrando la presencia de Cu, Zn, C y Si, cabe señalar que no fue posible detectar el estaño (Sn).

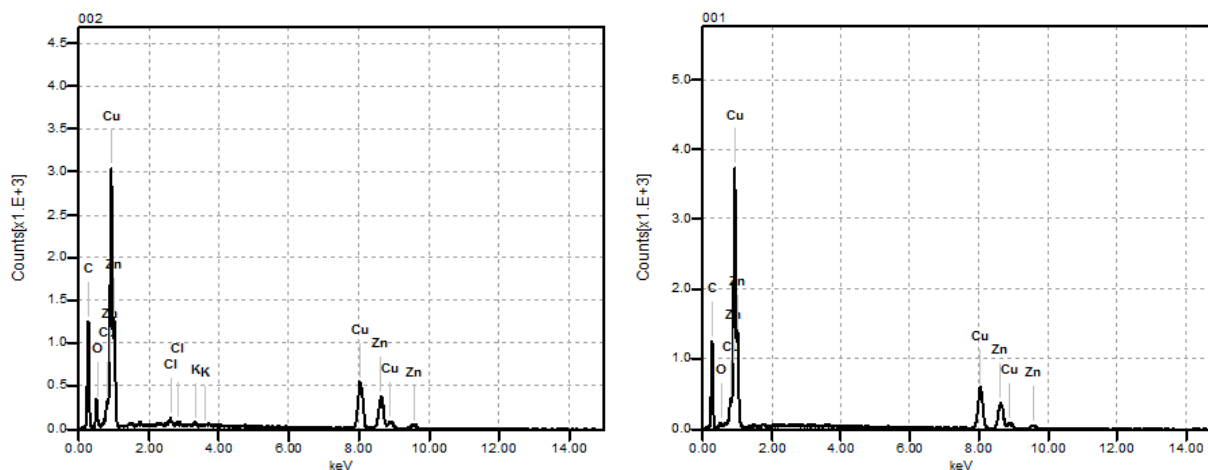


Figura 3.3. Difractograma del Admiralty obtenido por EDS.

La composición química de las inclusiones que presentó la aleación Admiralty se muestra en la tabla 3.1. Este tipo de inclusiones actúan como centros energéticos donde se lleva a cabo la corrosión localizada, cuando es expuesta a un medio corrosivo.

Tabla 3.1. Composición química de las inclusiones que presento la aleación de Cu-Zn.

Impureza		C	O	Si	S	Cl	K	Ca	Cu	Zn
Zonas oscura	%W	45.93	11.37	0.44	0.17	0.96	0.6	0.2	20.93	15.81
Partículas brillantes		52.96	1.28	--	--	--	--	--	26.51	19.25

Los difractograma fueron obtenidos mediante el Difractometro de rayos X D8 Advance marca Broker, el cual se muestra en la figura 3.4. En la figura 3.5 se muestra el difractograma de la aleación de Admiralty donde solamente se observa la fase β -CuZn. Es importante señalar que el Estaño que de acuerdo al proveedor de esta aleación comercial estaba como elemento de aleación, tampoco se pudo detectar mediante esta técnica, por lo que cabe la posibilidad de que cuando se realizó la elaboración de la aleación no se tuvo cuidado al integrar este elemento.



Figura 3.4. Difractometro utilizado en el trabajo de investigación

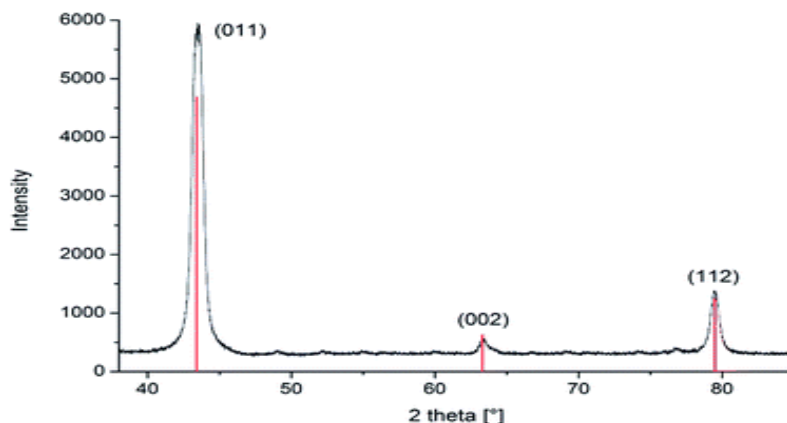


Figura 3.4. Difractograma de la aleación de Admiralty obtenido por EDX (fase β -CuZn)

En la figura 3.5 se muestran las micrografías del acero APIX65 obtenidas por MEB, en fig 3.4(a) se observa un material libre de impurezas o inclusiones, mientras que en fig 3.4(b) se observa una impureza de carburo de silicio, que es de la lija con que se prepararon las muestras.

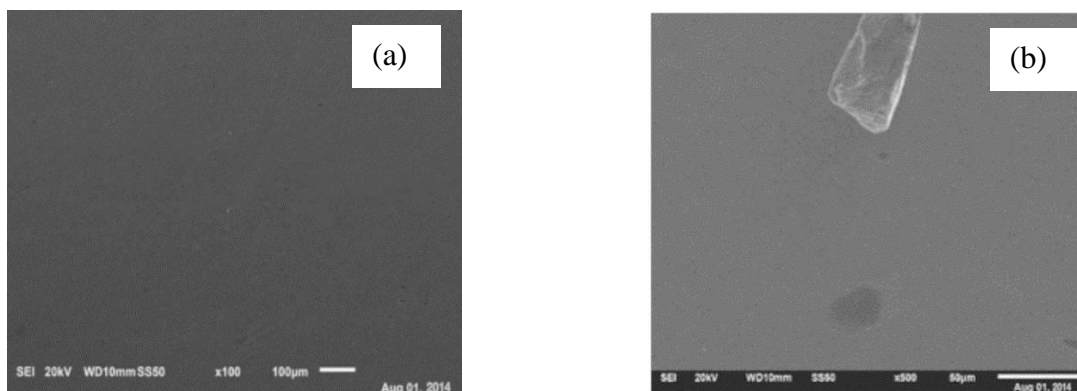


Figura 3.5. Micrografías del Acero APIX65 pulido a espejo (a)100X y (b)500X.

El análisis químico obtenido por EDS muestra que la aleación está constituida de 100% de Fe, por lo que se recurrió a la técnica de Espectroscopia de difracción de rayos X (EDX, por sus siglas en inglés). En la figura 3.6 se muestra el difractograma del acero APIX65 obtenido por rayos X, donde se obtuvo que la muestra presenta una fase de Fe (BCC), comúnmente llamada ferrita, características de esta aleación.

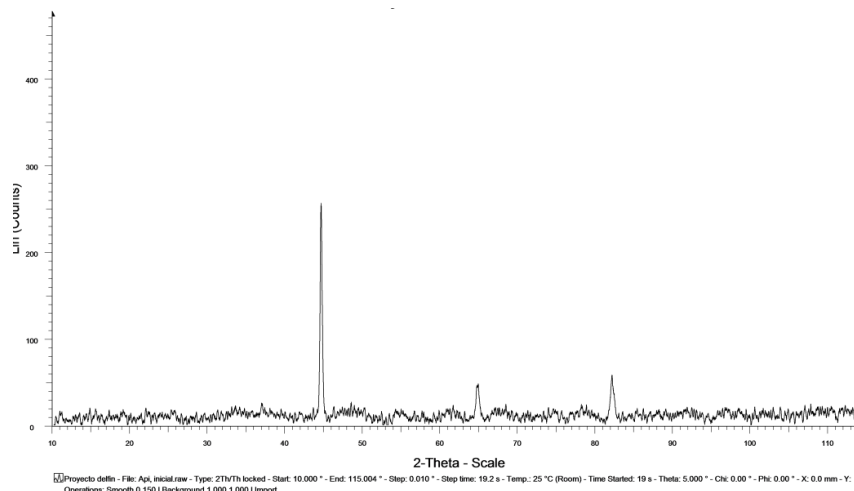


Figura 3.6. Difractograma del acero APIX65 obtenido por EDX.

3.3.-Evaluación electroquímica

Para la realización de las pruebas electroquímicas se utilizaron dos celdas electroquímicas como se muestran en la figura 3.7. Estas utilizan un electrodo de trabajo (aleación evaluada), un contra-electrodo de platino se utiliza para cerrar el circuito eléctrico y un electrodo de referencia de calomelanos.

