

**Estudio del Comportamiento frente a la Corrosión de un Recubrimiento Tricapa sobre un
Acero al Carbono por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica**

Duvan Stiven Gómez Navarro

**Trabajo de grado proyecto de investigación, para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

Director:

Sandra Judith García Vergara

PhD en Corrosión

Codirector:

Carlos Eduardo Blanco Pinzón

PhD en corrosión



Universidad industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2018

Agradecimientos

Primero que todo doy infinitas gracias a mis padres, mi hermano, mi tía y mis primos que me han ayudado a la realización de esta tesis y también a todas las personas que de forma directa o indirecta me brindaron sus aportes, les agradezco.

También debo agradecer de manera muy especial a la Doctora y profesora Sandra García por haberme dado la oportunidad de trabajar con ella en esta tesis, por su tiempo, orientación, ayuda y compromiso hicieron que este trabajo fuera posible.

Agradezco al Físico Robinson, de la cooperación para la investigación de la corrosión (CIC), por su gran ayuda en una de las pruebas del proyecto y por su gran amabilidad y paciencia.

Al grupo de investigación en corrosión (GIC) y a las ingenieras y profesoras Marly Blanco y Diana Naranjo por su gran ayuda y apoyo en el laboratorio.

A todos ellos muchísimas gracias.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	11
1. Antecedentes	13
2. Objetivos	19
2.1 Objetivo General	19
2.2 Objetivos Específicos.....	19
3. Metodología Experimental.....	20
3.1 Corte y Obtención de las Muestras	20
3.2 Inspección Visual del Recubrimiento.	20
3.3 Caracterización del Metal Base	20
3.4 Ensayos de Corrosión	21
3.5 Ensayo de Adhesión.....	21
4. Resultados y Discusión.....	23
4.1 Inspección Visual del Recubrimiento Tricapa.....	23
4.2 Análisis Metalográfico y de Composición Química del Acero Base	23
4.3 Ensayo de Adhesión.....	25
4.4 Evaluación de la Resistencia a la Corrosión del Acero Base.....	26
4.5 Evaluación de la Resistencia a la Corrosión del Recubrimiento	30
5. Conclusiones	34
6. Recomendaciones	35
Referencias Bibliográficas	36
Apéndices.....	39

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Análisis de composición química de acero base.</i>	24
Tabla 2. <i>Datos tomados de los gráficos de impedancia del acero base después de la simulación.</i>	30

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Esquema del recubrimiento tricapa sobre una tubería.	15
<i>Figura 2.</i> Esquema de la aplicación del recubrimiento tricapa sobre una tubería. (De Abboud L. Mamish, Tape Coating System for Pipeline Corrosion Protection.)	16
<i>Figura 3.</i> Muestra de acero al carbono con recubrimiento tricapa para ensayos de corrosión.....	20
<i>Figura 4.</i> Montaje experimental para pruebas de EIS sobre las muestras de tubería con recubrimiento.	22
<i>Figura 5.</i> (a) Muestra de tubería con el recubrimiento tricapa. (b) Micrografía óptica de la sección transversal del recubrimiento.	23
<i>Figura 6.</i> Micrografías ópticas del acero base. a) 50x. b) 100x.	25
<i>Figura 7.</i> (a) Fotografía del equipo mostrando el valor en psi de la prueba. (b) Fotografía de la muestra del recubrimiento después de la ensayo de adhesión	26
<i>Figura 8.</i> Potencial de circuito abierto del acero al carbono de la tubería en una solución 0.5 M de NaCl.....	27
<i>Figura 9.</i> Diagrama de Pourbaix del hierro.	27
<i>Figura 10.</i> Resultados de EIS del acero al carbono en solución 0,5 M de NaCl (a) Gráfico de Nyquist, (b) Gráfico de Bode, (c) Circuito equivalente del sistema, (d) Gráfico de Bode con ángulo de fase.	29
<i>Figura 11.</i> Potencial de circuito abierto (OCP) del recubrimiento tricapa en una solución 0.5 M de NaCl.....	31
<i>Figura 12.</i> Datos de impedancia para recubrimiento tricapa en una solución 0.5 M NaCl. (a) Diagrama de Nyquist. (b) Diagrama de Bode.	32

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Simulación de los datos obtenidos por EIS para las muestras del acero base	40
Apéndice B. Simulación de los datos de EIS del recubrimiento tricapa.	42

Resumen

Título: Estudio frente a la Corrosión de un Recubrimiento Tricapa Depositado sobre un acero al Carbono por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica*

Autores: Duvan Stiven Gómez Navarro**

Palabras Claves: Recubrimiento tricapa, Espectroscopia de impedancia electroquímica y corrosión.

Descripción

Existen diferentes métodos para el control de la corrosión externa en tuberías, pero uno de los más usados actualmente en la industria del transporte del petróleo y gas es el uso de recubrimientos orgánicos en conjunto con sistemas de protección catódica. Dentro de la variedad de recubrimientos orgánicos utilizados están los denominados tricapa, cuyo éxito radica en las propiedades interfaciales del epoxi unido por fusión (FBE) y la alta resistencia mecánica del polietileno. En el presente trabajo se usó Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) para evaluar el comportamiento del recubrimiento frente a la corrosión en una solución 0.5 M de NaCl con un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl) y un alambre de platino como contra electrodo. Las muestras de acero con recubrimiento tricapa fueron suministradas y preparadas por Tenaris TuboCaribe de acuerdo con sus especificaciones técnicas. Se realizó un análisis composicional y metalográfico del acero base y se determinó que es un acero AISI/SAE 1020. Se evaluó además el acero sin recubrimiento, para evaluar la efectividad del recubrimiento tricapa. Los resultados muestran que el recubrimiento tricapa presenta excelentes propiedades de protección frente a la corrosión, constituyéndose en una buena estrategia para proteger los aceros al carbono de uso en tuberías para el transporte de hidrocarburos.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: PhD. Sandra Judith García Vergara. Codirector: PhD Carlos Eduardo Blanco Pinzón

Abstract

Title: Study against corrosion of a three layer coating on a carbon Steel by Electrochemical Impedance Spectroscopy*

Authors: Duvan Stiven Gómez Navarro**

Keywords: Three layer coating, electrochemical impedance spectroscopy and corrosion.

Description:

There are different methods for the control of external corrosion in pipelines, but one of the most commonly used in the oil and gas transportation industry is the use of organic coatings in conjunction with cathodic protection systems. Within the variety of coatings, one of the most effective are multilayers coatings. The success of these coatings is due to the interfacial properties of the fusion bounded epoxy (FBE) and the high mechanical strength of polyethylene. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used in this work to evaluate the corrosion resistance of the coatings in a 0.5 M NaCl solution with a silver-silver chloride (Ag / AgCl) reference electrode and a platinum wire as counter electrode. The specimens of steel with the three-layer coating were supplied and prepared by Tenaris TuboCaribe, in accordance with their technical specifications. Compositional and metallographic characterization was made to the pipeline and it was possible to verify that is an AISI/SAE 1020, besides, impedance tests were performed on bare steel, with the idea to prove the performance of the coating. Results obtained during the tests show that the three-layer coating exhibit excellent protective proprieties against corrosion, constituting a good strategy to protect carbon steels for use in pipelines for the transport of hydrocarbons.

* Degree Project

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Adviser: PhD. Sandra Judith García Vergara. Coadviser: PhD Carlos Eduardo Blanco Pinzón

Introducción

El transporte de productos derivados del petróleo actualmente se realiza con tuberías de acero al carbono, ya que estas son más económicas y poseen buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, uno de los grandes problemas de este tipo de tuberías es que experimentan corrosión externa (Ahmad, 2016), (Von Baeckmann, Schwenk, & Prinz, 1997). La corrosión del acero es un fenómeno natural, que genera fallas que pueden llegar a producir fugas, ocasionando considerables pérdidas económicas y contaminación del medio ambiente (Von Baeckmann, Schwenk, & Prinz, 1997). Debido a que las tuberías de transporte están normalmente enterradas, el fenómeno de corrosión externa, puede controlarse colocando una barrera entre el ambiente y el acero (Von Baeckmann, Schwenk, & Prinz, 1997) (Khanna, 2008). Dichas barreras pueden producirse a través de recubrimientos, los cuales se generan a partir de diversos procesos, que pueden incluir anodizado, recubrimientos por inversión en caliente como galvanizado y pinturas. Uno de los métodos más usados para el control de la corrosión en tuberías es el uso de recubrimientos orgánicos, combinados con sistemas de protección catódica. Dichos recubrimientos son de fácil aplicación y los hay de diversos tipos. Dentro de la amplia variedad de recubrimientos que pueden aplicarse a las tuberías están los denominados sistemas multicapa (Khanna, 2008). El éxito de este sistema radica en la combinación de la resistencia química y las propiedades interfaciales de las resinas epóxicas y la resistencia mecánica del polietileno (Khanna, 2008) (Branch, 2012). En el sistema de tricapa, hay una capa interna de resina epóxica, una capa adhesiva intermedia y una capa externa de poliolefina (Branch, 2012). Aunque los recubrimientos generalmente proporcionan una excelente protección contra la corrosión, la mayoría de ellos se deterioran con el tiempo debido a múltiples factores entre los cuales

sobresalen, absorción de agua, presiones del suelo (tubería enterrada), abrasión del suelo, daño de raíces, ataque bacteriológico (Jones, 1996). El presente proyecto de investigación se concentra en evaluar la resistencia a la corrosión, usando Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), de un acero al carbono recubierto con un sistema tricapa fabricado por la empresa Tenaris Tubo Caribe.

