The Materials Research Society (MRS)

XI NACE Central Mexico Section International Congress

XXI International Materials Research Congress 2012 Cancún, México

G.K. Pedraza-Basulto

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Departamento de Integridad Estructural y Materiales Compuestos, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, México. E-mail: gabriela.pedraza@cimav.edu.mx

A.M. Arizmendi-Morquecho

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Departamento de Integridad Estructural y Materiales Compuestos, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, México.

A. Borunda-Terrazas

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Departamento de Integridad Estructural y Materiales Compuestos, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, México.

Bautista Marglis

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, DACBIOL, Villahermosa, Tabasco, C.P. 86040, México

A. Martnez Villafañe

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Departamento de Integridad Estructural y Materiales Compuestos, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, México.

J.G. Chacón-Nava

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Departamento de Integridad Estructural y Materiales Compuestos, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, México.

"EFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA EN MEZCLAS ETANOL-GASOLINA EN LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN DE UN ACERO API 5L X-52"

RESUMEN

El objetivo de este estudio es evaluar el efecto de la adición de agua en diferentes concentraciones (0.5%, 5% y 10%) en mezclas etanol-gasolina al 95% y 85% (%V) de etanol, además de un medio blanco sobre la Corrosión Bajo Tensión (CBT) para un acero API 5L-X52, típicamente usado en el transporte de hidrocarburos. Los ensayos se efectuaron a una velocidad de extensión constante en una máquina CERT, a una velocidad de deformación nominal de 10⁻⁶ s⁻¹. De manera simultánea al ensayo CERT, se monitoreo mediante la técnica de Ruido Electroquímico el ruido en potencial y el ruido en corriente, donde las fluctuaciones registradas tienen correspondencia con la disolución del material. Adicionalmente, se observó que las pruebas con menor contenido en% (V) de agua presentan los resultados menos satisfactorios, así como grietas secundarias en las muestras analizadas de CBT Los resultados para las pruebas de curvas cíclicas de polarización no muestran tendencia a la CBT.

Palabras clave: Corrosión Bajo Tensión, etanol, Gasolina, API 5L-X52

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, el creciente interés por el etanol como una de las fuentes alternas de energía es debido a que representa una fuente renovable y amigable con el medio ambiente y con la población, siendo utilizado como oxigenante en mezclas etanol-gasolina y en sustitución del Metil-terbutil-eter (MTBE), además de incrementar el octanaje representa una opción ante la demanda en el consumo energético de la industria automotriz, que se ha visto acentuada en los últimos años [¹]. Sin embargo, uno de los tipos de falla comúnmente encontrados para medios etanólicos en aceros al carbono, es la CBT [ii_-,v]. De acuerdo a lo reportado por Sridhar [iv], la forma más segura para hacer el transporte de estas mezclas es vía la infraestructura ya instalada de oleoductos.

Las especificaciones y los procedimientos para el manejo del etanol grado combustible, se describen en la norma ASTM D 4806 [^{vi}], donde el requerimiento del (% Vol) de Agua es máximo 1%. No obstante, de acuerdo a lo reportado en la literatura, la recomendación es que se investigue el comportamiento de la CBT más allá de los límites establecidos en la Norma ASTM D 4806, con el objeto de hacer el proceso comercialmente aceptable [^{vii}].

En México la Secretaria de Energía (SENER) a partir de febrero del 2008 expide la ley de promoción y desarrollo de los bioenergéticos que, entre otros rubros cubre: impulsar el desarrollo sustentable de la producción y comercialización de Insumos, así como de la producción, el transporte, la distribución, la comercialización y el uso eficiente de Bioenergéticos, así como el desarrollo y la generación de la investigación científica que permita

comprender la forma apropiada para toda la infraestructura en relación. De acuerdo a lo anterior, el objetivo de este trabajo es evaluar la susceptibilidad a la CBT del acero grado API 5L-X52 en mezclas de etanol-gasolina al 95% y 85% (%V) de etanol con la adición de agua en diferentes concentraciones (0.5%, 5% y 10%), así como en un medio blanco mediante la técnica de velocidad de extensión constante (máquina CERT) en conjunto con las técnicas de Ruido Electroquímico y Curvas Cíclicas de Polarización.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Material

Se utilizaron muestras de una tubería de acero grado API 5L-X52, la cual se caracterizó mediante la técnica de chispa de arco para determinar su composición química, tal como se muestra en la Tabla1. También se observó la microestructura del acero, Figura 1.