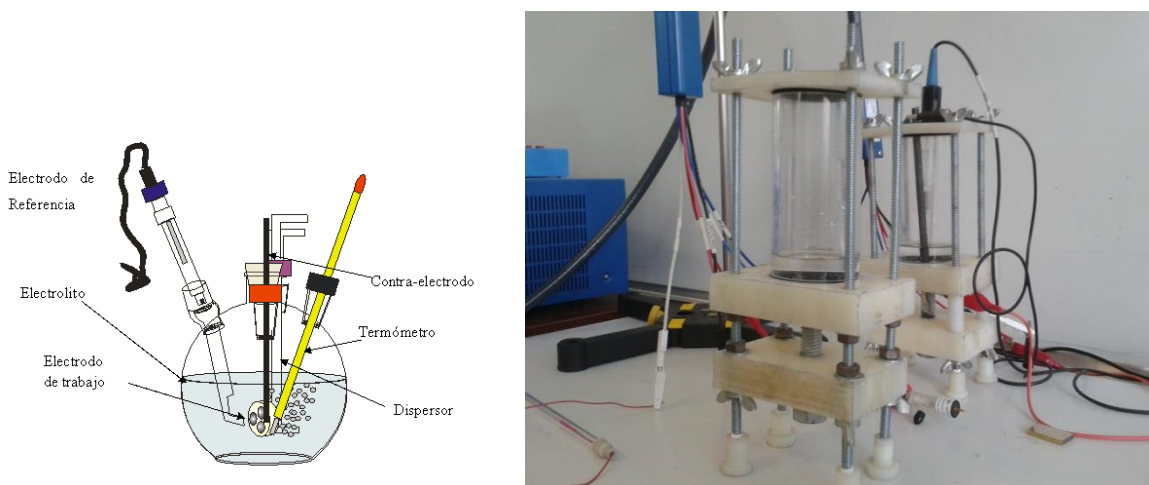


Figura 3.7. Celdas utilizadas en los ensayos electroquímicos.

Primeramente se realizó la técnica de potencial a circuito abierto (OCP). Posteriormente se realizaron los ensayos de Resistencia a la polarización (R_p), las Curvas de polarización (CP) y los ensayos de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIE). Las soluciones utilizadas para la evaluación electroquímica fueron: NaCl 1Molar (58 gNaCl/l), NaCl 0.1M (5.8g NaCl) y 3.5% en peso de NaCl (35gNaCl/L), estas fueron preparadas con agua desionizada a temperatura ambiente.

La programación del Bipotenciostato Bio-Logic Science Instruments utilizado en este trabajo de investigación fue la siguiente:

- 1) Se registró el potencial a circuito abierto durante 55 minutos
- 2) Ensayo de Resistencia a la polarización lineal aplicando un barrido de potencial de 20mV catódicos a 20mV anódicos
- 3) Realización de la curva de polarización con un barrido de 300mV catódicos a 800mV anódicos con respecto al potencial de estabilización con un barrido de 60mV/min, no sin antes dejar entre cada prueba, un período de tiempo de 3 minutos.
- 4) Evaluaron los sistemas mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) a diferentes concentraciones de cloruros, para ello se aplicó un potencial de 15mV, realizando un barrido de frecuencias de 300KHz a 10mHz.

Capítulo 4. Análisis de Resultados.

Capítulo 4. Análisis de Resultados.

4.1 Introducción

El propósito de este capítulo es presentar los resultados de las diferentes etapas del trabajo de investigación, así como discutir de manera integral estos, para el entendimiento y resolución de los objetivos planteados.

4.2 Potencial a circuito abierto

El potencial a circuito abierto (Open Circuit Potential, OCP) registrado para el acero APIX65 y el Admiralty (aleación de Cu) expuesto a distintos medios, se muestra en las figuras 4.1. Las pruebas se realizaron en estado estacionario durante un periodo de tiempo de 2400s, a temperatura ambiente (22°C). El OCP registrado para el acero APIX52, establece una estabilización muy rápida en los tres medios corrosivos, en cambio el Admiralty no se estabiliza el potencial lo que indica que sobre el sustrato metálico se está llevando a cabo la interacción con el medio corrosivo, cabe señalar que el potencial registrado para esta aleación es más negativa que el obtenido para el acero, esto no quiere decir que sea un material que no soporte estas condiciones agresivas, sino que tiene una respuesta cinética diferente sobre el proceso de corrosión.

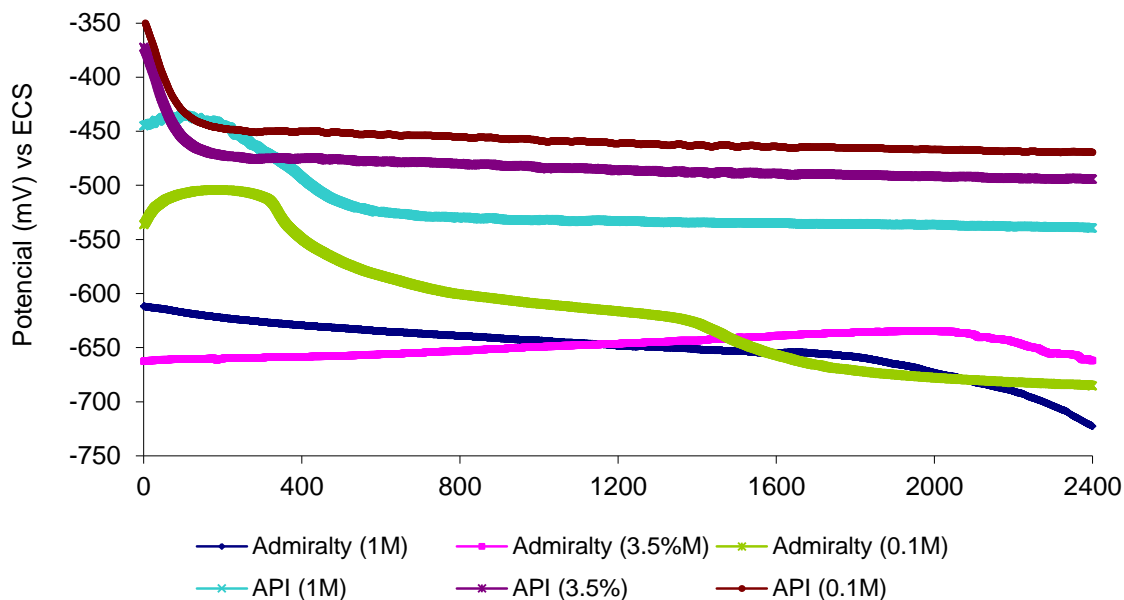


Figura 4.1. Potencial a circuito abierto de los sistemas de estudio, obtenidos a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de calumelanos.

4.3.- Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIE)

Mediante EIE se evaluaron las aleaciones a diferentes concentraciones de NaCl durante 48 horas a una temperatura ambiente. Generalmente, el espectro de impedancia de un sistema electroquímico puede ser representado en diagramas de Nyquist, los cuales presentan la impedancia en función de la frecuencia. El diagrama de Nyquist es presentado para un conjunto de datos experimentales Z ($Z_{re,i}$, $Z_{im,i}$, ω_i), ($i=1,2,\dots,n$) de n puntos medidos a diferentes frecuencias, con cada punto representando las partes real e imaginaria de la impedancia ($Z_{re,i} \sim Z_{im,i}$) a una frecuencia particular ω_i . Estos diagramas empiezan usualmente en una frecuencia alta y terminan en una frecuencia baja. En la figura 5 se muestran los diagramas Nyquist. El comportamiento describe la formación de una película protectora heterogénea sobre la superficie del sustrato metálico que interviene directamente en las lecturas de EIS.

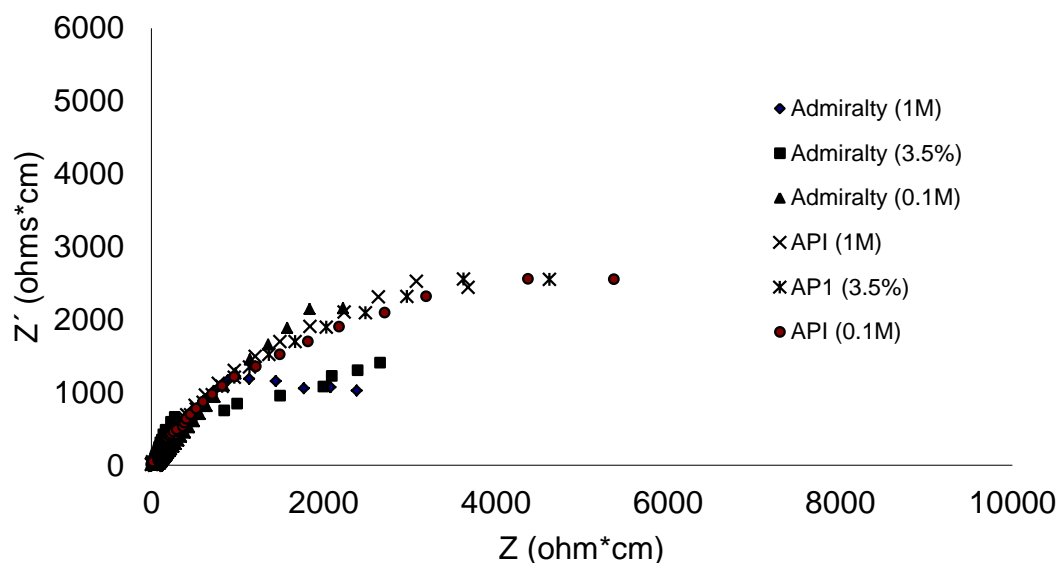


Figura 4.2.. Diagrama de Nyquist, obtenidos a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de calumelanos.

