

**EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN DEL ACERO
API 5L X65 EN SOLUCIÓN SALINA MEDIANTE LAS TÉCNICAS DE RUIDO
ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.**

**JUAN RICARDO ALVARADO MENESES
OSCAR IVÁN PIÑA CUADROS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2013

**EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN DEL ACERO
API 5L X65 EN SOLUCIÓN SALINA MEDIANTE LAS TÉCNICAS DE RUIDO
ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.**

**JUAN RICARDO ALVARADO MENESES
OSCAR IVÁN PIÑA CUADROS**

**Tesis de Grado, presentada como requisito para optar el título de
Ingeniero Metalúrgico**

**Director
Ph.D DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2013**

TABLA DE CONTENIDO

| | Pág. |
|---|------|
| INTRODUCCIÓN..... | 15 |
| 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA..... | 16 |
| 2. OBJETIVOS..... | 17 |
| 2.1 OBJETIVO GENERAL..... | 17 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 17 |
| 3. INFORMACIÓN CONSULTADA..... | 18 |
| 3.1 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN POR CO ₂ | 18 |
| 3.1.1 Efecto del CO ₂ | 18 |
| 3.1.2 Mecanismo de corrosión por CO ₂ | 20 |
| 3.1.2.1 Mecanismo anódico..... | 20 |
| 3.1.2.2 Mecanismo catódico..... | 21 |
| 3.1.3 Factores que influyen en la corrosión por CO ₂ | 22 |
| 3.2 INFLUENCIA DEL IÓN [Cl ⁻]..... | 22 |
| 3.3 MECANISMO DE LA CORROSIÓN POR PICADURA..... | 23 |
| 3.3.1 Mecanismo de penetración..... | 23 |
| 3.3.2 Mecanismo de adsorción..... | 23 |
| 3.3.3 Mecanismo de ruptura..... | 24 |
| 3.4 RUIDO ELECTROQUÍMICO..... | 26 |
| 3.4.1 Proceso estocástico..... | 27 |
| 4 METODOLOGÍA..... | 29 |
| 4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA..... | 29 |
| 4.2 ADQUISICIÓN DE MATERIALES Y REACTIVOS..... | 29 |
| 4.3 PREPARACIÓN DE PROBETAS Y MONTAJE..... | 30 |
| 4.4 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO API 5L X65..... | 30 |
| 4.4.1 Medición de dureza..... | 31 |
| 4.5 CARACTERIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN..... | 32 |
| 4.6 EQUIPOS Y MATERIALES UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN..... | 32 |
| 5 DISEÑO DE EXPERIMENTOS..... | 33 |
| 6 DESARROLLO EXPERIMENTAL..... | 35 |

| | | |
|-------|---|----|
| 6.1 | PREPARACIÓN DE PROBETAS..... | 35 |
| 6.2 | PROCEDIMIENTO PARA EL DESARROLLO DE LAS MEDIDAS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL. | 35 |
| 7 | RESULTADOS..... | 37 |
| 7.1 | RUIDO ELECTROQUÍMICO, RP, KURTOSIS E ÍNDICE DE PICADO.... | 37 |
| 7.1.1 | Condición 1 ([Cl ⁻]=18000 ppm, [CO ₃ ⁻²]=1400 ppm)..... | 37 |
| 7.1.2 | Condición 2 ([Cl ⁻]=30000 ppm, [CO ₃ ⁻²]=2200 ppm)..... | 39 |
| 7.1.3 | Condición 3 ([Cl ⁻]=18000 ppm, [CO ₃ ⁻²]=2200 ppm)..... | 42 |
| 7.1.4 | Condición 4 ([Cl ⁻]=30000 ppm, [CO ₃ ⁻²]=1400 ppm)..... | 44 |
| 7.1.5 | Condición 5 ([Cl ⁻]=24000 ppm, [CO ₃ ⁻²]=1800 ppm)..... | 46 |
| 7.1.6 | Condición 6 ([Cl ⁻]=24000 ppm, [CO ₃ ⁻²]=1400 ppm)..... | 49 |
| 7.1.7 | Condición 7 ([Cl ⁻]=24000 ppm, [CO ₃ ⁻²]=2200 ppm)..... | 51 |
| 7.1.8 | Condición 8 ([Cl ⁻]=30000 ppm, [CO ₃ ⁻²]=1800 ppm)..... | 53 |
| 7.2 | ANÁLISIS POR SEM Y EDS..... | 55 |
| 7.2.1 | Electrodo sumergido en solución de 1800ppm[Cl ⁻] y 1400ppm[CO ₃ ⁻²]...56 | |
| 7.2.2 | Electrodo sumergido en solución de 3000ppm[Cl ⁻] y 2200ppm[CO ₃ ⁻²]...57 | |
| 7.3 | ANÁLISIS CON EL MICROSCOPIO ÓPTICO INVERTIDO OLYMPUS GX41..... | 58 |
| 7.3.1 | Electrodo sumergido en solución 18000ppm[Cl ⁻] y 1400ppm[CO ₃ ⁻²].....59 | |
| 7.3.2 | Electrodo sumergido en solución 30000ppm[Cl ⁻] y 2200ppm[CO ₃ ⁻²].....60 | |
| 7.3.3 | Electrodo sumergido en solución 24000ppm[Cl ⁻] y 1800ppm[CO ₃ ⁻²].....61 | |
| 8 | DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... | 63 |
| 9. | CONCLUSIONES..... | 66 |
| 10. | RECOMENDACIONES..... | 67 |
| | BIBLIOGRAFÍA..... | 68 |
| | ANEXOS..... | 72 |

LISTA DE FIGURAS.

Pág.

| | |
|---|----|
| Figura 1. Evaluación de la corrosión por CO ₂ salmuera de un acero AISI-SAE 1020, en autoclave dinámico mediante técnicas electroquímicas..... | 21 |
| Figura 2 Esquema de los mecanismos clásicos de destrucción de la capa pasiva. | 24 |
| Figura 3 Diagramas de Pourbaix | 25 |
| Figura 4 Representación esquemática de corrosión por picadura..... | 26 |
| Figura 5 Curvas de kurtosis. | 28 |
| Figura 6 Microestructura del acero API 5L X65 | 31 |
| Figura 7 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 1..... | 37 |
| Figura 8 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 4..... | 38 |
| Figura 9 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 14..... | 38 |
| Figura 10 Resistencia a la polarización para la condición 1. | 39 |
| Figura 11 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 1..... | 39 |
| Figura 12 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 4..... | 40 |
| Figura 13 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 14..... | 40 |
| Figura 14 Resistencia a la polarización para la condición 2. | 41 |
| Figura 15 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos para el día 1. | 42 |
| Figura 16 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos para el día 4. | 42 |
| Figura 17 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos para el día 14. | 43 |
| Figura 18 Resistencia a la polarización para la condición 3. | 43 |
| Figura 19 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 1..... | 44 |
| Figura 20 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 4..... | 45 |
| Figura 21 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 14..... | 45 |
| Figura 22 Resistencia a la polarización para la condición 4. | 46 |
| Figura 23 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 1..... | 46 |
| Figura 24 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 4..... | 47 |
| Figura 25 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 14..... | 47 |
| Figura 26 Resistencia a la polarización para la condición 5. | 48 |
| Figura 27 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 1..... | 49 |
| Figura 28 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 4..... | 49 |
| Figura 29 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 14..... | 50 |
| Figura 30 Resistencia a la polarización para la condición 6. | 50 |
| Figura 31 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 1..... | 51 |
| Figura 32 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 4..... | 51 |
| Figura 33 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 14..... | 52 |

| | |
|--|----|
| Figura 34 Resistencia a la polarización para la condición 7. | 52 |
| Figura 35 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 1 | 53 |
| Figura 36 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 4..... | 54 |
| Figura 37 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 14..... | 54 |
| Figura 38 Resistencia a la polarización para la condición 8. | 55 |
| Figura 39 Imágenes tomadas con SEM, probeta de la condición 1. | 56 |
| Figura 40 EDS obtenido en las áreas marcadas en la figura 39 respectivamente..... | 56 |
| Figura 41 Imágenes tomadas con SEM, probeta de la condición 2. | 57 |
| Figura 42 EDS obtenido en las áreas marcadas en la figura 41 respectivamente..... | 57 |
| Figura 43 Esquema ilustrativo de la toma de Micrografías. | 59 |
| Figura 44 Análisis de micrografía a 100x de la probeta API 5L X65, para las condiciones de ensayo 1 | 59 |
| Figura 45 Análisis de micrografía a 100x de la probeta API 5L X65, para las condiciones de ensayo 1 | 60 |
| Figura 46 Análisis de micrografía a 100x de la probeta API 5L X65, para las condiciones de ensayo 1 | 60 |
| Figura 47 Análisis de micrografía a 100x de la probeta API 5L X65, para las condiciones de ensayo 2 | 60 |
| Figura 48 Análisis de micrografía a 100x de la probeta API 5L X65, para las condiciones de ensayo 2 | 61 |
| Figura 49 Análisis de micrografía a 100x de la probeta API 5L X65, para las condiciones de ensayo 2 | 61 |
| Figura 50 Análisis de micrografía a 100x de la probeta API 5L X65, para las condiciones de ensayo 5 | 61 |
| Figura 51 Análisis de micrografía a 100x de la probeta API 5L X65, para las condiciones de ensayo 5 | 62 |
| Figura 52 Análisis de micrografía a 100x de la probeta API 5L X65, para las condiciones de ensayo 1 | 62 |

LISTA DE TABLAS.

Pág.

| | |
|--|----|
| Tabla 1 Reacciones químicas generadas en los procesos de corrosión por CO ₂ . | 19 |
| Tabla 2 Parámetros de ruido electroquímico. | 27 |
| Tabla 3 Ensayo de dureza del Acero API 5L X65. | 31 |
| Tabla 4 Variables utilizadas en el estudio de la corrosión por picado en el acero API 5L X65. | 33 |
| Tabla 5 Concentraciones de iones del diagrama de experimentos para la solución en el acero API 5L X65. | 34 |
| Tabla 6 Condiciones de trabajo Potenciostato Galvanostato ACM. | 36 |
| Tabla 7 Resultados obtenidos para la condición 1. | 39 |
| Tabla 8 Resultados obtenidos para la condición 2. | 41 |
| Tabla 9 Resultados obtenidos para la condición 3. | 43 |
| Tabla 10 Resultados obtenidos para la condición 4. | 46 |
| Tabla 11 Resultados obtenidos para la condición 5. | 48 |
| Tabla 12 Resultados obtenidos para la condición 6. | 50 |
| Tabla 13 Resultados obtenidos para la condición 7. | 53 |
| Tabla 14 Resultados obtenidos para la condición 8. | 55 |
| Tabla 15, 16 Composiciones obtenidas con el EDS de las figuras 39 y 40. | 57 |
| Tabla 17, 18 Composiciones obtenidas con el EDS de las figuras 43 y 44. | 58 |

LISTA DE ANEXOS.

Pág.

| | |
|--|----|
| ANEXO A. ECUACIONES UTILIZADAS PARA ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN RUIDO ELECTROQUÍMICO..... | 72 |
| ANEXO B. CORROSIÓN GENERAL Y POR PICADO EN FUNCIÓN DE LOS VALORES DE SESGO Y KURTOSIS..... | 73 |
| ANEXO C. ELECTRODOS DE TRABAJO Y CONTRAELECTRODOS UTILIZADOS PARA DETERMINAR LA CORROSIÓN MEDIANTE RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL..... | 73 |
| ANEXO D. MONTAJE UTILIZADO PARA REALIZAR LAS PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA DETERMINACIÓN DEL PICADO DE LAS PROBETAS DE ACERO API 5L X65 SUMERGIDAS EN SOLUCIÓN CON IONES Cl^- Y CO_3^{2-} | 74 |

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN DEL ACERO API 5L X65 EN SOLUCIÓN SALINA MEDIANTE LAS TÉCNICAS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.

**AUTOR: JUAN RICARDO ALVARADO MENESES.
OSCAR IVAN PIÑA CUADROS.**

PALABRAS CLAVE: CORROSIÓN POR PICADO, RUIDO ELECTROQUÍMICO, RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.

Descripción:

La corrosión es un problema que afecta a la industria en general, entre los principales tipos de corrosión el picado es el más importante en el estudio debido al gran impacto que genera y los daños que produce. Compuestos como cloruros $[Cl^-]$, el ion carbonato $[CO_3^{2-}]$, la temperatura, el pH, contribuyen a la formación de productos de corrosión en la superficie de un material, siendo en algunas condiciones generadores de ataques por picado.

En tuberías de transporte fabricadas con materiales como el acero API 5L X65 la generación de corrosión por picado suele presentarse por la alta concentración de los compuestos ya mencionados en los fluidos transportados. La corrosión comienza en zonas de alta concentración energética como vacancias y fisuras, impidiendo la pasividad estable en la superficie. Las señales de ruido electroquímico, son la respuesta de las fluctuaciones registradas de procesos corrosión debido a la variación en potencial y corriente, estas fluctuaciones permiten observar la variación o el desequilibrio que se genera debido al ataque producido por iones como el $[Cl^-]$ que se encarga de acelerar el picado y aumentar la cantidad de sitios propensos al mismo, y el $[CO_3^{2-}]$ que forma con el Fe^{++} una capa de siderita ($FeCO_3$) que posteriormente se desprende con el efecto de la corrosión y resulta en una pérdida de material.

Los ensayos de ruido electroquímico se realizaron en una celda electroquímica, variando las concentraciones de $[Cl^-]$ $[CO_3^{2-}]$, con un tiempo de medida de 10 minutos para cada de los monitoreos realizados en cada una de las condiciones evaluadas.

Utilizando parámetros estadísticos como: kurtosis, sesgo, índice de picado, se determinó la susceptibilidad a la corrosión por picado del acero API 5L X65.

*Proyecto de Grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica.
Director Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF CORROSION SUSCEPTIBILITY OF API 5L X65 STEEL IN SALINE SOLUTION BY MEANS OF ELECTROCHEMICAL NOISE AND LINEAR POLARIZATION RESISTANCE TECHNIQUES.

**AUTHOR: JUAN RICARDO ALVARADO MENESES.
OSCAR IVAN PIÑA CUADROS.**

KEYWORDS: PITTING CORROSION, ELECTROCHEMICAL NOISE, LINEAR POLARIZATION RESISTANCE.

Description:

Corrosion is a problem involved in overall industry, pitting corrosion is one of the most important corrosion types because of its impact and the damage it causes. Compounds like chlorides [Cl⁻], carbonate [CO₃⁻²], temperature, and pH, lead to the formation of corrosion products in the surface of materials, in some given conditions generating pitting corrosion.

In transport pipelines made with materials like steel API 5L X65 pitting corrosion presents due to the high concentration of the compounds mentioned above in the transported fluids. Corrosion starts in zones of high energetic concentration like vacancies and fissures, preventing the stable passiveness in the surface. The signs of electrochemical noise are the response of the fluctuations registered of corrosion processes due to the variation in potential and current, these fluctuations show variations or imbalance generated due to the corrosion process produced by ions as [Cl⁻] which accelerates pitting and increases pitting susceptible areas, and [CO₃⁻²] which forms a siderite layer with the Fe⁺⁺, this layer is removed later because of material loss caused by corrosion.

The electrochemical noise tests were realized in an electrochemical cell, switching [Cl⁻] and [CO₃⁻²] concentrations, 10 minutes for each monitoring session for each evaluated condition.

Using statistical parameters as: kurtosis, skewness, and pitting index, pitting corrosion susceptibility of the API 5L X65 steel was determined.

*Research Paper

**Physicochemical Engineering Faculty. Metallurgical Engineering School.
Director Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros.

INTRODUCCIÓN

El avance tecnológico y desarrollo industrial viene acompañado de progreso e innovaciones importantes para la economía de una nación y de la sociedad; pero este desarrollo, así como está acompañado de aspectos positivos, también lo está de aspectos negativos. La corrosión es uno de los problemas que afecta equipos e instalaciones industriales produciendo anualmente pérdidas causadas por los diferentes mecanismos de corrosión, reflejadas en grandes inversiones monetarias.

Entre los mecanismos que causan corrosión en la industria petroquímica uno de los más importantes es el picado, que es generado por la disociación del CO_2 , formando compuestos de $[\text{HCO}_3^-]$ y $[\text{CO}_3^{2-}]$. Se han realizado muchas investigaciones que han obtenido resultados interesantes que permiten establecer parámetros para mitigar el daño generado por el CO_2 , reduciendo los costos económicos en producción que involucran el reemplazo de piezas o de mantenimiento innecesario debido a un mal control, y también la pérdida de vidas humanas ocasionadas por accidentes donde puede estar involucrado este daño.

En este trabajo se estudiarán los efectos de los iones $[\text{Cl}^-]$ y $[\text{CO}_3^{2-}]$ presentes en una solución salina que actúan sobre la superficie del acero API 5L X65. La finalidad es identificar el daño por picado sobre la superficie del acero API 5L X65, tubería que se utiliza en las líneas de transporte de hidrocarburo, y contribuir al control de este mecanismo de daño que se presenta en esta tubería por efecto de los iones anteriormente citados.

Para el estudio y monitoreo de la corrosión en esta investigación se utilizaron las técnicas de ruido electroquímico (EN) y resistencia a la polarización lineal (RPL), donde el EN ha sido utilizado en el país en recientes investigaciones y está tomando fuerza a nivel nacional; la técnica de RPL se empleará como soporte para los resultados obtenidos con EN ya que se ha empleado con más frecuencia en muchas investigaciones.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

El CO_2 es el principal causante de corrosión interna en tuberías en producción de crudo y gas; el dióxido de carbono disuelto en el agua es muy corrosivo en aceros al carbono y de baja aleación al igual que para equipos de procesos que al estar en contacto con agua permiten la formación de iones carbonato y bicarbonato, éstos se disuelven en el volumen de agua y se adhieren a la superficie del acero llevando a la formación de carbonatos de hierro, sin embargo este proceso de adherencia está acompañado por la generación de hidrógeno, debido a los diferentes procesos que se dan en la disolución del dióxido de carbono.

La corrosión es un problema que afecta en modo generalizado, y siempre estará presente en todos los materiales debido a que todo material tiende a estabilizarse a su estado más estable o de menor energía, que en este caso, es el óxido. Uno de los principales problemas de falla es la corrosión localizada especialmente el picado, este tipo de falla es consecuencia de la concentración puntual de los compuestos que generan la corrosión, la influencia del CO_2 y de los agentes halógenos $[\text{Cl}^-]$ sobre el material de acero al carbono. El picado es un problema de corrosión que ataca la superficie de los aceros usados en el campo del petróleo, siendo su método de ataque aleatorio e impredecible, y además, es afectado por el pH del crudo, la temperatura, la turbulencia del flujo, presión, tuberías o materiales usados para el almacenamiento, y compuestos como $[\text{CO}_2]$ y $[\text{Cl}^-]$.

El ruido electroquímico a pesar del tiempo que lleva a nivel mundial ha sido muy poco implementado en Colombia, debido a su grado de complejidad en la interpretación de los datos que son señales estocásticas producidas o los procesos de corrosión generados sobre la superficie del material en cuestión. En esta investigación el propósito es realizar pruebas para determinar la corrosión de un material mediante EN y RPL, que permiten aportar al conocimiento en este campo, y que de igual manera sea una herramienta para fortalecer los estudios realizados sobre esta técnica.

2. OBJETIVOS.

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la susceptibilidad a la corrosión del acero API 5L X65 en solución salina mediante las técnicas de Ruido Electroquímico y Resistencia a la Polarización Lineal.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Determinar la morfología de corrosión en el Acero API 5L X65 especialmente la relacionada al picado, en un ambiente de $[\text{Cl}^-]$ y $[\text{CO}_3^{2-}]$ utilizando SEM.
- ✓ Evaluar la corrosión del acero utilizando como apoyo los parámetros estadísticos de Kurtosis e índice de localización, con la aplicación de la técnica de ruido electroquímico.
- ✓ Determinar la susceptibilidad a la corrosión por picado en el acero API 5L X65 expuesto en una solución salina con $[\text{Cl}^-]$ y $[\text{CO}_3^{2-}]$ utilizando análisis estadístico resultado de las pruebas con ruido electroquímico.

3. INFORMACIÓN CONSULTADA.

Los daños producidos debido a los efectos de la corrosión sobre instalaciones y equipos industriales producen pérdidas económicas y humanas en algunos casos que llegan a cifras muy importantes especialmente en los países industrializados.

Algunos de los aspectos que están relacionados con el deterioro y causas posibles de pérdidas en materiales y vidas humanas, son los que se tendrán en cuenta como puntos de referencia claves para el estudio de la corrosión.