Tabla 1. Composición Química en porcentaje en peso

API 5L-X52	С	Mn	Р	S	Cd	Si	V	Cr	Ni	Cu	Мо	Al	Fe
NORMA API	0.39 MAX	1.25 MAX	0.04 MAX	0.05 MAX									Balance
ANÁLISIS QUÍMICO	0.13	1.26	0.017	0.01	.050	0.23	0.062	0.048	0.063	0.13	0.093	0.013	Balance

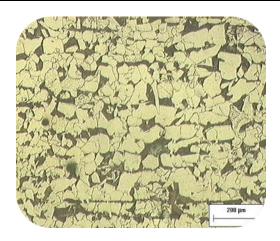


Figura 1. Metalografía Típica del Acero API 5L-X52, revelando dos fases: perlita (fase oscura) y ferrita (fase blanca)

Preparación de muestras

Las probetas para el ensayo en la máquina CERT se maquinaron de acuerdo a la norma NACE TM0177- 05 [viii] Al término del maquinado y con el fin de eliminar las marcas ocasionadas por el mismo, las probetas se prepararon superficialmente hasta una lija 800 para obtener una superficie homogénea. Antes del montaje se desengrasaron con acetona para evitar contaminación en la solución, Figura 2.

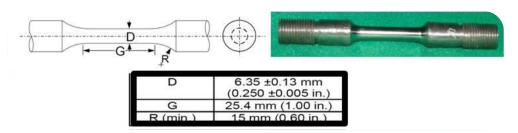


Figura 2. Dimensiones para Probeta en el ensayo de la máquina CERT

La preparación del electrolito se hizo a temperatura ambiente (25 °C) y se regularon 2 variables: concentración de agua presente y oxígeno. En el primer caso el % de agua efectuando el análisis de %V de agua antes y después del ensayo, y en el segundo caso, el oxígeno llenando en su totalidad las celda de picado y la celda CERT.

La matriz de experimentación con los medios de ensayo se muestra en la Tabla2, donde E significa mezcla con Etanol, los dígitos que le anteceden significan el %V de agua en cada mezcla y los dígitos siguientes el porcentaje en volumen del contenido de etanol, basados en la Norma ASTM D 4806 como se muestra en la Tabla 3.

Nomenclatura	Agua %V	Etanol % V	Ácido acético mg/L	NaCl mg/L	Metanol % v
	/0 V	/0 V	IIIg/L	IIIg/L	/0 V
0.5E95	0.5	95	5.6	32	0.5
5E95	5	95	5.6	32	0.5
10E95	10	95	5.6	32	0.5
0.5E85	0.5	85	5.6	32	0.5
5E85	5	85	5.6	32	0.5
10E85	10	85	5.6	32	0.5
BLANCO	LANCO GLICERINA				

Tabla 2. Matriz de Experimentación

Las probetas para las curvas cíclicas de polarización tienen un área de exposición de 1 cm², fueron embebidas en resina y desbastadas hasta lija 800, como se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Probeta para los ensayos de CCP

Tabla 3. Especificaciones para etanol como combustible de acuerdo a ASTM D 4806

Requerimiento	Mínimo	Máximo	Método de medición	
Etanol (vol%)	92.1	_	ASTM D 5501	
Metanol (vol%)	_	0.55		
Gomas Disueltas (mg/100 mL)	_	5.0	ASTM D 381	
Agua (vol%)		1.0	ASTM D 6304	
Contenido de denaturante (vol %)	1.96	4.76		
Cloruros inorganicos (mg/L)		32	ASTM D 512	
Cobre (mg/kg)		0.1	ASTM D 1688	
Acidificación como ácido acético (mg/L)	_	5.6	ASTM D 1613	
рН	6.5	9.0	ASTM D 6423	

Parámetros de operación

Los ensayos para evaluar la suceptibilidad a CBT se llevaron a cabo en una celda de Nylon Nylacero, tal como se muestra en la Figura 4. La celda se sella una vez agregado el electrolito. El arreglo de tres electrodos, utilizado para la prueba de ruido electroquímico, se compone de un electrodo de referencia Ag/AgCl/EtOH/LiCl, estabilizado a 100 mV con respecto a un electrodo de Calomel, como electrodo de trabajo uno y dos, acero API 5L-X52, monitoreado durante todo el ensayo a velocidad de extensión constante, adquiriendo un dato por segundo. El equipo para el ensayo es una maquina CERT, por sus siglas en Ingles: Constant Extention Rate Test y se utilizó una velocidad nominal de deformación de $10^{-6} \, {\rm s}^{-1}$.



