

Efectos del carbonato y bicarbonato en la resistencia a la corrosión en aceros API 5L con tratamientos térmicos de recocido, normalizado y bonificado

Effects of carbonate and bicarbonate on corrosion resistance in API 5L steels with heat treatments as annealing, normalized and herdening and tempering

Lidia del Rocío Castro-Cepeda

Escuela Superior Politécnica de Chimborazo - Ecuador lidia.castro@espoch.edu.ec

Mónica Alexandra Moreno-Barriga

Escuela Superior Politécnica de Chimborazo - Ecuador monica.moreno@espoch.edu.ecx@xxx.edu.ec

Andrés Joao Noguera-Cundar

: Escuela Superior Politécnica de Chimboraz - Ecuador noguera@espoch.edu.ec

doi.org/10.33386/593dp.2021.4-1.673

RESUMEN

El presente documento describe los efectos de los carbonatos y bicarbonatos en la resistencia a la corrosión para aceros API 5L X42 y Grado B, dichos aceros se sometieron a tratamientos térmicos de recocido, normalizado y bonificado, para luego compararlos con el material de suministro buscando diferencias microestructurales, la formación de carbonatos o bicarbonatos se observa mediante técnicas microscópicas en el SEM. Para esta investigación, se realizaron ensayos de resistencia a la indentación (Dureza Vickers) e impacto (Máquina de ensayos Charpy PIC450), los ensayos de corrosión, se realizaron con una saturación de CO2 durante una hora al 99.9% de pureza, se utilizó una celda electroquímica, y un Potenciostato / Galvanostato PGSTAT204, y para el análisis se usó el Software NOVA 2.1. A partir de estos ensayos, se determinó que al realizar tratamientos térmicos, la dureza de los materiales mejora con respecto al material de suministro; en relación a la resistencia a la corrosión, el acero API 5L X42 normalizado presenta una mejora del 2.54% con respecto al material de suministro y el acero API 5L Grado B mejora en un 46.47% con respecto al normalizado. En conclusión, el acero API 5L Grado B bonificado presenta una mejor resistencia a la corrosión debido a la formación de Carbonatos de Hierro y Carbonatos de Calcio, comprobados por medio de EDS.

Palabras clave: acero; corrosión; electroquímica; materiales; microestructura; tratamientos.

Cómo citar este artículo:

APA:

Castro-Cepeda, L., & Moreno-Barriga, M., & Noguera-Cundar , A., (2021). Efectos del carbonato y bicarbonato en la resistencia a la corrosión en aceros API 5L con tratamientos térmicos de recocido, normalizado y bonificado. 593 Digital Publisher CEIT, 6(4), 82-98. https://doi.org/10.33386/593dp.2021.4.1.673

Descargar para Mendeley y Zotero

ABSTRACT

This document describes the effects of carbonates and bicarbonates on corrosion resistance for API 5L X42 and Grade B steels, these steels were subjected to annealing, normalized, and tempered heat treatments, to then compare them with the supply material looking for differences microstructural, the formation of carbonates or bicarbonates is observed by microscopic techniques in SEM. For this research, indentation resistance tests (Vickers hardness) and impact tests (Charpy PIC450 testing machine) were carried out, the corrosion tests were done with a CO2 saturation for one hour at 99.9% purity, a electrochemical cell, and a Potentiostat / Galvanostat PGSTAT204, and the NOVA 2.1 Software was used for the analysis. From these tests, it was determined that when performing heat treatments, the hardness of the materials improves with respect to the supply material; analyzing corrosion resistance, API 5L X42 normalized steel presents an improvement of 2.54% with respect to the supply material and API 5L Grade B steel improves by 46.47% with respect to the normalized one. In conclusion, hardened API 5L Grade B steel has better corrosion resistance due to the formation of Iron Carbonates and Calcium Carbonates, verified by EDS.

Keywords: corrosion; electrochemistry; materials; microstructure; steel; treatments.



Introducción

La corrosión es una reacción química (óxido - reducción) de los metales debida a un deterioro del material a consecuencia de un ataque electroquímico, es un tema de interés en la investigación, debido a que éste fenómeno representa cuantiosas pérdidas económicas en el sector industrial, ya que provoca deterioros en estructuras como: puentes, columnas de perforación, líneas de conducción de crudo, entre otros (Asrar, 2016).

En el sector petrolero, existen algunos tipos de corrosión, como la exposición al CO₂, H₂S u O₂

(Sevillano Ormaza, 2016) las mismas que son conocidas como corrosión dulce, corrosión ácida y oxidación respectivamente (López, 2016). Los materiales utilizados para el transporte de crudo son fabricados bajo norma API 5CT/ISO11960, son aceros micro aleados conocidos comúnmente como Aceros API 5L, y pueden ser tratados térmicamente para mejorar sus propiedades mecánicas, pero desafortunadamente poseen baja resistencia a la corrosión.

El proceso de corrosión genera interés en la investigación mundial, con el fin de encontrar métodos de protección que disminuyan este efecto, y prolongar la vida útil de ductos y tuberías específicamente en procesos de extracción y conducción de crudo (Aldás Revelo, 2013).

Ecuador, al ser un país petrolero tiene un gran interés en la búsqueda de soluciones para evitar o disminuir la corrosión, pues ésta provoca rotura de tuberías lo que genera como consecuencia derrames de crudo y desencadena problemas no solo económicos por el paro de la producción, sino también a nivel ambiental y social (Meza Aldas, 2017). En el país la corrosión causó el 28% del total de accidentes de derrames de crudo entre el 2000 y 2010 (Gil, 2013). Así como lo menciona C. Melo en su estudio realizado en el 2010 la corrosión posee un 65% de influencia en las fallas internas de tuberías usadas en el transporte de crudo (Melo, 2017). La región oriental debido a la ubicación geográfica posee un 83% de humedad relativa principal causante de la corrosión atmosférica, ya que existe una fina capa de humedad (vapor de agua condensada) que se hace invisible a simple vista y que actúa como electrolito incrementando notoriamente la velocidad de corrosión (López, 2016).