Para el Admiralty la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) registrada en $ohm*cm$ aun cuando los valores son altos, son menores que lo registrados por el acero API en todos los medios corrosivos expuestos, esto quiere decir que el acero presenta una mayor resistencia a la corrosión que la aleación de Cu. Cabe señalar que los valores obtenidos para ambas aleaciones, determinan que estas pueden ser usadas bajo estas condiciones, ya que presentan un comportamiento

apropiado puesto que la velocidad de corrosión es baja, además de que presenta un daño homogéneo o mejor dicho corrosión generalizada en todos los casos.

4.4.- Curvas de polarización (Cp)

Las curvas de polarización de los sistemas en estudio se muestra en figura 4.3. Los parámetros E_{corr} , I_{corr} , las pendientes de Tafel, así se muestran en las tablas 2. En ambas aleaciones el aumento de la concentración de cloruros ocasiona un aumento en el potencial de corrosión (E_{corr}) y una disminución de la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}).

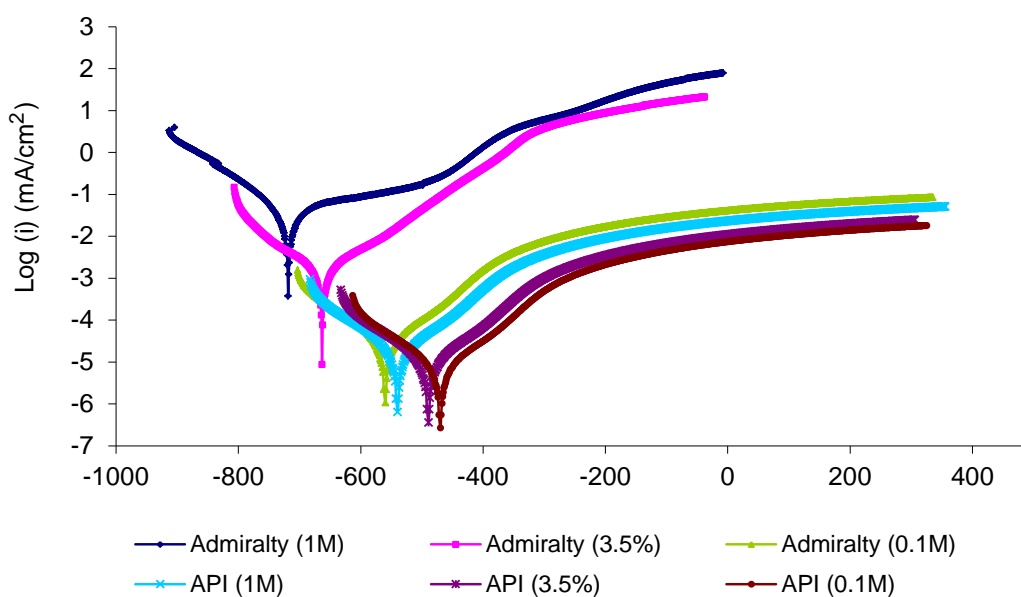


Figura 4.3. Curvas de polarización obtenidos de las aleaciones expuestas en diferentes concentraciones de cloruros de sodio.

Las velocidades de corrosión obtenidas por la técnica de extrapolación de Tafel de los sistemas en estudio se obtuvieron mediante del siguiente procedimiento:

La obtención de la V_{corr} por pendientes de Tafel, fue necesario determinar la I_{corr} mediante la siguiente expresión:

$$I_{corr} = \frac{1}{2.3Rp} \left(\frac{ba \cdot bc}{ba + bc} \right) = \frac{B}{Rp}$$

ba y bc son los parámetros dados por las pendientes de las curvas de polarización en los regímenes anódicos y catódicos, respectivamente. Para obtener V_{corr} a partir de Rp primeramente se determinaron las i_{corr} a partir de la siguiente expresión:

$$i_{corr} = \frac{B}{RpA} \text{ donde } B = 0.026V$$

$A = \Pi r^2$, como $r = 0.5cm$, $A = \Pi(0.5cm^2) = 0.7853cm^2$ para cada probeta.

Los parámetros obtenidos del proyecto de investigación para la obtención de la V_{corr} se muestran en la tabla 4.1

Tabla 4.1. Parámetros electroquímicos de las aleaciones de estudio

Aleaciones	OCP	Curvas de polarización			
	Ecorr mV vs ESC	Ecorr mV vs ECS	icorr mA·cm ⁻²	Pendientes de Tafel mVdec ⁻¹	
				ba	bc
API (1M)	-722.7	-718.68	0.0447	429.5	-115.45
API (3,5% W)	-661.87	-633.32	0.0011	133.19	-76.15
API(0.1M)	-685.39	-559.64	2.85x10 ⁻³	97.41	-110.01
Admiralty (1M)	-527.52	-538.44	2.3x10 ⁻⁵	100.1	-104.91
Admiralty (3,5% W)	-494.42	-490.08	9.37x10 ⁻⁵	100.24	-108.18
Admiralty(0.1M)	-455.12	-469.47	8.53x10 ⁻⁵	101.35	-109.74

A partir de la i_{corr} y mediante un sistema de conversiones se obtuvo la velocidad de corrosión para cada caso de estudio, los cuales se registran en milipulgadas por año (mpy) y en milímetros por año. La serie de conversiones utilizadas en esta parte de la investigación se muestra a continuación:

$$V_{corr} = 3.7E - 6 \frac{A}{cm^2} \left[\frac{1cm^3}{7.6g} \right] \left[\frac{55.85g}{1mol} \right] \left[\frac{1mol}{2eq} \right] \left[\frac{1eq}{96500 A \cdot s} \right] \left[\frac{0.397in}{1cm} \right] \left[\frac{1000mp}{1in} \right] \left[\frac{3600s}{1h} \right] \left[\frac{24h}{1dia} \right] \left[\frac{365dias}{1año} \right]$$

$$V_{corr} = 1.7mpy$$

Las velocidades de corrosión obtenida por extrapolación de Tafel de las aleaciones de estudio se presentan en la tabla 4.2

Tabla 4.2. Velocidades de corrosión obtenidas mediante extrapolación de Tafel

<i>Aleación</i>	<i>Extrapolación de pendientes de Tafel</i>		
	I_{corr} <i>A/cm²</i>	V_{corr} <i>mpy</i>	V_{corr} <i>mmy</i>
<i>API (1M)</i>	<i>4.5 E-06</i>	<i>0.206</i>	<i>0.052</i>
<i>API (3,5%W)</i>	<i>1.1 E-06</i>	<i>0.507</i>	<i>0.13</i>
<i>API(0.1M)</i>	<i>2.9 E-06</i>	<i>1.314</i>	<i>0.033</i>
<i>Admiralty (1M)</i>	<i>2.3 E-06</i>	<i>1.06</i>	<i>0.026</i>
<i>Admiralty (3,5%W)</i>	<i>9.4 E-08</i>	<i>0.043</i>	<i>0.0011</i>
<i>Admiralty(0.1M)</i>	<i>8.5 E-08</i>	<i>0.039</i>	<i>0.010</i>

Mediante la técnica de extrapolación de Tafel se obtiene que la aleación de Cu-Zn presenta menor velocidad de corrosión que el acero API, sin embargo éstas se encuentran en un mismo orden de magnitud, que se considera apropiada para trabajar bajo esas condiciones operativas.

Análisis para EIE y comparar ambas.

4.5.- Análisis metalográfica de los productos de corrosión mediante MEB

Los productos de corrosión de las aleaciones evaluadas, se les determinó la composición química y la morfología características de éstos, ya que la composición de éstos óxidos varían con el tipo y con el medio corrosivo. En la figura 4.4 se muestran las Micrografías de los productos de corrosión del Admiralty al ser inmerso en una concentración 3.5% de NaCl obtenida por el MEB, además se muestra la micrografía de la región donde se realizó el análisis químico (ver figura 4.5) mediante EDX, el difractograma obtenido por EDX de los productos de corrosión que se muestra en la figura 4.6 y en la figura 4.7 se muestra la tabla de composición en % en peso de los productos de corrosión.