3.1 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN POR CO₂.

3.1.1 Efecto del CO₂. El CO₂ es un gas inodoro e incoloro que a condiciones normales se encuentra en casi todo gas natural y de igual forma está presente en el medio ambiente; bajo ciertas condiciones de presión y en presencia de agua puede afectar tuberías o superficies metálicas en acero expuestas a este gas y agua.

Los mecanismos de corrosión presentados por el CO₂ han sido determinados por varios autores entre ellos (DE WAARD, WILLIAMS 1975⁴, NESIC 1995²⁰, W. Paul. Jepson and Cheolho Kang²⁸, GUENTER Schmitt¹⁰), muchos de estos difieren en la forma de explicar los mecanismos de disociación o combinación iónica de este gas, pero tienen en común la formación en las especies que se dan en solución acuosa.

Las reacciones catódicas individuales de los compuestos (CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻, H⁺) por REZA LABBAF Y TAGHI SHAHRABI²³, proponen cuatro reacciones para estos cuatro compuestos ver tabla 1a.

La transferencia de masa del volumen de solución a la superficie del acero, hacen que esas especies tomen parte en las reacciones que ocurren en la superficie del metal ver tabla 1b, este proceso de transferencia viene acompañado por la formación del carbonato de hierro o siderita (FeCO_3), ver tabla 1c.

Tabla 1 Reacciones químicas generadas en los procesos de corrosión por CO_2 .

| Reacciones químicas | | |
|---------------------|---|---|
| a. | Reza Labbaf y Taghi Shahrabi⁷ | $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^- \text{ (1)}$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \text{ (2)}$ $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \text{ (3)}$ $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \text{ (4)}$ |
| b. | Transferencia de masa en el volumen | $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{volumen}) \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3(\text{superficie}) \text{ (5)}$ $\text{HCO}_3^-(\text{volumen}) \rightarrow \text{HCO}_3^-(\text{superficie}) \text{ (6)}$ $\text{H}^+(\text{volumen}) \rightarrow \text{H}^+(\text{superficie}) \text{ (7)}$ |
| c. | Formación del carbonato de hierro | $\text{Fe}_{(\text{superficie})}^{2+} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{volumen})}^{2+} \text{ (8)}$ $\text{CO}_3^{2-}(\text{superficie}) \rightarrow \text{CO}_3^{2-}(\text{volumen}) \text{ (9)}$ |
| d. | Reacción anódica | $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \text{ (10)}$ $\text{FeOH}_{(\text{ad})} \text{ oxidación} \rightarrow \text{FeOH}_{(\text{ad})}^+ + \text{e}^- \text{ (11)}$ $\text{FeOH}_{(\text{ad})}^+ + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \text{ (12)}$ |
| e. | Mecanismo de ruptura | $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + \text{ne}^- \text{ (14)}$ $\text{Me}^{n+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}(\text{OH}) + \text{nH}^+ \text{ (15)}$ <p style="text-align: center;"><i>Fondo de la picadura Región pasiva</i></p> $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \text{ (16)}$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4(\text{OH}^-) \text{ (17)}$ |

Fuente: Autores.

La temperatura es un factor que influye en la precipitación de la siderita, se requiere de la supersaturación de Fe^{2+} . DUGSTAD⁷ indica que la morfología de la película de superficie es función de la temperatura.

La cementita es un compuesto que cumple un papel importante en la superficie metálica, siendo su acumulación superficial beneficiosa para la formación y crecimiento de las capas de siderita. H.TAKABE y UEDA¹², estudiaron el efecto de la microestructura del acero sobre la corrosión por CO_2 .

La NACE en el artículo 11072 del año 2011 resume estudios recientes donde indica el efecto de la supersaturación de FeCO_3 y la exposición a CO_2 de un acero al carbono; la técnica de estabilización del pH es un método ampliamente usado para la protección contra la corrosión de gas multifásico en tuberías con glicol como el inhibidor de hidrato². Incrementos en el pH y adición de HCO_3^- causaron la formación de películas protectoras de corrosión; existen algunos factores que permiten mejorar o disminuir la formación de estas capas protectoras, estas propiedades depende del proceso de precipitación del FeCO_3 . La precipitación es facilitada por el aumento de la presión parcial CO_2 , pH, concentración de bicarbonato, temperatura y concentración de Fe^{2+} ; consecuentemente se incrementa la supersaturación, reducen el transporte de reactantes y productos de corrosión en la superficie del acero².

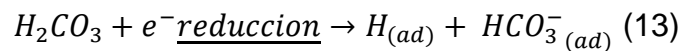
3.1.2 Mecanismo de corrosión por CO_2

3.1.2.1 Mecanismo anódico: El CO_2 es un gas que al estar en una solución y en contacto con una superficie metálica, promueve la reacción anódica principal sobre el material ocasionando la disolución del hierro ver tabla 1d.

3.1.2.2 Mecanismo catódico: La presencia de CO₂ incrementa la velocidad de corrosión del acero en soluciones acuosas, debido al incremento en la velocidad de la reacción de evolución de hidrógeno, ocasionado por la difusión del CO₂ en la solución generando la formación de H₂CO₃ en la superficie metálica.

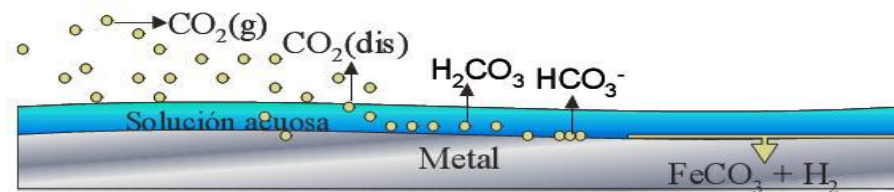
En ácidos fuertes, los cuales son completamente disociados, la velocidad de la evolución de hidrógeno no puede exceder la velocidad a la cual los iones H⁺ pueden ser transportados a la superficie del volumen de solución con un pH>4, esta transferencia de masa es pequeña y la presencia de H₂CO₃ habilita la evolución de hidrógeno a velocidades más altas. Así, a un pH dado, la presencia de CO₂ permite una alta velocidad de corrosión de la que se podría encontrar en una solución de un ácido fuerte²⁴.

Muchos investigadores asumen que las dos reacciones son independientes y la reacción catódica global es la suma de las dos reacciones presentes obteniéndose:



Considerándose esta reacción como la total del proceso catódico, ver figura 1.

Figura 1. Evaluación de la corrosión por CO₂ salmuera de un acero AISI-SAE 1020, en autoclave dinámico mediante técnicas electroquímicas.



Tomado de: Carlos Rodelo Agámez, Martha Sánchez Cantillo, evaluación de la corrosión por CO₂ salmuera de un acero AISI-SAE 1020, en autoclave dinámico mediante técnicas electroquímicas.

3.1.3 Factores que influyen en la corrosión por CO₂. Existen numerosas variables dentro de las cuales se puede resaltar el contenido de CO₂ (presión parcial), la temperatura, la composición del acero, la composición del electrolito o fluido, dinámica del fluido etc., parámetros que pueden actuar de una manera independiente influenciando la corrosión por CO₂ que pueden generar la formación de productos de corrosión que ayuden o perjudiquen la superficie metálica del material²⁴; las variables involucradas son: efecto de la presión parcial de CO₂, efecto de la temperatura, efecto de la humedad, velocidad del fluido, efecto del pH, condición superficial del material.

3.2 INFLUENCIA DEL IÓN [Cl⁻].

NEWMAN²¹ plantea que los cloruros incrementan la conductividad del electrolito y la velocidad de disolución mantiene la activación de los sitios de picado.

GALVELE⁹ plantea que es necesario mantener el transporte de iones [Cl⁻] desde el electrolito para que la propagación de picado continúe, por otra parte HOAR y Jacob¹⁴ propusieron que la disolución química causa el rompimiento de la capa pasiva que es causada por la formación de iones complejos solubles entre iones [Cl⁻], metales y óxidos. Otro efecto de este ion es acelerar el proceso de iniciación de picado, así como incrementar el número de sitios susceptibles a este.

EVANS⁸ sugirió que el diámetro pequeño de los cloruros permite la permeación a través de la película protectora de óxido. El rompimiento de la película ocurre cuando el anión agresivo alcanza el metal desnudo; éste se considera el primer paso que lleva al rompimiento de la pasividad del metal. Los iones [Cl⁻] difunden a través de la capa de óxido por medio de dislocaciones, los iones siguen una trayectoria desde la interfase electrolito/óxido hasta la de óxido/metal. WEIL y MENZEL²⁹

HEUSLER y Fischer¹³ asumieron que la nucleación de picado se inicia con la adsorción química de iones [Cl⁻], remplazando iones O₂⁻ u OH⁻ en la superficie

del óxido y la formación del núcleo bidimensional de sal de $[Cl^-]$ sobre la superficie del metal pasivado.

3.3 MECANISMO DE LA CORROSIÓN POR PICADURA.

La formación del picado se rige secuencialmente de una serie de pasos que permiten etapas desde la nucleación hasta la propagación y/o crecimiento del producto de corrosión.

Se han propuesto tres modelos de interacción, (figura 2), que justifican bajo diferentes hipótesis la acción del ión Cl^- en el inicio del ataque. Macdonald⁶, Z.SZKLARSKA-SMIALOWSKA³⁵.

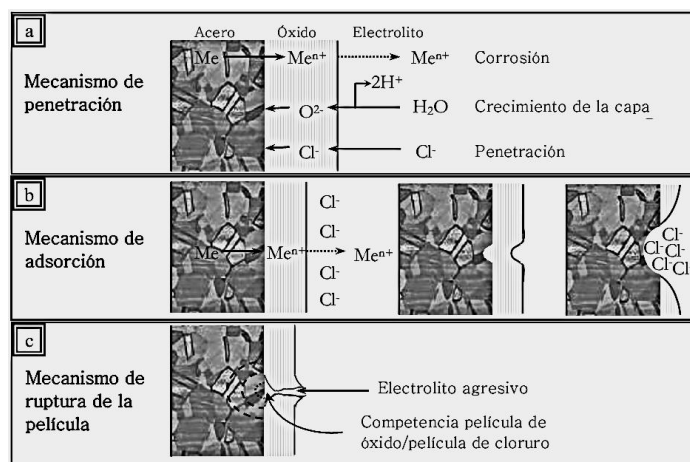
3.3.1 Mecanismo de penetración. El mecanismo de penetración consiste en la incorporación de los iones Cl^- en la red de óxido. Envuelve la transferencia de aniones a través de la capa de óxido hacia la superficie del metal, donde inician su acción específica. (Discutido por HOAR¹⁶)

Debido a la influencia del alto campo eléctrico existente, los iones Cl^- migran a través de la capa pasiva hacia la interfase metal-óxido donde se produce una disolución agresiva (figura 2a). Un modelo propuesto para explicar la rotura de la capa pasiva es el “Modelo de Defecto Puntual” (MDP) desarrollado por Macdonald⁶ y colaboradores.

3.3.2 Mecanismo de adsorción. Consiste en la adsorción de ion cloruro agresivo en la superficie del acero, incrementando la transferencia de cationes metálicos que van desde la película de óxido al electrolito, ocasionando un adelgazamiento de la película pasiva que conduce a la disolución local de la misma (figura 2b), con una posible remoción total y el inicio de la disolución localizada intensa. (Discutido primero por KOLOTYRKIN¹⁷ y HOAR y Jacob¹⁵). Este proceso se ve favorecido por la presencia de lugares energéticamente preferentes como inclusiones, líneas de desbaste y otros defectos superficiales; Z.SZKLARSKA-SMIALOWSKA³⁵.

3.3.3 Mecanismo de ruptura. La ruptura mecánica se produce por la acumulación de esfuerzos inducidos químicamente, que se generan por factores, tales como la tensión interfacial, la relación de volúmenes entre óxido y metal, la hidratación parcial o deshidratación del óxido, etc. Consiste en el rompimiento de la película, que da acceso directo de los aniones a la superficie desprotegida del metal. (Propuesto por VETTER y STREHBLOW²⁷) (figura 2c).

Figura 2 Esquema de los mecanismos clásicos de destrucción de la capa pasiva.

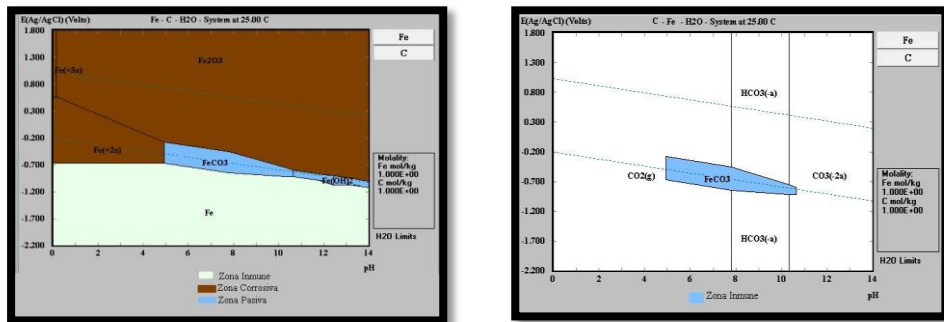


Tomado de: Nelson Rodríguez Vanegas, César René Antelíz, Evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picado del acero API 5L X42, expuesto a un ambiente con cloruros y CO_2 mediante la técnica de ruido electroquímico.

Los cationes metálicos, procedentes de la reacción anódica de corrosión, ver tabla 1e (14); se incorporan al electrolito en el interior de la picadura y se hidrolizan fácilmente a través de sucesivas reacciones, ver tabla 1e. (15)

Esta reacción en este punto localizado produce la reducción local de pH en el interior de la cavidad, en el diagrama de Pourbaix (figura 3) se observan las regiones donde a diferente pH y potencial ocurre la formación de productos de corrosión, la disolución metálica y la reacción catódica que se produce dentro de la picadura corresponde a la reducción de protones, en la zona exterior es la reducción de oxígeno, ver tabla 1e. (16) y (17).

Figura 3 Diagramas de Pourbaix



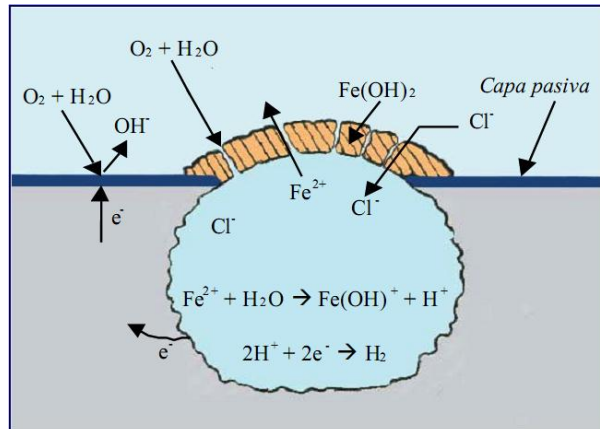
Fuente: HSC Chemistry 5.11

La figura 4 muestra esquemáticamente el proceso de corrosión por picadura que se presenta en el acero. Se forman dos tipos de regiones, la región catódica que es ubicada en la parte externa de la picadura donde se desarrollan procesos de formación de OH^- , y la región anódica que se presenta en el interior de la cavidad generándose la liberación de cationes Fe^{2+} .

Los iones OH^- y cationes Fe^{2+} formados dentro de la cavidad por la reacción anódica de corrosión se forma una capa porosa de productos sólidos de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, aislando la picadura produciendo hidrólisis del catión Fe^{2+} ; el aumento de la concentración de protones produce la migración de iones cloruro para mantener la electro-neutralidad en la picadura.

El proceso de acidificación de concentración en Cl^- dentro de la picadura, impide su repasivación facilitando el crecimiento del picado, factores como la composición química del acero, el anión agresivo y su concentración, el pH, la temperatura y la geometría de la superficie incrementan el potencial de picado ($E_{\text{pic}}\text{)}^{26}$.

Figura 4 Representación esquemática de corrosión por picadura.



Tomado de: Nelson Rodríguez Vanegas, César René Antelíz, Evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picado del acero API 5L X42, expuesto a un ambiente con cloruros y CO_2 mediante la técnica de ruido electroquímico.

3.4 RUIDO ELECTROQUÍMICO.

Realizar mediciones de fluctuaciones estocásticas en señales de corriente y de potencial producidas por fenómenos (corrosivos) espontáneos, es decir, sin la manipulación externa del sistema electroquímico y debido a un proceso de corrosión, se conoce como ruido electroquímico. SARMIENTO KLAPPER²⁶.

La recopilación de registros e interpretación del ruido electroquímico, son dados a desequilibrios que ocurren en reacciones electroquímicas a tiempos cortos. Los datos o la información de estas fluctuaciones son obtenidas en tiempo real y con un grado de sensibilidad importante; para esta técnica se han desarrollado equipos que permiten aislar señales externas que puedan involucrarse con las medidas en los procesos espontáneos de reacciones electroquímicas, aumentando la calidad en la recolección de datos o medidas de las señales que producen los procesos electroquímicos.

La técnica de ruido electroquímico tiene tres modos de aplicación, observados en la tabla 1, de acuerdo a las necesidades de investigación y los datos que se deseen recopilar.

Tabla 2 Parámetros de ruido electroquímico.

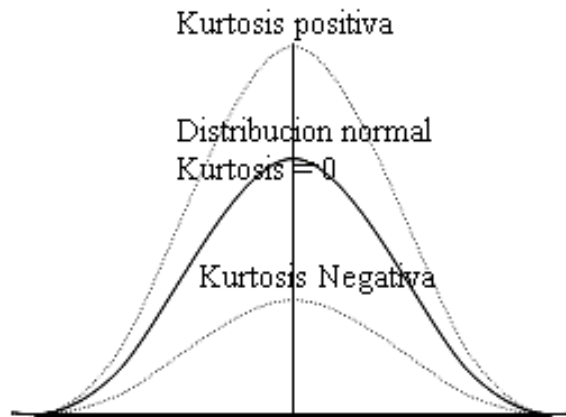
| RUIDO ELECTROQUÍMICO | | | |
|-------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| APLICACIÓN | Investigación básica | Evaluación y pruebas de Corrosión | Monitoreo de la Corrosión |
| Rango de frecuencia | 0,1 - 2000 Hz | 0,01 - 40 Hz | Hasta 1Hz |
| Velocidad de muestreo | Hasta 4000 Hz | Hasta 1000 Hz | Hasta 2 Hz |
| Amplificación | 100 -100000 x | 100 - 10000 x | 1 – 100 x |
| Adquisición de datos | Análizador de frecuencias, PC | PC | PC, Data logger |
| Tamaño del cupón | Whisker - 0.1 cm ² | 0,1 - 10 cm ² | 1 - 1000cm ² |
| Tiempo de medida | Segundos - minutos | Minutos - días | Días - Años |
| Métodos de análisis | FFT, Análisis y conteo de Transientes | S, RMS, FFT, conteo de Transientes | S, RMS (en línea) |
| Equipos complementarios | Jaula de Faraday | Jaula de Faraday | Burst Average |

Fuente: Hellmuth Sarmiento Klapper

3.4.1 Proceso estocástico. Proceso aleatorio de una característica de un objeto pertinente, o su estado, o algunas de las relaciones entre objetos del proceso, o algún resultado del mismo, está condicionada por causas desconocidas, por el azar.

- **Media (\bar{x}).** Ver Anexo 1a.
- **Desviación estándar.** Ver Anexo 1b.
- **Índice de picado o localización.** Ver Anexo 1f.
- **Kurtosis (K).** Figura 5, Anexo 1d.

Figura 5 Curvas de kurtosis



Tomado de: Nelson Rodríguez Vanegas, César René Antelíz, Evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picado del acero API 5L X42, expuesto a un ambiente con cloruros y CO₂ mediante la técnica de ruido electroquímico.

El Coeficiente de Kurtosis analiza el grado de concentración que presentan los valores alrededor de la zona central de distribución. Se definen 3 tipos de distribuciones según su grado de Kurtosis:

- Distribución mesocúrtica: presenta un grado de concentración medio alrededor de los valores centrales de la variable (el mismo que presenta una distribución normal).
- Distribución leptocúrtica: presenta un elevado grado de concentración alrededor de los valores centrales de la variable.
- Distribución platicúrtica: presenta un reducido grado de concentración alrededor de los valores centrales de la variable.

4 METODOLOGÍA.

La metodología que rige este proyecto requiere de la definición de procedimientos teóricos y prácticos que definan cada uno de los parámetros a seguir bajo las condiciones y planteamientos establecidos con el fin de alcanzar los objetivos planteados. En este trabajo de grado, se realizó la evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picado del acero API 5L X65, expuesto a un ambiente de $[Cl^-]$ y $[CO_3^{2-}]$.