Figura 4. Celda CERT con arreglo electroquímico de tres electrodos (1) Electrodo de trabajo 2 de acero API 5L X52, (2) Electrodo de trabajo 1 de acero API 5L X52, (3) Electrodo de Referencia Ag/AgCI/EtOH/LiCI

Para la prueba de CCP, se utilizó una celda de picado y un arreglo de tres electrodos, tal como se muestra en la Figura 5. El electrodo de referencia Ag/AgCl/EtOH/LiCl, fue estabilizado a 100 mV con respecto a un electrodo de Calomel, se empleó un electrodo de Platino como electrodo Auxiliar y el acero de estudio como electrodo de trabajo. La velocidad de barrido fue de 10 mV/min mientras que el barrido del ensayo es de -600 mV para la rama catódica y de 1100 mV para la rama anódica a partir del potencial de corrosión, con un tiempo previo de estabilización de 1 hora. Los experimentos se realizaron por triplicado. El equipo para las pruebas de CCP es un Gill 1-ACM.

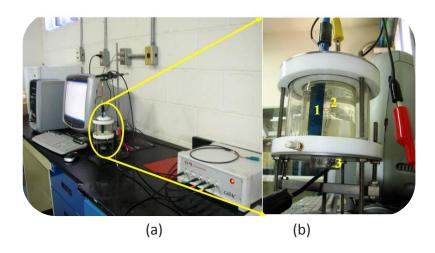


Figura 5. (a) Celda de picado & Gill 1 ACM, (b) Arreglo de tres electrodos (1) Electrodo de referencia de Ag/AgCl/EtOH/LiCl, (2) Electrodo auxiliar de platino (3) Electrodo de trabajo de API 5L-X52

Análisis de agua, pH y Conductividad

El contenido de agua se verificó en el equipo Karl Fisher, Figura 6 bajo las siguientes consideraciones al inicio y termino de los ensayos CERT y CCP se tomó una muestra del electrolito, y se midió el % de agua, así como el pH y la conductividad. Ambas celdas, habiéndolas llenado con el electrolito, se taparon evitando de esta forma que existan variaciones significativas en el oxígeno y/o % de agua, recordando el carácter higroscópico del etanol.



Figura 6. Esquema del equipo Karl Fisher para determinar el %de Agua en el electrolito

Microscopía

Al término del ensayo en la máquina CERT, las probetas se analizaron mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), en un equipo JSM5800LV.

Las probetas se cortaron y se examinaron con y sin productos de corrosión, limpiándolas posteriormente mediante ultrasonido en etanol, Figura 7a y se secaron a 60°C en una mufla. En el MEB, se observó la morfología de la superficie de fractura y en sentido longitudinal Figura 7b la fractura en la zona del cuello de estricción. Del mismo modo, al término de los ensayos de CCP, las probetas también son examinadas por esta técnica.

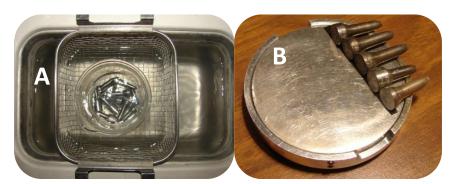


Figura 7. Limpieza de las probetas mediante ultrasonido (a), probetas para análisis en el MEB (b)

Resultados y análisis

La curvas esfuerzo-deformación obtenidas se presentan en la Figura 8, donde se observa que la curva correspondiente al medio 05E95, presenta la menor deformación alcanzada en todos los ensayos, lo cual tiene correspondencia con él %E, que de igual manera es el menor de todas muestras ensayadas, con un valor de 6% mientras que el %E para el medio inerte es del 8%.

Sin embargo, la diferencias entre las diferentes mezclas comparadas entre si no es un factor discriminante, así mismo el ensayo con el menor esfuerzo máximo alcanzado es para la muestra 10E85, seguida de la muestra 10E95. La diferencia entre los resultados de las diferentes mezclas de electrolitos como se observa, es de acuerdo al criterio de McIntyre [ix], que establece el grado de susceptibilidad en cinco categorías, a través del Índice de Susceptibilidad de Reducción de área (IRA), siendo la categoría I aquella que no es susceptible a la CBT, mientras que la categoría V es indicativa de una alta susceptibilidad a la CBT.