El control de la corrosión en oleoductos es realizado por técnicos especialistas en mantenimiento preventivo y correctivo, por lo general el control más utilizado es el externo, que consiste en aplicar recubrimientos anticorrosivos a la tubería, que puede estar en aire o en tierra, y que tenga la capacidad de soportar la manipulación en el montaje, y en la operación (Negrón Nima, 2019).

En esta investigación se pretende encontrar un método de protección de la corrosión en materiales API 5L X42 y API 5L Grado tratados térmicamente con recocido, y bonificado, normalizado además material sin tratamiento térmico (suministro), que son utilizados en el transporte de crudo en el SOTE, por esta razón, el objetivo de la presente investigación consiste en determinar la presencia de carbonatos y bicarbonatos en la superficie del material y como aportan a la disminución de la tasa de corrosión dulce. Además, verificar la factibilidad de prolongar la vida útil de las tuberías de transporte de crudo mediante este método. Ello resultaría un gran aporte a la economía y al medio ambiente.

La experimentación se basa en exponer al material a condiciones similares a las reales a través agua de mar sintética y saturada con CO₂. La tasa de resistencia a la corrosión medida en mpy (milipulgadas por año) se obtuvo a partir de la técnica electroquímica que utiliza las curvas de polarización de Tafel. La ecuación de Stern y Geary para encontrar la corriente de corrosión, y con los datos obtenidos determinar la velocidad de corrosión mediante la ecuación de la ley de Faraday (Aperador Chaparro, 2010).

Materiales y métodos

En esta investigación se utilizó Acero API 5L X42 y Grado B. Las probetas de cada uno



de los aceros tienen las siguientes medidas: treinta milímetros de ancho, treinta milímetros de largo y cuatro milímetros de espesor. Doce muestras fueron tratadas térmicamente y utilizadas para analizar la microestructura. Además, se usaron dos muestras para realizar los ensayos de dureza Brinell y Vickers, y tres muestras adicionales de suministro, normalizado, recocido y bonificado para efectuar ensayos de impacto Charpy.

Análisis de la composición química.

La composición química de los materiales se obtuvo utilizando un Q2-ION espectrómetro de chispa BRUKER de suministro argón. Se tomaron tres mediciones en las probetas denominadas como suministro para el material API 5L X42 y API 5L Grado B, las cuales se puede observar en la Tabla 1 y Tabla 2 respectivamente.

Tabla 1

Composición química del acero API 5L X42 (wt. %)

Elemento %	Sección de Tu- bería	Especificación API 5L X42
С	0.24	0.28 máx.
Mn	1.30	1.30 máx.
Si	0.33	
Cr	0.08	
Mo	0.04	
Ni	0.05	
Cu	0.07	
Al	0.02	
Co	0.01	
V	0.01	
Sn	0.01	
Fe	97.84	

Tabla 2

Composición química del acero API 5L Grado B (wt. %)

Elemento	Sección de	Especificación API 5L X42	
%	Tubería		
С	0.27	0.28 máx.	
Mn	0.4	1.20 máx.	
P	0.003	0.03 máx.	
S	0.004	0.03 máx.	
Si	0.27		
Cr	0.14		
Mo	0.05		
Ni	0.06		
Cu	0.10		
Al	0.04		
Со	0.01		
V	0.007		
Sn	0.01		
Fe	98.63		

Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos aplicados en la investigación son normalizado, recocido y bonificado, siguiendo el procedimiento detallado a continuación:

- Precalentamiento del horno a 400 °C.
- Calentamiento de la probeta según el tratamiento térmico.
- Permanencia acorde al tratamiento térmico.
- Enfriamiento.

Análisis microestructural

Cada una de las probetas se lijó mediante papeles abrasivos de la serie 240, 320, 400, 600,

1000, 1200 y 1500, además, se pulió de forma mecánica, haciendo uso de alúmina Buehler, hasta alcanzar un acabado de espejo, para luego observar la morfología del material.

Se empleó el microscopio óptico



Olympus BX41M-LED y el microscopio electrónico JEOL JSM-IT100 (LA) para capturar las micrografías de cada una de las probetas tratadas térmicamente, así como las de suministro, además del uso de análisis SEM mediante el microscopio electrónico de barrido.

Análisis de resistencia a la indentación

Para la ejecución del ensayo de dureza Vickers se utilizó el equipo Micro-durometro FUTURE TECH-FM800-FMX8340, con los parámetros establecidos en la Tabla 3.

Tabla 3Parámetros de ensayo de Dureza Vickers

Parámetros	
Carga aplicada	9.807 N
Tiempo de aplicación	15 segundos

De forma similar se realiza los ensayos de dureza Brinell, mediante el uso de Durómetro ERNST-NR3DR-4651, con las condiciones de la Tabla 4.

Tabla 4Parámetros de ensayo de Dureza Brinell.

Parámetros	
Patrón de ensayo	95.4 HB/30 ± 5
Tiempo de aplicación	15 segundos

Ensayo de impacto

Para el ensayo de impacto se considera la norma ASTM E23, empleada para materiales metálicos a temperatura ambiente, mediante el uso del equipo máquina de ensayos Charpy PIC 450/C- M152552R14, con los parámetros establecidos en la Tabla 5.