1. Antecedentes

La corrosión es el resultado destructivo de la reacción química entre un metal o aleación y un ambiente, haciendo que el metal pase a un estado de mínima energía como son óxidos, hidróxidos, carbonatos, etc., por medio de reacciones de oxidación y de reducción (Ahmad, 2016).



Los electrones liberados por el metal (Ecuación 1) son tomados por iones presentes en un electrolito (Ecuación 2), estas reacciones ocurren simultáneamente generando que metal se deteriore. La corrosión toma lugar debido la formación de una celda de corrosión, esta celda se compone de un ánodo (reacción de oxidación), cátodo (reacción de reducción) y un electrolito. Hay cuatro tipos de celdas: celda galvánica, celdas de concentración, celda electrolítica y celda por diferencia de temperatura (Ahmad, 2016).

Las celdas de concentración se diferencian de la corrosión galvánica porque el ánodo y el cátodo son el mismo metal. Las celdas por concentración pueden generarse por variación en la cantidad de oxígeno en el suelo, diferencia en la humedad de los suelos o diferencias en la composición del suelo. Este tipo de corrosión es muy característica de las tuberías enterradas (Von Baeckmann, Schwenk, & Prinz, 1997).

Por tal motivo han surgido diferentes recubrimientos, para prevenir la corrosión externa. Un ejemplo de estos son los metálicos, como es el anodizado, recubrimientos por inmersión en

caliente (Galvanizado), estañado, emplomado, aluminización y metalización, los cuales necesitan métodos de aplicación elaborados. Por otra parte también existen recubrimientos orgánicos, los cuales por su facilidad de aplicación son los más utilizados en el mercado.

Los recubrimientos de tipo orgánico son aplicados principalmente para proteger tuberías y tanques de almacenamiento, debido a su buena relación beneficio-costos y su capacidad para darles mantenimiento aun cuando el elemento ya se encuentre en servicio. Existe una amplia gama de recubrimientos disponibles en el mercado, todos ellos desarrollados buscando aumentar su durabilidad en condiciones adversas (Von Baeckmann, Schwenk, & Prinz, 1997) (Khanna, 2008).

Para el control de corrosión externa en tuberías de acero al carbono se han desarrollado y utilizado varios tipos de recubrimientos tradicionales tales como epoxi de alquitrán de hulla (CTE) y epoxi unido por fusión (FBE). Estos recubrimientos han experimentado una competencia creciente con los recubrimientos de poliolefina de tres capas tales como 3LPP (tricapa polipropileno) y 3LPE (tricapa polietileno). Las razones que ha hecho que los revestimientos de poliolefina de tres capas se estén utilizando más en la industria del petróleo y gas en comparación con los CTE y FBE, es porque incluyen una mayor resistencia a las temperaturas (hasta 140°C para 3LPP comparado con 90°C para FBE), propiedades mecánicas superiores, mayor disponibilidad y (en el caso de CTE) más propiedades ecológicas (Khanna, 2008).

Los recubrimientos tricapa son una forma de proteger las tuberías enterradas, éste es un recubrimiento anticorrosivo que consiste en tres capas como se observa en la Figura 1. La primera consiste en una capa de un epoxi unido a fusión (FBE) de 75-150 μm , que permite una gran protección para la corrosión, viene seguido por un co-polímero adhesivo de 250 μm y una

tercera capa de polietileno o polipropileno de 2500 μm , que le da una buena protección mecánica.

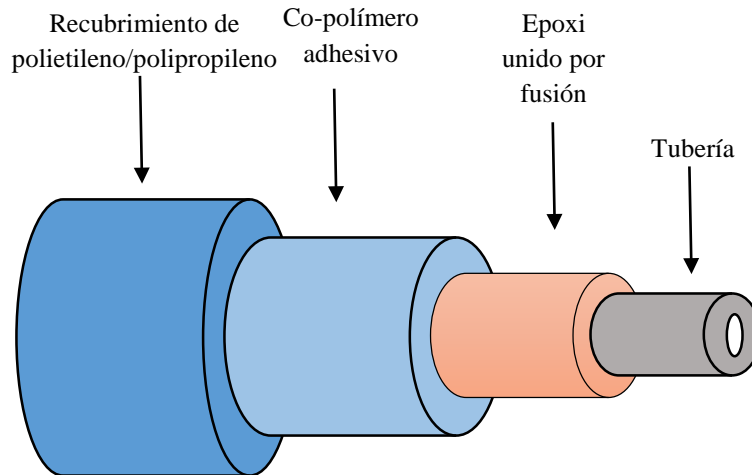


Figura 1. Esquema del recubrimiento tricapa sobre una tubería.

El epoxi unido por fusión es esencial ya que los polietilenos al ser no polares no se unen fácilmente al metal, es por esto que el FBE es la base del sistema debido a que es polar y se adhiere a la superficie del metal. Además, el FBE tiene una baja velocidad de penetración del oxígeno comparado con el polietileno (Khanna, 2008). La capa intermedia está hecha típicamente de co-polímeros ácidos o polietileno modificado con grupos terminales polares injertados sobre el esqueleto polimérico, estos grupos polares a su vez reaccionan y unen químicamente el FBE (Carbonini, y otros, 1996). La última capa, hecha de polietileno (PE), genera un alto grado de tolerancia al daño o resistencia al impacto debido al grosor. Además, el polietileno presenta una baja permeabilidad al agua; para el polietileno (PE) a medida que se aumenta la densidad aumenta la resistencia a la permeabilidad.

La aplicación y la preparación de los recubrimientos tricapa es esencial para garantizar una buena unión de recubrimiento a la tubería; hay dos formas de aplicar las resinas epoxi sobre las tuberías:

- Epoxi líquido: Es comúnmente preparado por la mezcla de un balance estequiométrico de resina epóxica y poli-amina. El líquido epoxi es aplicado por cepillado o pulverización, o sumergiendo la pieza a recubrir.
- Epoxi unido por fusión: Este es el proceso más utilizado actualmente en la aplicación de estos recubrimientos, el cual consiste en aplicar un polvo epoxi por pulverización electrostática sobre el acero caliente. Las partículas de polvo cargadas eléctricamente son atraídas por el metal caliente y se funde para formar una película continua (Khanna, 2008).

El polietileno se extruye sobre el tubo en una matriz de coextrusión, junto con el copolímero adhesivo. La coextrusión ofrece el mayor grado de adhesión entre la capa intermedia y externa, haciendo que estas se unan a presión y alta temperatura. Al mismo tiempo, no permite que el aire penetre entre las capas de adhesivo y polietileno, que a veces se producen en procesos de coextrusión (Carbonini, y otros, 1996). En la Figura 2 se muestra un esquema general de la aplicación del recubrimiento tricapa sobre tuberías.