La metodología que se siguió durante la ejecución del proyecto es la siguiente:

4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

Actividad 1. Búsqueda, adquisición y revisión de material bibliográfico.

En esta primera etapa se realizó la revisión de diversas fuentes bibliográficas como libros especializados, artículos recientes publicados en revistas nacionales e internacionales y bases de datos referentes a los temas de interés para esta investigación, es importante resaltar la importancia de contar con la información y colaboración brindada por el Grupo de Investigaciones en Corrosión de la UIS (GIC).

4.2 ADQUISICIÓN DE MATERIALES Y REACTIVOS.

Actividad 2. Compra de reactivos y materiales.

Se adquirieron los reactivos necesarios aportados por el Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) con la pureza y especificaciones necesarios para el desarrollo de la metodología propuesta, equipos para la medición de las técnicas electroquímicas. Además se adquirió el acero API 5L X65, el cual se utilizó en la fabricación de las probetas (ver Anexo 3) que se utilizaron para la investigación en corrosión de este proyecto.

4.3 PREPARACIÓN DE PROBETAS Y MONTAJE.

Se realizó la preparación de 24 probetas de acero API 5L X65, el cual es un acero de alta resistencia y baja aleación con características microestructurales especiales que son aprovechadas utilizando este acero como tubería de transporte de crudo y gas en el campo del petróleo ver anexo 3, el montaje realizado para desarrollar los registros de ruido electroquímico y de RPL se pueden ver en Anexo 4.

Las dimensiones de estas probetas son las siguientes:

- 4 mm de diámetro interno.
- 12 mm de diámetro externo.
- 4mm de altura.
- 1cm² de área de exposición (cara plana).

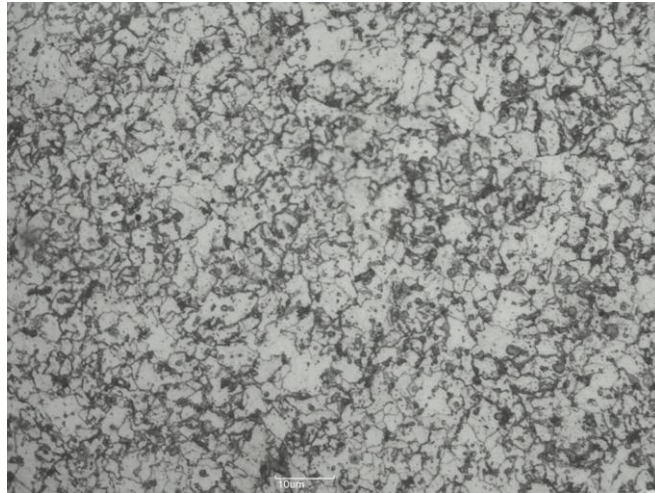
Estas medidas se escogieron de acuerdo a lo establecido en la tabla 2.

4.4 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO API 5L X65.

Actividad 3: Análisis metalográfico del acero API 5L X65 según norma ASTM E-112 de 1996.

Se realizó análisis metalográfico según la norma ASTM E-112 de 1996, en la figura 6 se muestra la microestructura del acero compuesto de granos de ferrita y perlita con tamaño de grano fino N° 8. La figura 6 es una micrografía del acero a experimentar.

Figura 6 Microestructura del acero API 5L X65



Fuente los autores.

4.4.1 Medición de dureza. La medición se hizo de acuerdo a la norma ASTM-10 del 2001, tomando pruebas de tres puntos en la sección transversal de la probeta con un indentador en punta de diamante en una escala Rockwell A con una carga aplicada de 60kg.

En la tabla 3 se presentan los datos obtenidos y su promedio.

Tabla 3 Ensayo de dureza del Acero API 5L X65

| Escala | Dureza Rockwell A |
|----------------|-------------------|
| Tratamiento | As Received |
| Toma 1 | 48.00 |
| Toma 2 | 49.50 |
| Toma 3 | 49.00 |
| Promedio | 48.83 |
| Dureza teórica | 56.00 |

Fuente: Autores.

4.5 CARACTERIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN.

Actividad 4: Preparación de la solución compuesta de $[\text{Cl}^-]$ y Na_2CO_3 como compuesto formador de CO_3^{-2} y FeCO_3 .

De acuerdo a un proyecto de grado realizado con anterioridad^{18, 24}, teniendo en cuenta la composición del fluido simulado de crudo, se tomó como referencia la composición del compuesto $[\text{HCO}_3^-]$ y del $[\text{CO}_3^{-2}]$, en base a la información que se manejaba en estos proyectos se consideró trabajar estableciendo unos parámetros, según la tabla 2; consiste en preparar la solución de CaCl_2 en 300ml de agua destilada, con saturación de carbonato(s) (Na_2CO_3) estable a un determinado valor de pH, con presencia de $[\text{CO}_3^{-2}]$ y/o $[\text{HCO}_3^-]$.

4.6 EQUIPOS Y MATERIALES UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN.

Para la realización de las diferentes actividades relacionadas a las mediciones de señales electroquímicas producidas por el deterioro o formación de productos de corrosión fue necesario emplear los siguientes elementos y equipos:

- Celdas electroquímicas.
- Potenciostato Galvanostato ACM.
- Chasis de horno microondas (utilizado para aislar campos electromagnéticos).
- Reactivos (CaCl_2 y Na_2CO_3).
- Medidor de pH digital.

5 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

Actividad 5: Evaluación de la influencia de las variables operacionales generadas por la concentración de iones [Cl⁻]

El diseño de experimentos se plantea en las tablas 4 y 5, el tiempo de inmersión será de 21 días tomando seis medidas electroquímicas para cada bloque, en la tabla 2, se presenta un resumen de las variables que se utilizarán en esta actividad con sus respectivos niveles.

Tabla 4 Variables utilizadas en el estudio de la corrosión por picado en el acero API 5L X65.

| Variable | Niveles | |
|----------------------------------|----------------------------|-----------|
| | NIVEL 1 | NIVEL 2 |
| [Cl ⁻] | 18 000 ppm | 30000 ppm |
| [CO ₃ ⁻²] | 1 400 ppm | 2 200 ppm |
| Tiempo | Hasta 21 días de inmersión | |
| Temperatura | 24°C-27°C | |

Fuente: Autores.

Por medio de un paquete estadístico, se tomó un modelo de 2^n donde:

2: Es el número de niveles n: Es el número de variables

Se obtuvo un modelo de 2^2 , y por tanto se consideraron las pruebas de acuerdo como están expuestas en la tabla 6:

Tabla 5 Concentraciones de iones del diagrama de experimentos para la solución en el acero API 5L X65.

| BLOQUE | [Cl⁻] | [CO₃⁻²] |
|---------------|-------------------------|--------------------------------------|
| | Ppm | Ppm |
| 1 | 18 000 | 1 400 |
| 1 | 30000 | 2 200 |
| 1 | 18 000 | 2 200 |
| 1 | 30000 | 1 400 |
| 1 | 24000 | 1 800 |
| 1 | 24000 | 1 400 |
| 1 | 24000 | 2 200 |
| 1 | 30000 | 1800 |

Fuente: Autores.

6 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

6.1 PREPARACIÓN DE PROBETAS.

Se hizo siguiendo la norma ASTM G1-90.

- Pulido de probetas acero API 5L X65 con papel carburo de silicio hasta número 600.
- Desengrasado con agua y etanol.
- Secado con secador con flujo de aire caliente.

Terminada la preparación de las probetas se cubrieron con pintura epóxica y se empaquetaron con Resina POLIESCOL, ver Anexo 3.

6.2 PROCEDIMIENTO PARA EL DESARROLLO DE LAS MEDIDAS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.

Las medidas electroquímicas serán evaluadas mediante dos técnicas, ruido electroquímico (EN) y resistencia a la polarización lineal (RPL). El tiempo de inmersión es de 21 días para cada una de las condiciones planteadas en el diseño de experimentos, y se tomarán seis medidas para las dos técnicas (días 0, 1, 4, 7, 14, 21).

Las condiciones de trabajo del equipo Galvanostato Potenciostato ACM para tomar las medidas son las siguientes: El registro de estas medidas se realizó en el siguiente orden primero con la técnica de RPL y después con la de EN

El procedimiento seguido después del empaquetamiento de las probetas es la inmersión por el tiempo respectivo de prueba el cual es de 21 días. En el Anexo 4 se encuentra el registro fotográfico del montaje realizado para la experimentación de las pruebas electroquímicas para este acero.

Tabla 6 Condiciones de trabajo Potenciostato Galvanostato ACM

| RPL | | EN | |
|-------------------------------|--------------|-----------------------------------|------------|
| Velocidad de barrido | 10mV/min | Registro de lectura | 1segundo |
| Intervalo de potencial | -20mV – 20mV | Lecturas por prueba | 1000 |
| Longitud de prueba | 4min | Tiempo de estabilización de celda | 10segundos |

Fuente: Autores.

7 RESULTADOS.

El monitoreo implementado para obtener resultados de medidas electroquímicas consta de un ensayo de EN apoyado con la técnica de RPL, obteniéndose para las 8 condiciones los respectivos resultados. Las medidas electroquímicas se hacen mediante un seguimiento de 21 días, tomando medidas los días 1, 2, 4, 7, 14, 21 con ambas técnicas. A continuación se presenta un resumen los resultados obtenidos de ruido electroquímico, RPL, SESGO Y KURTOSIS en corriente, de los días 1, 4, 14 para cada una de las condiciones de trabajo.

7.1 RUIDO ELECTROQUÍMICO, RP, KURTOSIS E ÍNDICE DE PICADO.

7.1.1 Condición 1 ($[Cl^-]=18000$ ppm, $[CO_3^{2-}]=1400$ ppm).

Figura 7 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 1.

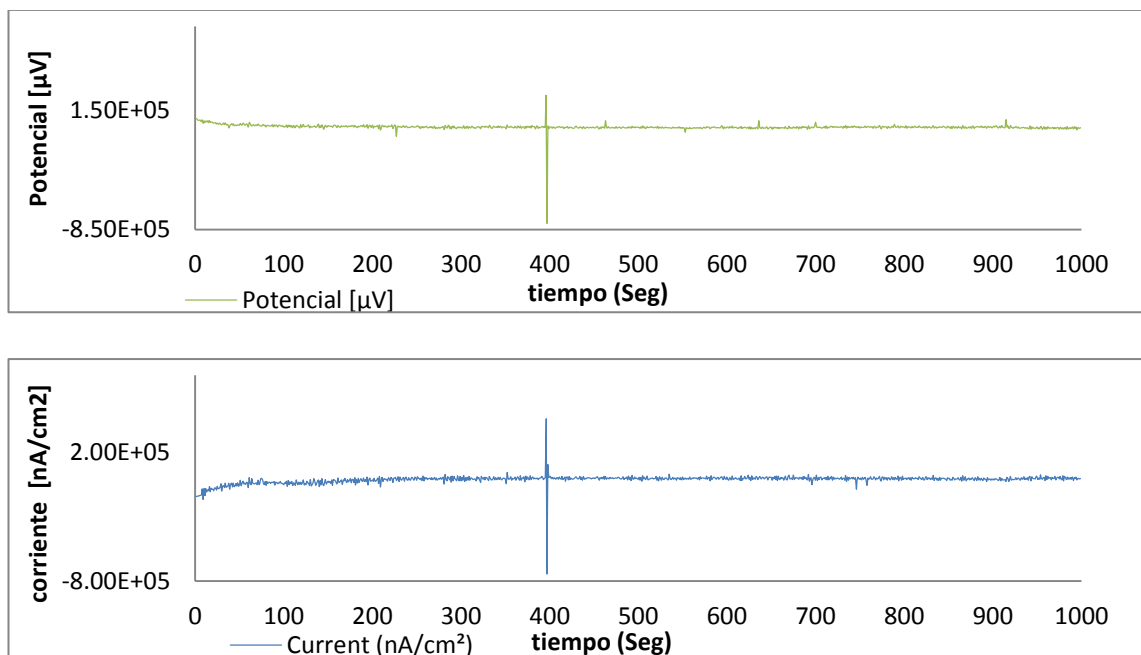


Figura 8 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 4.

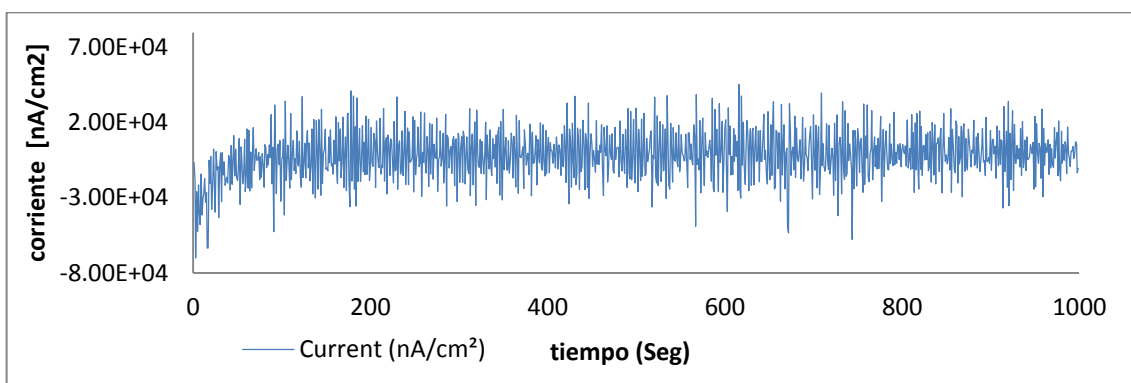
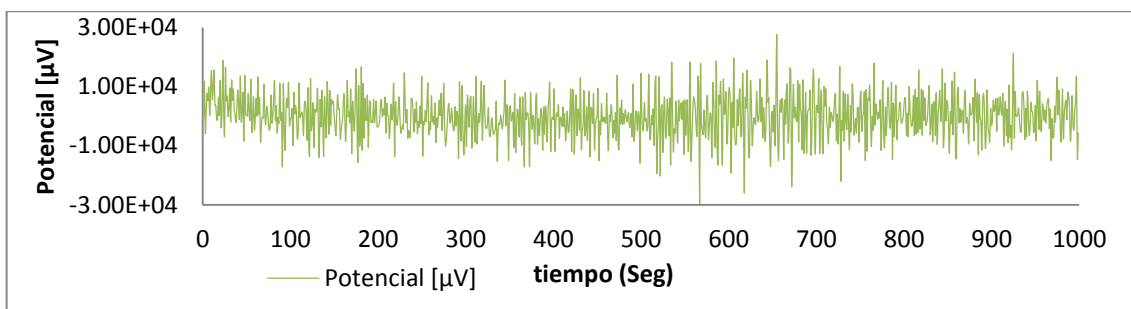


Figura 9 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 14.

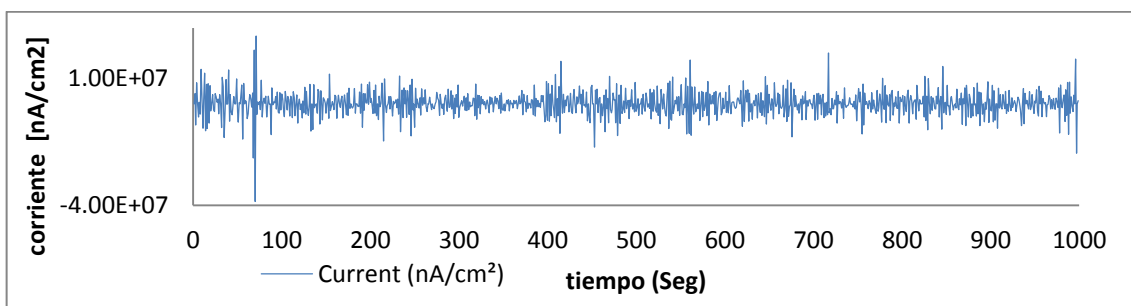
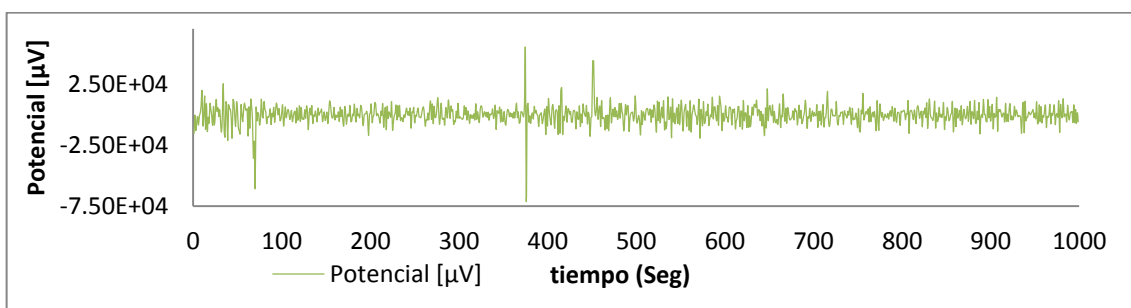


Figura 10 Resistencia a la polarización para la condición 1.

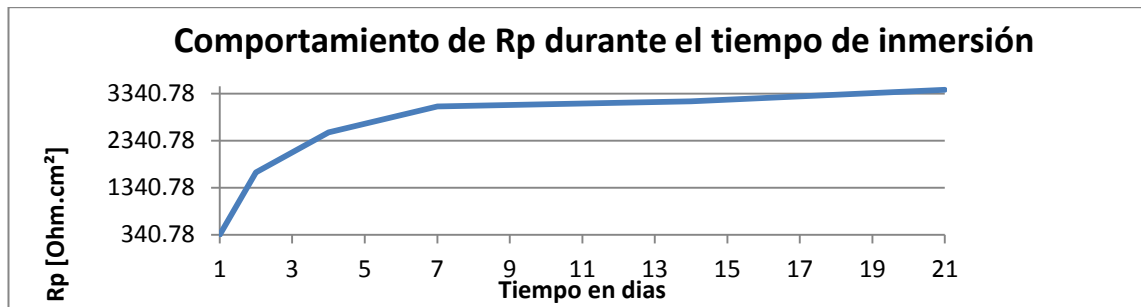


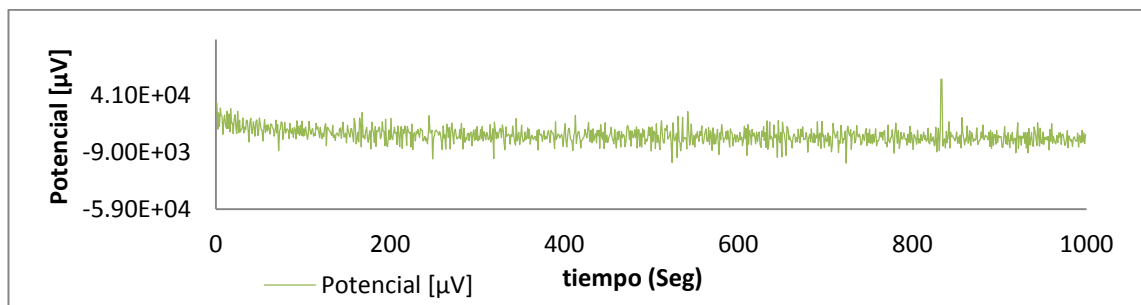
Tabla 7 Resultados obtenidos para la condición 1.

| DIA | 1 | 2 | 4 | 7 | 14 | 21 |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| RPL (Ohm.cm ²) | 713.21 | 1192.8 | 2514.8 | 3069.7 | 3180.1 | 3421.7 |
| KURTOSIS | 1.86E+02 | 2.52E+01 | 3.26E+00 | 4.88E+01 | 8.51E+00 | 2.06E+13 |
| SESGO | -6.38E+00 | -3.07E+00 | -1.84E-01 | 2.69E+00 | -3.15E-01 | -1.58E-01 |
| Índice de Picado(PI) | 9.53E-01 | 9.30E-01 | 9.95E-01 | 9.99E-01 | 1.00E+00 | 1.00E+00 |

Las pruebas realizadas para la condición 1 se pueden observar en las figuras 7 a 10 y en la tabla 7, estos resultados dan a conocer el comportamiento de las reacciones electroquímicas y de los resultados de kurtosis, sesgo e índice de picado.

7.1.2 Condición 2 ([Cl⁻]=30000 ppm, [CO₃⁻²]=2200 ppm).

Figura 11 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 1.