Tabla 5Parámetros de ensayo de Impacto

Parámetros	
Entalle	V
Energía Aplicada	450 Joules

Ensayos de corrosión

Se analizaron ocho muestras, con las siguientes medidas: diámetro 15 mm y espesor de

3 mm. Los ensayos se realizaron en una celda METROHMTM de un litro de capacidad, equipada con un electrodo de referencia Ag/AgCl, electrodo contador de acero inoxidable, portamuestras de polipropileno y un potenciostato PGSTAT 204.

Las muestras se lijaron con papel abrasivo de la serie 240, 320, 400, 600, 1000, 1200 y 1500,

adicional a ello, se pulieron con alúmina, hasta obtener un acabado tipo espejo.

En cada una de las muestras se verificó el área de 1 cm², exponiéndolas a la solución de agua de mar sintético, basado en la norma ASTM D-1141 (American Society for Testing and Materials., 2020), cada una de las sustancias establecidas en la Tabla 6 se pesan en una balanza analítica para luego disolverlas en 100 ml de agua destilada, siguiendo el proceso de homogenización y aforo de la sustancia con 24 horas de anticipación al ensayo electroquímico para lograr una absoluta disolución. Adicional, se satura de forma continua con gas CO₂, durante el ensayo electroquímico, cuyos valores de pH oscilan entre 5,70 – 6,1, para el acero API 5L X42 y 5,60 – 5,74, para el acero API 5L Grado B.

Tabla 6Composición química del agua de mar sintético.

Compuestos	Concentración g/L
NaCl	24.53
MgCl2	5.20
Na2SO4	4.09
CaCl2	1.16

KCl	0.695
NaHCO3	0.201
KBr	0.101
Н3ВО3	0.027
SrCl2	0.025
NaF	0.003



Con la finalidad de replicar las condiciones de agua de mar se establece un pH de 7, por lo que se elabora la solución de neutralización de NaOH a 0,1 M, de acuerdo con la normalidad recomendada se establece la ecuación 1 y 2.

$$N = \frac{eq}{I_{\text{columities}}} = \frac{\text{moles de NaOH}}{I_{\text{columities}}} \tag{1}$$

$$0,1 = \frac{moles\ de\ NaOH}{1\ I_{solución}}$$

$$moles\ de\ NaOH = 0.1\ Mol\ NaOH \times \frac{39.997g}{1\ mol\ NaOH}$$
 = 3.999\ mol\ NaOH

De acuerdo con las consideraciones del manual del equipo (B.V, 2017), cada una de las pruebas se llevó a cabo en un área aislada de otros equipos, utilización de un regulador de voltaje para conectar la celda de corrosión y verificar que los cables no se crucen con ninguna otra línea eléctrica.

Se utilizó la velocidad de exploración de $0.000167~V/s~y~los~potenciales de barrido fueron entre -0,3 <math>V_{\rm OCP}~y~0,3~V_{\rm OCP}$ se realizó dos pruebas de polarización lineal para cada muestra. Finalmente, se realizaron los análisis EDS con el equipo SEM.

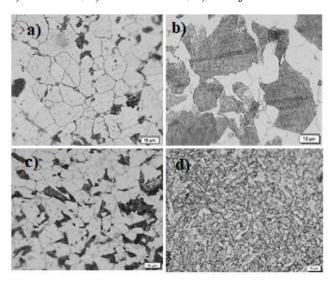
Resultados y discusión

Análisis químico y microestructural del acero API 5L X42

El proceso de toma de micrografías se realizó con ayuda del revelador Nital al 5%, durante un tiempo de 5 segundos en todas las probetas. Las micrografías analizadas del acero API 5L X42 se ilustran en las Figura.1.

Figura 1

Micrografías realizadas a 100X. a) suministro, b) recocido, c) normalizado, d) bonificado



De acuerdo con la Figura. 1a, se puede observar una matriz ferrítica (sección blanca), junto a pequeñas áreas de perlita (sección oscura), la microestructura laminada se da en base a la segregación de perlita representada en forma de bandas producto del proceso de manufactura de los tubos sin costura.

La Figura.1b, presenta una matriz de ferrita, junto a líneas alargadas (bandas) de perlita, es decir mediante el tratamiento térmico de recocido, la perlita sigue formando bandas más ordenadas en comparación a la probeta de suministro.

La Fig.1c, muestra el tratamiento térmico de normalizado, mismo que provoca que las fases de ferrita y perlita tenga mejor distribución además de refinamiento de grano.

La Figura.1d, muestra una morfología de cementita más la adición de perlita, caracterizada de forma visual por agujas, mismas que son producidas en el proceso de temple seguido de un calentamiento.

Análisis químico y microestructural del acero API 5L Grado B.

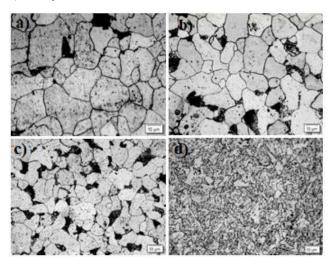
Mediante el análisis microestructural se garantiza la posibilidad de recolectar gran cantidad de datos como las fases dentro del



material, las metalografías se presentan en la Figura 2.

Figura 2

Micrografías realizadas a 100X. a) suministro, b) recocido, c) normalizado, d) bonificado



Con base en la Figura.2a, se puede observar una fase perlítica en una matriz ferrítica, adicionalmente se tiene pequeñas inclusiones catalogadas como óxidos en los límites de grano.

La Figura. 2b, presenta una micro estructura de matriz ferrítica junto a pequeños granos de perlita mejorando en cada tratamiento térmico el refinamiento del grano.

De acuerdo con la Figura. 2c, se tiene fases de ferrita (matriz), más la adición de perlita, donde la sección blanca y en mayor cantidad pertenece a la ferrita mientras que la sección oscura pertenece a la fase perlita, se encuentra tamaño y forma de grano no homogéneo, adicional pequeñas formaciones de carburos en los límites de grano.