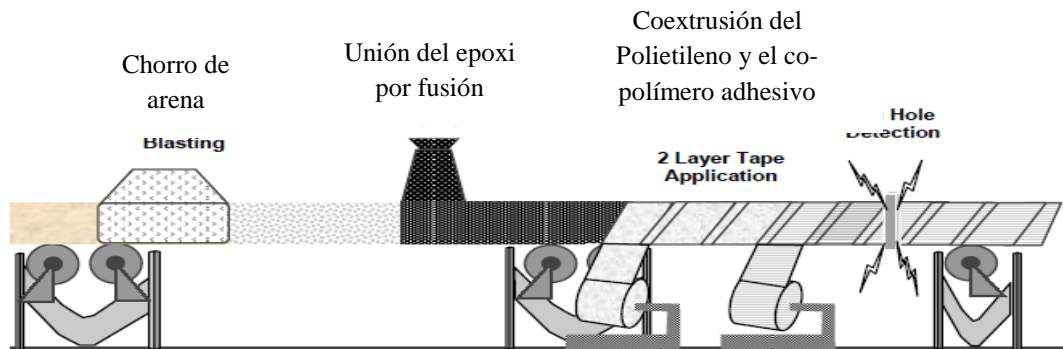


Figura 2. Esquema de la aplicación del recubrimiento tricapa sobre una tubería. (De Abboud L. Mamish, Tape Coating System for Pipeline Corrosion Protection.).

Tradicionalmente, los recubrimientos han sido evaluados por técnicas convencionales de corrosión como, cámaras salinas, humedad, ensayos de exposición e inmersión. Sin embargo, recientemente la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) está siendo la técnica más usada para investigar sistemas complejos, especialmente cuando es necesario evaluar bajas velocidades de corrosión (Vesga, Vera, & Panqueva, 2000). EIS es el método en el cual la impedancia de un sistema electroquímico es estudiada como función de la frecuencia de una onda de corriente alterna aplicada (Amirudin & Thieny, 1995).

La impedancia electroquímica es medida por la aplicación de un potencial en corriente alterna (C.A) y luego midiendo la corriente a través de la celda (ASTM-D714-02, 2009)

Perturbación sinusoidal de voltaje aplicado:

$$E(t) = E_0 \text{sen}(wt) \quad (3)$$

La respuesta de corriente:

$$I(t) = I_0 \text{sen}(wt + \varphi) \quad (4)$$

Con φ como desfase entre las dos ondas (la de voltaje y la de corriente) del sistema.

EIS es adecuada para la detección de la degradación de recubrimientos, la degradación es medida con la “resistencia de poro” (Carbonini, y otros, 1996) (Vesga, Vera, & Panqueva, 2000).

John Murray y colaboradores (Murray, 1997), evaluaron recubrimientos electrodepositados con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica para predecir la protección contra la corrosión, porosidad y propiedades de deslaminación de los recubrimientos, con ésta investigación mostraron que EIS suministra una gran información de las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos e incluso cambios en ellos que incluso no

son observables con inspección visual. Por otro lado Carbonini y colaboradores (Carbonini, y otros, 1996), implementaron la espectroscopía de impedancia electroquímica para evaluar recubrimientos multicapa con una alta resistencia usados en la aeronáutica los cuales eran de poliuretano, epoxi y poliuretano compatible con resinas epóxicas usados sobre un anodizado de una aleación de aluminio y los resultados obtenidos mostraron que los sistemas exhibían excelentes propiedades contra la corrosión incluso después de prolongados tiempos de inmersión (un año). En otra investigación Granata y colaboradores (Granata & Kovaleski, 1993), evaluaron recubrimientos con una alta resistencia a la corrosión con EIS; fueron estudiados tres sistemas: (1) Epoxi unido por fusión, (2) epoxi de servicio en marino y (3) una poliamida, dicha investigación pudieron medir las capacitancias de los recubrimientos a bajas frecuencias y el recubrimiento que presento mayor capacitancia fue el epoxi unido por fusión.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Estudiar el comportamiento frente a la corrosión de un recubrimiento tricapa depositado sobre un acero al carbono por métodos electroquímicos y físicos.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar el recubrimiento tricapa por medio de ensayos de adherencia y cohesión.
- Determinar la resistencia a la corrosión de recubrimiento tricapa por espectroscopia de impedancia electroquímica.

3. Metodología Experimental

3.1 Corte y Obtención de las Muestras

Las muestras de trabajo fueron obtenidas de una sección de tubería de acero al carbono con recubrimiento tricapa suministrada por la empresa Tenaris TuboCaribe como se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Muestra de acero al carbono con recubrimiento tricapa para ensayos de corrosión.

3.2 Inspección Visual del Recubrimiento.

Se realizó una inspección visual al recubrimiento siguiendo las normas, ASTM D714, ASTM D610, ASTM D660, ASTM D661 y ASTM D662 (ASTM-D714-02, 2009) (ASTM-D662, 2011). Este es un procedimiento estándar que se realiza a los recubrimientos industriales para observar la calidad del recubrimiento.

3.3 Caracterización del Metal Base

Se realizó análisis metalográfico a una muestra de la tubería en su parte interna, para ello la muestra fue pulida y atacada químicamente, siguiendo lo estipulado en las normas ASTM E3 y

ASTM E407. Seguidamente la muestra fue analizada usando un microscopio metalúrgico marca OLYMPUS GX41.

También se realizó el análisis de composición química de la muestra por espectrofotometría de emisión óptica por chispa, usando el equipo Q4 TASMÁN.

3.4 Ensayos de Corrosión

La Figura 4 presenta el montaje utilizado para realizar los ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en las muestras de tubería. Los ensayos se realizaron en una celda de tres electrodos en una solución 0,5 M de NaCl, usando 100 mL de solución cuyo pH fue de 7. Se utilizó un electrodo de plata-cloruro de plata como electrodo de referencia y como contraelectrodo un alambre de platino. El área expuesta a la solución fue 3,142 cm². Las medidas de impedancia fueron registradas usando un potenciostato Gamry 600, con frecuencias entre 100000 (Hz) y 0,01(Hz) y los resultados obtenidos fueron simulados con el software Zview.

Siguiendo el mismo montaje y condiciones experimentales se realizaron ensayos sobre la muestra de tubería sin recubrimiento, estas fueron hechas en la parte interna de las muestras.

3.5 Ensayo de Adhesión

Las pruebas de adherencia fueron realizadas con base en la norma ASTM-D4541 (ASTM-D4541, 2017). Inicialmente se realizó un corte desde la superficie recubrimiento hasta el metal base con una cierra de tipo copa para delimitar el área donde se pega el dado Dolly. Dado el alto carácter inerte que posee el recubrimiento tricapa, a nivel industrial se han desarrollado productos que permiten la activación química de la superficie facilitando la adherencia del

transmisor de carga (Dolly) al recubrimiento. En este caso fue utilizado el sistema de recubrimiento ICAT LS 2001 el cual activa químicamente mediante un gas la superficie del tricapa para que la adherencia del Dolly sea adecuada mediante la resina epóxica con doble componente de secado 24 horas que fue utilizada como pegamento; después se procedió a pegar el dado al recubrimiento tricapa. Luego de haber pegado el dado se utilizó el equipo PosiTest AT-M Adhesion Master para medir la adherencia.

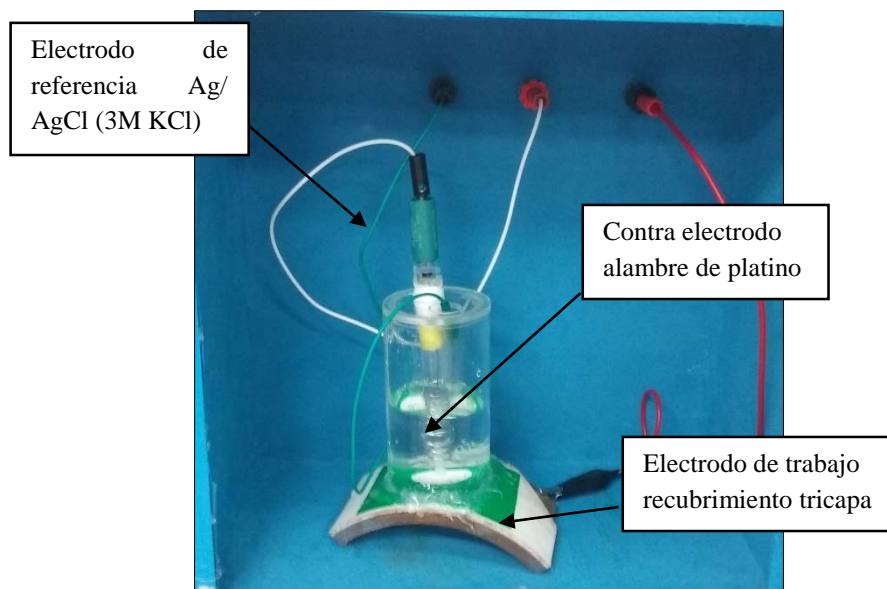


Figura 4. Montaje experimental para pruebas de EIS sobre las muestras de tubería con recubrimiento.