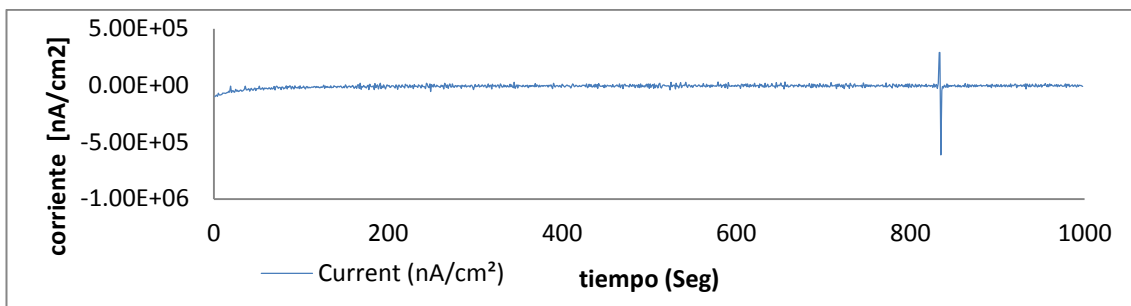


Figura 12 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 4.

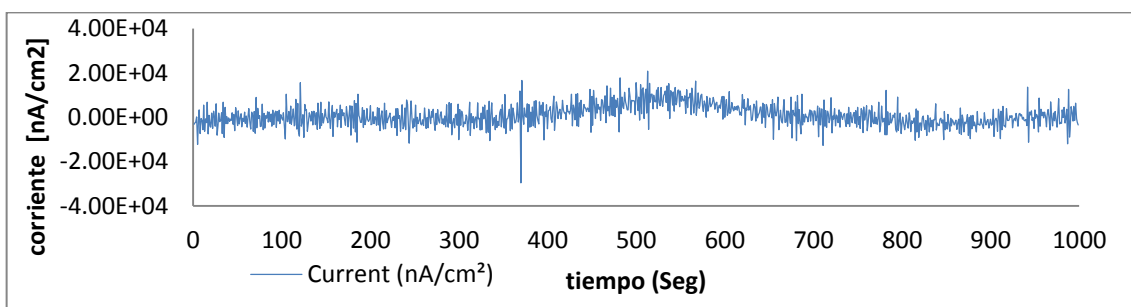
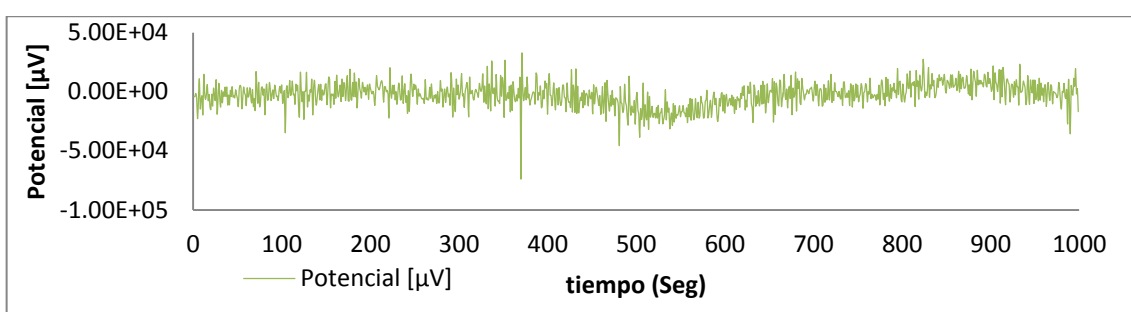
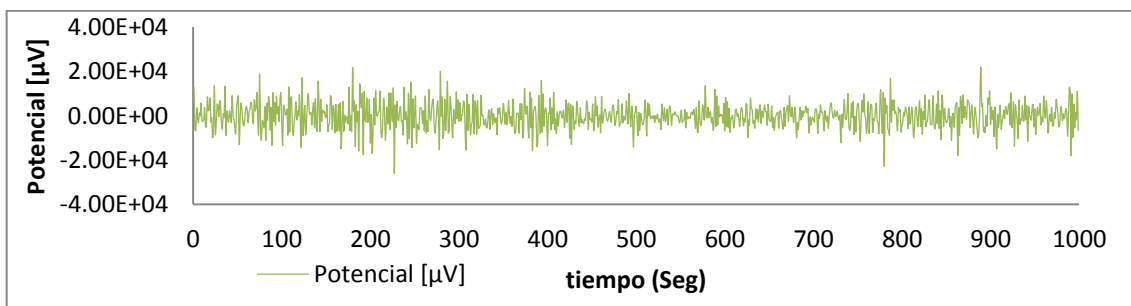


Figura 13 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 14.



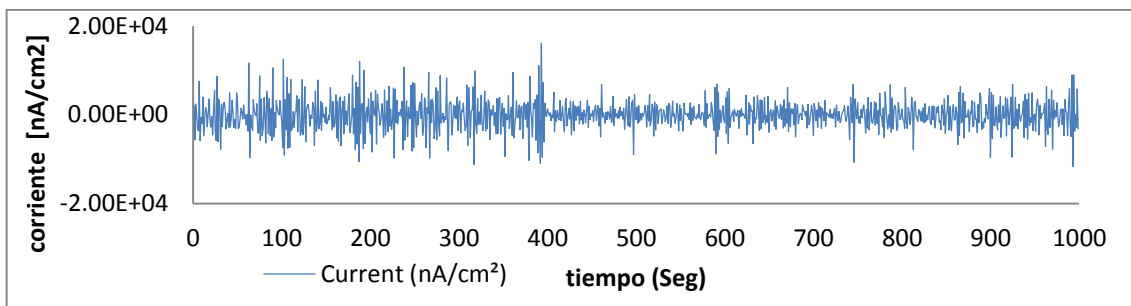


Figura 14 Resistencia a la polarización para la condición 2.

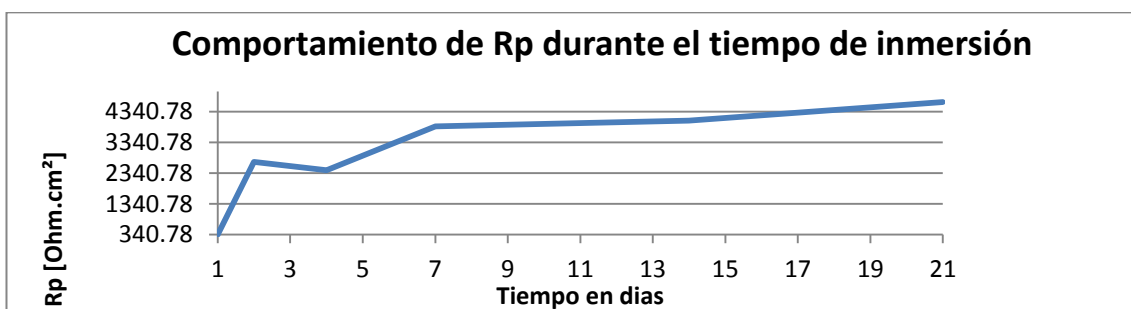


Tabla 8 Resultados obtenidos para la condición 2.

| DIA | 1 | 2 | 4 | 7 | 14 | 21 |
|----------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| RPL (Ohm.cm ²) | 651.09 | 2707 | 2435.4 | 3864 | 4046.4 | 4652.9 |
| KURTOSIS | 2.27E+02 | 2.06E+02 | 4.13E+00 | 1.27E+01 | 4.15E+00 | 9.14E+16 |
| SESGO | -7.50E+00 | -7.06E+00 | 1.80E-01 | -4.86E-02 | 1.02E-01 | -3.91E-01 |
| Índice de Picado(PI) | 9.71E-01 | 9.75E-01 | 9.87E-01 | 1.00E+00 | 1.00E+00 | 9.99E-01 |

Los resultados obtenidos para la condición 2 se muestran en las figuras 11 hasta 14 y en la Tabla 8, las figuras 11 a 13 contienen los resultados de ruido electroquímico, la figura 14 los resultados de Rp para los días de monitoreo, y la tabla 8 los resultados de kurtosis, sesgo, e índice de picado. Las señales de ruido presentan transitorios de gran amplitud, a medida que aumenta el tiempo de inmersión la cantidad de estos aumenta, los resultados de Rp presentan una caída de potencial en el día 4, el cambio de pendiente indica el aumento y disminución en la velocidad de corrosión.

7.1.3 Condición 3 ($[Cl^-]=18000$ ppm, $[CO_3^{2-}]=2200$ ppm).

Figura 15 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos para el día 1.

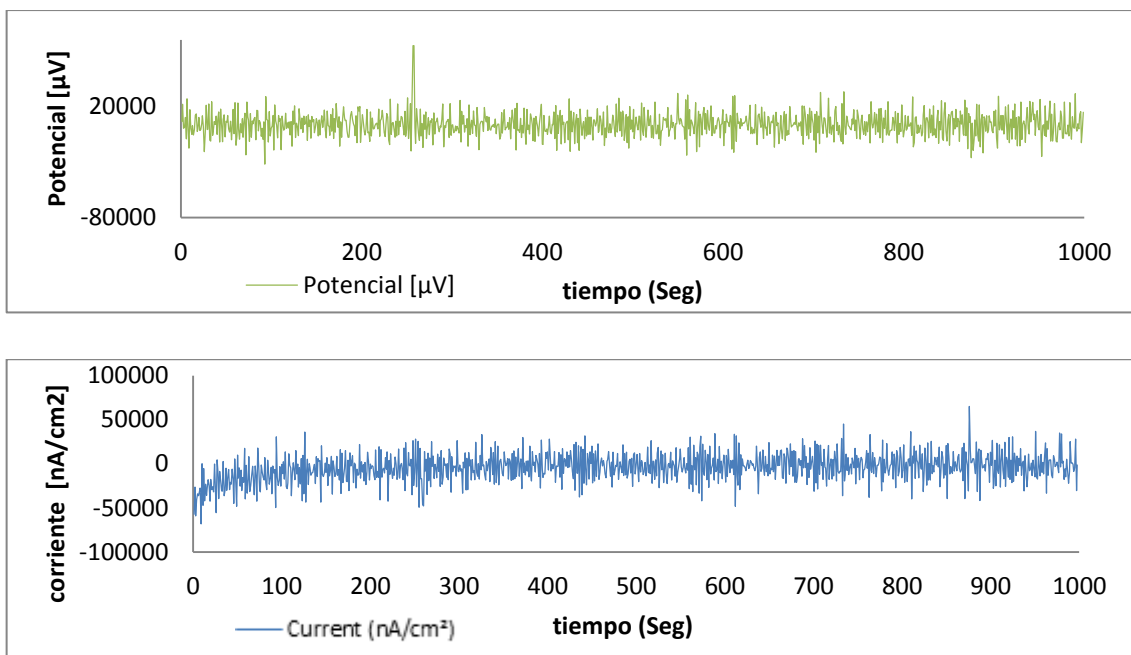


Figura 16 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos para el día 4.

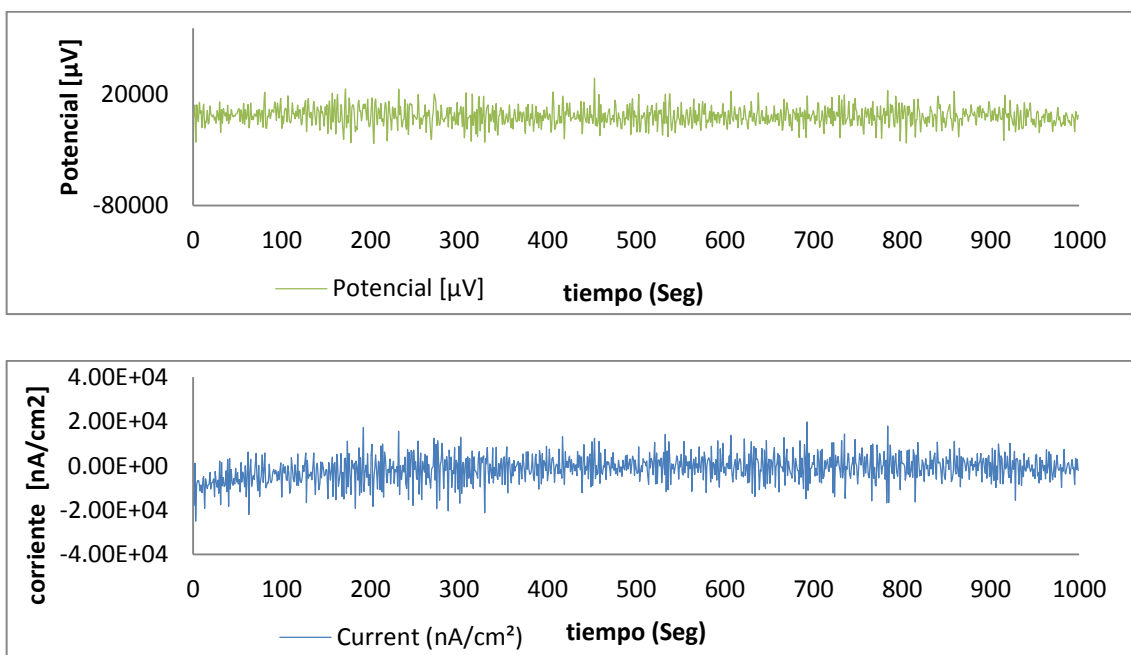


Figura 17 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos para el día 14.

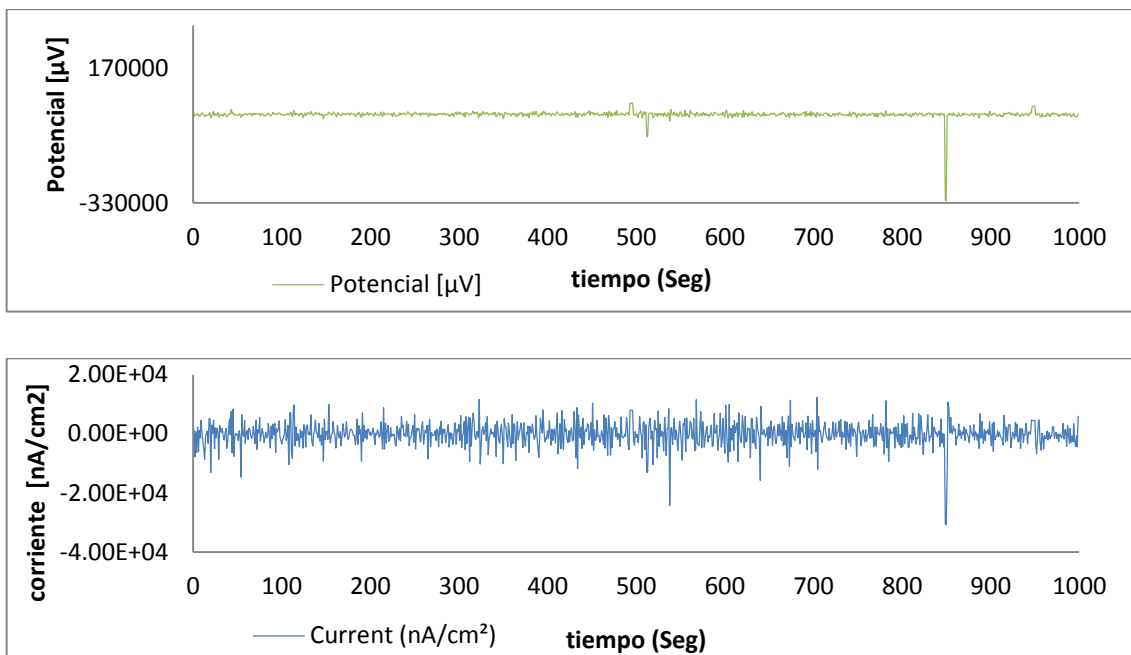


Figura 18 Resistencia a la polarización para la condición 3.

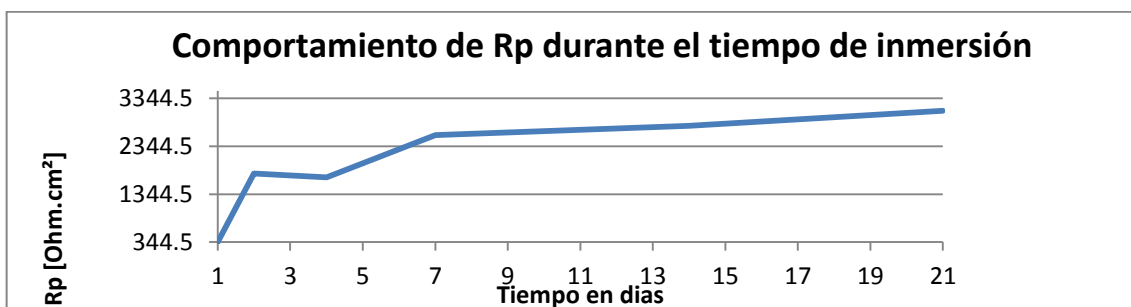


Tabla 9 Resultados obtenidos para la condición 3.

| DIA | 1 | 2 | 4 | 7 | 14 | 21 |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| RPL (Ohm.cm ²) | 730.61 | 1773.1 | 1692.7 | 2576.9 | 2767.9 | 3086.7 |
| KURTOSIS | 3.25E+00 | 8.82E+00 | 3.37E+00 | 1.62E+01 | 1.01E+01 | 5.39E+12 |
| SESGO | -1.26E-01 | -9.31E-01 | -2.17E-01 | -2.04E-01 | 1.02E-01 | 3.30E-02 |
| Índice de Picado(PI) | 9.69E-01 | 9.74E-01 | 9.78E-01 | 9.99E-01 | 1.00E+00 | 1.00E+00 |

Los resultados de las señales de ruido electroquímico se observan en las figuras 15 hasta 17, y los de resistencia a la polarización en la figura 18, en la tabla 9 se encuentran los resultados de R_p , sesgo, kurtosis e índice de picado; la señales de ruido electroquímico expresan las variaciones en potencial y en corriente, estas variaciones están acompañadas del cambio de la amplitud de las señales indicando un cambio en los procesos de corrosión, en los resultados de R_p las señales indican una caída, siendo esto indicativo de un aumento en la velocidad de corrosión en ese instante y es corroborado por los datos de la tabla 9.

7.1.4 Condición 4 ($[Cl^-]=30000$ ppm, $[CO_3^{2-}]=1400$ ppm).

Figura 19 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 1.

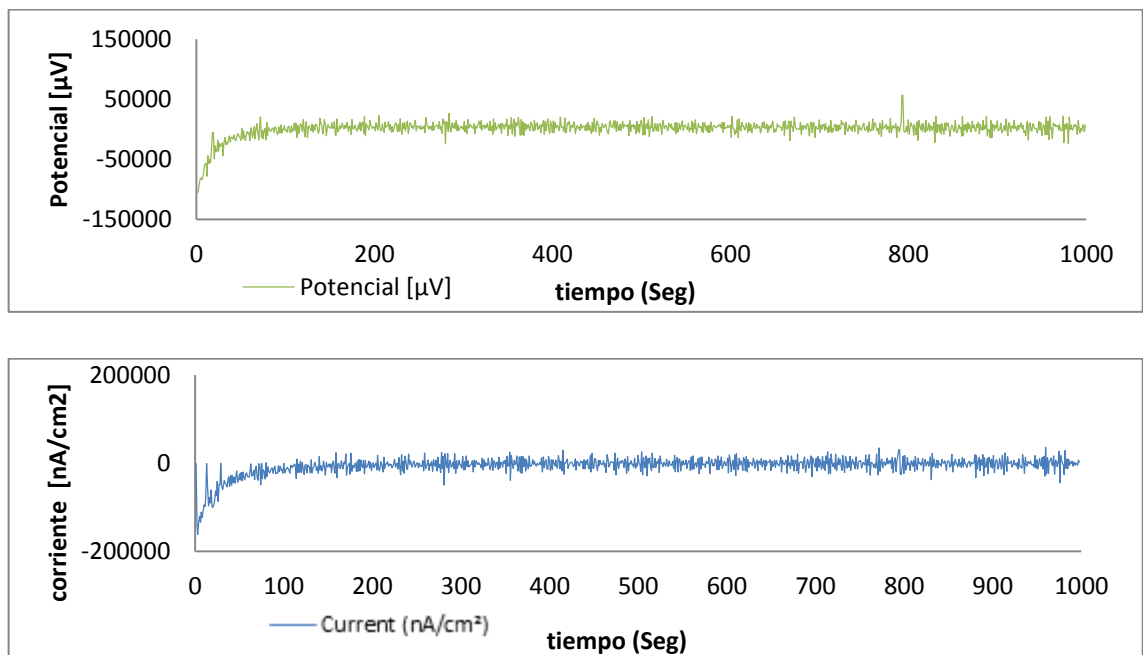


Figura 20 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 4.