La Figura.2d, muestra la formación de espigas de perlita, posee una matriz de cementita más la adición de perlita, se puede observar inclusiones redondas y alargadas catalogadas como óxidos de aluminio (Guerrero, s.f.).

De acuerdo con, A. Dugstad y otros se determina que el parámetro microestructural, como, fases presentes, tamaño de grano, fisuras o grietas, además de inclusiones, inciden en gran magnitud en cambiar las características y la cinética de la formación de productos de corrosión (Dugstad, 2001) y (Al-Hassan, 1998).

Dureza Vickers y Brinell en el acero API 5L X42

Cada uno de los ensayos en el acero API 5L X42, determinaron un valor promedio de dureza para cada tratamiento térmico y la muestra de suministro. Las probetas suministro poseen una dureza de 147,44 HV. Las muestras recocidas presentaron una dureza de 141,16 HV, siendo éste el valor más bajo entre todas las muestras analizadas. Debido al tratamiento de normalizado se obtiene una dureza de 148,46 HV, mientras que, para las probetas del tratamiento térmico de bonificado, presenta una dureza de 173,7 HV, el mismo es destacado por el proceso térmico y las fases presentes.

La Figura.3 representa valores de dureza Brinell y Vickers promedios para las muestras tratadas térmicamente y suministro.

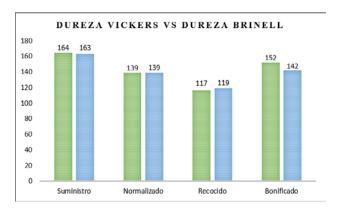
Los ensayos realizados a las probetas suministro, reflejan un valor promedio de dureza de

146 HB, así mismo los ensayos de recocido presentan una dureza de 12,6 HB demostrando el aumento de ductilidad del material y por tal disminución de dureza, mientras que los ensayos realizados en las probetas de normalizado determinan un valor de 147,4 HB, y en el tratamiento de bonificado un valor promedio de dureza de 158 HB.



Figura 3

Representación de dureza Vickers y dureza Brinell para el acero API 5L X42



Dureza Vickers y Brinell en el acero API Grado B

El análisis de dureza Vickers se realizó de acuerdo con la norma NTE INEN ISO 6507-1, la dureza de las muestras suministro representa un valor de 164,2 HV en comparación con el valor de dureza promedio de las probetas recocido con un valor de 116,58 HV que es menor, lo que significa que mejorará la ductilidad y disminuirá en gran cantidad la dureza del material.

Las probetas de normalizado tienen un valor de dureza de 138,74 HV, en relación con las probetas de bonificado que poseen una dureza de 151,9 HV, lo que significa que el valor más cercano a la dureza de la muestra suministro depende del tratamiento de bonificado (templado y sucesivo calentamiento).

En la Figura.4, se detalla la relación entre la dureza Brinell y dureza Vickers, cuyo mayor valor la posee la probeta de suministro con 163,2 HB en comparación con la probeta recocida con 119,4 HB que es el valor mínimo y además un valor intermedio de dureza de la muestra de normalizada con 139,2 HB. El resultado promedio obtenido de las muestras de bonificado es de 142,2 HB, que es el valor más cercano al promedio obtenido por parte de las muestras suministro.

Figura 4

Representación de dureza Vickers y dureza Brinell para el acero API 5L Grado B

$$\frac{W}{At} = \frac{Mi}{nAF} \tag{3}$$

Dónde:

w= tasa de corrosión [mmy; mpy; mg.dm².dia⁻¹]

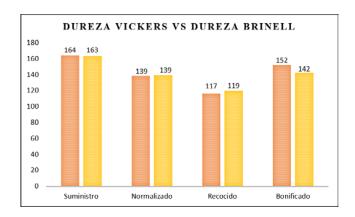
M= Masa molar [g.mol⁻¹]

n= número de electrones

A= área de exposición [mm², in²]

t= tiempo [año, día, seg]

F=constante de Faraday [96500 C/eq.



Ensayo de impacto del acero API 5L X42 y API 5L Grado B

Cada uno de los ensayos de impacto se realizaron en base a la norma ASTM E23, con un entallado en "V" y una carga de 450 Joules, para los tratamientos de normalizado, recocido, bonificado y suministro, los valores promedio para el acero API 5L X42 y API 5L Grado B, se detallan en la Tabla 7 y Tabla 8, respectivamente.



Tabla 7Ensayos de impacto en el acero API 5L X42

Tratamiento Tér- mico	Altura (cm)	Ancho (cm)	Temperatura °C	Humedad %	Energía Absorbida Promedio (J)
Sumin- istro	0.797	0.5	23.8	47.9	84.6
Reco-	0.794	0.503	24.2	47.3	65.9
Normal- izado	0.806	0.492	23.8	48.8	92.5
Bonifi- cado	0.777	0.499	23.9	47.8	107.7

Ensayos de impacto en el acero API 5L Grado B

Tabla 8

Tratamiento Térmico	Altura (cm)	Ancho (cm)	Tempera- tura °C	Humedad %	Energía Absorbida Promedio (J)
Sumi- nistro	0.947	0.634	22.9	57.3	71.1
Reco- cido	0.811	0.500	23.1	56.6	45.9
Nor- maliza- do	0.798	0.498	22	59.1	51.5
Bonifi- cado	0.799	0.501	22.6	57.5	64.6

Con base en los resultados obtenidos del acero API 5L X42, se observa mejor capacidad de absorción al impacto de la probeta de bonificado con 107,7 (J), y menor capacidad en el tratamiento de recocido con 65,9 (J), mientras que en el acero API 5L Grado B, el tratamiento con mejor capacidad de absorción se da en la probeta suministro con 71,1 (J) y menor capacidad de

absorción en el tratamiento de recocido con 45,9 (J).