4. Resultados y Discusión

4.1 Inspección Visual del Recubrimiento Tricapa

En la Figura 5 (a) se muestra el recubrimiento tricapa. Se observa que el recubrimiento no posee ampollas, ni grietas, ni desgaste por erosión, ni presencia de óxido, es decir el recubrimiento se encontraba en óptimas condiciones y cumple con las normas estandarizadas para este tipo de recubrimientos industriales. En la Figura 5 (b) se pueden apreciar las tres capas del recubrimiento, con un espesor total de aproximadamente 1.07 cm. Además se puede apreciar unas partes oscuras en el polietileno, las cuales pueden atribuirse a mugre o restos de impurezas debido al corte que se realizó a la tubería para obtener las muestras para análisis.

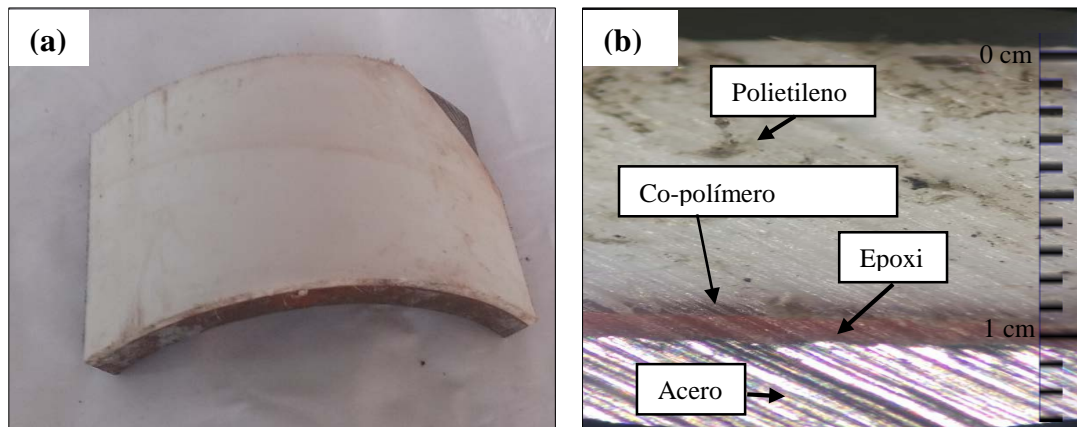


Figura 5. (a) Muestra de tubería con el recubrimiento tricapa. (b) Micrografía óptica de la sección transversal del recubrimiento.

4.2 Análisis Metalográfico y de Composición Química del Acero Base

El análisis de composición química indica que el porcentaje de carbono en el acero es de 0,189% p/p. Además el acero contiene otros elementos como se puede apreciar en la Tabla 1, elementos que provienen normalmente de los procesos de fabricación, especialmente en la

fusión, como manganeso, silicio y fósforo que provienen de los minerales y de los refractarios y el azufre que proviene del coque. Muchas veces el acero también contiene elementos llamados trampa, esto se debe a que actualmente se usa mucha chatarra sin una selección previa, por lo tanto siempre habrá partes de cromo, níquel y cobre que no se ven afectados en el proceso de fusión pero por otro lado el aluminio y el titanio se eliminan totalmente (Asdrubal, 2009). La Figura 6 muestra las micrografías ópticas del acero, se observa ferrita Widmanstätten secundaria en una matriz ferrítica. La formación de la estructura Widmanstätten se puede presentar durante la extrusión o el tratamiento térmico realizado a la tubería, debido a las grandes velocidades de enfriamiento. A nivel industrial no es recomendable este tipo de estructura ya que ocasiona bajas propiedades mecánicas y una baja tenacidad en el acero.

Tabla 1.

Análisis de composición química de acero base.

	%C	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Cu
Medida 1	0.182	0.132	0.912	0.150	0.018	0.011	0.014
Medida 2	0.196	0.123	0.893	0.150	0.014	0.005	0.012
Medida 3	0.190	0.128	0.913	0.150	0.014	0.006	0.013
Promedio	0.189	0.128	0.906	0.150	0.015	0.007	0.013

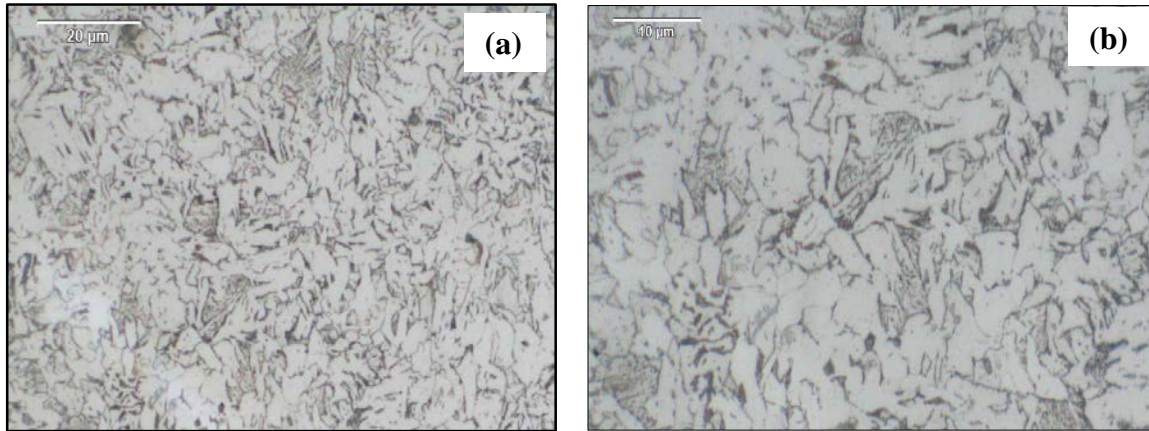


Figura 6. Micrografías ópticas del acero base. a) 50x. b) 100x.

4.3 Ensayo de Adhesión

A pesar de haber activado la superficie del polietileno del recubrimiento tricapa, todas las pruebas realizadas mostraron que el tipo de falla es 100% por pegante, con un valor promedio de 550.6 psi. El valor más alto registrado fue de 597 psi como se muestra en la Figura 7(a). Los valores de aceptabilidad de adherencia de un recubrimiento normalmente están descritos en las especificaciones de la obra o valores que el usuario exige, pero según el DIN 30670 (instituto alemán de normalización) el valor mínimo de adherencia para un recubrimiento en tuberías para la industria del petróleo y gas debe ser de 50.76 psi. Por tal motivo el valor obtenido es aceptable, además el recubrimiento no falló cohesivamente, por lo tanto se puede afirmar que este posee una adherencia mayor. Sin embargo, el ensayo de adhesión implementando el dado de Dolly no permitió evaluar eficientemente la adherencia exacta que posee el recubrimiento tricapa ya que no falló cohesivamente. Para trabajos posteriores se sugiere utilizar otra técnica para evaluar la adherencia.

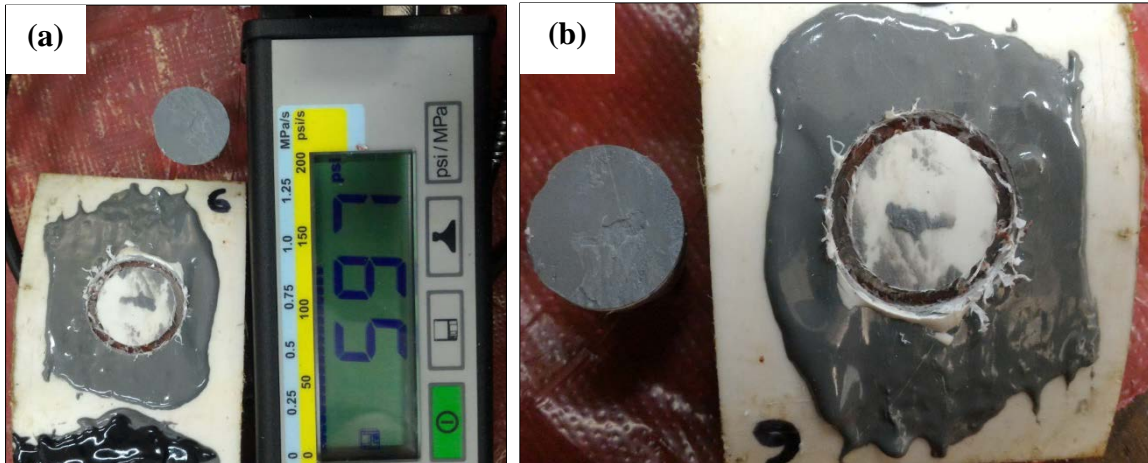


Figura 7. (a) Fotografía del equipo mostrando el valor en psi de la prueba. (b) Fotografía de la muestra del recubrimiento después de la ensayo de adhesión

