

EVALUACIÓN DEL EFECTO SINERGÍSTICO ENTRE LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS Y EL CONTENIDO DE CO₂ EN UN ACERO API 5L GRADO B, MEDIANTE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

OSCAR REY CASTELLANOS

Ingeniero Metalúrgico

MS.c Ingeniería de Materiales

Universidad Industrial de Santander

oreyc26@yahoo.es

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

Ingeniero metalúrgico

Ph.D en corrosión

Universidad industrial de Santander

dypena@uis.edu.co

Fecha de Recibido: 30/03/2010
Fecha de Aprobación: 26/05/2010

RESUMEN

En este trabajo se evaluó la corrosión por picado del acero API 5L grado B en una solución salina y saturada con CO₂, las cuales hacen parte de los fluidos que interviene en la producción de crudo; la técnica utilizada para el estudio de este fenómeno fue la de ruido electroquímico (EN), para observar los posibles efectos sobre la superficie del electrodo; Las pruebas se realizaron a 25 y 45°C, variando la concentración de ion Cl⁻ entre 500 y 24000 ppm. Con el ensayo de ruido electroquímico se detectó de manera rápida el inicio del proceso de picado. Se llevaron a cabo pruebas de 2, 4, 6, 48, 480 horas, para garantizar un análisis confiable del fenómeno. Se pudo concluir que el comportamiento sinérgico entre los iones cloruros y el contenido de CO₂ sobre el acero al carbono API 5L grado B sumergido en solución salina a diferentes concentraciones y saturada con CO₂ por burbujeo afecta la microestructura del material.

PALABRAS CLAVES: Corrosión localizada, contenido de CO₂, acero API 5L Grado B, ruido electroquímico, concentración de NaCl.

ABSTRACT

In this study the pitting corrosion of steel API 5L grade B in saline solution and saturated with CO₂ was evaluated, which are part of the fluids involved in oil production, the technique used for the study of this phenomenon was electrochemical noise (EN), to observe the possible effects on the electrode surface; The tests were performed at 25 and 45°C, varying the Cl⁻ ions concentration between 500 and 24000 ppm. With the electrochemical noise test was detected the onset of pitting process. Tests were conducted at 2, 4, 6, 48, 480 hours, to ensure a reliable analysis of the phenomenon. Was concluded that the synergistic behavior between chlorides ions and CO₂ content on carbon steel API 5L grade B immersed in saline solution, at different concentrations and saturated by bubbling with CO₂, affects the microstructure of the material.

KEYWORDS: Localized corrosion, CO₂ contained, steel API 5L Degree B, electrochemical noise, NaCl concentration.

1. INTRODUCCION

Se ha estimado que el 80 % de las fallas ocurridas en los sistemas de producción y transporte de petróleo o gas son causadas por la corrosión y que normalmente se invierten enormes cantidades de dinero para prevenir, monitorear, inspeccionar y reparar los daños que causa, no solo en los equipos, en los campos productores y en refinería, sino que también los daños causados en el entorno y en la sociedad. En la industria del petróleo uno de los principales elementos que ocasionan las fallas en las tuberías de producción de hidrocarburos es el CO_2 . El mecanismo de daño por corrosión por CO_2 puede estar ligado a los altos contenidos de agua presentes en la mayoría de campos maduros en Colombia. Es necesario profundizar en este mecanismo para trabajar en función de su prevención disminuyendo el número de fallas que conlleve a prevenir pérdidas en producción e incidentes ambientales [1].

Los aceros al carbono son ampliamente empleados en el manejo de fluidos en este tipo de industria. Dependiendo de las condiciones de trabajo y la composición del material pueden llegar a iniciar procesos corrosivos formando capas de productos en la superficie metálica. Dichas capas pueden ser protectoras como es el caso de los carbonatos de hierro y de calcio [2].

El objetivo en este trabajo fue evaluar el comportamiento frente a la corrosión del acero API 5L Grado B usado para tuberías de producción, estudiando aspectos como la temperatura, concentración de cloruros, contenido de CO_2 por medio de la técnica de ruido electroquímico.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se empleó un acero al carbono con la siguiente composición química. Ver tabla 1.