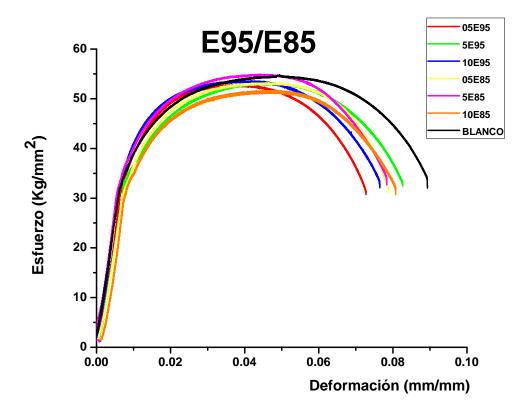


Figura 8. Curva Esfuerzo-Deformación del acero API X52-5L en mezclas Etanol- Gasolina al 95% y 85% en volumen de etanol, variando el contenido (%V) de agua

Los resultados en los parámetros mecánicos de los ensayos en la máquina CERT, se muestran en la Tabla 4, así como el potencial registrado en tres puntos de interés en la curva Esfuerzo-Deformación: Esfuerzo de Fluencia, Esfuerzo Máximo y Esfuerzo a la Fractura. Los parámetros

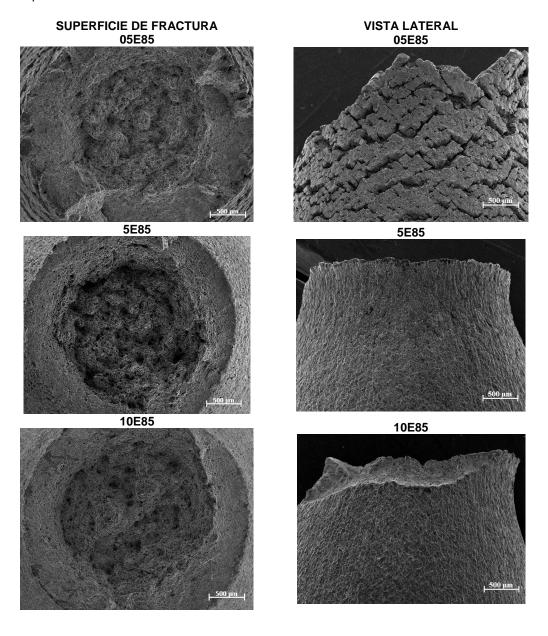
de ductilidad son el porcentaje de elongación (%E) y el porcentaje de reducción de área (%RA) [*]. Se aprecia que solo las muestras con 0.5% en Volumen de agua para ambas mezclas presentan la categoría III, la cual establece que el material es moderadamente susceptible a la CBT, mientras que para el resto de los medios no hay tendencia a susceptibilidad de daño por CBT.

Este comportamiento tiene soporte en la literatura, donde muestras con un %V de agua de 5% no muestran evidencia de ser susceptibles a la CBT; sin embargo muestran tendencia a la corrosión localizada y a corrosión generalizada [xi].

Tabla 4. Resultados del ensayo a velocidad de deformación constante.

					Potencial (V)			
ENSAYO	%E	%RA	I _{RA}	MEB	Esfuerzo de Fluencia	Esfuerzo Máximo	Esfuerzo Fractura	
05E95	6.73218192	73.4819015	1.04067129	Morfología Dúctil / Medianamente Susceptible a CBT	-0.04700647	-0.05336658	0.04107533	
5E95	7.32034264	71.91	1.01840958	Morfología Dúctil / No Susceptible a CBT	-0.09198586	-0.10510303	- 0.13564116	
10E95	7.54723148	75.173079	1.06462221	Morfología Dúctil / No Susceptible a CBT	-0.18156648	-0.2579882	- 0.27781888	
05E85	7.722688253	66.84483894	0.946675345	Morfología Dúctil / Medianamente Susceptible a CBT	-0.05788806	-0.04714712	0.004017	
5E85	7.66415008	70.9839744	1.00529494	Morfología Dúctil / No Susceptible a CBT	-0.09372774	-0.09372774	- 0.11631204	
10E85	7.46503841	71.5863646	1.01382616	Morfología Dúctil / No Susceptible a CBT	-0.21582498	-0.19491534	-2.04E-01	
BLANCO	8.09030736	70.6100981	1	Morfología Dúctil / No Susceptible a CBT	-0.53619	-0.5339	-0.54466	

La Figura 9 muestra las micrografías obtenidas del MEB de las muestras después del ensayo CERT, observándose solo un agrietamiento secundario en las mezclas con menor contenido de agua, mismas que de acuerdo al criterio de McIntyre presentan moderada susceptibilidad a la CBT, es importante hacer mención que este valor se encuentra por debajo del valor establecido por la norma ASTM D 4806, misma que de acuerdo a las recomendaciones del Reporte Técnico API D939, debe de ser reconsiderada en relación a los valores máximos permisibles de agua, lo cual con los resultados obtenidos en este trabajo queda como precedente, del mismo modo de acuerdo a lo reportado por Shidar y considerando lo expuesto anteriormente el agua en este caso no es promotora de CBT.