4.4 Evaluación de la Resistencia a la Corrosión del Acero Base

En la Figura 8 se muestra la curva de potencial de circuito abierto del acero al carbono base. Se puede apreciar que el sistema no posee interferencia externa y tiende a estabilizarse cerca de los -0.7 V, lo cual indica que el acero termodinámicamente tiende a corroerse dado el bajo potencial que muestra (Branko, 2015). En la figura 9 se muestra el diagrama de Pourbaix del hierro donde a un pH 7 y el potencial de -0.478 V (conversión del potencial con respecto al electrodo de referencia de hidrógeno) el hierro tiende a corroerse produciendo $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

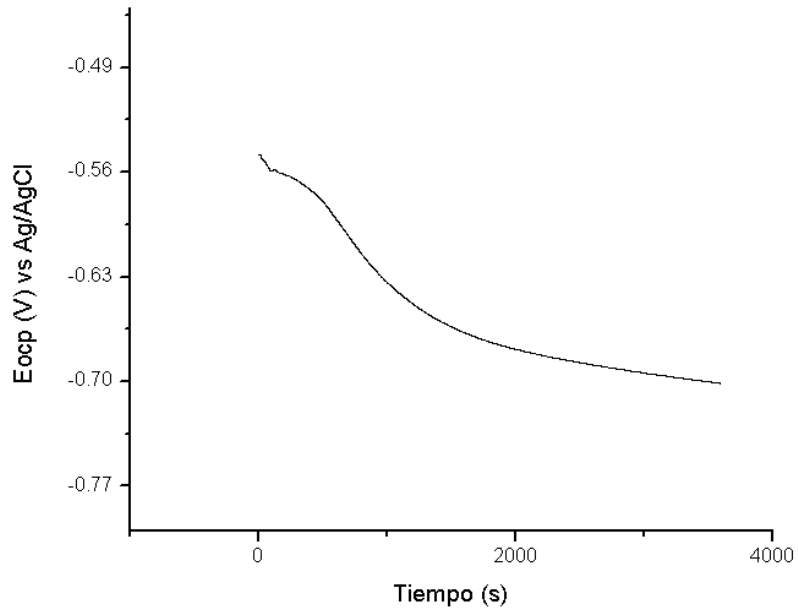


Figura 8. Potencial de circuito abierto del acero al carbono de la tubería en una solución 0.5 M de NaCl.

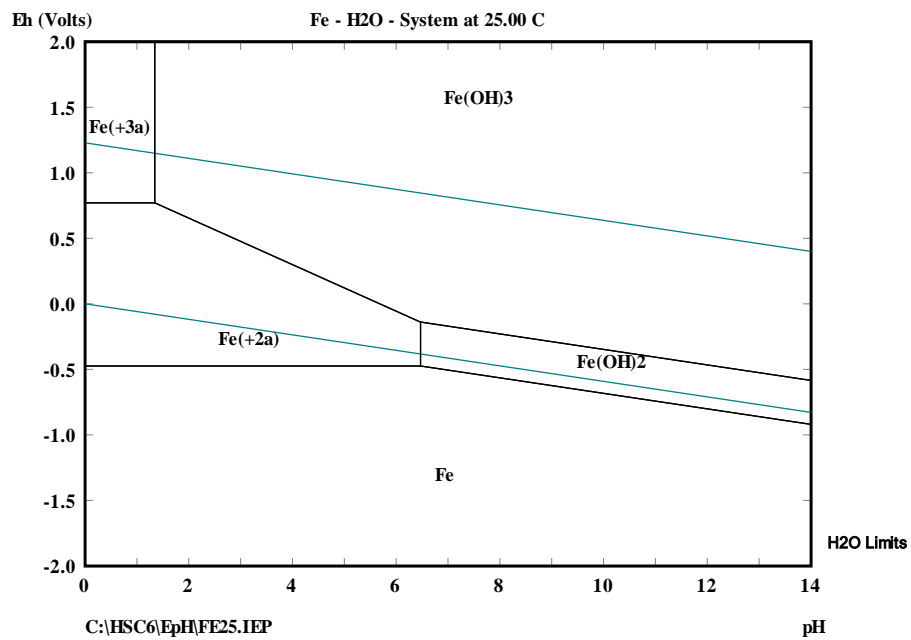


Figura 9. Diagrama de Pourbaix del hierro.

En la Figura 10 (a) se puede apreciar el diagrama de Nyquist del acero al carbono base de la tubería cuya forma es semicircular. Dicho semicírculo indica una constante de tiempo, la cual ayuda a dar una idea del comportamiento del metal frente a la corrosión.

Analizando el diagrama se pueden obtener otros datos:

- Resistencia de la solución: que se puede medir a altas frecuencias, corte con el eje x en la parte izquierda de diagrama de Nyquist.
- Resistencia a la polarización: se puede medir a bajar frecuencias, corte con el eje x en la parte derecha del diagrama de Nyquist, pero se debe restar el valor de la resistencia a la solución medida a altas frecuencias para obtener el de la polarización del sistema ya que a bajas frecuencias es la suma de las dos.
- La capacitancia de la doble capa eléctrica: valor que es muy difícil de obtener con pruebas electroquímicas con corriente continua; cabe aclarar que el valor de la doble capa dieléctrica depende mucho del acabado superficial que posea el metal, este caso el acero se llevó hasta una lija de 600.

Por otro lado en la Figura 10 (b) se muestra el diagrama de Bode, el cual es un poco más complejo de analizar, pero también se pueden obtener los mismos valores que en el diagrama de Nyquist, a bajas frecuencias se puede medir la resistencia a la polarización y la resistencia de la solución, corte con el eje y. A altas frecuencias se puede medir la resistencia de la solución. Se puede observar que se intenta estabilizar en cero, mostrando así que la solución posee una muy baja resistencia. En la Figura 10 (d) se muestra la variación del ángulo de fase de las frecuencias usadas para el sistema en estudio, se observa que a altas frecuencias el ángulo se acerca a cero, indicando que el sistema se comporta como un resistor y a bajas frecuencias se acerca a 60° indicando que el sistema ya no es totalmente resistivo.

Pero para tener una mayor interpretación de los datos obtenidos se debe asociar un circuito equivalente al sistema que se esté estudiando, ya que ayuda a una mayor comprensión de los procesos de corrosión que allí ocurren. Es muy importante tener en cuenta que cada elemento añadido al circuito debe tener una interpretación física, ya que si no es así la interpretación de los datos no será coherente. En la Figura 10 (c) se muestra el circuito de Randles, el cual ha servido como base para simular muchos sistemas (Branko, 2015). Se escogió este circuito ya que se adapta bien a los resultados obtenidos, donde para el sistema estudiado R_s es la resistencia de la solución 0.5 M de NaCl, R_{ct} es la resistencia a la polarización o a la transferencia de carga que posee el metal base de la tubería, el cual sirve para saber la resistencia que tiene el metal a corroerse y C_{dl} representa la doble capa dieléctrica de metal base. Tomando en cuenta lo anterior el sistema se simuló usando Zview (Apéndice A) y los datos obtenidos se muestran en la Tabla 2.