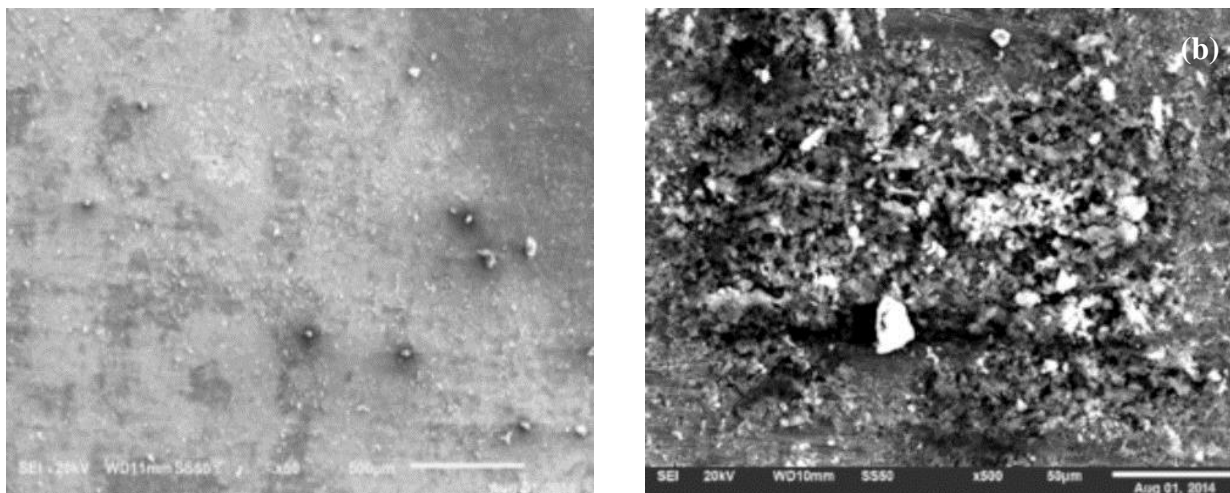
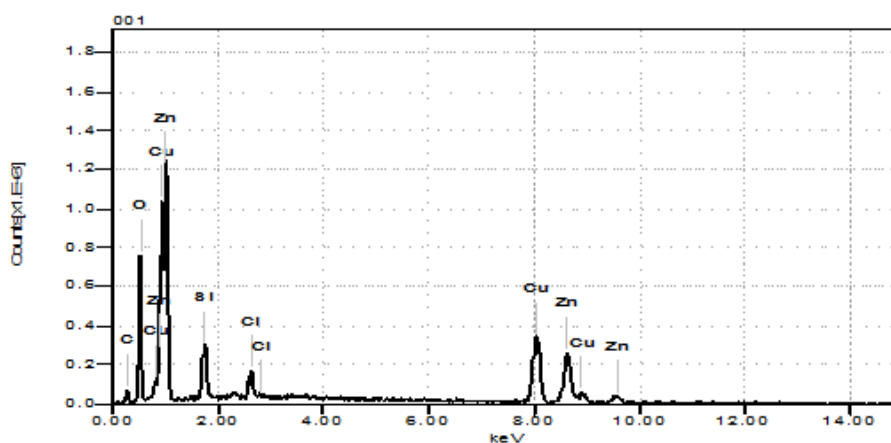


Figura 4.4. Micrografías de los productos de corrosión del Admiralty al ser inmerso en 3.5 % de NaCl obtenida por el MEB a diferentes aumentos 50X, y 500X.

Los productos de corrosión que se generaron al ser expuesto la aleación de Cu-Zn en NaCl al 3.5% en peso, se encuentran dispersos en el sustrato metálico(ver figura 4.4 a 50X)., presentando un tamaño de partícula alrededor de 22µm da 5µm de color blanquicos (ver figura 4.4 a 500X).



Chemical formula	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
C	9.06	22.63	0.20	1418	0.0005928	K
O	22.45	42.12	0.11	20126	0.0285641	K
Si	4.21	4.50	0.12	10762	0.0054874	K
Cl	2.05	1.73	0.09	6522	0.0043922	K
Cu	34.28	16.19	0.54	28555	0.0847988	K
Zn	27.95	12.83	0.68	19786	0.0690960	K
Total		100.00	100.00			

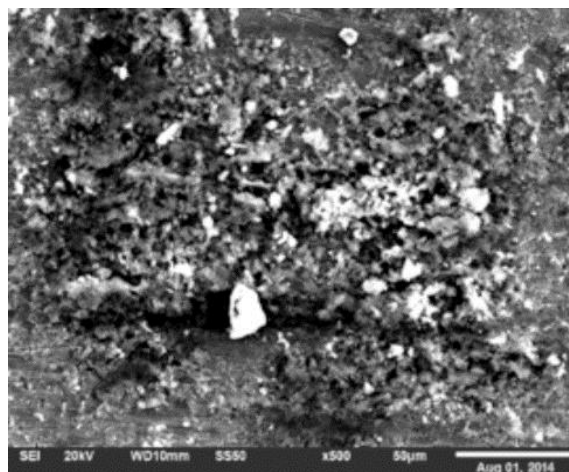
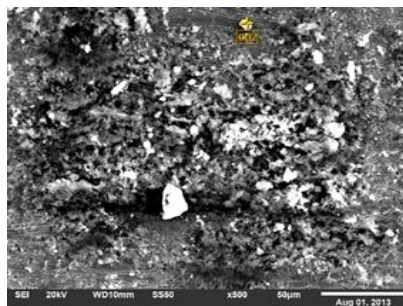


Figura 4.5. Difractograma obtenido por EDX de los productos de corrosión y la composición de los depósitos del sustrato metálico.

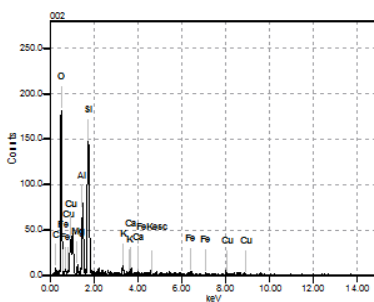
El análisis químico Obtenido por EDX sobre el sustrato de la aleación de Cu-Zn, muestra que los productos de corrosión generados al ser expuesto a una solución 3.5%r de NaCl, su morfología de éstos es variado, así como su composición química, detectando la formación de carbonatos, cloruros y silicatos. Esta formación puedan generar zonas anódicas localizadas que en algún momento pueden generar fallas como fisuras o agrietamientos.

En la figura 4.6 se muestran los análisis químico realizado por la microcelda de diferentes productos de corrosión generados en la aleación de Cu-Zn al ser expuesto a una solución 3.5% de NaCl, cabe señalar que la morfología de los productos es variado, así como su composición química, detectando la formación de carbonatos, cloruros y silicatos. Esta formación puedan generar zonas anódicas localizas que pueden generar fallas como fisuras o agrietamientos.

Micrografía



Difractograma



Análisis químico

Chemical formula	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
C	9.02	13.94	0.36	132	0.0007370	K
O	56.25	65.21	0.21	4588	0.0873097	K
Mg	1.30	0.99	0.16	316	0.0019663	K
Al	7.15	4.92	0.14	2217	0.0135376	K
Si	18.36	12.13	0.16	5685	0.0388623	K
K	1.47	0.70	0.21	401	0.0042456	K
Ca	1.01	0.47	0.22	291	0.0031267	K
Fe	1.58	0.53	0.55	181	0.0044169	K
Cu	3.85	1.12	1.16	257	0.0102296	K
Total	100.00	100.00				