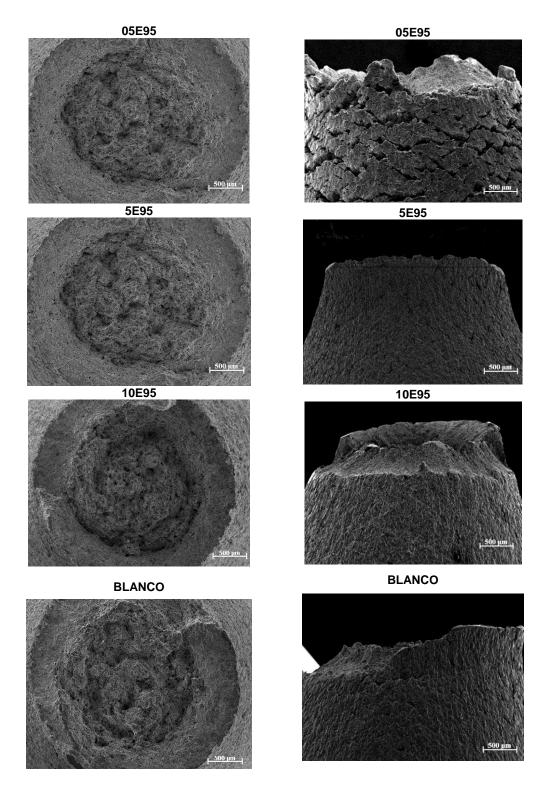
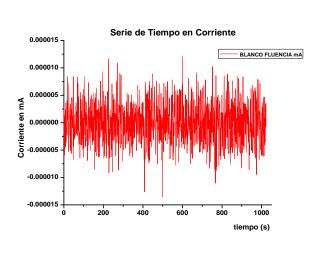
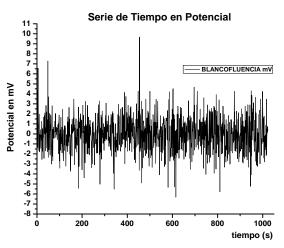


Figura 9. Micrografías obtenidas de MEB a 40X, en todos los casos la fractura es de tipo Dúctil, solo en las muestras con contenido de agua de 0.5% en ambas mezclas se presenta agrietamiento secundario

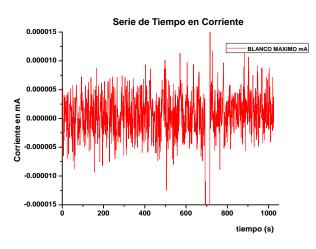
De los resultados de Ruido Electroquímico, cuyo ensayo se realizó de forma simultánea con el ensayo CERT, se analizó de manera visual las series de tiempo en potencial y corriente, para el medio blanco (o de referencia) y para el medio 05E95, en el cual se presentó el menor %E en el ensayo CERT. El medio blanco presenta transitorios catódicos y anódicos para la serie de tiempo en corriente de una amplitud promedio de ±10x10-5 mA (Figura 10). Para el medio 05E95 la amplitud promedio es de ±5x10-5 mA (Figura 11), lo cual se atribuye a que en el medio 05E95 la formación del agrietamiento avanza por el paso secuencial y sucesivo de la formación y rompimiento de la película pasiva por surgimiento de dislocaciones así como la actividad de disolución del material. Por ello se observa que el incremento de la amplitud de las oscilaciones de los picos anódicos y catódicos en la serie de tiempo en corriente correspondiente a la fractura, se ve acrecentada en la etapa inicial de la fractura así como al culminar la misma.