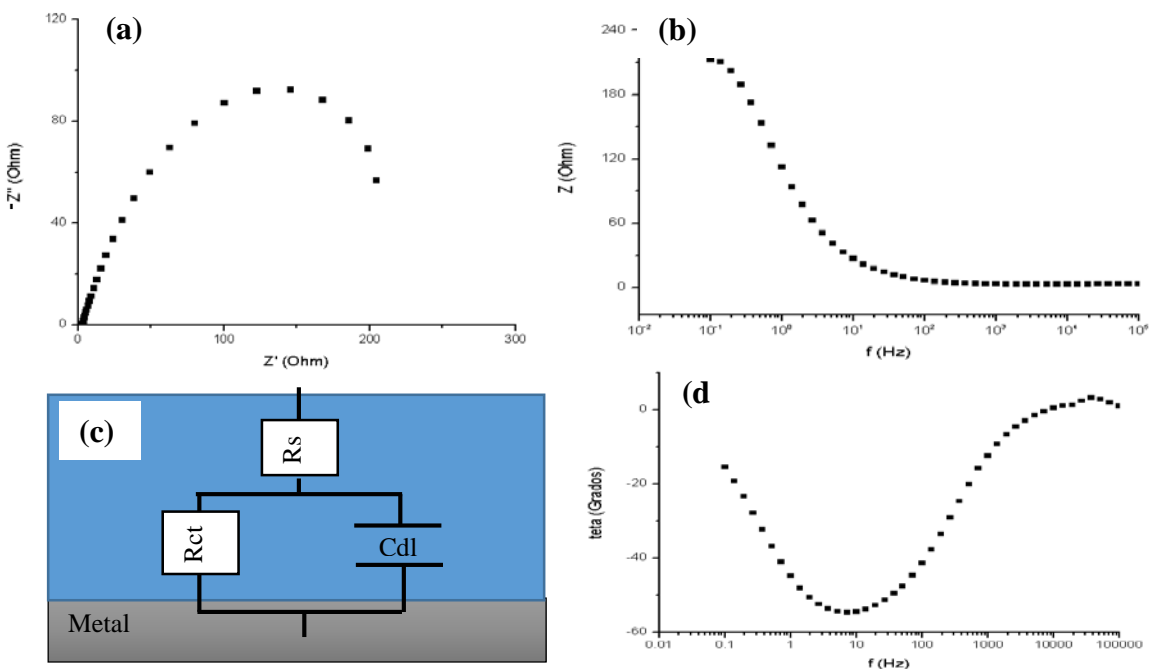


Figura 10. Resultados de EIS del acero al carbono en solución 0,5 M de NaCl (a) Gráfico de Nyquist, (b) Gráfico de Bode, (c) Circuito equivalente del sistema, (d) Gráfico de Bode con ángulo de fase.

Tabla 2.

Datos tomados de los gráficos de impedancia del acero base después de la simulación.

Elemento	Valor	%Error
Resistencia de la solución (Rs)	3,363 [$\Omega\text{-cm}^2$]	1,80
Capacitancia de la doble capa eléctrica (Cdl)	0,00179 [F/cm ²]	4,58
Resistencia a la polarización (Rct)	270.9 [$\Omega\text{-cm}^2$]	5,00

4.5 Evaluación de la Resistencia a la Corrosión del Recubrimiento

En la Figura 11 se observa el potencial de circuito abierto para la muestra con el recubrimiento tricapa, el cual se estabilizó en +1,00 V después de 700 s, es decir el proceso no tiene interferencia externa y las reacciones en la superficie del recubrimiento se estabilizan rápidamente. El potencial mostrado por el recubrimiento tricapa es muy alto en comparación con el del agua y el obtenido para el acero base de la tubería, -0.7 V, es decir, el sistema no se corroe termodinámicamente. Un recubrimiento epóxico con excelentes propiedades contra la corrosión y sin poros exhibe un potencial entre 0,5 y 0 V versus Ag/AgCl (Murray, 1997). El potencial de circuito abierto también es muy útil para monitorear la degradación de un recubrimiento, es decir, a medida que el potencial disminuye significa que el recubrimiento va perdiendo propiedades contra la corrosión, en este documento no se evalúa dicha degradación, pero el valor de potencial obtenido puede ser de referencia para evaluar la degradación de este recubrimiento.

Para las pruebas de impedancia del recubrimiento se realizaron pruebas preliminares, para establecer la amplitud del voltaje para evaluar el sistema. Inicialmente se ensayó con un voltaje de ± 20 mV y las pruebas no fueron exitosas, se fue aumentando el voltaje poco a poco hasta ± 100 mV pero las pruebas seguían sin poderse lograr, debido a que el voltaje seguía siendo bajo

para el espesor y las propiedades aislantes del recubrimiento, es decir, no se podía medir la capacitancia del sistema. Granata y colaboradores realizaron pruebas sobre un recubrimiento FBE con un voltaje de ± 500 mV, basado en este artículo se empleó dicho voltaje y las pruebas fueron aceptables (Granata & Kovaleski, 1993).

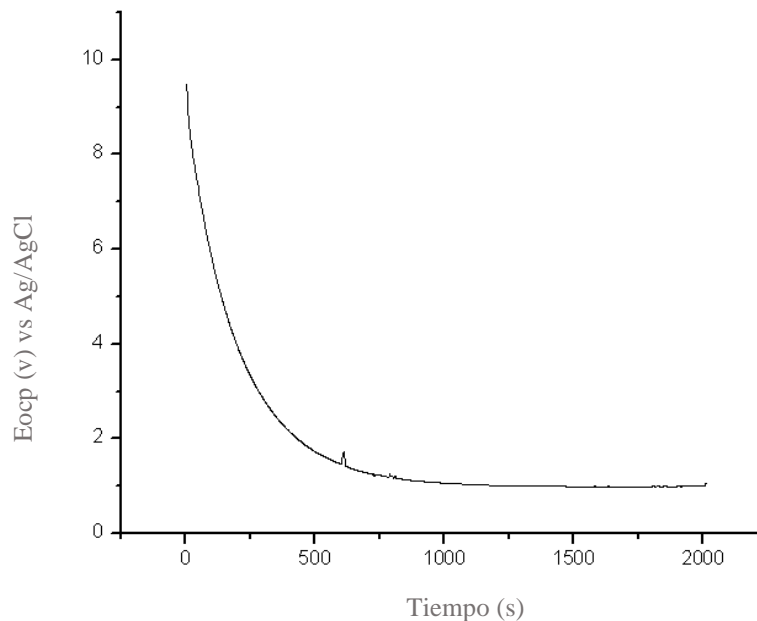


Figura 11. Potencial de circuito abierto (OCP) del recubrimiento tricapa en una solución 0.5 M de NaCl.

En la Figura 12 (a) se muestra el diagrama de Nyquist para cinco pruebas sobre el recubrimiento tricapa, los datos fueron simulados en Zview para un mejor estudio de la impedancia y para tener una aproximación de la capacitancia y la resistencia de poro del recubrimiento tricapa. Se obtuvo una capacitancia promedio de 231 GF y una resistencia de poro promedio de 405 G Ω (Apéndice B), los cuales indican una mayor resistencia en comparación

con el acero base de la tubería, mostrando así que el recubrimiento posee unas muy buenas propiedades frente a la corrosión. La gran variación de los datos en la impedancia se debe a la heterogeneidad que por naturaleza presentan los recubrimientos orgánicos. La Figura 12 (b) muestra que el comportamiento del recubrimiento es puramente capacitivo (pendiente del gráfico de Bode de -1) para todas la cinco pruebas realizadas al recubrimiento.