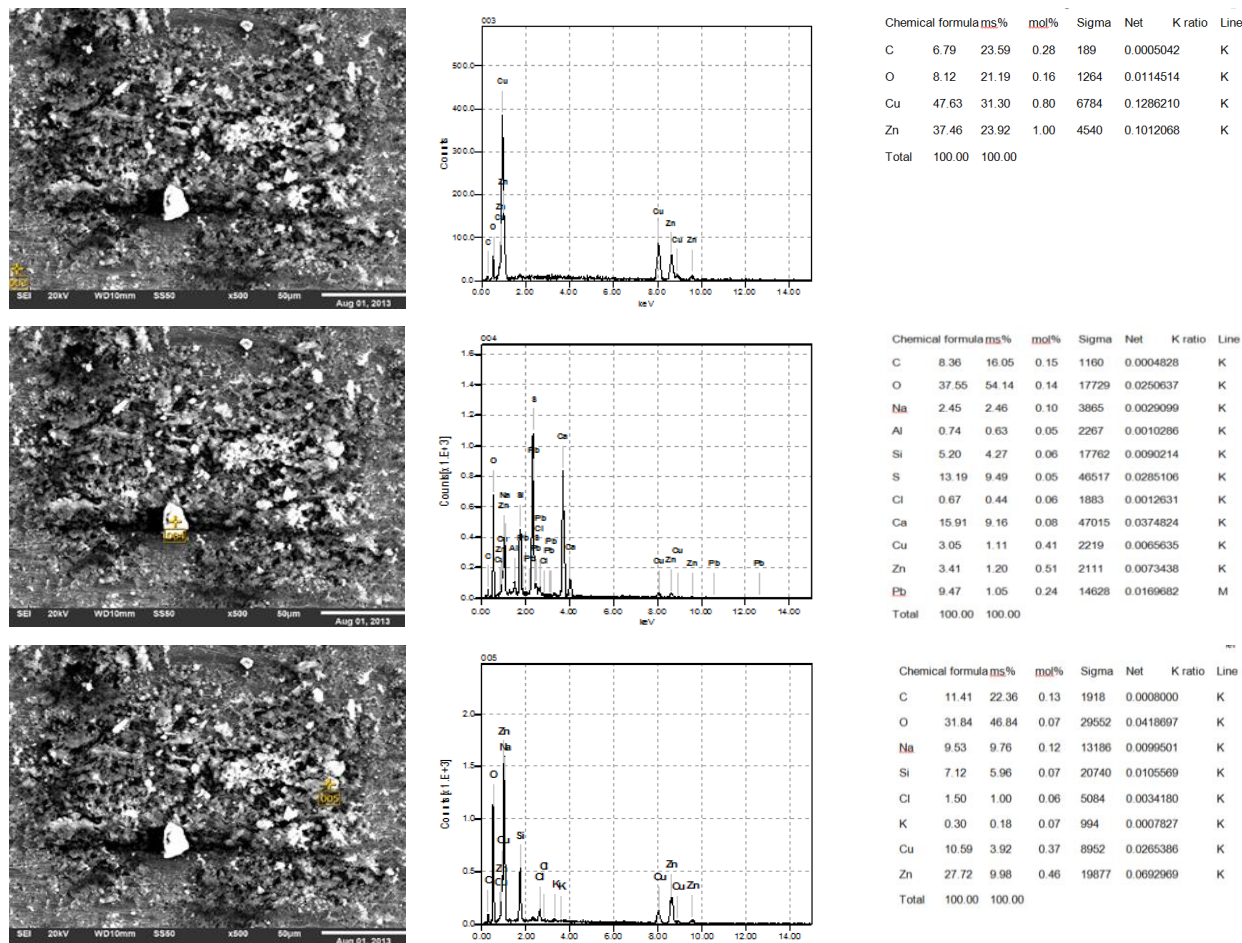


Figura 4.6. Micrografías, difractogramas y análisis químico en 3.5% en peso de diferentes productos de corrosión del Admiralty obtenida por el MEB.

En la figura 4.7 se muestra el sustrato metálico del Admiralty inmerso en una solución 1M de NaCl, donde se observa productos de corrosión con una morfología similar a la obtenida a una concentración del 3.5% de NaCl. Las partículas más grandes son de 30 micras y se encuentran dispersas sobre el sustrato. En relación a la composición química se observa los elementos principales de aleación que es el Cu y Zn, así como el C, y O, que indica la formación de óxidos y carbonatos dentro de estos sustratos

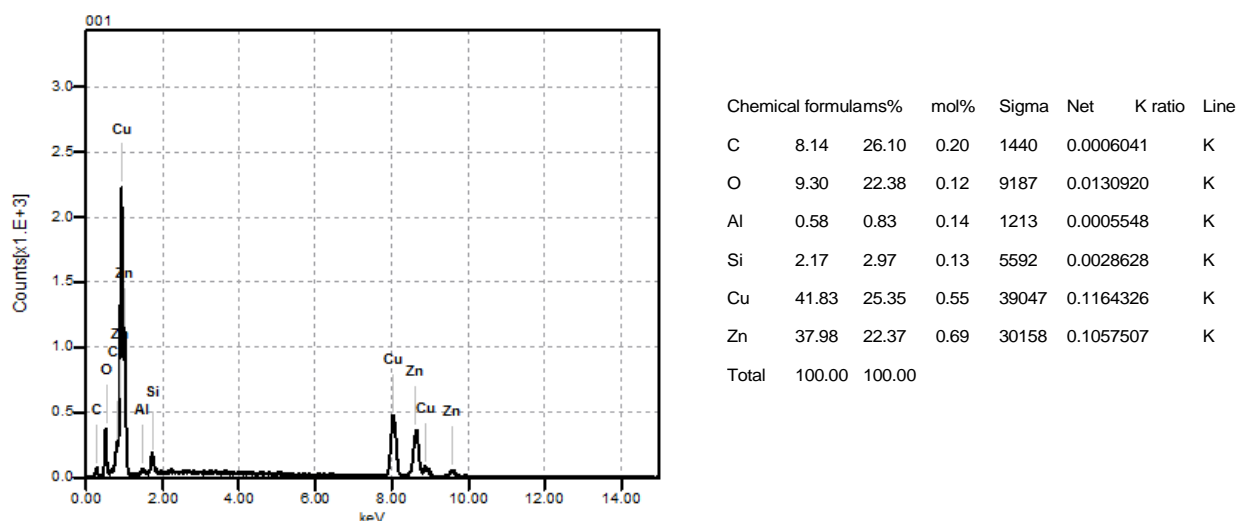
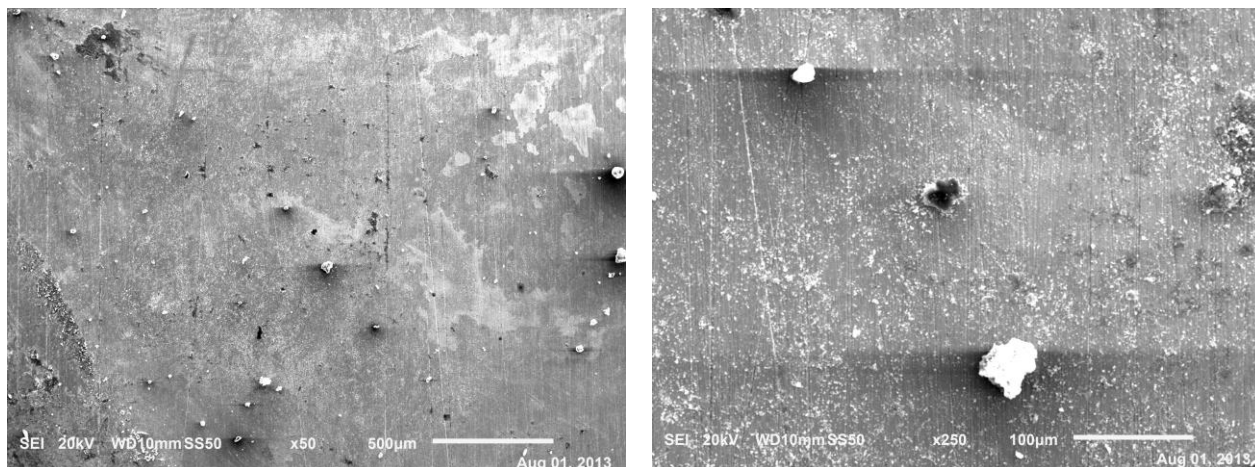


Figura 4.7. Micrografía de los productos de corrosión del Admiralty al ser inmerso en 1M de NaCl obtenida por el MEB a diferentes aumentos 50X y 250X de la región donde se realizó el análisis químico mediante EDX, difractograma obtenido por EDX de los productos de corrosión y la tabla de composición en 1M de los productos de corrosión.

Al realizar el análisis químicos de diferentes productos de corrosión se observan que están constituidos por diferentes elementos, desde óxidos hasta carbonatos y que aun cuando cambien su morfología guardan la misma estequiometría.