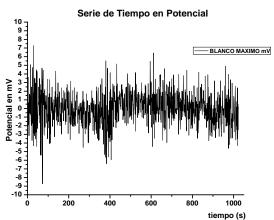
Esfuerzo de Fluencia





Esfuerzo Máximo





Esfuerzo de Fractura

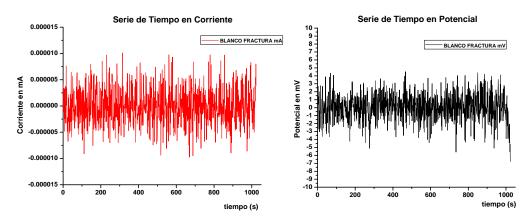
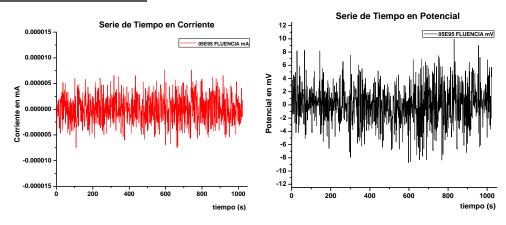
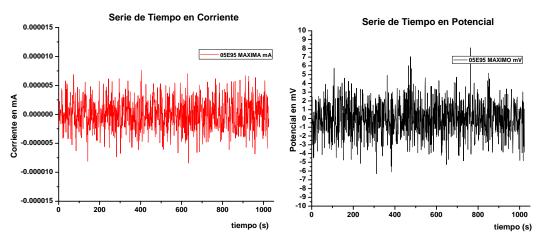


Figura 10. Series de Tiempo en Potencial y Corriente en tres puntos de la curva Esfuerzo-Deformación, Esfuerzo a la Fluencia, Esfuerzo Máximo, Esfuerzo de Fractura en el medio Blanco o Patrón

Esfuerzo de Fluencia



Esfuerzo Máximo



Esfuerzo de Fractura

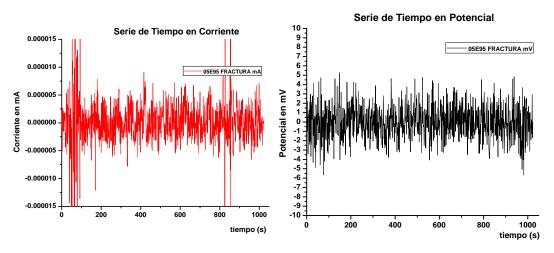


Figura 11. Series de Tiempo en Potencial y Corriente en tres puntos de la curva Esfuerzo-Deformación, Esfuerzo a la Fluencia, Esfuerzo Máximo, Esfuerzo de Fractura en el medio 05E95

En relación a las series de tiempo de ruido en potencial, se aprecia una correspondencia con las series de tiempo de ruido en corriente, debido a que los transitorios que se presentan en el blanco varían en amplitud promedio de ±2 mV, mientras que para el medio 05E95 los transitorios anódicos y catódicos varían en promedio ±4 mV, en la serie de tiempo de potencial correspondiente al Esfuerzo a la Fluencia se evalúa que los transitorios superan los 6 mV esto se atribuye a la estabilización del potencial, en un proceso donde a consecuencia del electrolito y de la acción conjunta de la carga aplicada, se presenta disolución del material que físicamente se observa como un agrietamiento secundario.

De las pruebas de ruido electroquímico, desde un punto de vista cualitativo ha sido reportado que los valores de los parámetros estadísticos tales como la desviación estándar del potencial (σν) y la corriente (σi), así como la raíz cuadrática media (rms), pueden representar el estado de corrosión del metal y permitir conocer la naturaleza del ataque [xii].

The Materials Research Society (MRS)

XI NACE Central Mexico Section International Congress

Los cálculos de dichos parámetros estadísticos, así como el ajuste lineal se realizaron mediante el programa tendencia grado 1 [xiii], se determinaron parámetros tales como desviación estándar del potencial y de la corriente, mismos que se relacionan a través de su cociente con resistencia al ruido [xiv-xvii] mediante la siguiente expresión:

$$Rn = \frac{\sigma v}{\sigma i} \tag{1}$$

Donde:

Rn: Resistencia al ruido

σv=Desviación estándar del potencial mV

σi= Desviación estándar de la corriente mA

En la Figura 12 se presentan los resultados obtenidos para la Rn, en la cual se aprecia que para los tres puntos de interés, esfuerzo de fluencia, esfuerzo máximo y esfuerzo de fractura el orden de magnitud para las muestras ensayadas es el mismo.

Por tal motivo se puede establecer que el comportamiento de los medios ensayados a través de la técnica de Rn presentan comportamientos análogos, en donde las muestras con menor contenido en %V de agua, denotan en las series de tiempo que existe un agrietamiento secundario, mientras que para las muestras de 5%V y 10%V de agua de ambas mezclas (E95 y E85) no se presenta este tipo de agrietamiento.

Sin embargo, podemos decir que si se presenta formación de productos de corrosión en el cuello de estricción de la probeta ensayada, mientras que para la mezclas con 0.5%V de agua no se presenta este efecto.