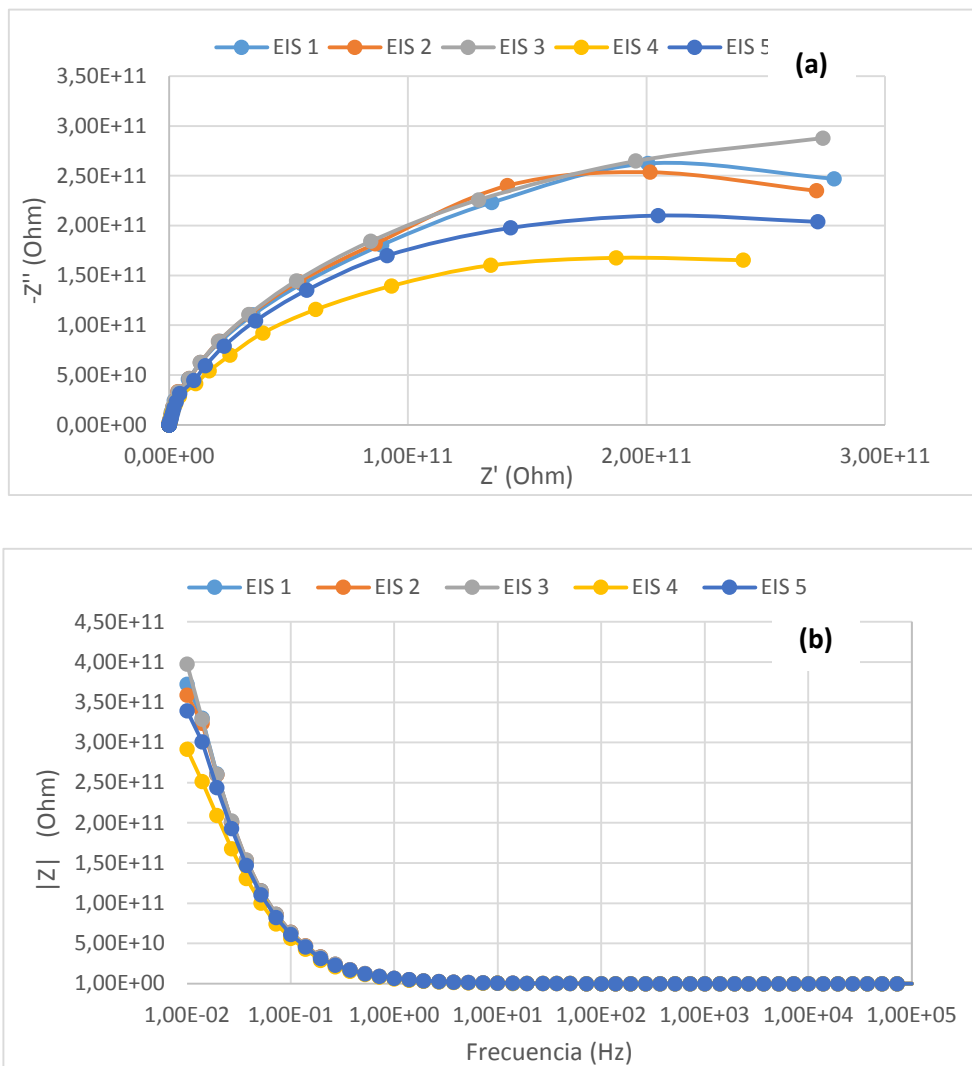


Figura 12. Datos de impedancia para recubrimiento tricapa en una solución 0.5 M NaCl. (a) Diagrama de Nyquist. (b) Diagrama de Bode.

Con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica realizada al recubrimiento tricapa se obtuvo la capacitancia promedio del recubrimiento y la resistencia de poro promedio, dos medidas que sirven para obtener una información del comportamiento del sistema frente a los procesos de corrosión. La capacitancia promedio representa la resistencia total del recubrimiento y la resistencia de poro muestra la resistencia al paso de iones a través del recubrimiento. En el caso de la primera capa del recubrimiento solo hay una constante de tiempo la cual pertenece al polietileno, es decir, los iones no alcanzan a llegar a la segunda capa del recubrimiento tricapa a pesar de que se utilizó un voltaje de ± 500 mV. Los valores de resistencia son muy altos en comparación con la resistencia promedio del metal base de la tubería que fue de 271.3Ω , con lo cual el recubrimiento es muy bueno como barrera para la corrosión externa de la tubería. Además, en la inspección visual, el recubrimiento no presentó defectos y en las pruebas de adherencia fallaron a 100% tipo pegante a pesar de que se activó la superficie del polietileno, por tal motivo no se pudo medir con exactitud la adherencia exacta que posee el recubrimiento tricapa pero el pegante mostró un alto valor en psi. Por otro lado la caracterización del metal base de la tubería mostró que se trata de un acero al carbono con composición muy cercana a un acero AISI/SAE 1020 y se obtuvo una microestructura con ferrita Widmanstätten secundaria en una matriz ferrítica que como se mencionó anteriormente, ésta no posee altas propiedades mecánicas por tanto no es muy recomendable a nivel industrial.

5. Conclusiones

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica apropiada para evaluar el comportamiento frente a la corrosión de una amplia variedad de recubrimientos ya que con los circuitos equivalentes y su respectiva simulación se obtiene una mayor interpretación e información de las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos. En este documento se estudió el comportamiento frente a la corrosión de un recubrimiento tricapa muy usado en la industria del petróleo actualmente.

A partir de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica se determinó la resistencia a la corrosión de una tubería con un recubrimiento tricapa en una solución de 0.5 M de NaCl, dando como resultado una capacitancia promedio de 231 G Ω y una resistencia de poro promedio de 405 G Ω , valores muy altos en comparación con el acero base que presentó una resistencia de 270 Ω , por lo cual el recubrimiento presenta una alta resistencia frente a la corrosión.

El ensayo de adhesión implementando el dado de Dolly no permitió obtener la adherencia exacta que posee el recubrimiento tricapa ya que no falló cohesivamente, Sin embargo la adherencia promedio que el pegante mostró fue de 550.6 psi, sugiriendo que el recubrimiento posee una adherencia aceptable.

6. Recomendaciones

Dado que estos recubrimientos se utilizan bajo tierra, se recomienda realizar pruebas donde el electrolito simule las condiciones a las cuales será sometido este tipo de recubrimiento.

Se recomienda simular defectos en el recubrimiento tricapa para observar la variación de los resultados de la espectroscopía de impedancia electroquímica.

Para poder medir la adhesión exacta que posee el recubrimiento tricapa se recomienda implementar otra técnica que no sea utilizar algún tipo de pegante ya que el polietileno es muy inerte debido a que no es polar.

Se recomienda utilizar tiempos de inmersión al recubrimiento tricapa para observar su comportamiento por espectroscopía de impedancia electroquímica.

Referencias Bibliográficas

- Ahmad, Z. (2016). *Principles of corrosion engineering and corrosion control*. Elsevier Science & Technology Books.
- Amirudin, A., & Thieny, D. (1995). *Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals* (Vols. 26, no 1). Progress in organic coatings.
- Asdrubal, V. (2009). *Tecnología del tratamiento térmico de los minerales*. Medellín: Universidad de Antioquia.
- ASTM-D4541. (2017). *Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers*.
- ASTM-D660. (2011). *Standard Test Method for Evaluating Degree of Checking of Exterior Paints*.
- ASTM-D660. (2011). *Standard Test Method for Evaluating Degree of Checking of Exterior Paints*.
- ASTM-D661. (2011). *Standard Test Method for Evaluating Degree of Cracking of Exterior Paints*.
- ASTM-D662. (2011). *Standard Test Method for Evaluating Degree of Erosion of Exterior Paints*.
- ASTM-D714-02. (2009). *Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints*.
- Barsoukov, E., & Macdonald, R. (2005). *Impedance Spectroscopy Theory*. Experiment, and Application, Second Edition.

- Branch, M. (2012). *Study an Analysis and Suggest New Mechanism of 3 Layer Polyethylene Coating Corrosion Cooling Water Pipeline in Oil Refinery in Iran*. The Pennsylvania State University: CiteSeerX, ISSR Journals.
- Branko, P. (2015). *Principles and Solved Problems, Columbia, Elsevier B.V.* University of South Carolina, Department of Chemical Engineering.
- Carbonini, P., Monetta, T., Nicodemo, L., Mastronardi, P., Scatteia, B., & Belluci, F. (1996). *Electrochemical characterisation of multilayer organic coatings*. Progress in Organic Coatings.
- D610-08, ASTM. (2008). *Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces*.
- Fontana, M. (1987). *Corrosion Engineering, Department of metallurgical Engineering*. Ohio: McGraw-Hill.
- Granate, R. J., & Kovaleski, K. (1993). *Evaluation of high-performance protective coatings by electrochemical impedance and chronoamperometry*. Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation. ASTM International.
- Jones, D. (1996). *Principles and prevention of Corrosion*. Prentice-Hall.
- Khanna, A. (2008). *High-performance organic coatings. A volume in Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*. Elsevier.
- Leidheiser, H. (1979). *Electrical and electrochemical measurements as predictors of corrosion at the metal-organic coating interface*. Progress in Organic Coatings.
- Lorenz, W., & Mansfeld, F. (1981). *Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods* (Vols. 21, No 9). Corrosion Science.