Después de comparar ambos materiales, se determina que el mejor tratamiento en relación con la absorción de energía es el bonificado para el acero API 5L X42 y para el acero API 5L Grado B es la muestra suministro. En conclusión, el material que mejores características presenta es el acero API 5L X42 con un tratamiento térmico de bonificado por lo que se recomendaría en el uso de transporte y extracción de crudo.

Corrosión electroquímica

Para cada uno de los ensayos electroquímicos se obtiene los potenciales de corrosión (Ecorr) y las corrientes (Icorr) de la intersección de las pendientes anódica y catódica.

Para el cálculo de la tasa de corrosión se utilizó la ley de Faraday que describe la electrólisis que se origina en el proceso de corrosión electroquímica, expresada en la ecuación (3) (Ahmad, 2006).

$$\frac{W}{At} = \frac{Mi}{nAF} \tag{3}$$

Dónde:

w= tasa de corrosión [mmy; mpy; mg.dm².dia⁻¹]

M= Masa molar [g.mol⁻¹]

n= número de electrones

A= área de exposición [mm², in²]

t= tiempo [año, día, seg]

F=constante de Faraday [96500 C/eq.

Los potenciales de corrosión y las corrientes de corrosión se presentan en las Tabla 9 y 10, además, se detallan las tasas promedio de corrosión en los aceros API 5L X42 y API 5L Grado B.

Para obtener las tasas de corrosión en cada uno de los tratamientos térmicos y probetas de suministro, se promediaron dos medidas.



Tabla 9

Parámetros de corrosión obtenidos de las curvas de polarización de Tafel del acero API 5L X42

Probetas	Pruebas	Ecorr (V)	Icorr (µA/ cm²)	Tasa de corrosión (mpy)
Sum- inis- tro	1	-0.68454	107.79	49.3297
Su ini tro	2	-0.6787	118.96	54.4416
Nor- mal- izado	1	-0.5084	2.08	0.9537
Nc ma iza	2	-0.5454	3.69	1.6898
1.5	1	-0.7116	15.29	6.9983
Re- coci- do	2	-0.7087	25.40	11.6251
n- :a-	1	-0.5684	5.43	2.4882
Bon- ifica- do	2	-0.5224	6.12	2.8012

Tabla 10

Parámetros de corrosión obtenidos de las curvas de polarización de Tafel del acero API 5L Grado B

	1	ī	I	1
Probetas	Pruebas	Ecorr (V)	Icorr (μΑ/ cm²)	Tasa de corrosión (mpy)
-S	1	-0.63607	107.02	81.92792295
Suminis- tro	2	-0.64849	127.22	58.22182079
	1	-0.64323	203.1	92.94805693
Normal- izado	2	-0.6455	107.05	48.94108564
op	1	-0.62059	122.87	56.23105738
Recocido	2	-0.65093	133.84	61.25144234
a-	1	-0.65392	75.313	34.46675042
Bonifica- do	2	-0.65101	68.817	31.49387707

En cada uno de los ensayos se evaluó 30 minutos del OCP (Open Circuit Potencial), y de forma sucesiva 60 minutos en la prueba electroquímica con la saturación de CO₂ en un flujo continuo a presión atmosférica. De acuerdo con los resultados obtenidos de la resistencia a la corrosión evaluada en el acero API 5L X42, el Normalizado presenta mejores características a

continuación le sigue el Bonificado, Recocido, Suministro. En tanto que para el acero API 5L Grado B, la resistencia a la corrosión se presenta en el siguiente orden: Bonificado, Recocido, Suministro, Normalizado.

Análisis SEM y EDS de productos de corrosión

Es importante destacar que en todas las muestras del acero API 5L X42, se observó secciones blancas, mismas que luego del análisis EDS, se verificó la presencia de sales, elementos como Cl, NA e inclusiones.

En el acero API 5L Grado B, se observó mejor la disolución de elementos, ya que el tiempo de permanencia del electrolito antes de realizar el ensayo fue de 24 horas, lo cual se puede corroborar mediante las imágenes.

Los análisis químicos de las Figuras. [4 hasta 11], confirmaron que la capa que cubre la superficie del material corresponde a productos de corrosión y la presencia de carbonatos de hierro, además de soluciones de cloruro (Wang, 2015).

Las reacciones que anteceden a la presencia de una fina capa protectora inician en la formación de ácido carbónico, como se indica en la ecuación 4.

$$CO_2(g) + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3(\text{ácido})$$
 (4)

El proceso de corrosión se presenta de acuerdo con las siguientes reacciones catódicas [17]:

$$H_2CO_3$$
 (ácido) + 2 e⁻ \rightarrow H_2 + 2 HCO_3^- (5)

$$2 \text{ HCO}_{3}^{-} + 2 \text{ e}^{-} \rightarrow \text{H}_{2} + 2 \text{ CO}_{3}^{-}$$
 (6)

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
 (7)

La reacción anódica se encuentra dada por la ecuación (7), una vez que se encuentra el hidrógeno libre y se presente el proceso de oxidación del hierro (Sevillano Ormaza, 2016).



$$Fe = Fe^{2+} + 2e^{-}$$
 (8)

$$Fe + OH^- \leftrightarrow FeOH + e^-$$
 (9)

$$Fe + OH^- \leftrightarrow FeOH^+ + e^+$$
 (10)

$$Fe + OH^- \leftrightarrow Fe^{2+} + OH^-$$
 (11)

A partir de la siguiente reacción ya se presenta una delgada capa protectora [17]:

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow H_2 + FeCO_3$$
 (12)

$$Fe^{2+} + 2 HCO_{3}^{-} \rightarrow Fe(HCO_{3})_{2}$$
 (13)

$$Fe(HCO_3)_2 \rightarrow FeCO_3 + CO_2 + H_2O \tag{14}$$

Una vez analizadas las ecuaciones se verificó un pH de 7 ± 0.3 , lo que establece que la velocidad de corrosión se encuentra relacionada directamente conforme a las especificaciones de J. Bokris (JO'M, 1961), el mismo procedimiento se encarga de la formación del precipitado de carbonato de hierro (FeCO $_3$).