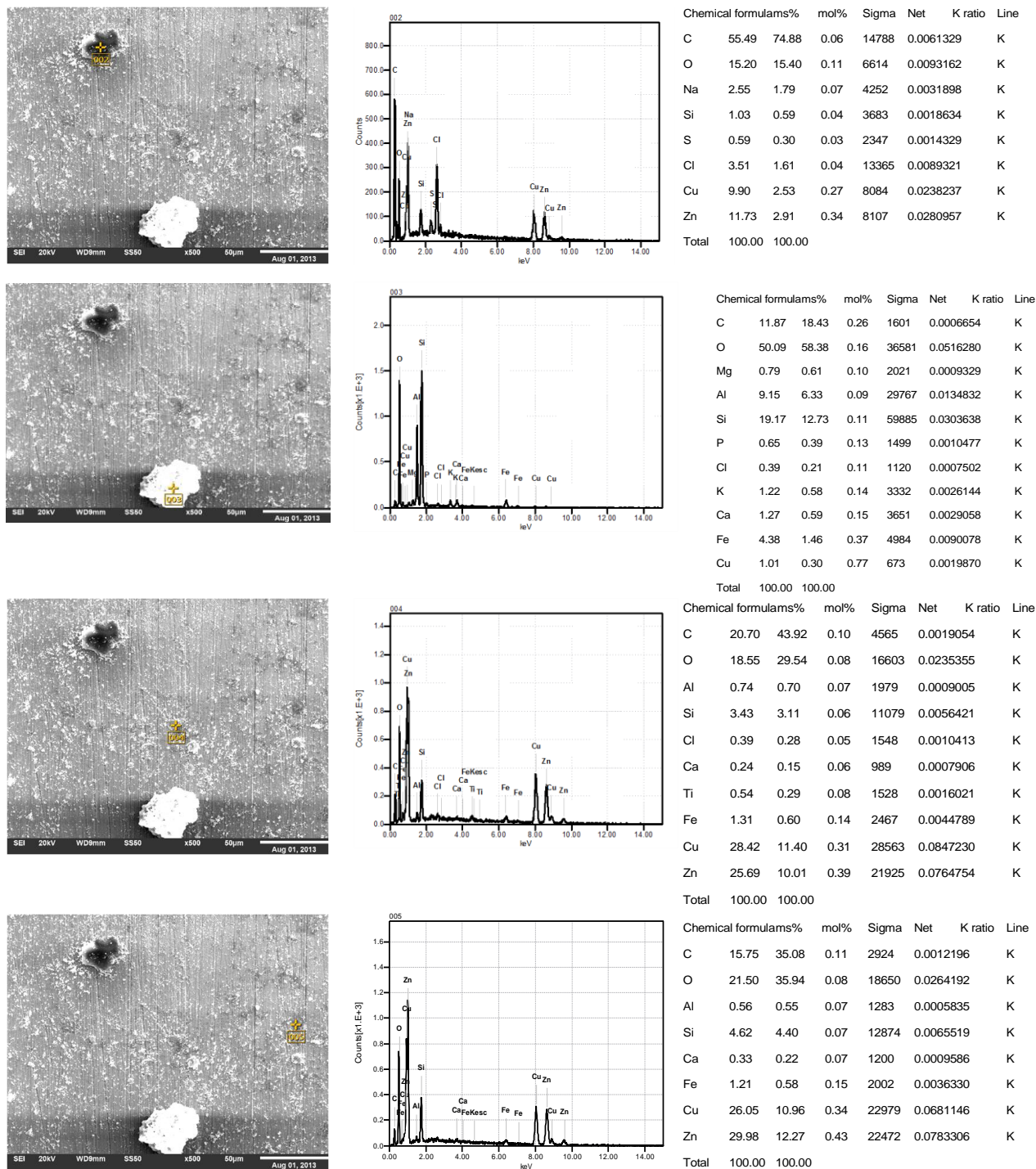


Figura 4.8. Micrografías, difractogramas y análisis químico en 1M de diferentes productos de corrosión del Admiralty obtenida por el MEB.

En el caso de la concentración 0.1Molar de NaCl se observa la formación solamente de óxidos sobre el sustrato metálico, además de que esta es compacta, pero poco adherente como se observa en la figura 4.9. y 4.10.

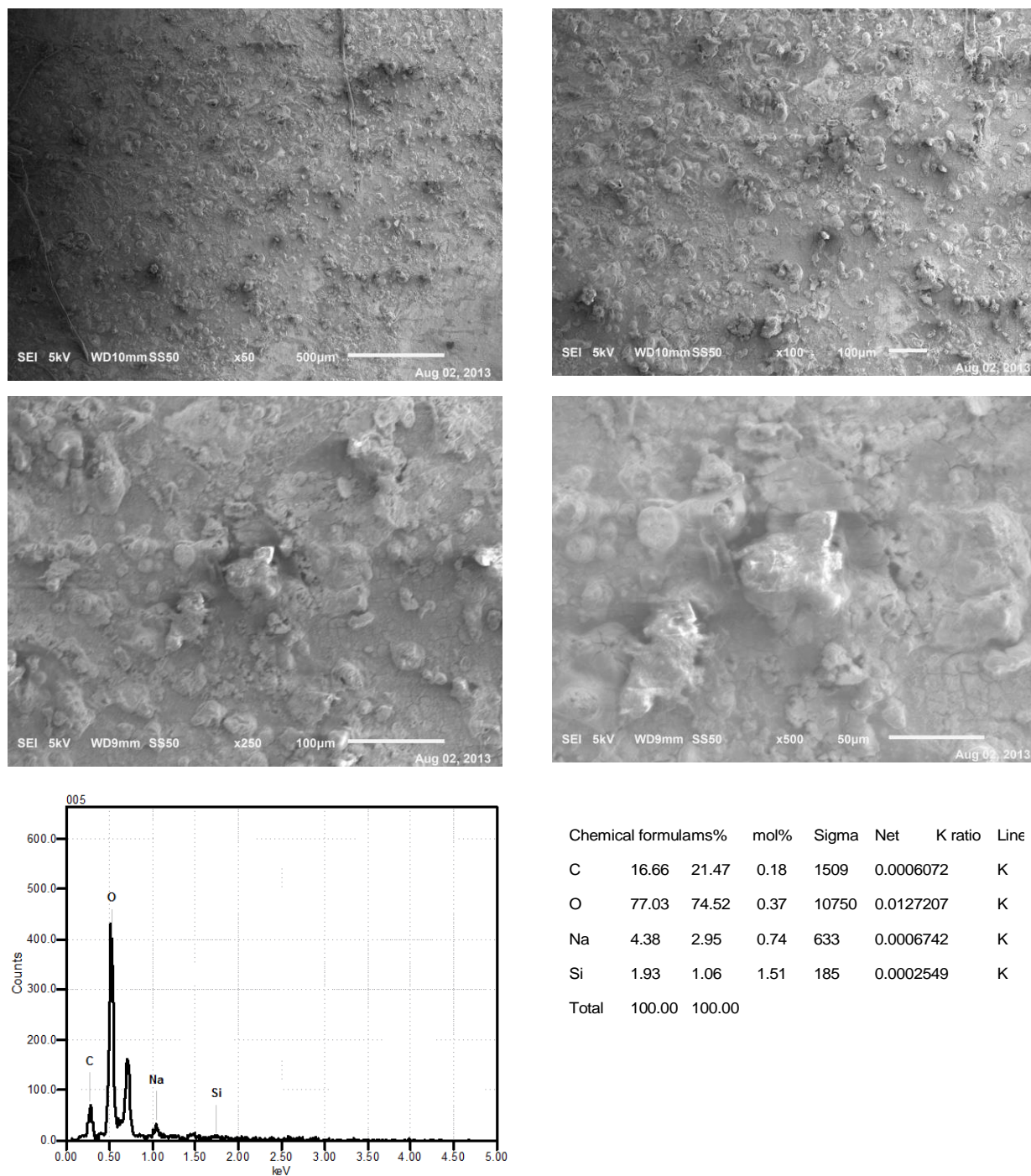


Figura 4.9. Micrografía de la región donde se realizó el análisis químico mediante EDX, difractograma obtenido por EDX de los productos de corrosión y composición en de los productos de corrosión.