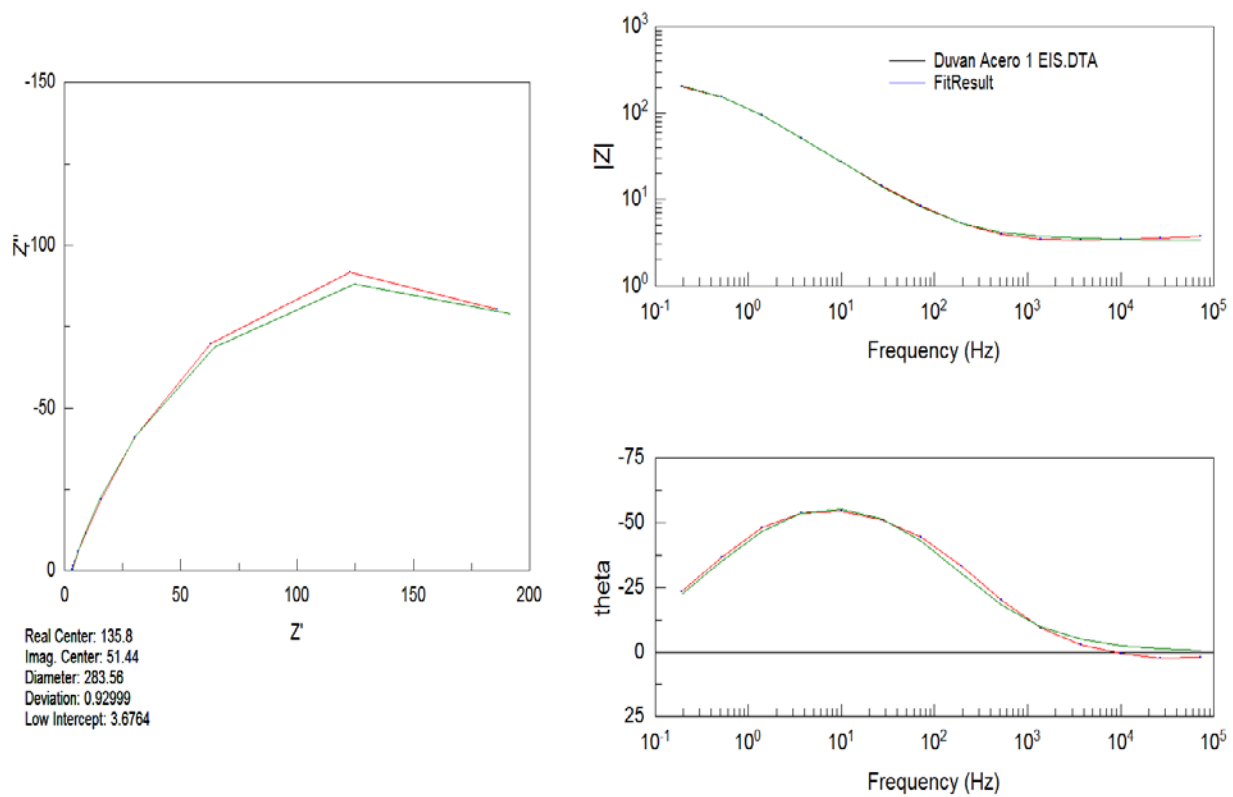
- Mansfeld, F. J., & Kendig, B. (1986). *An electrochemical impedance spectroscopy study of reaction at the metal/coating interface* (Vols. 26, No 9). Corrosion Science.
- Murray, J. (1997). *Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part III: multiple test parameter measurements I* (Vols. 31, no 4). Progress in Organic coatings.
- Papavinasam, S. (2014). *Corrosion in the oil and gas industry*. Elsevier Inc.
- Rabek, J. (1975). *Oxidative Degradation of Polymers* (Vol. 14). Comprehensive Chemical Kinetics.
- Samsudin, M., Dell'olio, M., Leong, K., Ahamid, Z., & Varley, R. (2016). *Adhesives performance of 3-layer PE pipe coatings: Effects of MAH loading, PE particles size, coating interval time and service temperature*. Progress in Organic Coatings.
- Vesga, L. F., Vera, E., & Panqueva, J. H. (2000). *Use of the electrochemical impedance spectroscopy to evaluate the performance of a primer applied under different surface preparation methods*. Progress in organic coatings.
- Von Baeckmann, W., Schwenk, W., & Prinz, W. (1997). *Handbook of Cathodic Corrosion Protection* (Third Edition ed.). Elsevier Science & Technology Books .

Apéndices

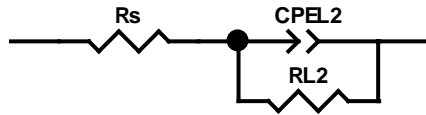
Apéndice A. Simulación de los datos obtenidos por EIS para las muestras del acero base

Se realizó la simulación sobre el acero base utilizando el circuito de Randles (Figura 10) y los resultados se muestran a continuación, donde se puede apreciar que los datos fueron muy cercanos debido al Chi-Cuadrado (Figura 15)

Simulación de los datos de EIS del acero base con software Zview.



Datos de la simulación implementando el circuito de Randles.



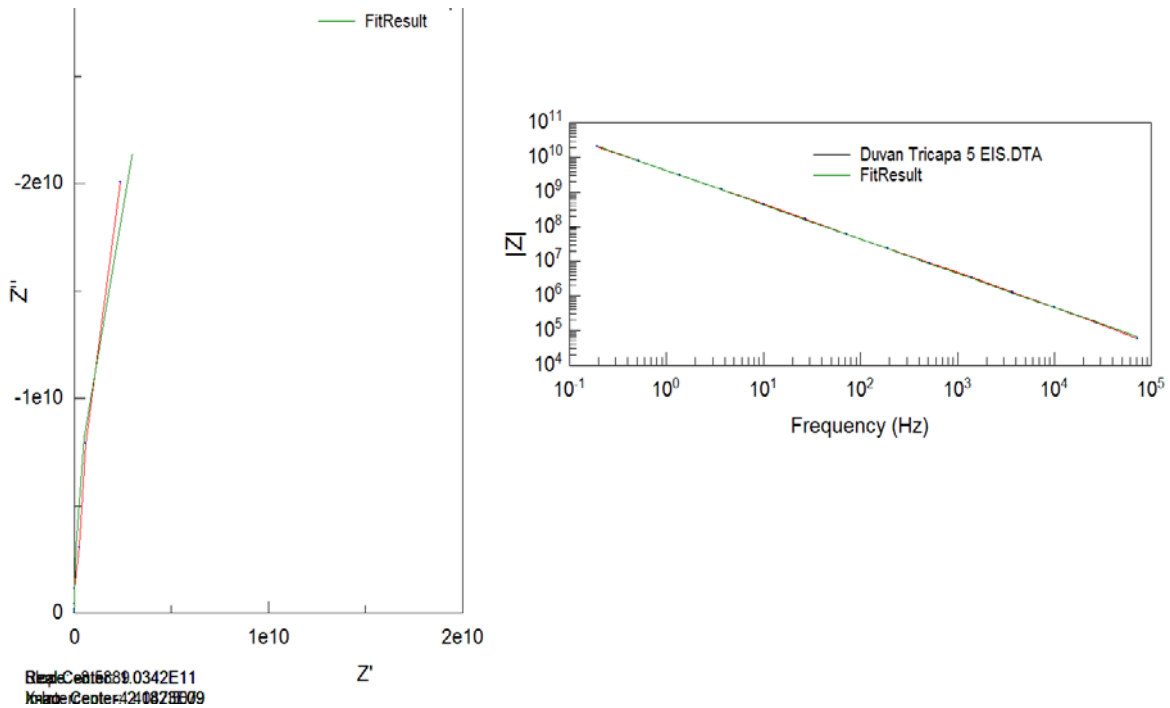
<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	3.363	0.060653	1.8035
CPEL2-T	Free(+)	0.0017912	8.2119E-05	4.5846
CPEL2-P	Free(+)	0.73772	0.0096118	1.3029
RL2	Free(+)	270.9	13.788	5.0897
Chi-Squared:		0.0089416		
Weighted Sum of Squares:		0.2146		

Datos de la simulación del acero base.

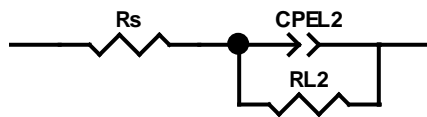
N° de prueba	Resistencia de la solución [Ω]	Capacitancia de la doble capa dieléctrica [F]	Resistencia a la polarización [Ω]
1	3.363	0.00179	270.9
2	4.306	0.00213	265.6
3	3.282	0.00158	277.4
Promedio	3.650	0.00183	271.3

Apéndice B. Simulación de los datos de EIS del recubrimiento tricapa.

Simulación de los datos del recubrimiento tricapa con software Zview.



Simulación de los datos con circuito equivalente.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(±)	103	231	22.483
CPEL2-T	Free(+)	1.621E-11	7.2205E-13	4.4543
CPEL2-P	Free(+)	0.99114	0.0024655	0.24875
RL2	Free(+)	3.789E11	4.8123E10	12.701

Chi-Squared: 0.060605

Weighted Sum of Squares: 1.4545

Todos los cinco sistemas fueron simulados y los datos se muestran en la Tabla anterior.

Datos de la simulación del recubrimiento tricapa.

N° de prueba	Capacitancia [GF]	Resistencia de poro [$G\Omega$]
1	252	386.9
2	258	410.5
3	255	456.4
4	162	378.9
5	227	392.0
Promedio	230.8	404.94