Figura 5

Curvas de polarización del acero API 5L X42 a) suministro, b) normalizado, c) recocido, d) bonificado

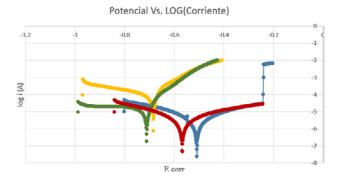
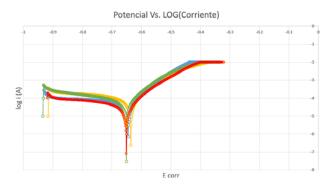


Figura 6

Curvas de polarización del acero API 5L Grado B a) suministro, b) normalizado, c) recocido, d) bonificado



Las curvas de Tafel se representa en la Figura. 5 y Figura. 6, para el acero API 5L X42 y API 5L Grado B respectivamente, donde se puede observar mayor tendencia negativa en la región catódica del acero API 5L X42, como punto de partida de la curva de polarización, sin embargo, para el acero API 5L Grado B, presenta similitudes en la región anódica para los tratamientos térmicos y de suministro, ya que las muestras no presentan saltos que permitan el paso de corrosión localizada (pitting).

En cada una de las pruebas realizadas se observó un comportamiento electroquímico variable, diferencia de potenciales y corrientes, por lo que mediante el uso del sustituto de agua de mar a 0,1 M saturada con CO₂ se alcanza valores de potencial negativos, por lo tanto, se predice un sistema con tendencia a estar activo ante la formación de carbonatos. (Montes, 2016).

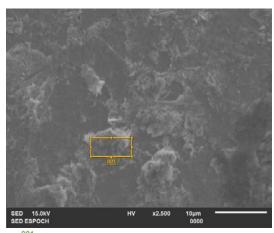
De acuerdo con Z. Yin y otros (Yin, 2009), la hidratación de CO₂, provoca una reacción química lenta, misma en la que se puede dar la disociación de una pequeña fracción de ácido carbónico, en dos pasos, entre ellas se define la formación de iones de hidrógeno, bicarbonatos y carbonatos, el primer paso se da, mediante la reacción anódica, que es la disolución del hierro, mientras que la reacción catódica incluye la reducción de iones hidrógeno además de carbonatos, y en pocas o escasas ocasiones iones de bicarbonatos, es por ello que, se presenta la formación de carbonatos en el proceso de análisis de la morfología SEM



observadas en las Figuras. [7 hasta 14].

Figura 7

Morfología SEM y espectrometría de rayos X de la probeta suministro del acero API 5L X42



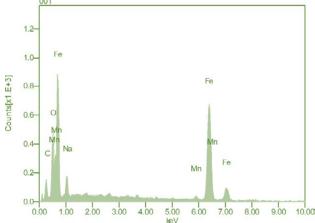
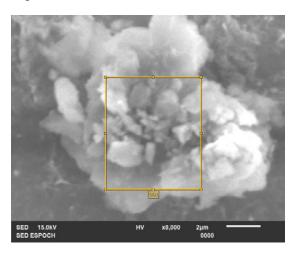


Figura 8

Morfología SEM y espectrometría de rayos X de la probeta normalizado del acero API 5L X42



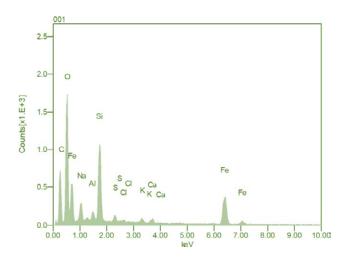
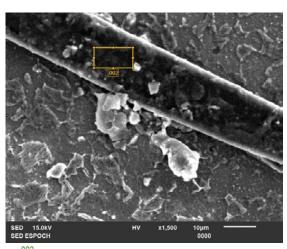


Figura 9

Morfología SEM y espectrometría de rayos X de la probeta recocido del acero API 5L X42



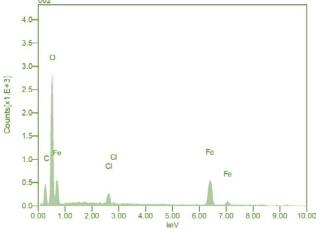
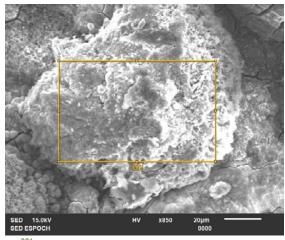




Figura 10

Morfología SEM y espectrometría de rayos X de la probeta bonificado del acero API 5L X42



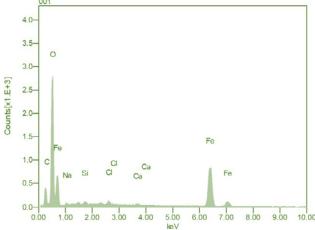
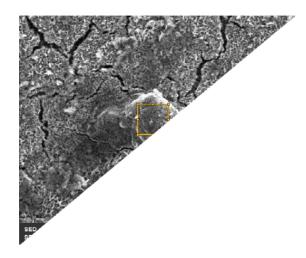


Figura 11

Morfología SEM y espectrometría de rayos X de la probeta suministro del acero API 5L Grado B