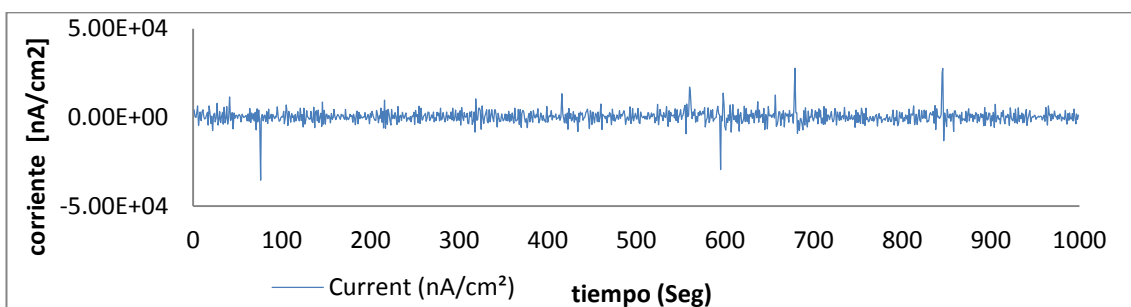
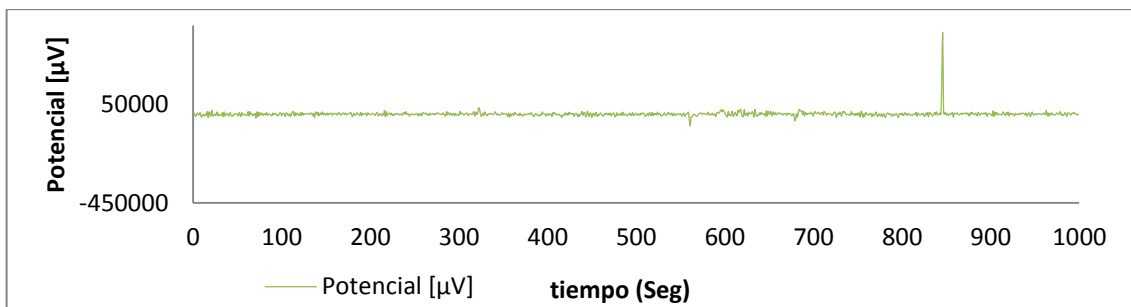


Figura 21 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 14.

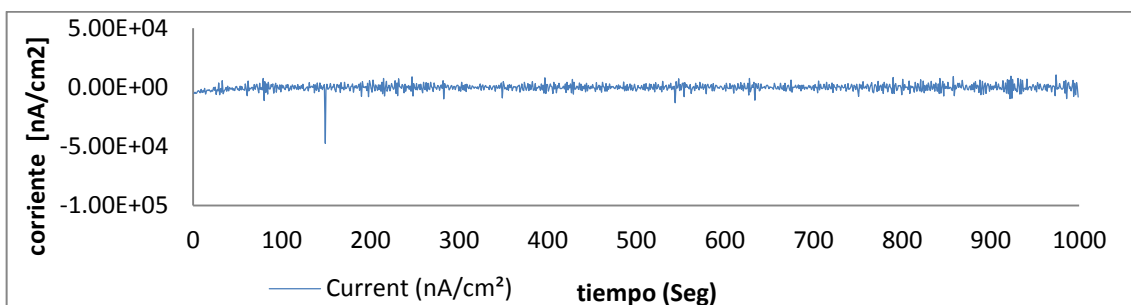
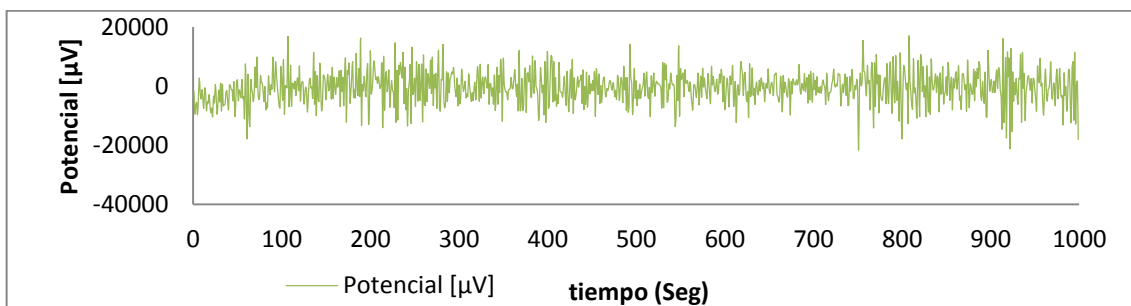


Figura 22 Resistencia a la polarización para la condición 4.

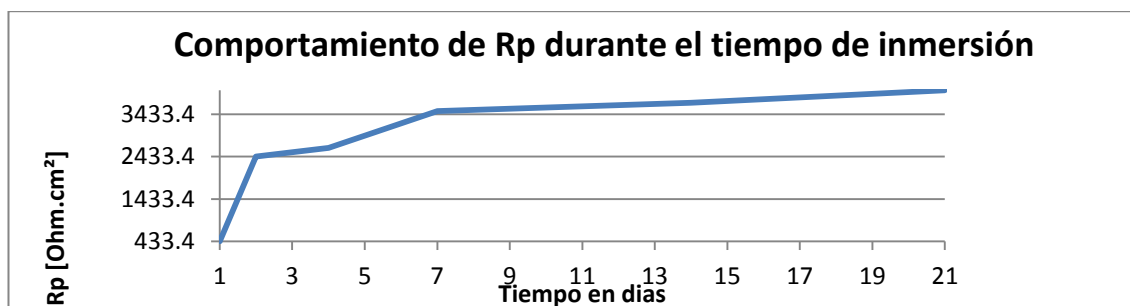


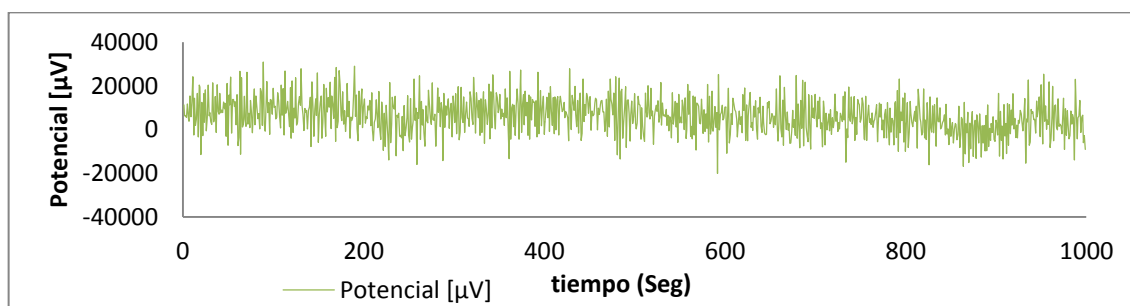
Tabla 30 Resultados obtenidos para la condición 4.

| DIA | 1 | 2 | 4 | 7 | 14 | 21 |
|----------------------------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| RPL (Ohm.cm ²) | 855.47 | 2437 | 2643.2 | 3504 | 3703.9 | 3995.7 |
| KURTOSIS | 1.62E+01 | 4.20E+00 | 2.13E+01 | 4.86E+00 | 4.15E+01 | 3.88E+16 |
| SESGO | -2.81E+00 | 3.36E-01 | -9.73E-02 | 2.17E-01 | -2.83E+00 | 3.03E+00 |
| Índice de Picado(PI) | 9.57E-01 | 1.00E+00 | 9.94E-01 | 9.99E-01 | 9.98E-01 | 1.00E+00 |

Las señales de ruido electroquímico presentan algunos transitorios de gran amplitud, incrementándose la cantidad de estos a medida que transcurre el tiempo, la gráfica de Rp indica en la condición anterior un aumento en la velocidad de corrosión para el día cuatro. En la tabla 10 están los resultados de Rp, kurtosis, sesgo e índice de picado, además en las figuras 19 hasta 21 están las señales de ruido electroquímico, en la figura 22 se grafica la curva de Rp en los días de monitoreo.

7.1.5 Condición 5 ([Cl⁻]=24000 ppm, [CO₃⁻²]=1800 ppm).

Figura 23 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 1.



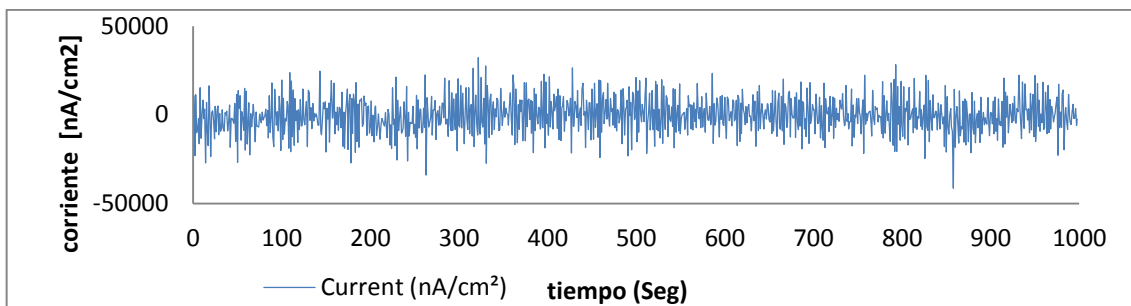


Figura 24 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 4.

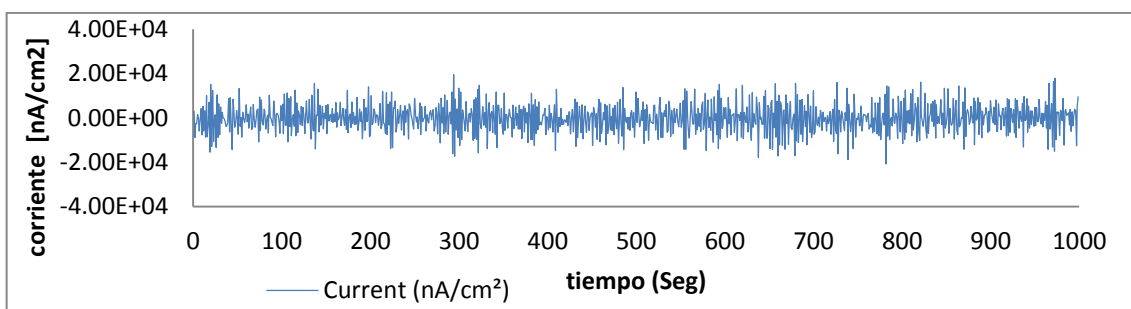
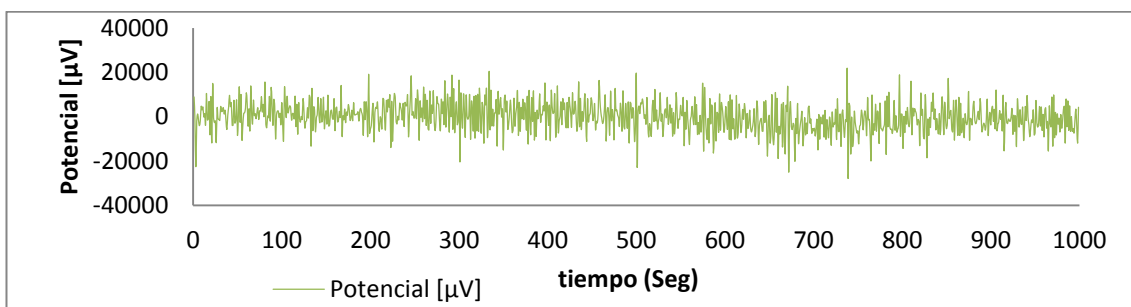
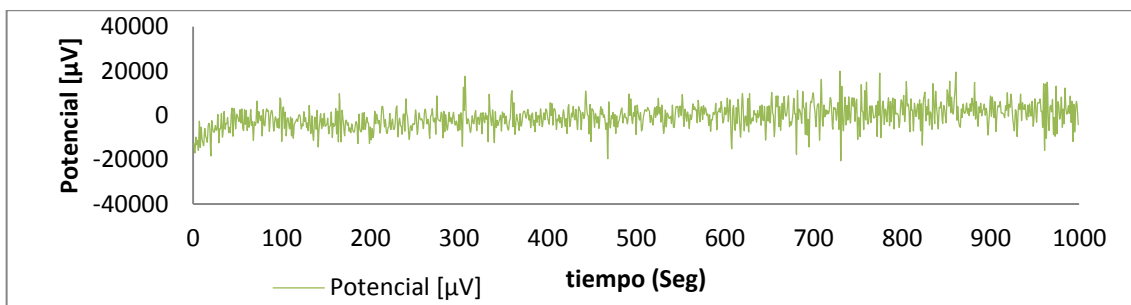


Figura 25 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 14.



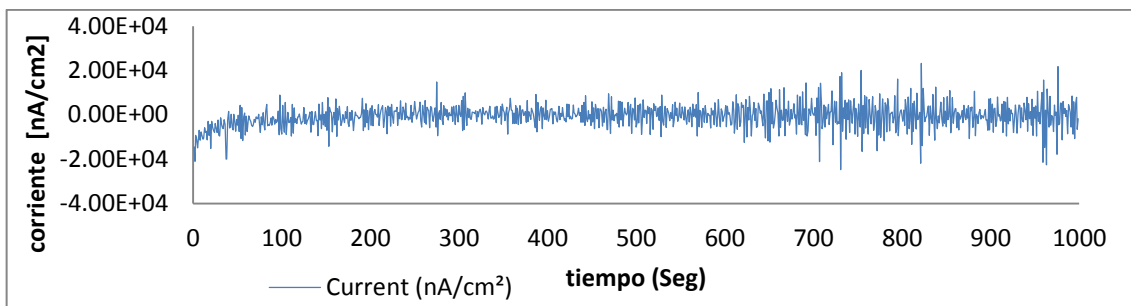


Figura 26 Resistencia a la polarización para la condición 5.

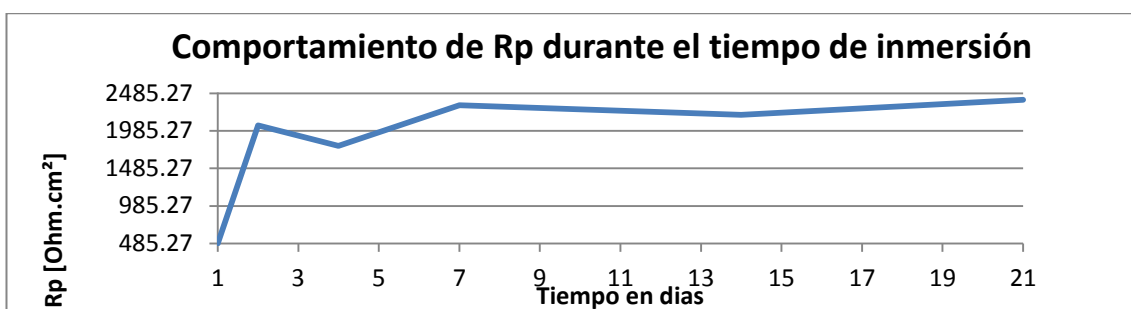


Tabla 41 Resultados obtenidos para la condición 5.

| DIA | 1 | 2 | 4 | 7 | 14 | 21 |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| RPL (Ohm.cm ²) | 1009.2 | 1795.5 | 1787 | 2325.8 | 2198 | 2399.7 |
| KURTOSIS | 2.83E+00 | 5.24E+00 | 2.84E+00 | 4.35E+00 | 4.93E+00 | 5.05E+00 |
| SESGO | -1.33E-02 | -2.59E-01 | -3.11E-02 | -2.37E-01 | -8.86E-02 | -4.35E-01 |
| Índice de Picado(PI) | 1.00E+00 | 9.87E-01 | 1.00E+00 | 9.96E-01 | 9.95E-01 | 9.86E-01 |

El sistema establecido para la condición 5 de acuerdo a las gráficas de ruido presenta corrosión metaestable en las etapas de monitoreo, sin embargo en el día 4 el Rp presentó una caída, ver figura 26, indicando que la velocidad de corrosión en ese instante es mayor, observando los resultados de la tabla 11, según los datos de kurtosis y sesgo el ataque es generalizado y el índice de picado es alto.

7.1.6 Condición 6 ($[Cl^-]=24000$ ppm, $[CO_3^{2-}]=1400$ ppm).

Figura 27 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 1.

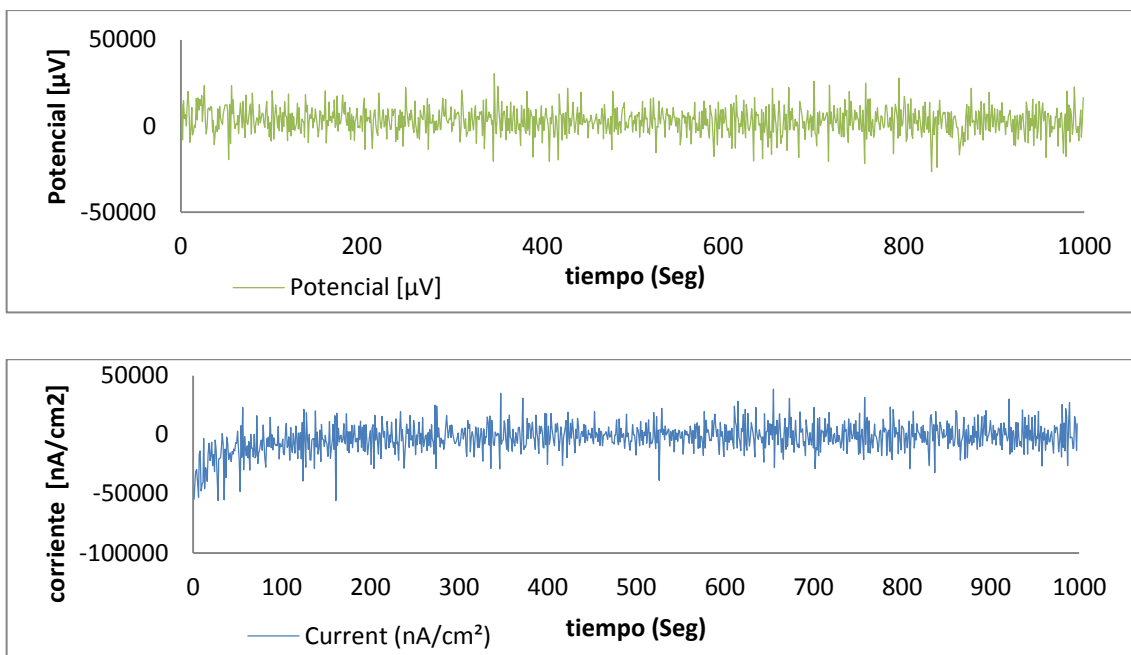


Figura 28 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 4.

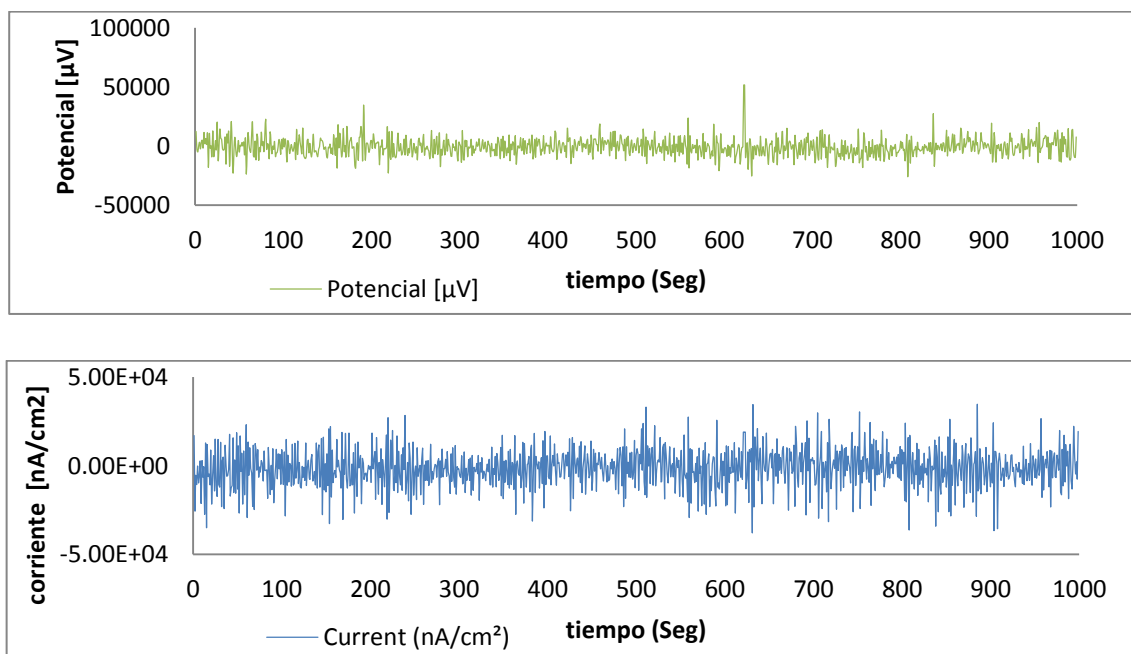


Figura 29 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 14.