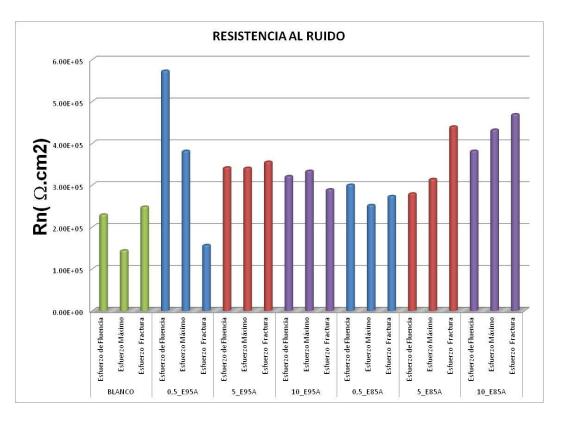


Figura 12. Resistencia al Ruido de los medios ensayados en los tres puntos de interés de la Curva Esfuerzo Deformación

En relación a los ensayos correspondientes a la Curvas Cíclicas de Polarización (CCP), se observa en la Figura 13 que los valores del potencial de corrosión obtenidos, se denota que existe una tendencia de disminución del potencial en cada una de las mezclas correlacionada en forma directamente proporcional a la disminución del %V de agua contenida en la mezcla. Así mismo, podemos notar que esta tendencia y los valores presentados, conduce a un rango donde no se presenta CBT, y esto es de acuerdo a Gui et al., [xviii] donde se establece un rango de -100 mV a 400 mV como una zona susceptible a CBT en condiciones aereadas o en condiciones de producción. Es decir, el etanol que es suministrado por los proveedores directamente de los tanques de almacenamiento, siendo de acuerdo a lo anterior el 0.5%V de agua en la mezcla el que resulta más cercano a ese rango de potenciales donde es susceptible el material a CBT de un acero de bajo contenido de carbono.

Por otra parte, de la Figura 14 podemos observar que en la curva de polarización cíclica correspondiente al medio 0.5E95 existe una atenuada tendencia a la pasivación que no logra desarrollarse para ser precedida de un proceso de activación. De acuerdo a Otakar et al., [xix] estos autores mencionan que en un acero al carbono para tubería las transiciones activo-pasivo

y viceversa presentan zonas en donde esos potenciales son susceptibles a CBT. En este caso, al no ser evidentes estas zonas de transición, se puede afirmar que el acero API x-52 5L no es susceptible a la CBT, bajo las condiciones de experimentación presentadas.

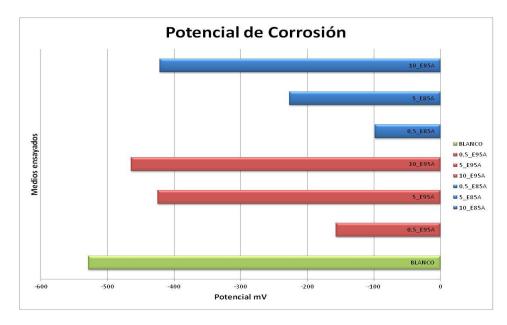


Figura 13. Potencial de Corrosión correspondiente al ensayo CCP

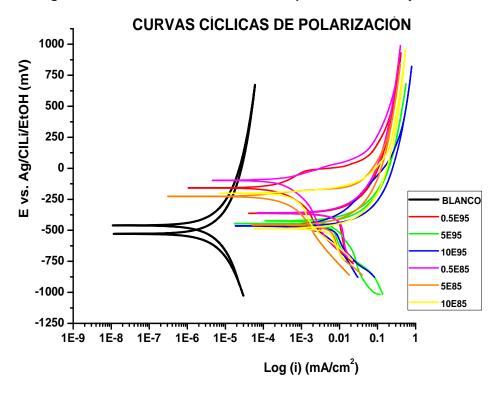


Figura 14. Curvas Cíclicas de Polarización para las diferentes mezclas empleadas

Es importante señalar que en estos ensayos se presentó un cambio de conductividad del medio, ver Tabla 5, lo cual es indicativo que muy posiblemente se esté presentando un proceso de disolución anódica.

Tabla 5. Conductividad antes y después del ensayo de CCP

	CONDUCTIVIDAD (μS/cm)			
MEZCLA	ANTES	DESPUÉS		
0,5 E95	31.1	64.2		
10 E95	34.4	99.6		
20 E95	64.9	76.7		
0,5 E85	19.8	54.8		
5 E85	42.2	65.8		
10 E85	25	110		

CONCLUSIONES

El Acero API X52-5L en mezclas mayores a 0.5%V de agua para los medios E85 y E95, no presentaron susceptibilidad a CBT.