Tabla 1. Composición química del acero API 5L Grado B.

Elemento %	Sección de Tubería	Especificación API 5L Grado B
C	0.253 ± 0.002	0.28 máx.
Mn	0.438 ± 0.001	1.20 máx.
P	0.012 ± 0.001	0.030 máx.
S	0.015 ± 0.001	0.030 máx.
Si	0.280 ± 0.001	---
Cu	0.101 ± 0.002	---
Ni	0.073 ± 0.001	---
Cr	0.060 ± 0.001	---

Elemento %	Sección de Tubería	Especificación API 5L Grado B
Nb	0.002 ± 0.002	---
V	0.002 ± 0.001	---
Ti	0.002 ± 0.001	0.04 máx.
Fe	Balance	---

El esquema básico usado para el montaje de las pruebas se muestra en la figura 1.

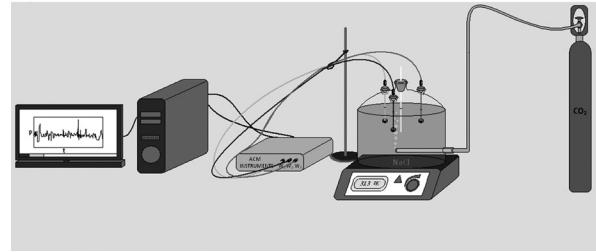


Figura 1. Esquema básico usado para la experimentación.

Como electrodos de trabajo se fabricaron discos con área de 1 cm^2 , la superficie de las muestras se desbastó empleando papel de SiC de diferente granulometría hasta número 600. Los ensayos se realizaron a 25°C y 45°C y presión atmosférica. Se empleó una celda electroquímica de tres electrodos y como electrodo de referencia se usó un electrodo de Ag/AgCl en condiciones estáticas. Como solución de trabajo se empleó NaCl con concentraciones de 500 a 24000 ppm, saturada con CO_2 desoxigenado, con un volumen de trabajo de 1,2 litros.

Se diseñó una jaula de Faraday empleando una malla fina de cobre de alta pureza para recubrir la celda electroquímica y minimizar fluctuaciones externas para las pruebas de ruido electroquímico. Finalizados los ensayos, las muestras fueron cuidadosamente retiradas y almacenadas en un desecador hasta la realización de los análisis de superficie.

Las mediciones electroquímicas se efectuaron con un equipo potenciostato galvanostato ACM. Las superficies fueron analizadas mediante microscopia coaxial, EDS, DRX y SEM.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos obtenidos a partir de estas evaluaciones fueron analizados usando un paquete estadístico. A continuación se registran y presentan los mismos para su respectivo análisis y discusión.

Se observó que las pruebas realizadas con concentraciones de cloruros de (500 ppm) y 25°C presentan inicios de corrosión por picado, indicando que a esta concentración la microestructura del material comienza a hacer afectada, además las profundidades determinadas son relativamente bajas como lo muestran las figuras 2 y 3. De igual manera se muestran los valores estadísticos mediante parámetros como: kurtosis, sesgo e índice de picado en la tabla 2, realizados a todas las condiciones, confirmando lo observado en las pruebas anteriormente mencionadas.

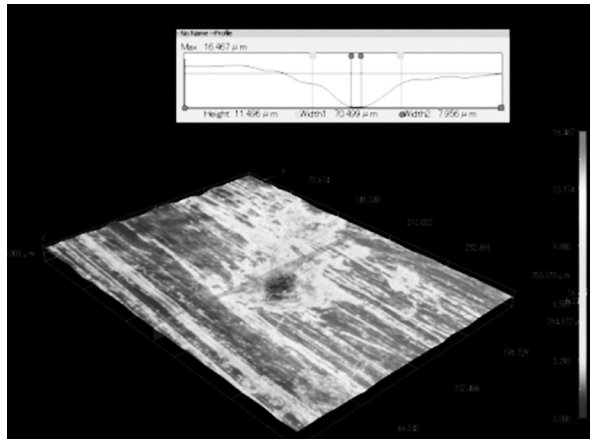


Figura 2. Superficie del acero API 5L grado B expuesta a 500 ppm de Cl⁻ y 25°C.