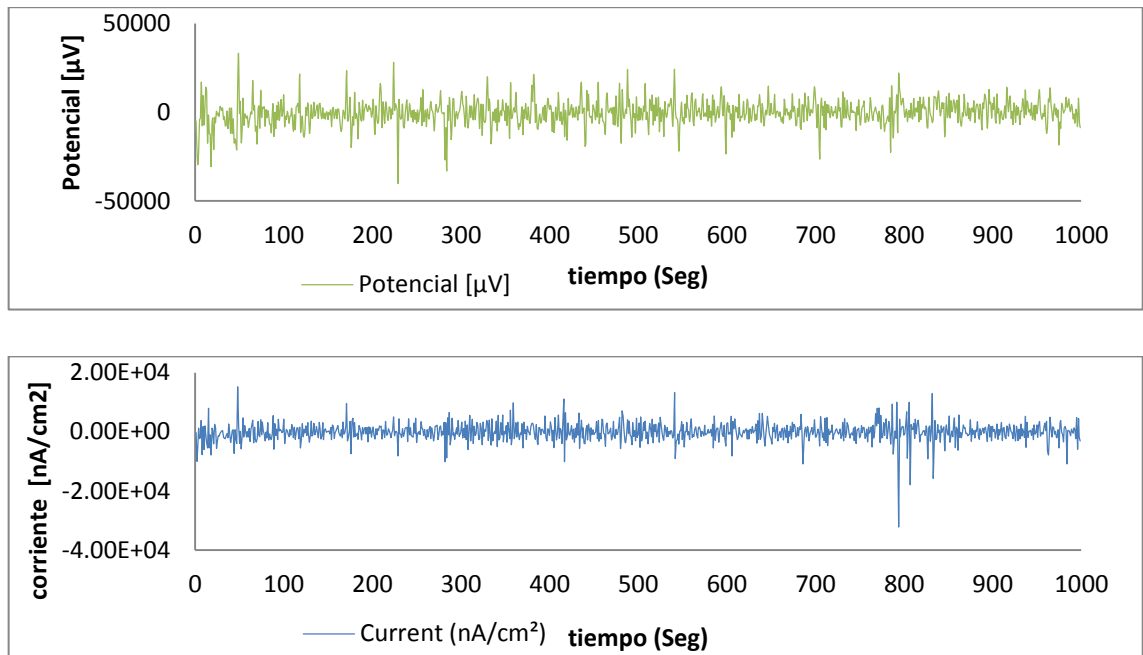


Figura 30 Resistencia a la polarización para la condición 6.

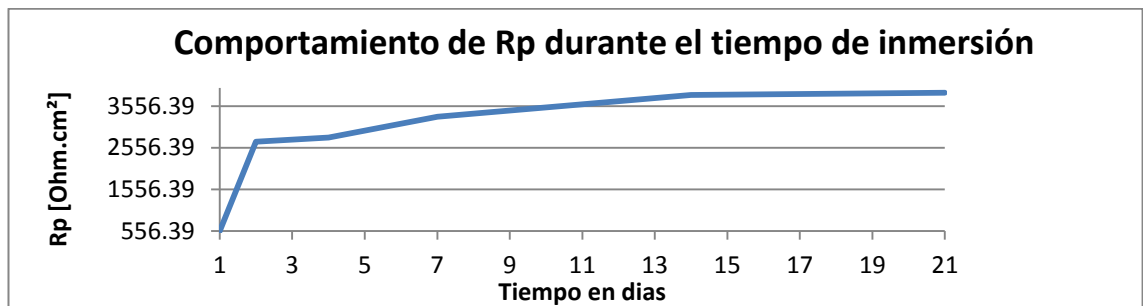


Tabla 52 Resultados obtenidos para la condición 6.

| DIA | 1 | 2 | 4 | 7 | 14 | 21 |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|----------|
| RPL (Ohm.cm ²) | 556.39 | 2705.1 | 2805.6 | 3304 | 3826.6 | 3883.3 |
| KURTOSIS | 4.71E+00 | 5.76E+01 | 3.04E+00 | 8.85E+00 | 1.54E+01 | 9.11E+36 |
| SESGO | -5.29E-01 | -6.93E-02 | -1.36E-01 | 1.07E-01 | -1.06E+00 | 2.26E-01 |
| Índice de Picado(PI) | 9.88E-01 | 9.50E-01 | 9.91E-01 | 9.99E-01 | 1.00E+00 | 9.99E-01 |

El sistema establecido para la condición 6 presenta velocidades de corrosión altas, con ataque localizado en los días 4 y 21, el sistema tiende a pasivarse, ver figuras 27-29, en Rp ver figura 30, en el día 4 ocurre una disminución del Rp que indica un aumento de la velocidad de corrosión, en la tabla 12, los resultados de sesgo, kurtosis e índice de picado, indican que hay ataque localizado.

7.1.7 Condición 7 ($[Cl^-]=24000$ ppm, $[CO_3^{2-}]=2200$ ppm)

Figura 31 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 1.

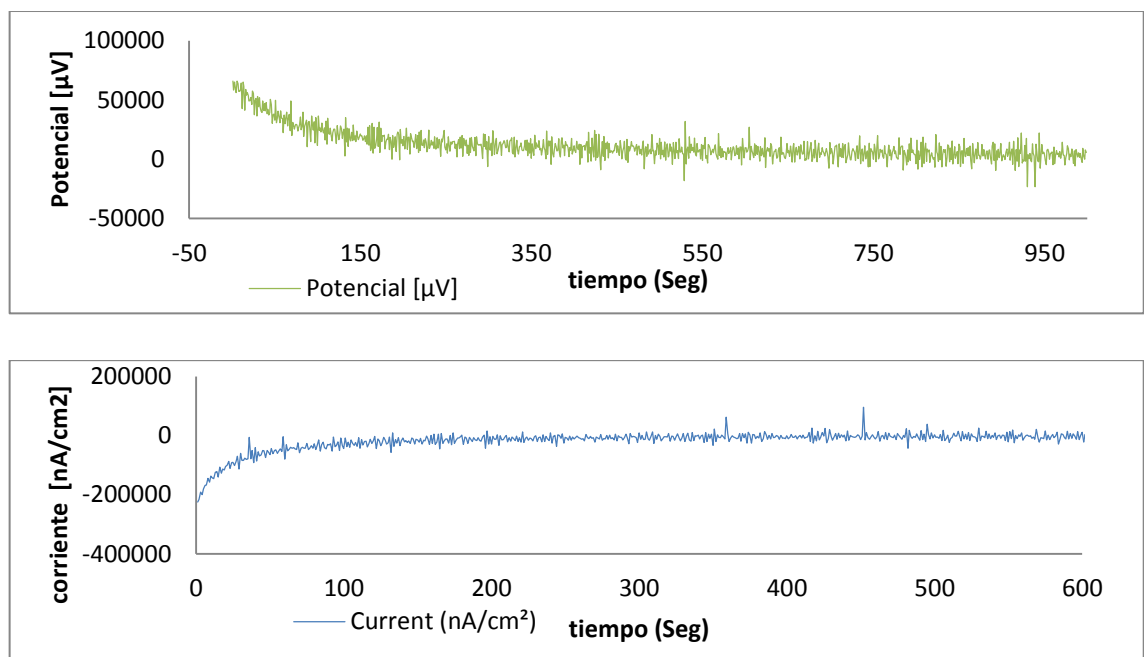
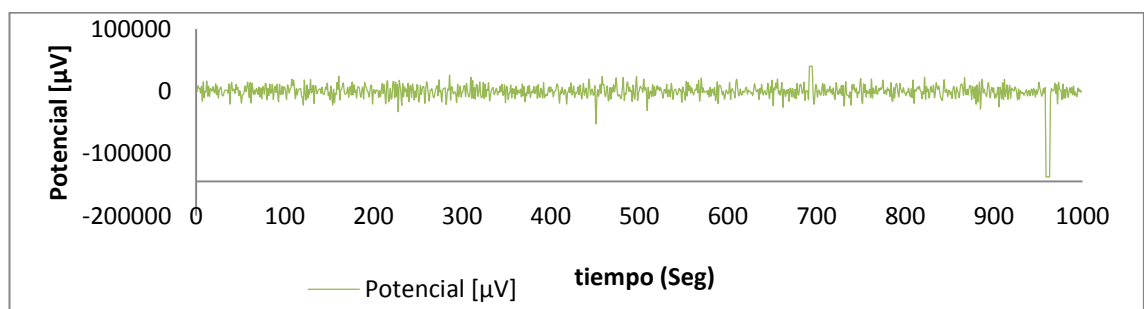


Figura 32 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 4.



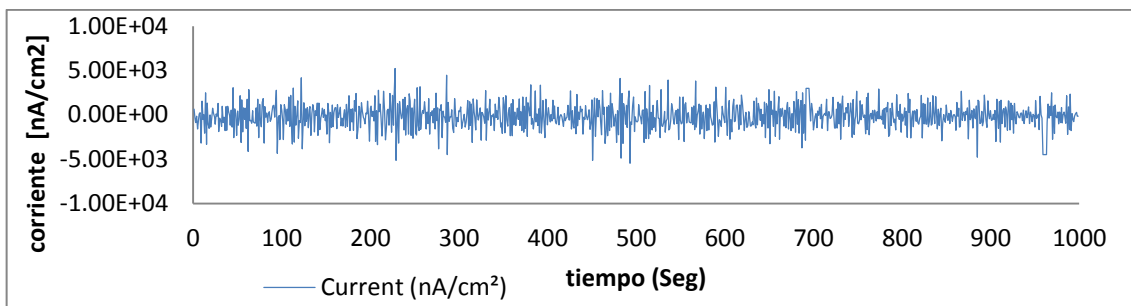


Figura 33 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 14.

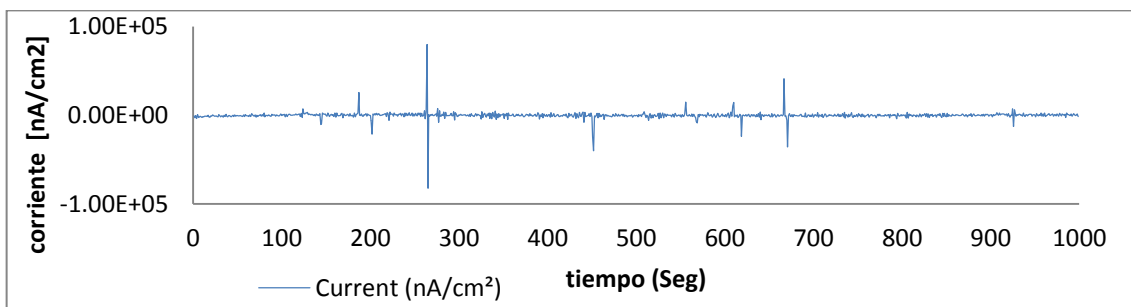
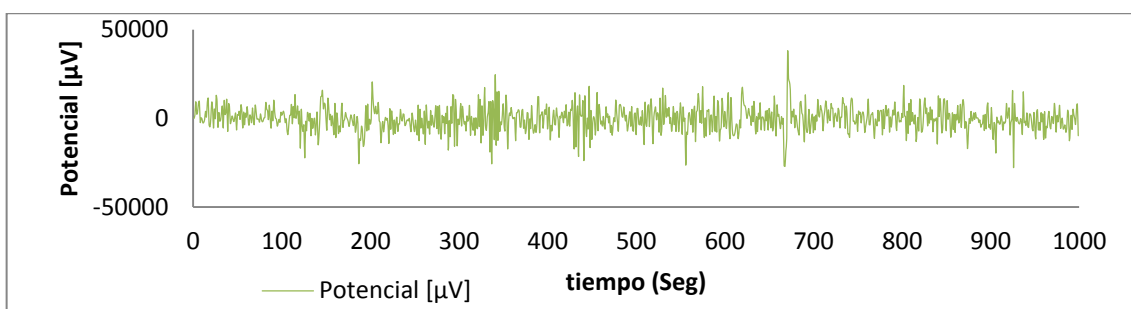


Figura 34 Resistencia a la polarización para la condición 7.

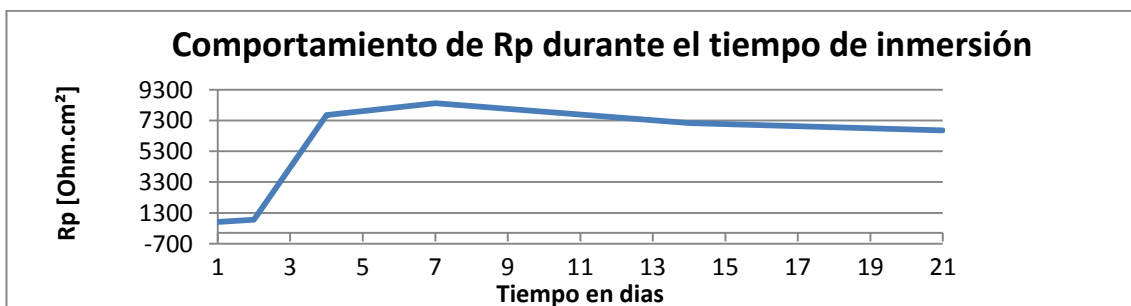


Tabla 6 Resultados obtenidos para la condición 7.

| DIA | 1 | 2 | 4 | 7 | 14 | 21 |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| RPL (Ohm.cm ²) | 699.34 | 853.92 | 7647.9 | 8427 | 7122.4 | 6661.1 |
| KURTOSIS | 1.89E+01 | 8.14E+00 | 3.47E+00 | 1.00E+01 | 1.72E+02 | 1.19E+02 |
| SESGO | -3.24E+00 | -1.61E+00 | -1.49E-01 | -3.50E-01 | -8.57E-01 | 5.36E+00 |
| Índice de Picado(PI) | 9.24E-01 | 9.23E-01 | 9.94E-01 | 1.00E+00 | 9.99E-01 | 1.00E+00 |

El sistema establecido en la condición 7 presenta corrosión metaestable, ver figuras 31-33, en la figura 34 la Rp en los primeros dos días tuvo un valor bajo y después aumentó, esto indica la formación de productos de corrosión. En la tabla 13 se observa la tendencia del tipo de corrosión que se genera.

7.1.8 Condición 8 ([Cl⁻]=30000 ppm, [CO₃⁻²]=1800 ppm).

Figura 35 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 1

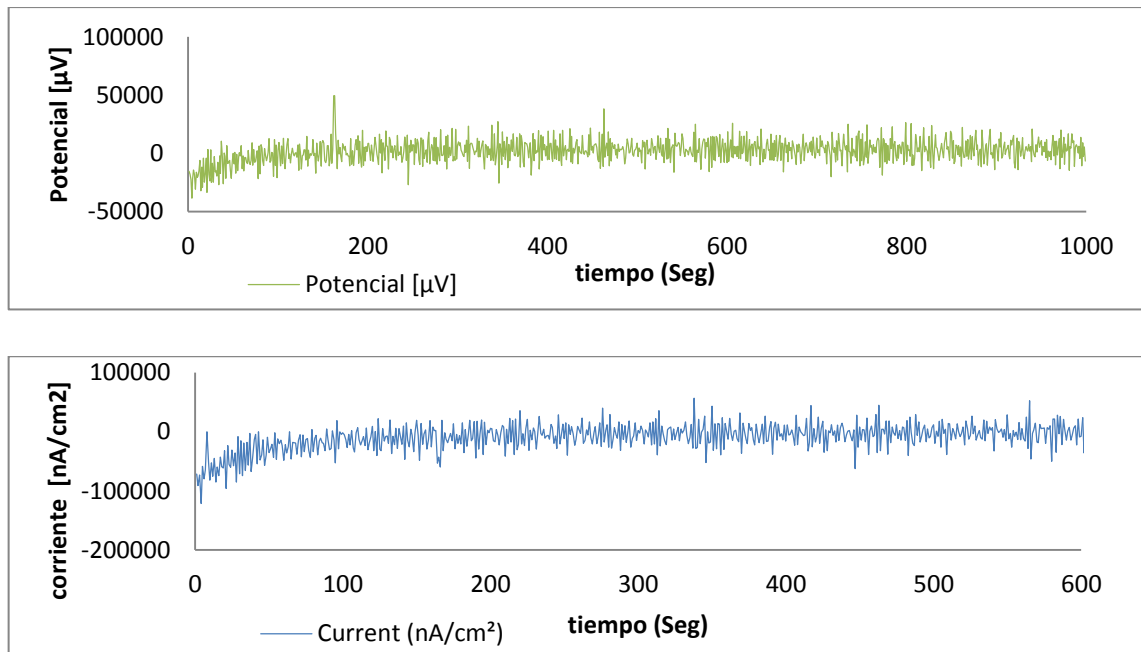


Figura 36 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 4.

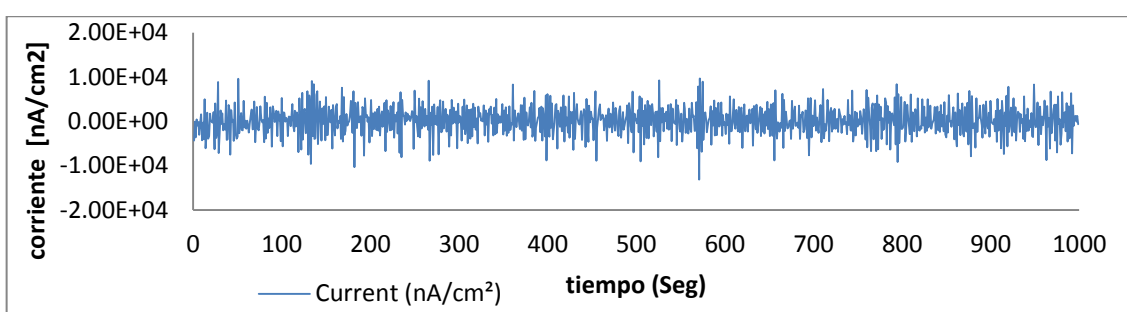
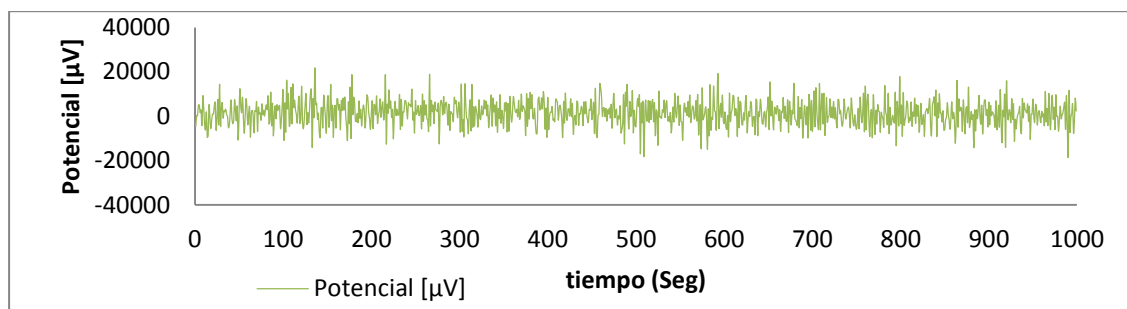


Figura 37 (a), (b): Resultados de ruido electroquímico obtenidos el día 14.