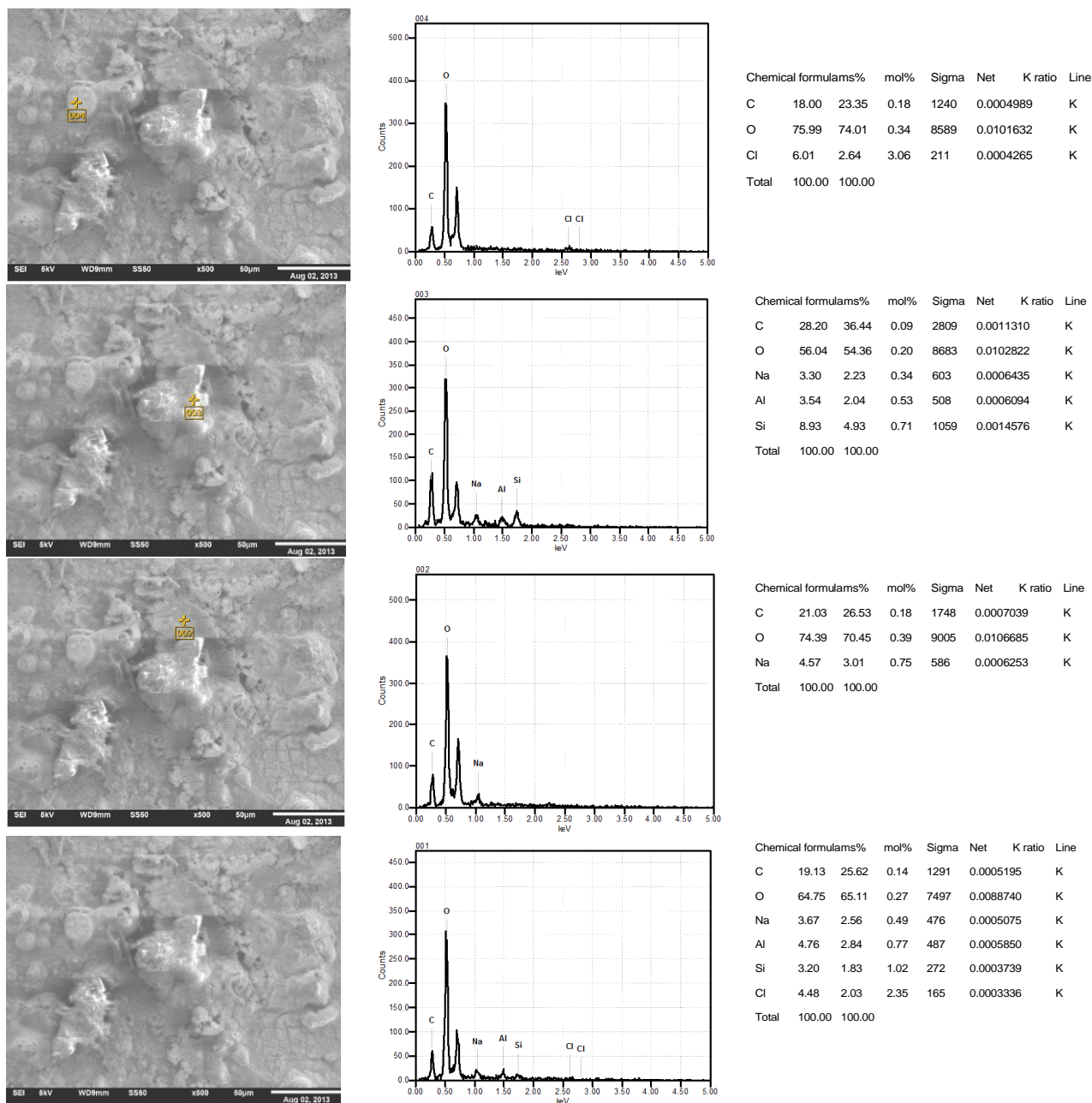


Figura 4.10. Micrografías, difractogramas y análisis químico en 0.1M de diferentes productos de corrosión del Admiralty obtenida por el MEB.

En el caso del acero APIX52 los productos de corrosión presentan una morfología típica, detectado óxido de hierro, algunos cristales de carbonato y de cloruro de sodio, estos productos quedan adheridos sobre el sustrato metálico ocasionando zonas anódicas y catódicas, las cuales provocan microceldas, dando como resultado corrosión localizada, por ello es necesario usar en este tipo de sistemas soluciones como inhibidores de corrosión, secuestrantes de oxígeno y sustancias que inhiben la incrustación.

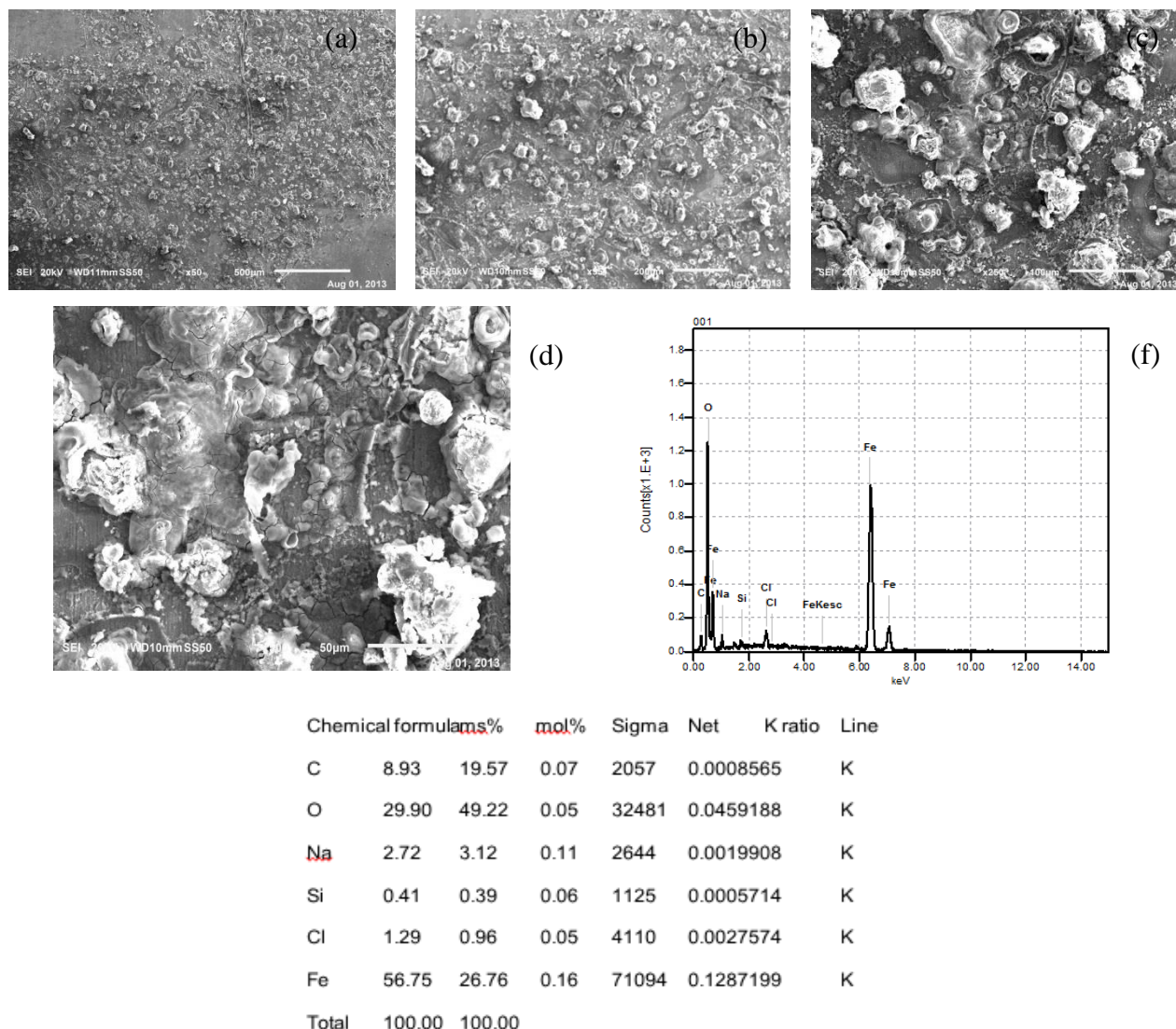


Figura 4. Micrografías de los productos de corrosión del Acero API obtenida por el MEB a diferentes aumentos 4(a) 50X, 4(b) 100X y 4(c) 250X, 4(d) Micrografía de la región donde se realizó el análisis químico mediante EDX, 4(f) difractograma obtenido por EDX de los productos de corrosión y en la parte inferior se muestra la tabla de composición en % en peso de los productos de corrosión

En la figura 4.3 y 4.4 se muestran las micrografías de los productos de corrosión del Acero API obtenida por el MEB, en 4.3 se muestra en la micrografía de la región donde se realizó el análisis químico mediante EDX, el difractograma obtenido por EDX de los productos de corrosión y en la parte inferior se muestra la tabla de composición en % en peso de los productos de corrosión.