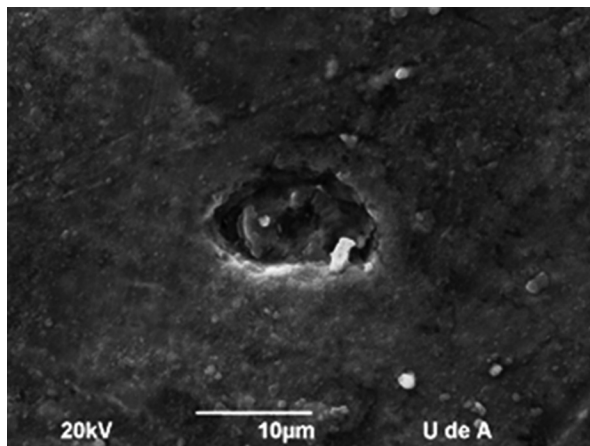
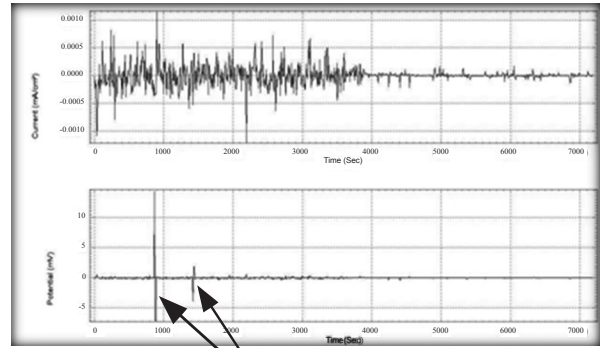


Figura 3. Morfología de la superficie del acero API 5L grado B expuesta a 500 ppm de Cl⁻ y 25°C

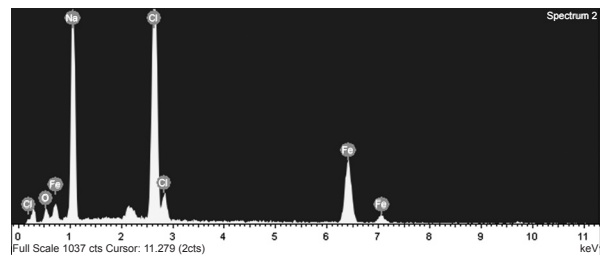
La prueba de ruido electroquímico para las anteriores condiciones muestra el siguiente espectro (figura 4). El espectro muestra la aparición de picado a los 13 minutos de iniciada la prueba.



Espectro de Ruido Electroquímico mostrando el inicio de picado a los 13 minutos de prueba, posteriormente presenta otro pico menos profundo a un tiempo de 20 minutos de prueba.

Figura 4. Espectro de Ruido Electroquímico del acero API 5L grado B expuesta a 500 ppm de Cl⁻ y 25°C.

Dugstan [3] demostró que a temperaturas inferiores a 40°C, las películas formadas principalmente por carburo de hierro (Fe₃C), con algo de FeCO₃ presentan una estructura de poros abiertos. En la figura 3 y 6, la superficie presenta una apariencia porosa, dando inicio a picaduras de tamaño considerable. El análisis realizado por EDS (ver figura 5), muestra la presencia de Cl, Na, Fe y O que podrían asociarse a la formación de películas de óxido.



El análisis obtenido por EDS, muestra la presencia de Na y Cl en concentraciones significativas en la superficie del electrodo de trabajo.

Figura 5. EDS de la superficie del acero API 5L grado B expuesta a 500 ppm de Cl⁻ y 25°C.