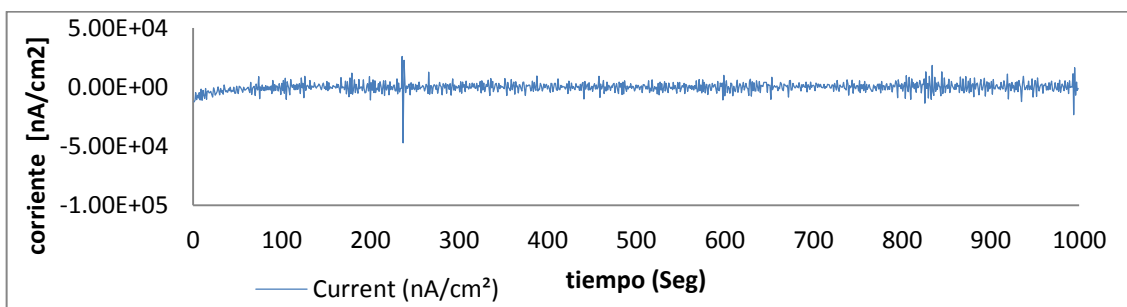
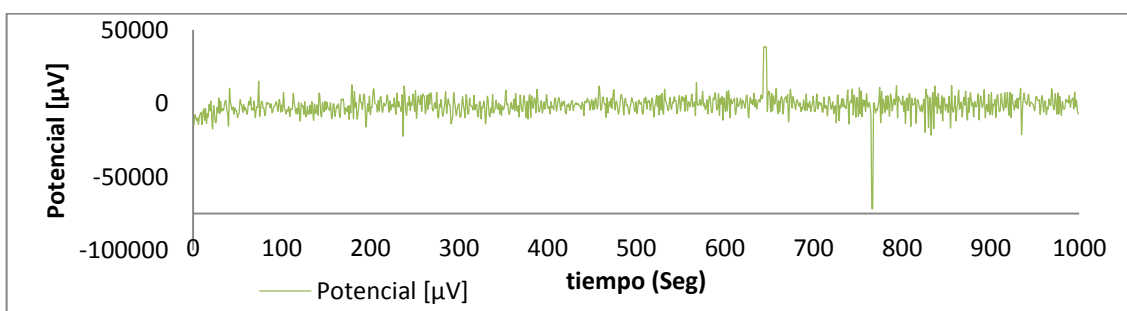


Figura 38 Resistencia a la polarización para la condición 8.

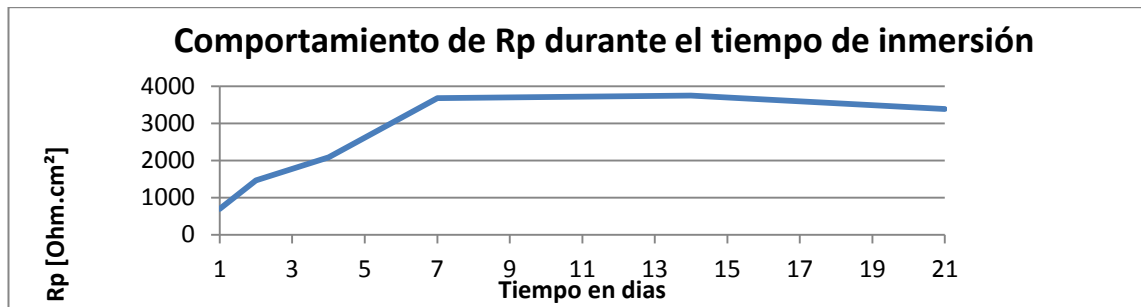


Tabla 74 Resultados obtenidos para la condición 8.

| DIA | 1 | 2 | 4 | 7 | 14 | 21 |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| RPL (Ohm.cm ²) | 699.34 | 1463.2 | 2088.8 | 3677.6 | 3746 | 3383.3 |
| KURTOSIS | 4.74E+00 | 1.31E+01 | 3.02E+00 | 4.15E+00 | 1.75E+01 | 3.69E+36 |
| SESGO | -6.10E-01 | -2.39E+00 | -1.29E-01 | -1.27E-01 | -9.20E-01 | 1.13E-02 |
| Índice de Picado(PI) | 9.62E-01 | 9.59E-01 | 9.99E-01 | 1.00E+00 | 9.99E-01 | 9.94E-01 |

Los resultados para la condición 8 (ver figuras 34-37), presentan una fuerte tendencia al ataque localizado, aumentando y disminuyendo la velocidad de corrosión, sin embargo la curva de Rp indica una disminución durante el monitoreo. En la tabla 14 se muestran los datos de sesgo, kurtosis e índice de picado que indican el tipo de corrosión.

7.2ANÁLISIS POR SEM Y EDS.

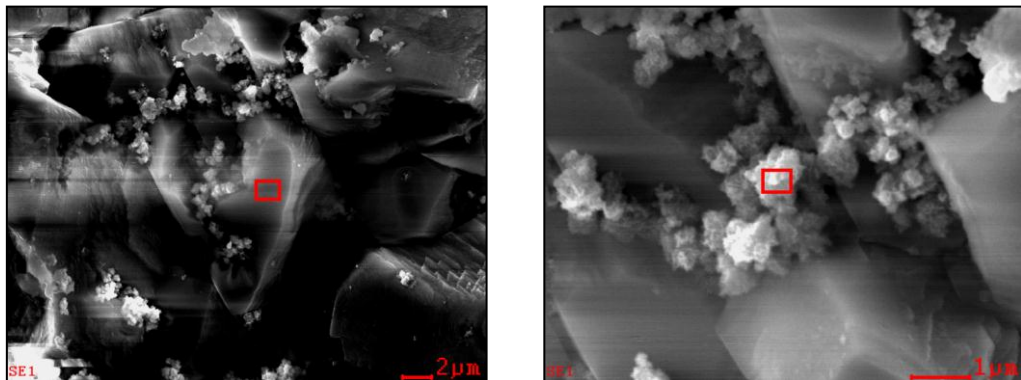
El análisis de resultados es complementado mediante las micrografías que se realizaron para las muestras condición 1 ([Cl⁻]=18000 ppm, [CO₃⁻²]=1400 ppm) y condición 2 ([Cl⁻]=30000 ppm, [CO₃⁻²]=2200 ppm).

Estas micrografías revelan la formación de cristales que fueron observados por SEM y EDS obteniéndose como resultado las siguientes imágenes y datos

tabulados (observar figuras 39 hasta 42 y tablas 15 a 18), analizando los porcentajes de los valores tabulados los dos cristales tienen compuestos en cantidad diferente, según estos los cristales señalados en la figuras 39 y 41 son formaciones de siderita.

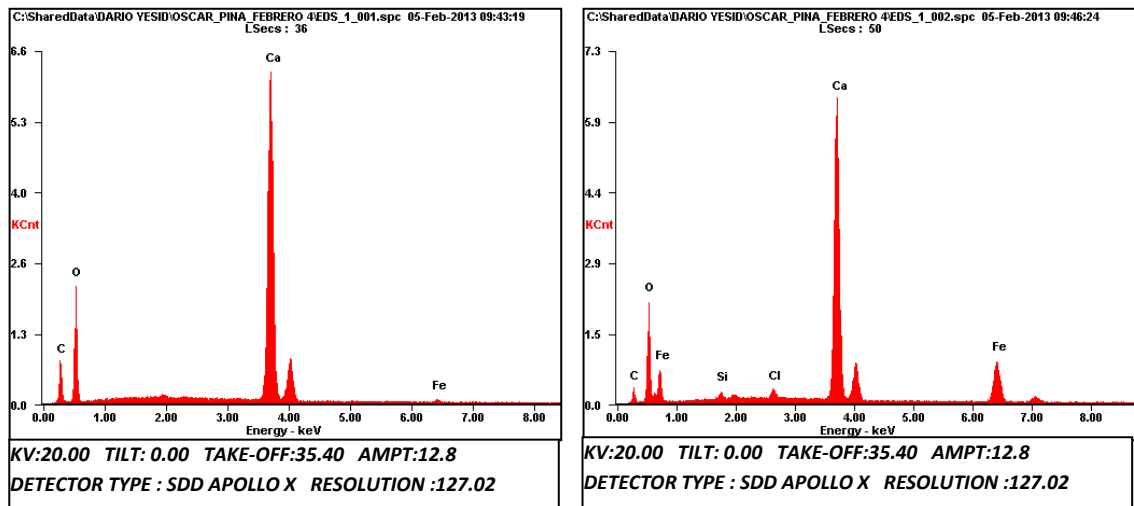
7.2.1 Electrodo sumergido en solución de 1800ppm[Cl⁻] y 1400ppm[CO₃⁻²]

Figura 39 Imágenes tomadas con SEM, probeta de la condición 1.



Fuente: SEM Quanta FEG 650.

Figura 40 EDS obtenido en las áreas marcadas en la figura 39 respectivamente.



Fuente: SEM Quanta FEG 650.

Estos resultados indican la presencia de óxidos de hierro y compuestos de calcio, la siderita (Fe₂CO₃) es una capa pasiva que se forma en estos materiales y confirma la corrosión.

Tabla 85, 16: Composiciones obtenidas con el EDS de las figuras 39 y 40.

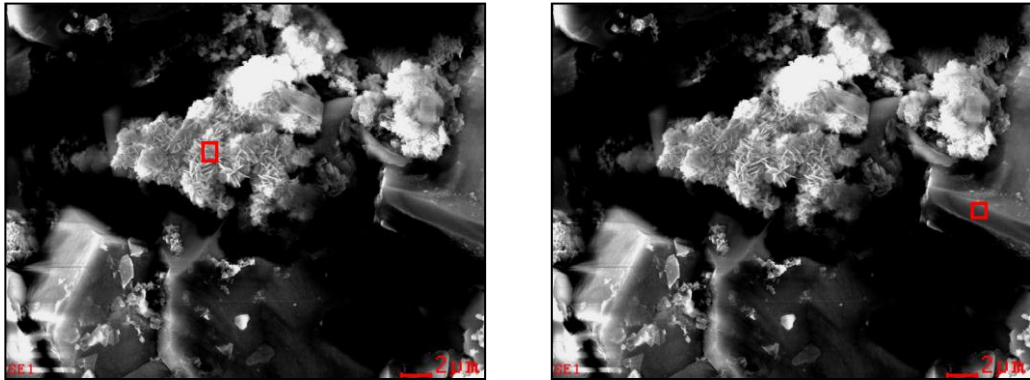
| <i>Element</i> | <i>Wt %</i> | <i>At %</i> |
|----------------|-------------|-------------|
| <i>C K</i> | 10.16 | 17.29 |
| <i>O K</i> | 48.21 | 61.60 |
| <i>CaK</i> | 40.82 | 20.82 |
| <i>FeK</i> | 00.81 | 00.30 |

| <i>Element</i> | <i>Wt %</i> | <i>At %</i> |
|----------------|-------------|-------------|
| <i>C K</i> | 04.66 | 09.28 |
| <i>O K</i> | 40.37 | 60.35 |
| <i>SiK</i> | 00.65 | 00.55 |
| <i>ClK</i> | 00.87 | 00.59 |
| <i>CaK</i> | 37.62 | 22.45 |
| <i>FeK</i> | 15.82 | 06.78 |

Fuente: SEM Quanta FEG 650.

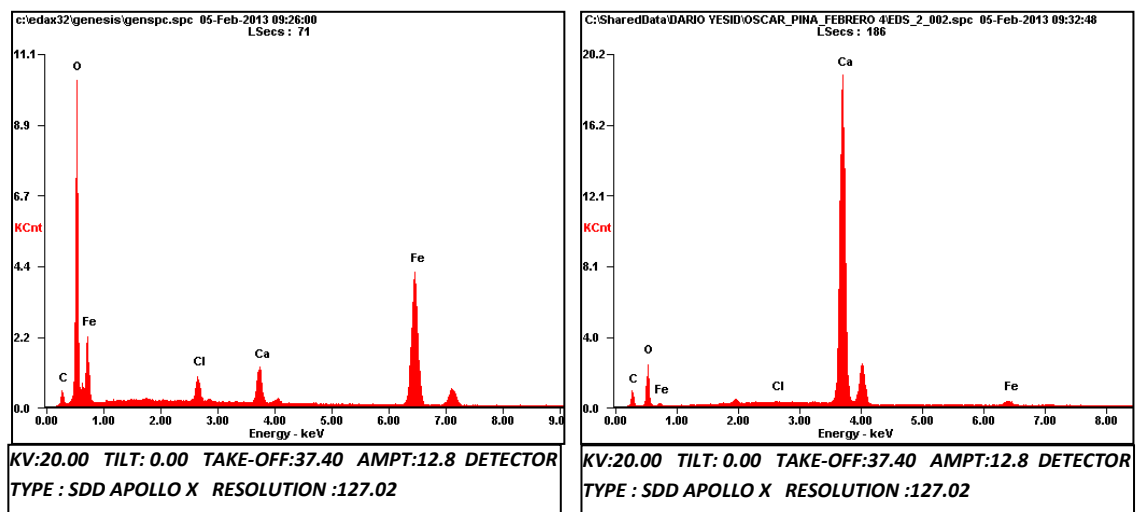
7.2.2 Electrodo sumergido en solución de 3000ppm[Cl⁻] y 2200ppm[CO₃²⁻]

Figura 41 Imágenes tomadas con SEM, probeta de la condición 2.



Fuente: SEM Quanta FEG 650.

Figura 42 EDS obtenido en las áreas marcadas en la figura 41 respectivamente.



Fuente: SEM Quanta FEG 650.

Los datos obtenidos de estas pruebas indican la formación de óxidos de hierro y compuestos de Ca y Cl; entre estos la siderita (Fe_2CO_3) al igual que la probeta de la condición 1.

Tabla 97, 18 Composiciones obtenidas con el EDS de las figuras 41 y 42.

| <i>Element</i> | <i>Wt %</i> | <i>At %</i> | <i>Element</i> | <i>Wt %</i> | <i>At %</i> |
|----------------|-------------|-------------|----------------|-------------|-------------|
| <i>CK</i> | 05.31 | 10.60 | <i>CK</i> | 05.49 | 11.39 |
| <i>OK</i> | 44.48 | 66.64 | <i>OK</i> | 32.38 | 50.42 |
| <i>ClK</i> | 02.18 | 01.47 | <i>ClK</i> | 00.35 | 00.24 |
| <i>CaK</i> | 03.97 | 02.37 | <i>CaK</i> | 59.16 | 36.77 |
| <i>FeK</i> | 44.07 | 18.92 | <i>FeK</i> | 02.62 | 01.17 |

Fuente: SEM Quanta FEG 650.

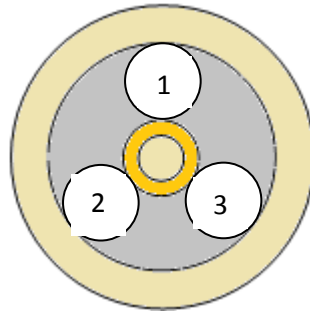
7.3 ANÁLISIS CON EL MICROSCOPIO ÓPTICO INVERTIDO OLYMPUS GX41.

Las probetas se sumergieron en una solución de 20% HNO_3 y 3% HF para limpiar la superficie de óxidos y observar al microscopio. La solución se preparó así:

- 10mL HNO_3 al 65% en peso.
- 1.5mL HF al 40% en peso.
- Agua destilada hasta aforar a 50mL.

En las observaciones se escogieron 3 zonas para cada una de las 3 probetas como se ilustra en la figura 43.

Figura 43 Esquema ilustrativo de la toma de Micrografías.



Fuente: Autores.

La figura 43 indica las zonas donde se hizo análisis con el microscopio para obtener las micrografías para cada probeta y en respectivas zonas de análisis. Las probeta 1 se refiere a la condición 1, y la probeta 2 se refiere a la condición 2, la probeta 5 se refiere a la condición 5.

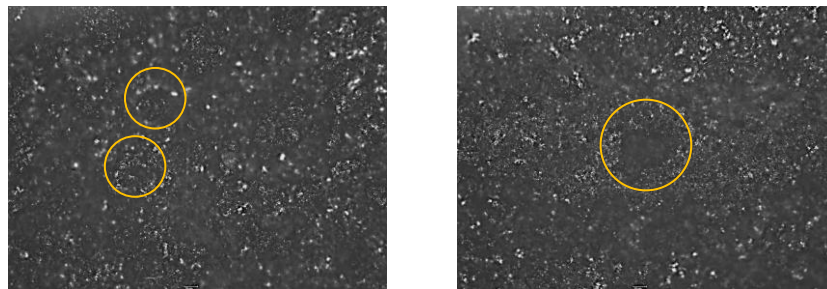
En las siguientes imágenes se muestran las evidencias del picado que se formó en la superficie de las probetas en las condiciones respectivas. Las marcas indican los focos de picado.

7.3.1 Electrodo sumergido en solución 18000ppm[Cl⁻] y 1400ppm[CO₃⁻²]

En las micrografías tomadas a continuación se señalan los focos de picado observados en el microscopio invertido Olympus GX41.

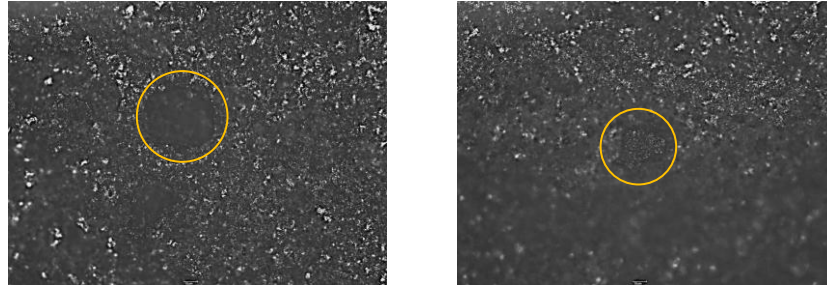
Zona 1:

Figura 44 Análisis de micrografía a 100x de la probeta API 5L X65, para las condiciones de ensayo 1



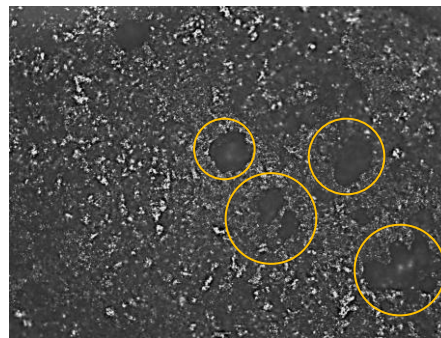
Zona 2:

Figura 45 Análisis de micrografía a 100x de la probeta API 5L X65, para las condiciones de ensayo 1



Zona 3:

Figura 46 Análisis de micrografía a 100x de la probeta API 5L X65, para las condiciones de ensayo 1

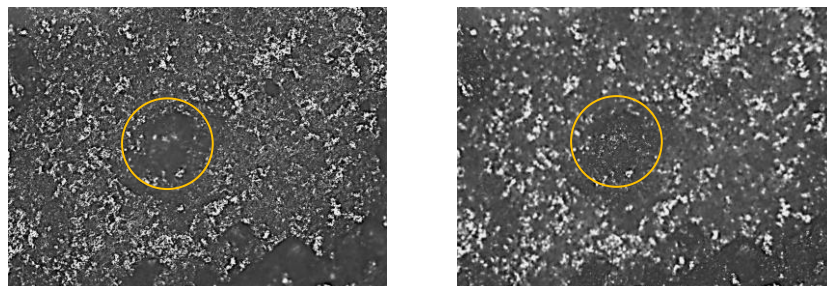


7.3.2 Electrodo sumergido en solución 30000ppm[Cl⁻] y 2200ppm[CO₃⁻²]

En las micrografías tomadas a continuación se señalan los focos de picado observados en el microscopio invertido Olympus GX41.

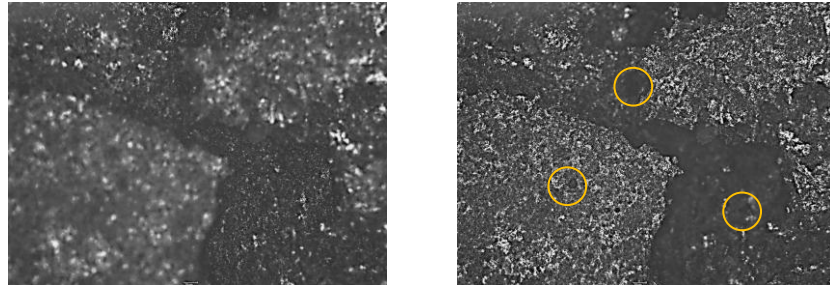
Zona 1:

Figura 47 Análisis de micrografía a 100x de la probeta API 5L X65, para las condiciones de ensayo 2



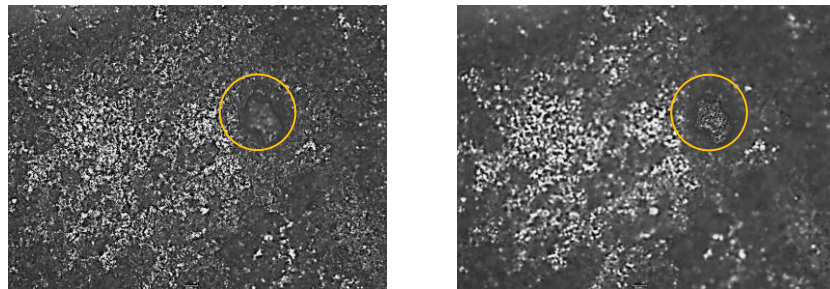
Zona 2:

Figura 48 Análisis de micrografía a 100x de la probeta API 5L X65, para las condiciones de ensayo 2



Zona 3:

Figura 49 Análisis de micrografía a 100x de la probeta API 5L X65, para las condiciones de ensayo 2

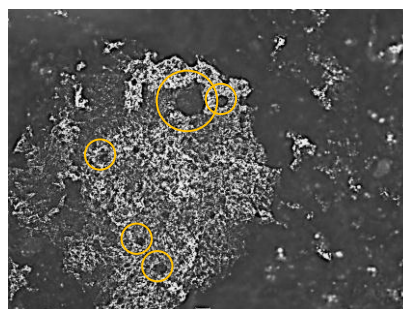


7.3.3 Electrodo sumergido en solución 24000ppm[Cl⁻] y 1800ppm[CO₃⁻²]

En las micrografías tomadas a continuación se señalan los focos de picado observados en el microscopio invertido Olympus GX41.