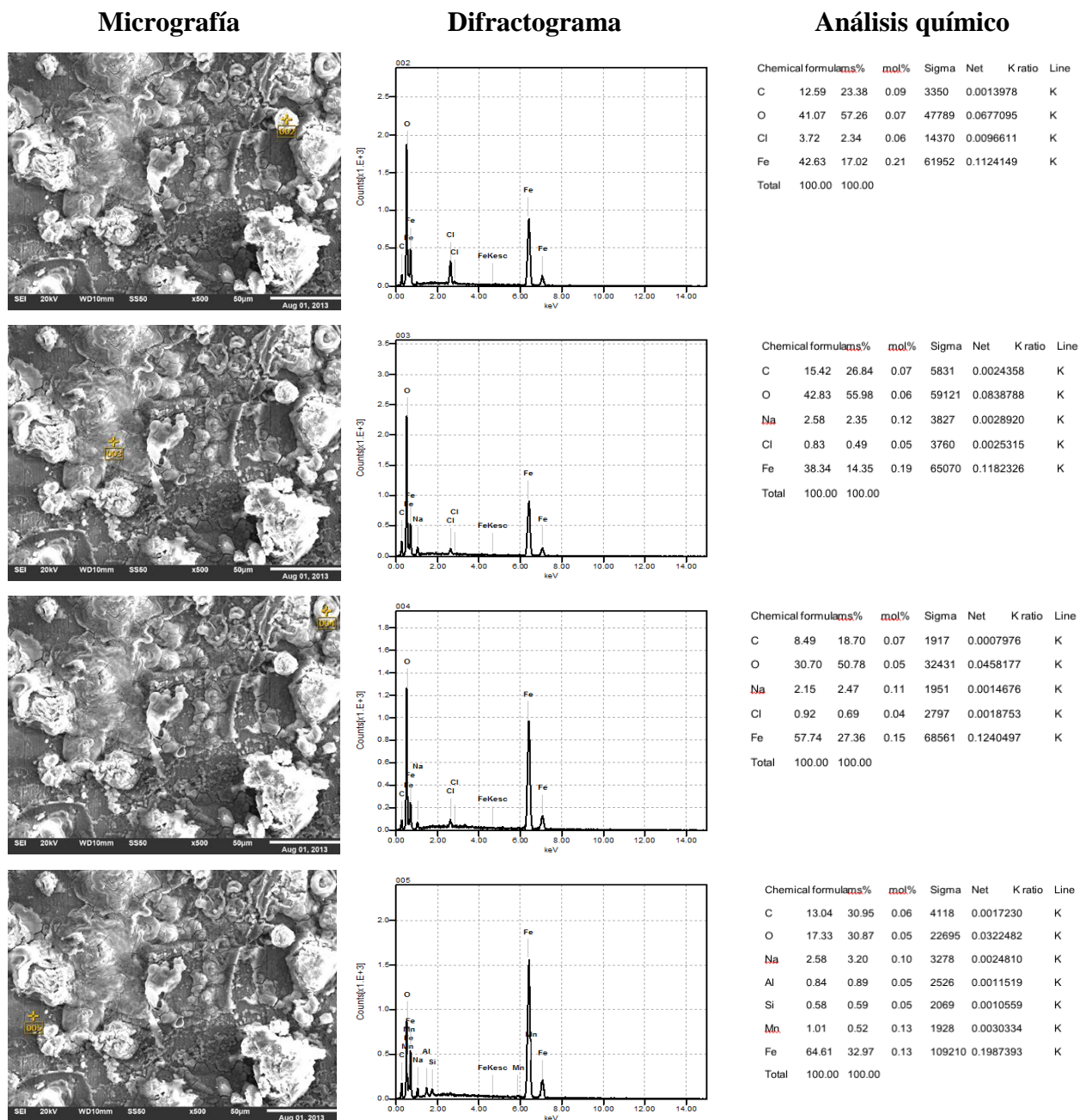


Figura 4.4. Micrografías, difractogramas y análisis químico en % en peso de diferentes productos de corrosión del acero API obtenida por el MEB

Capítulo 5.-Conclusiones y Recomendaciones

En el presente trabajo de investigación se ha aplicado diferentes técnicas electroquímicas de alto y bajo campo para evaluar aleaciones metálicas, para establecer en primera instancia el comportamiento electroquímico en diferentes medios corrosivos y posteriormente el análisis de diferentes productos de corrosión generados de la exposición en los medios corrosivos.

Del conjunto de resultados obtenidos pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Las aleaciones metálicas utilizadas cumplen con los criterios que se solicitan para la industria petrolera, sin embargo se pudieron visualizar que existen problemas en las aleaciones evaluadas, ya que se generan problemas de corrosión localizada que en función del tiempo y del medio corrosivo van a causar problemas siempre y cuando no se realice el mantenimiento apropiado que alargue el tiempo de vida del sistema, elemento o herramienta.
- El estudio de materiales mediante técnicas electroquímicas generan información útil para establecer tanto la selección de materiales, el tipo de mantenimiento o reparación a realizar, así como el tiempo de vida del sistema.
- Los procesos anódicos o catódicos pueden ser observados mediante la medición del potencial de corrosión, y con esto, obtener más información de la superficie del metal al ser sometida a diferentes medios corrosivos, en el caso de las aleaciones evaluadas, éstas son susceptibles para ser usadas bajo estas condiciones ambientales.
- Las técnicas electroquímicas de alto y bajo campo, son herramientas poderosas para caracterizar el sustrato metálico, ya que generan información in-situ de la mecanismos que se suscitan dentro de los sistemas de manera clara y precisa, las cuales aportan la información necesaria para tomar decisiones acerca de la aleación.

Bibliografía.

- [1]. E. Borrás Brucart, “Gas natural características, distribución y aplicaciones industriales”, p.97. 2006
- [2]. G. Van Boven W Chen, R. Rogger” The role of residual stress in neutral pH stress corrosion cracking of pipeline Steels”. Part I: Pitting and Cracking Occurrence. Acta Materialia 2006
- [3]. T. Gladman, The Physical Metallurgy of intermetallic Steels, 1a edición, Ed. The Institute of Materials, Londres, Reino Unido, 1997, pp. 85-211, -y- U. Sharma y D.G. Ivey, International Pipeline Conference, Vol. 1, Calgary, Alberta, Canada, 2000, ASME, EE. UU., 2000, pp. 193-201.
- [4]. B. Vargas-Arista, A. Albitzer, C. Angeles-Chavez y J.M. Hallen, Metall. Mater. Trans. A 37 (2006) 2.683-2.690
- [5] Alec Groysman, *Corrosion for Everybody*, Springer (2009)
- [6] AWWA (American Water Works Association), *Internal Corrosion of Water Distribution Systems* (Cooperative Research Report (Denver, Colo.),), Second Edition (1996)
- [7] Gamry Instruments, *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Application Note Rev. 1.0 9/3/2010
- [8] T. Perez, *Aplicación de la técnica espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en el estudio de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto*, Programa de Corrosión del Golfo de México, Universidad Autónoma de Campeche.
- [9] Mendoza Flores, Juan. *Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión*, En: Genescá, Juan. *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*. Ciudad Universitaria, D.F., México. UNAM, 2002
- [10] Vedula S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*, John Wiley & Sons (2011)
- [11] Cottis Robert, Turgoose Stephen. *Electrochemical Impedance and Noise*. NACE International, USA (1999)
- [12] Kelly, Robert G; Scully, John R; Shoesmith, David W; Buchheit, Rudolph G, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, 1ª edición, Ed. Marcel Dekker (2003)

[13] Control of Internal Corrosión of pipelines Carrying Refined Petroleum Products, Nathan, C. C., Corrosión inhibitors, Fifth Printing, Nace International, Houston, p. 89-94 (1981)

[14] E. Vera López, *Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interfase en sistemas heterogéneos metal/medio acuoso*, Rev. Acad. Colomb. Cienc.: Volumen XXXIV, Número 131-Junio de 2010

-
- i Mendoza Flores, Juan. Espectroscopía de impedancia Electroquímica en Corrosión. En: Genescà, Juan. Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión. Ciudad Universitaria, D.F., México. UNAM, 2002, pp.53-92. ISBN: UNAM 970-320540-2
- ii Cottis Robert, Turgoose Stephen. Electrochemical Impedance and Noise. NACE International. 1999. pp16
- iii (artículo de stern y geary de 1957 en el Journal of electorchemical society)
- iv Rodríguez, F.J. *Resistencia a la Polarización*. En: Genescà, Juan. Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión. Ciudad Universitaria, D.F., México. UNAM, 2002, pp.28-39. ISBN: UNAM 970-320540-2
- v Arganis, Carlos. *Corrosión por Picaduras y por Hendiduras*. En: Genescà, Juan. Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión. Ciudad Universitaria, D.F., México. UNAM, 2002, pp.28-39. ISBN: UNAM 970-320540-2
- vi Malo Tamayo, J.M. *La Técnica de Ruido Electroquímico para el Estudio de la Corrosión*. En: Genescà, Juan. Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión. Ciudad Universitaria, D.F., México. UNAM, 2002, pp.28-39. ISBN: UNAM 970-320540-2
- vii Genescá, Juan. *Técnica de Extraplación de Tafel o de Intersección*. En: Genescà, Juan. Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión. Ciudad Universitaria, D.F., México. UNAM, 2002, pp.28-39. ISBN: UNAM 970-320540-2