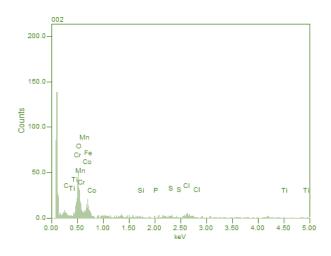
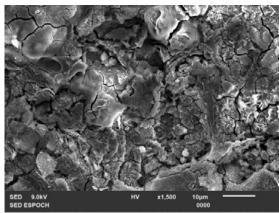


Figura 12

Morfología SEM y espectrometría de rayos X de la probeta normalizado del acero API 5L Grado B



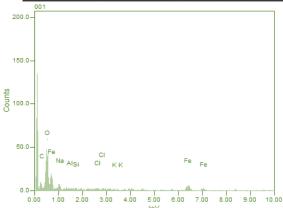
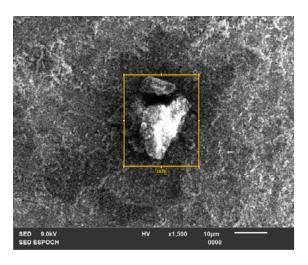




Figura 13

Morfología SEM y espectrometría de rayos X de la probeta recocido del acero API 5L Grado B



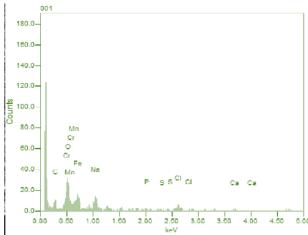
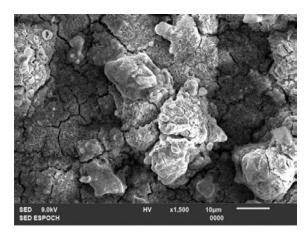
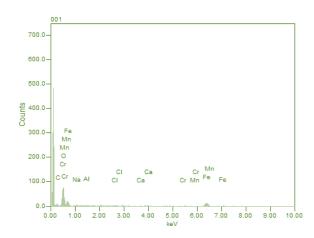


Figura 14 *Morfología SEM y espectrometría de rayos X de la probeta bonificado del acero API 5L Grado B*





En las Figuras. [11 hasta la 14], se puede verificar las proporciones químicas de cada uno de los elementos en diferentes tratamientos térmicos, observando en pequeña magnitud ruido en las espectrometrías de rayos X, por lo que mediante las imágenes de las probetas se confirmó la formación de productos de corrosión, distinguiéndose en ciertas secciones pequeñas fisuras y zonas denominadas como pozo de corrosión joven (Villavicencio, 2020).

De acuerdo con Stansbury y Buchanan (Stansbury, 2020), a partir de secciones de corrosión, ya sean fallas o fisuras presentes en el metal, ayudan a la predicción del proceso de corrosión.

En los datos de obtención de la espectrometría de rayos X, se evidencia la presencia de iones desarrollados en la corrosión electroquímica, entre ellos se puede constatar sodio (Na) y oxígeno (O) al igual que elementos de interés como hierro (Fe) y carbono (C), revelando el comportamiento de activación del proceso de corrosión.

En resumen, se determinó la presencia de una fina capa de carbonatos en las probetas de suministro, normalizado, recocido y bonificado tanto en el acero API 5L X42 y API 5L Grado B. El análisis químico mediante EDS, comprueba la presencia de óxidos además de la presencia de una capa de productos de corrosión.

A partir de la saturación con CO₂, y más aún la saturación de una sal, al momento de reposar sobre la superficie del material,



tiende a favorecer la presencia de delgadas capas protectoras como la siderita o capas compuestas por FeCO₃ (Nešić, 2007), misma que se puede observar en la Figura 14.

Así también Burkle, (Burkle, 2017) menciona que el FeCO₃ (carbonato de hierro), es estructuralmente similar y se considera la contraparte de la escala de CaCO₃ (calcita), misma que se denota de las gráficas de espectrometría de rayos X, iones de calcio (Ca), siendo ambos solubles al agua de mar, en sí, el carbonato de hierro dentro de un análisis estructural cristalino ocupa una posición octaédrica, es decir, el átomo de hierro reemplaza al átomo de calcio, de forma que el carbonato de calcio suplanta la calcita, esto se cumple para aceros al carbono en entornos de CO₂.

El análisis de los productos de corrosión se realizó conforme a la observación de la morfología SEM, misma que de forma visual se puede detallar que las secciones más obscuras representan mayor concentración de carbonatos (FeCO3), (Benamor, 2018), además de lo ya mencionado puede presentarse agregados como carbonatos de calcio (CaCO3), en sí depende mucho de los elementos aleantes que lo conforman.

De forma adicional en el acero API 5L X42, es preciso detallar las fases encontradas ya que son las que facilitan el proceso de corrosión, por ejemplo, la fase ferrita que se disuelve antes que la fase de cementita tiene una etapa de transición la que favorece la presencia de una fina capa de carbonato de hierro.

Por otra parte, en el acero API 5L Grado B, luego de analizar los datos y la morfología presente, se verifica la existencia de pequeñas láminas de cementita, misma que de acuerdo con Ochoa y otros (Ochoa, 2015) (Farelas, 2010), se encuentra relacionado directamente a la producción de una capa protectora del material, por lo que se puede observar la formación de capas de siderita o carbonato de hierro que funciona como cátodo, cuyo producto es la disolución del hierro.

Conclusiones

El electrolito catalogado como agua de mar sintética, preparado bajo norma ASTM D-1141, es considerado uno de los mejores electrolitos para la realización de estos ensayos de corrosión, se hace necesario realizar un reajuste del pH luego de la saturación con CO₂, este ajuste se lo hace al incrementar solución de NaOH a 0.1 M.

El objetivo al realizar un tratamiento térmico (TT) es mejorar ciertas propiedades mecánicas o físicas del material, para TT de normalizado y recocido sean del API 5L X42 o el API 5L Grado B, poseen microestructuras donde predomina la ferrita y la perlita al igual que las probetas de suministro, los cambios considerables se llevan a cabo en el bonificado API 5L X42 constituido por martensita proporcionando mayor dureza.