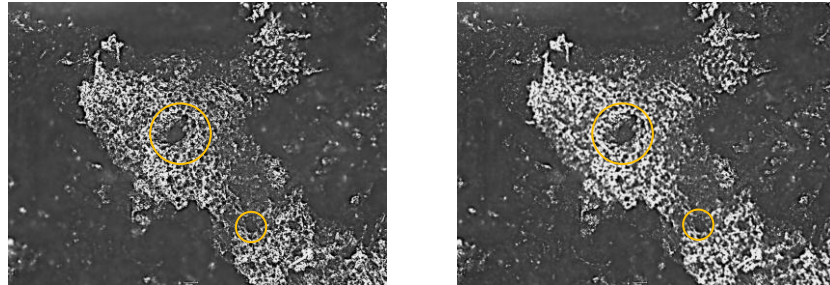
Zona 1:

Figura 50 Análisis de micrografía a 100x de la probeta API 5L X65, para las condiciones de ensayo 5



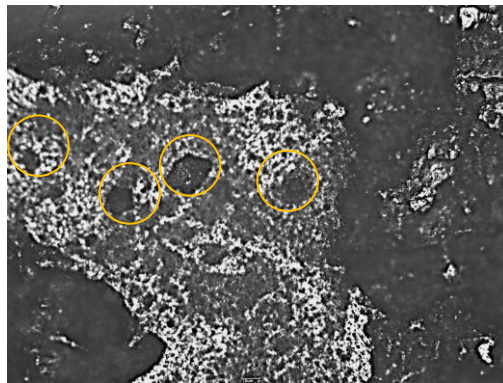
Zona 2:

Figura 51 Análisis de micrografía a 100x de la probeta API 5L X65, para las condiciones de ensayo 5



Zona 3:

Figura 52 Análisis de micrografía a 100x de la probeta API 5L X65, para las condiciones de ensayo 1



8 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Las indicaciones de las señales de ruido electroquímico se dan en tiempo real y permiten obtener información valiosa del comportamiento de las actividades electroquímicas desarrolladas de un sistema en cuestión. En los primeros días de monitoreo para todas las condiciones, los transitorios generados por estas variaciones en potencial y en corriente, son periódicos, sobresaliendo particularmente uno el cual es de gran amplitud y se atribuye a un desprendimiento de productos de corrosión de la superficie del electrodo, para los días siguientes se observa un aumento del número de transitorios de las señales de ruido para cada condición evidenciándose desde el día 4 en adelante, estas señales de acuerdo a su amplitud indican la tendencia de un ataque localizado generando rompimiento de capa sobre la superficie metálica.

Los procesos de corrosión para un determinado sistema están influenciados por los iones que interactúan sobre la superficie metálica, estos procesos corrosivos varían en velocidad, siendo más lento o más rápido de acuerdo a los productos de corrosión que se forman al mecanismo de corrosión [28]; de acuerdo a las condiciones de experimentación establecidas, el comportamiento corrosivo tiende a ser corrosión localizada por picadura [36].

Las señales de ruido electroquímico recopiladas para el primer día de experimentación en las ocho condiciones permiten observar una gran amplitud en los transientes de ruido en potencial al igual que los de corriente sin embargo, predominan para las condiciones 1 y 2, indican un transitorio de gran amplitud; las condiciones 3, 4, 5, 6 ,7 y 8, presentan transitorios de gran amplitud sin embargo estos son constantes, es decir, se pueden atribuir a procesos de corrosión metaestable con indicaciones de picado [34], estos fenómenos obedecen a un crecimiento rápido en la corriente y una caída en el potencial [31].

Las medidas de ruido electroquímico en el cuarto día de monitoreo, presentaron para las diferentes condiciones un comportamiento similar en las señales de ruido por ejemplo condiciones 1, 6 y 7 que presentan un aumento en ruido en potencial y corriente, este comportamiento indica corrosión en picado metaestable, 2 y 8 aumenta el ruido en potencial y disminuye el ruido en corriente, este comportamiento puede atribuirse a una disminución de los procesos de corrosión localizada, es decir, presentándose corrosión general.

Para las condiciones 3 y 5 el ruido en potencial disminuye y en corriente el ruido aumenta, este proceso de corrosión obedece a corrosión localizada a una velocidad alta con recuperación lenta, y por último, para la condición 4 disminuye el ruido en potencial y corriente, siendo para esta condición un proceso corrosivo localizado con velocidades de recuperación lentas. Los transitorios se repiten en periodos cortos de tiempo reflejando un ataque localizado siendo un comportamiento similar a la corrosión general, sin embargo tomando como apoyo análisis estadísticos como sesgo y kurtosis para estas condiciones en el periodo de monitoreo, la corrosión se puede establecer metaestable localizada.

En las condiciones 4 y 7 se presentan rompimiento anódico y catódico esto obedece a la concentración de cloruros y a la interacción que tienen sobre la superficie del metal [28, 29]; en las condiciones 2, 4, 6 y 7 hay una formación de transitorios que sobresalen en las señales de ruido registradas, debido a amplitud son indicios de actividad y presencia de ataque localizado relacionado con el picado [28, 29, 30], en los reportes realizados por métodos estadísticos se puede corroborar los señalamientos hechos para estas condiciones y los resultados obtenidos de estas.

Los registros de ruido electroquímico en potencial y corriente obtenidos para el día 14 de monitoreo en las pruebas de las condiciones 2, 4, y 5, presentan una amplitud de los transitorios alrededor de $20000\mu\text{V}$ y $\sim 2 \times 10^4 \text{nA}$, sin embargo hay transientes que son más definidos y extendidos que indican actividad en el sistema de corrosión presente en las condiciones de trabajo, estos transitorios son relacionados al ataque localizado en la superficie siendo indicadores de corrosión por picadura con recuperación de la capa protectora, es decir un picado metaestable. En las tablas 7 a 14 se pueden observar los resultados de los datos estadísticos que indican que tanto en sesgo como en kurtosis se presenta una tendencia al picado al igual que el índice de picado (observar tabla anexo 2).

Las condiciones 1, 3, 6, 7 y 8 presenta señales de ruido donde se registran transitorios de gran amplitud en las señales en corriente y en potencial, indicando ataque localizado debido a la alta actividad, de acuerdo a los resultados estadísticos estas condiciones presentan ataque por picado según sesgo, kurtosis e índice de picado observado en las tablas 7 a 14.

Las señales de ruido electroquímico en potencial y corriente recopilados para cada una de las condiciones en los días monitoreados, son el resultado del comportamiento electroquímico desarrollado en la superficie metálica de las probetas en cuestión. Los transitorios de las señales de ruido electroquímico obtenidos durante la experimentación, obedecen a los análisis realizados por diferentes autores [29, 36], en [29] el comportamiento de las señales de ruido electroquímico obedecen a actividades de variaciones anódicas y catódicas, fenómenos que ocurren en modo similar en esta experimentación, ocurridos por variaciones en procesos electroquímicos que se ocasionan en la superficie del metal, formando microceldas de corrosión que pueden inducir a procesos de corrosión localizado o general. Debido a defectos superficiales o por la misma composición del metal, [36] está enfocado en la interacción de las señales de ruido, de acuerdo a parámetros como tiempo de muestreo y temperatura, que no es pertinente para esta investigación, permite observar el comportamiento de los iones que son utilizados y el comportamiento que este adquiere de acuerdo a las condiciones sometidas al sistema.

De acuerdo a los resultados obtenidos para las señales de ruido electroquímico y RPL, se realizó SEM, EDS y se tomaron registros fotográficos de la superficie con el fin de observar el resultado del ataque corrosivo generado en la superficie metálica. Los resultados de SEM y EDS, indican que hubo formación de una capa de productos de corrosión de siderita [32, 34, 36]. Los registros fotográficos obtenidos, son de las probetas para las condiciones 1, 2, 5, ubicados en la figura 44-52, donde se observa que hubo formación de picado, señalados por un círculo, estas micrografías fueron tomados a 20X.

Todos los sistemas presentaron corrosión por picado soportándose en los resultados de sesgo, kurtosis e índice de picado, obtenidos para cada condición en los días que se hizo el monitoreo y haciendo uso del Anexo 2 como referencia, donde los rangos están de acuerdo con los resultados de sesgo y kurtosis y se puede clasificar el tipo de corrosión.

9. CONCLUSIONES.

- El acero API 5L X65 en contacto con iones $[Cl^-]$ y $[CO_3^{2-}]$ es susceptible a la corrosión, formando en interacción con los iones $[CO_3^{2-}]$ siderita la cual bajo el efecto de los iones $[Cl^-]$ hacen que el proceso de corrosión se acelere y el ataque sea más localizado; este mecanismo de corrosión se puede corroborar con los resultados observados por la técnica de SEM y los datos estadísticos calculados de sesgo, kurtosis e índice de picado.
- Las transientes formadas en los resultados de Ruido Electroquímico indican corrosión por picadura, las curvas de RP en forma logarítmica son características de picado en aceros en presencia de cloruros; estos resultados concuerdan con las micrografías y los datos estadísticos de kurtosis $>> 3$ y sesgo < -2 . La forma de corrosión que se presentó es picado.
- Las imágenes de SEM y el análisis de EDS identifican los productos de corrosión formados en la superficie metálica como Fe_2CO_3 (siderita). Los focos de ataque generados por los iones presentes en la solución se observan en el análisis microscópico confirmando la presencia de corrosión por picado.
- La técnica de ruido electroquímico permite observar las variaciones en potencial y corriente a niveles micro de las diferentes reacciones, mediante el uso de sensores con filtros que permiten aislar las señales externas dejando solo medir las relacionadas a los procesos electroquímicos.
- Esta aplicación tiene un gran potencial cuando se quiere conocer el estado superficial y subsuperficial de las tuberías que se utilizan en la industria del petróleo por los resultados rápidos y confiables.

10. RECOMENDACIONES.

Para futuras investigaciones se recomienda evaluar las señales de ruido electroquímico incluyendo el compuesto H_2S a una solución con iones $[CO_3^{-2}]$ y $[Cl^-]$, ya que el primero tiene gran influencia en la corrosión. Además se podría pensar en utilizar diferentes temperaturas de uso común en la industria del petróleo y gas.

BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ A. TRUJILLO-ESTRADA, C CUEVAS-ARTEAGA; Evaluación de la corrosión en la solución de LiBr al 50% en peso de recubrimientos NiCrAlY y NiCrAlCoY.
- ² BERNTSEN Tonje, Marion SEIERSTEN, Tor HEMMINGSEN, Effect of FeCO₃ Supersaturation and Carbide Exposure on the CO₂ Corrosion Rate of Carbon Steel. NACE International Paper N° 11072, 2011.
- ³ COTTIS, Robert. Stephen TURGOOSE; Electrochemical Impedance and Noise. Nace international 1999.
- ⁴ DE WAARD C., WILLIAMS D.E.; "Carbonic Acid Corrosion of Steel"; Corrosion 31; pp. 177-181; (1975).
- ⁵ DÍAZ SÁNCHEZ Ángeles, GONZÁLES FLÓREZ Elizabeth; Estudio Comparativo de la Corrosión Inducida por Microorganismos Sulfatorreductores, en un Acero Inoxidable 304L Sensibilizado y un Acero al Carbono API X65, 2004.
- ⁶ DIGBY D. Macdonald; J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 12, December 1992.
- ⁷ DUGSTAD A.; "The importance of FeCO₃ supersaturation of carbon steel"; Corrosion'92; NACE; U.S.A; paper 14; (1992).
- ⁸ EVANS U. R., Journal Chem. Soc. London, p. 1020 (1927).
- ⁹ GALVELE J. R., J. Electrochem. Soc. 123, 464; (1976).

- ¹⁰ GUENTER Schmitt, Michaela HÖRSTEMEIER Fundamental Aspects of CO₂ Metal Loss Corrosion- Partell: Influence of Different Parameters on CO₂ Corrosion Mechanisms, Paper No 06112 corrosion Nace 2006.
- ¹¹ H.A.A. Al-Mazzeidi, R.A. Cottis; A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type, 30 April 2004.
- ¹² H. TAKABE, M. UEDA, in CORROSION/2001, NACE International, 2001.
- ¹³ HEUSLER K. E., Fischer L., Werkst. Korros., Vol. 27, p. 551, 778 (1976).
- ¹⁴ HOAR T. P., Jacob W. R., Nature 21, 1209; (1967).
- ¹⁵ HOAR T. P., Jacob W. R., Nature Vol. 216, p. 1299; (1967).
- ¹⁶ HOAR T. P., Meras D. C., Rothwell G. P., Corros. Sci., Vol. 5, p. 280 (1965).
- ¹⁷ KOLOTYRKIN Ya. J., Corrosion Vol. 19, p. 261t (1964).
- ¹⁸ MEJÍA CAJICÁ Nubia Esperanza; Evaluación de la corrosión por picado de un acero AISI SAE 1020 en un fluido sintético de pozo de petróleo mediante técnicas electroquímicas; Bucaramanga 2007.
- ¹⁹ MUÑOZ FERNÁNDEZ Héctor Luis, Luis Ángel GONZALES MENDOZA, Evaluación de la velocidad de corrosión en un acero API 5L Grado 65 en un sistema salmuera -CO₂-SiO₂-aceite mineral, por medio de técnicas electroquímicas, Bucaramanga 2008.

- ²⁰ NESIC S., POSTLETHWAITE J., OLSEN S., "An electrochemical model for prediction of CO₂ corrosion"; Corrosion'95; NACE USA, paper 131; (1995).
- ²¹ NEWMAN R. C., in: A. Turnbull Ed., Corrosion Chemistry within Pits, Crevices and Cracks, HMSO, London; p. 14; (1987).
- ²² R.A. COTTIS, M.A. AL-AWADHI. H. AL-MAZEEDI, S. TURGOOSE; Measures for the detection of localized corrosion with electrochemical noise, 1 February 2001.
- ²³ REZA LABBAF, TAGHI SHAHRABI. The Influence of Microstructure of Low-Alloy Steels on CO₂ Corrosion, ISSN 1735-5540, http://mail.civilica.com/EnPaper-INCC10-INCC10_055.html.
- ²⁴ RODRÍGUEZ VANEGAS Nelson, Cesar René ANTELÍZ; Evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picado de acero API 5L X65, expuesto a un ambiente con cloruros y CO₂ mediante la técnica de ruido electroquímico; Marzo del 2010.
- ²⁵ SARMIENTO KLAPPER Hellmuth; Joachim GOELLNER; Andreas HEYN; Utilización de la Técnica de Ruido Electroquímico para la investigación y monitoreo de la corrosión; junio 22 del 2007.
- ²⁶ TRES Guadalupe, Roberto ARRIAGA, José MALO, Jorge URUCHURTU; Monitoreo por ruido electroquímico de la corrosión del acero en una atmósfera contaminada, 2001.
- ²⁷ VETTER K. J. AND STREHBLOW H. H., BER. BUNSENGES. Phys. Chem., Vol. 74, p.1024 (1970).

- ²⁸ W. Paul. Jepson and Cheolho KANG. CC Technologies paper No 04352 corrosión Nace 2004.
- ²⁹ WEIL K. G., MENZEL D., Z. Elektrochem., Vol. 63, p. 669 (1959).
- ³⁰ X. JIANG, S. NEŠIĆ, B. KINSELLA, B. BROWN, AND D. YOUNG (2013) Electrochemical Investigation of the Role of Cl⁻ on Localized Carbon Dioxide Corrosion Behavior of Mild Steel. Corrosion: January 2013, Vol. 69, No. 1, pp. 15-24.
- ³¹ Y.F CHENG, M. WILMOTT, J.L. LUO; Anaysis of the role of electrode capacitance on the initiation of pits for A516 carbon Steel by electrochemical noise mesurements, 1999.
- ³² Y.F CHENG, M. WILMOTT, J.L. LUO; The role of chloride ions in pitting of carbón Steel studied by the statical analysis of electrochemical noise, 1999.
- ³³ Y.M:TANG, Y. ZUO, X. H. ZHAO; The metastable pitting behaviors of mild Steel in bicarbonate and nitrite solutions containing Cl⁻, Avaliable January 2008.
- ³⁴ YUMING TANG, YU ZOU; The metastable pitting of mild Steel in bicarbonate solutions, 2004.
- ³⁵ Z. SZKLARSKA-Smialowska Corrosion Science 44 (2002).

ANEXOS.

ANEXO A. ECUACIONES UTILIZADAS PARA ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN RUIDO ELECTROQUÍMICO.

| Ecuaciones análisis estadístico EN y LPR | | |
|--|---|---|
| a. | Media (\bar{x}) | $\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N X_i \quad (18)$ |
| b. | Desviación estándar | $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N}} \quad (19)$ |
| c. | Sesgo(S) | $S = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^3}{\sigma^3} \quad (20)$ |
| d. | Kurtosis (K) | $K = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^4}{\sigma^4} \quad (21)$ |
| e. | Resistencia al ruido (Rn) | $R_n = \frac{\sigma_E * A}{\sigma_I} \quad (22)$ <p>Dónde: σ_E y σ_I: Desviación estándar en potencial y corriente respectivamente. A: Área del electrodo.</p> |
| f. | Índice de picado o localización | $\text{Índice de picado (PI)} = \frac{\sigma_i}{I_{rms}} \quad (23)$ $\text{Factor de picado (PF)} = \frac{\sigma_i}{I_{corr}} \quad (24)$ $\text{Índice de picado (PI)} = \frac{\sigma_i}{I_{mean}} \quad (25)$ <p>Dónde: $rms = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i^2}$: Raíz cuadrada media. (26)</p> |
| g. | Resistencia a la polarización lineal | $R_p = \left(\frac{dE}{dt} \right) E = E_{corr} \quad (27)$ $i_{c orr} = \left(\frac{B_a * B_c}{[2.3 * (B_a + B_c)]} \right) / R_p \quad (28)$ |

| | | |
|--|--|--|
| | | $i_{corr} = \left(\frac{(b/2.3)}{R_p} \right) (29)$ <p>Donde:</p> <p>i_{corr} = Densidad de corriente de corrosión [A/cm²]</p> <p>B_a = Pendiente de Tafel anódica [mV]</p> <p>B_c = Pendiente de Tafel catódica [mV]</p> <p>b = Pendiente de Tafel controlado por activación [mV]</p> <p>R_p = Resistencia a la polarización [kΩ*cm²]</p> |
|--|--|--|

Fuente: Autores.

ANEXO B. CORROSIÓN GENERAL Y POR PICADO EN FUNCIÓN DE LOS VALORES DE SESGO Y KURTOSIS.

| Tipo de Corrosión | Potencial | | Corriente | |
|-------------------|-----------|----------|-----------|----------|
| | Sesgo | Kurtosis | Sesgo | Kurtosis |
| General | < ± 1 | < 3 | < ± 1 | < 3 |
| Picado | < - 2 | >> 3 | > ± 2 | >> 3 |

Fuente: Aplicación de la técnica de ruido electroquímico para la evaluación de la corrosión en caliente por sales fundidas.

ANEXO C. ELECTRODOS DE TRABAJO Y CONTRAELECTRODOS UTILIZADOS PARA DETERMINAR LA CORROSIÓN MEDIANTE RUIDO ELECTROQUÍMICO Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.



Fuente: autores

ANEXO D. MONTAJE UTILIZADO PARA REALIZAR LAS PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA DETERMINACIÓN DEL PICADO DE LAS PROBETAS DE ACERO API 5L X65 SUMERGIDAS EN SOLUCIÓN CON IONES Cl^- Y CO_3^{2-} .



Fuente: autores