En el ensayo de Ruido Electroquímico se presentaron mayores fluctuaciones en los ensayos correspondientes a 0.5%V de agua, mismos que al ser observadas las probetas mediante MEB, presentaron agrietamiento secundario.

Con excepción de la mezcla E95 con 0.5%(V) de agua, las curvas de polarización cíclica no presentaron procesos de transición activo- pasivo y viceversa, lo cual demuestra que el material no es susceptible a la CBT.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt-Mexico) por el apoyo financiero para efectuar esta investigación, a Jamnie Yazmín Achem-Calahorra, al Ing. Gregorio Vázquez-Olvera y al Dr. José Ángel Cabral-Miramontes por el apoyo técnico prestado.

REFERENCIAS

¹ Xiaoyuan-L., Preet-M. S.,2011 "Phase angle analysis for stress corrosion cracking of carbon steel in fuel-grade ethanol: Experiments and simulation" Electrochimica Acta **56**, pp 1835–1847.

ii Kane-R., Srinivasan-S., Maldonado-J., Agarwal-A., Beavers-John, 2007 "Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Fuel Grade Ethanol: Review, Experience Survey, Field Monitoring, and Laboratory Testing", API TECHNICAL REPORT 939-D., American Petroleum Institute, Washington, D.C.

ⁱⁱⁱ Beavers-J., Sridhar-N., 2008 "Recent Advances in Understanding Ethanol SCC of Pipelines", Managing Risk DNV, USA and Canada.

iv Sridhar-N., Price-K, Buckingham-J., Dante-J., 2006, "Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Ethanol", Corrosion; **62** (8), pp 687-702.

^v Sridhar-N., 2008 "Transportatiion of Biofuel Through Pipeline", Managing Risk DNV, USA and Canada.

vi ASTM Designation: D 4806 – 07a. Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel.

vii API Publishing Service, 2007 "Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Fuel –Grade Ethanol: Review, Experience Survey, Field Monitoring, and Laboratory Testing", API TECHNICAL REPORT 939=D, Second Edition.

viii NACE TM0177- 06. Laboratory testing of metals for resistance to sulfide Stress cracking and stress corrosion cracking in H_2S environments.

^{ix} MCintyre-D.R., Kane-R.D. and Wilhelm-S.M., 1988 Corrosion, **44** (12) pp. 920.

^xHibbeler R.C. (2006) "Meccanica de Materiales", PEARSON EDUCATION, Sexta Ediciòn ISBN 970-26-0654-3.

^{xi} Xiaoyuan-Lou., Lindsey-R. Goodman, Pret M. Singh, Di Yang, (2010)"Understanding The Stress Corrosion Cracking of X-65 pipeline Steel in Fuel Grade Ethanol" INTERNATIONAL NACE Conference&Expo.

xii G.-Guamano, G.-Montesperelli, S-Pacetti, D´Ámico,(1997), "Electrochemical Noise Resistance as Tool for Corrosion Rate Predection" Corrosion Science **53**,(11), pp 860.

- xiii Cabral-Miramontes J. A. (2010), "Estudios De Corrosión Y Desgaste De Acero Inoxidable 409nb Sinterizado Y Con Adiciones De Boro". Tesis Doctoral en Ciencia de Materiales, CIMAV.
- xiv K.-Hladky, J.L-Dawson, (1981) "The Measurement of Corrosion Using Electrochemical 1f noise" Corrosion Science, 22 (3),pp 231-237.
- ^{xv} K.-Hladky, J.L.-Dawson (1981),"The Measurement of Localized Corrosion Using Electrochemical Noise" Corrosion Science, 21 (4), pp. 317-32.
- xvi Robert-Cottis, Stephen-Turgoose, (1999) "Electrochemical Impedance and Noise", Corrosion Testing Easy, NACE INTERNATIONAL, pp. 149.
- xvii J.M.-Malo-Tamayo, J.-Uruchurtu-Chavarín, (2001) "La Técnica de Ruido Electroquímico para el Estudio de la Corrosión", Técnicas Electroquímicas para el Control y el Estudio de la Corrosión, ISBN UNAM 970-32-0540-2.
- *******Feng-Gui, Narisi-Shidar, Jonh-Beavers, (2009) "Tecniques for Monitoring Conditions Leading to SCC of Carbon Steel in Fuel Grade Ethanol", INTERNATIONAL NACE Conference&Expo.
- xix Otakar Jonas, Joyce M Ancini , Andrew Mc Gehee, (2005), "Cracking of Carbon Steel in Nuclear Component Cooling Water Systems—Part 2", Materials Performance.