Con respecto a la velocidad de corrosión que indica la capacidad que posee un material a corroerse. Para un acero API 5L X42 normalizado, su tasa de corrosión es 2.54% menor con relación al suministro, para aceros API 5L Grado B bonificado, presenta mejores propiedades reduciendo la corrosión en un 46.47% con respecto al normalizado.

En base a los resultados de la investigación la dureza y la tasa de corrosión no guardan relación.

Debido a la formación de carbonatos de hierro, tomando en cuenta los datos arrojados por el SEM mediante el análisis EDS, se concluye que para tuberías con acero API 5L X42 utilizadas en extracción y conducción de crudo se debe utilizar tuberías normalizadas y cuando sean aceros API 5L Grado B usadas para el mismo propósito se debe usar tubería bonificada.

Referencias bibliográficas

Ahmad, Z. (2006). Principles of corrosion engineering and corrosion control. . Elsevier.

Aldás Revelo, Ó. M. (2013). Estudio de



- rentabilidad financiera de los contratos petroleros que mantiene el estado con la empresa privada de servicios petroleros. Estudio de rentabilidad financiera de los contratos petroleros que mantiene el estado con la empresa privada de servicios petroleros. PUCE.
- Al-Hassan, S. M. (1998). Effect of microstructure on corrosion of steels in aqueous solutions containing carbon dioxide. *Corrosion*, 54-60.
- American Society for Testing and Materials. (2020). Standard practice for the preparation of substitute ocean water. *ASTM International*.
- Aperador Chaparro, W. V. (2010). Estudio de la resistencia a la corrosión electroquímica de electro-recubrimientos níquel/cobre obtenidos por corriente pulsante. *Ingeniería y desarrollo*, 48-61.
- Asrar, N. M. (2016). La corrosión: La lucha más extensa. *Oilfield Review*, 365-51.
- B.V, M. A. (02 de 05 de 2017). NOVA. Obtenido de NOVA: https://www.ecochemie.nl/download/NovaSoftware/NOVA_2.1.2_User Manual.pdf
- Benamor, A. T. (2018). Effect of temperature and fluid speed on the corrosion behavior of carbon steel pipeline in Qatari oilfield produced water. . *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 218-227.
- Burkle, D. P. (2017). Understanding the Formation of Protective FeCO3 on to Carbon Steel Pipelines during CO2 Corrosion (Doctoral dissertation. *Doctoral dissertation, University of Leeds*.
- Dugstad, A. H. (2001). Effect of steel microstructure on corrosion rate and protective iron carbonate film formation. *Corrosion*, 57-61.
- Farelas, F. G. (2010). Evolution of dissolution processes at the interface of carbon steel corroding in a CO2 environment studied by EIS. *Corrosion Science*, 509-517.
- Gil, I. (2013). ¿ Por qué hay un derrame petrolero por semana en Ecuador.

- Guerrero, P. (s.f.). Diseño y construcción de una pulidora metalográfica para el laboratorio de ingeniería mecánica de la Universidad Santo Tomás Seccional Tunja. Obtenido de Diseño y construcción de una pulidora metalográfica para el laboratorio de ingeniería mecánica de la Universidad Santo Tomás Seccional Tunja.
- JO'M, B. D. (1961). The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron. *Electrochimica Acta*, 325-361.
- López. (2016). Cisterna como inhibidor verde de a¿la corrosión de un acero API X42 en una salmuera sintética saturada con CO2. Cisterna como inhibidor verde de a¿la corrosión de un acero API X42 en una salmuera sintética saturada con CO2. Instituto Politécnico Nacional.
- Melo, C. (2017). Melo, C. (2017). Key Performance Indicators (KPIs) for Evaluation of Corrosion Control Status in the Gathering Pipelines of an Oil Production Field of the Amazon Basin in Ecuador. STEM Corros.
- Meza Aldas, H. R. (2017). Análisis hidrodinámico de la situación actual y de los diferentes escenarios propuestos dentro de la red de oleoductos del bloque 58-Lago Agrio.
- Montes, O. F. (2016). Comportamiento a la corrosión del acero API X70 soldado por el proceso de doble arco sumergido inmerso en diferentes medios corrosivos. *Soldagem & Inspeção*, 172-184.
- Negrón Nima, D. M. (2019). Estudio y mejora en el diseño de un sistema de detección de fugas y SCADA en oleoductos de Refinería Talara.
- Nešić, S. (2007). Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines—A review. *Corrosion science*, 4308-4338.
- Ochoa, N. V. (2015). CO2 corrosion resistance of carbon steel in relation with microstructure changes. *Materials Chemistry and Physics*, 198-205.
- Sevillano Ormaza, G. E. (2016). Estudio del uso de tubería especial de producción para



- mitigar la corrosión en el Campo Palo Azul, Reservorio Hollín . Estudio del uso de tubería especial de producción para mitigar la corrosión en el Campo Palo Azul, Reservorio Hollín . Quito, Ecuador.
- Stansbury, E. E. (2020). Fundamentals of electrochemical corrosion. ASM internationa.
- Villavicencio, J. U. (2020). The role of non-metallic Al2O3 inclusions, heat treatments and microstructure on the corrosion resistance of an API 5L X42 steel. *Journal of Materials Research and Technology*,, 5894-5911.
- Wang, Y. C. (2015). Effect of pH and chloride on the micro-mechanism of pitting corrosion for high strength pipeline steel in aerated NaCl solutions. *Applied Surface Science*, 746-756.
- Yin, Z. F. (2009). Effect of temperature on CO2 corrosion of carbon steel. . Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films,, 517-523.