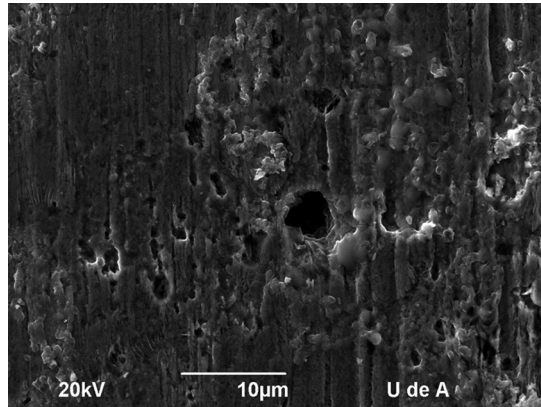


Figura 6. Morfología de la superficie del acero API 5L grado B expuesta a 500 ppm de Cl⁻ y 25°C.

En la imagen registrada por SEM y el análisis EDS, figura 7 y 8, se observa que además de la presencia de elementos como los anteriormente citados (Cl, Na, Fe y O) pueden aparecer también elementos como el silicio aunque en un porcentaje bajo en la superficie del material.

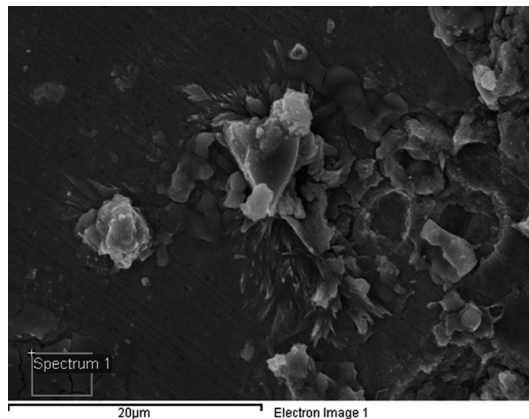


Figura 7. Morfología de la superficie del acero API 5L grado B expuesta a 500 ppm de Cl⁻ y 25°C, indicando la presencia de cristales formados.

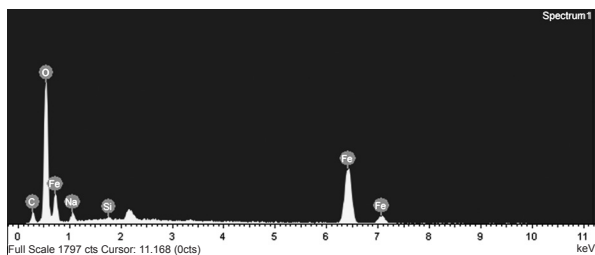


Figura 8. EDS de la superficie del acero API 5L grado B expuesta a 500 ppm de Cl⁻ y 25°C.

En las pruebas realizadas con concentraciones de cloruros medias (7000 ppm) y 25°C, se determinó una mayor profundidad de picado, de 33.515µm confirmada por medio de las figuras 9 y 10 que muestran la profundidad de picado. El espectro de ruido electroquímico presenta transientes más definidas correspondientes a procesos de picado como se observa en la figura 11.

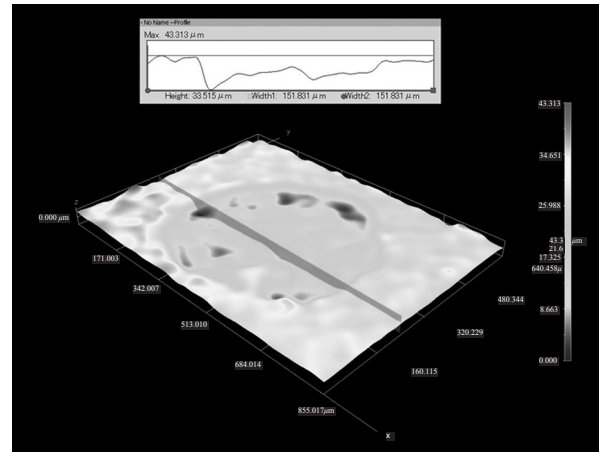


Figura 9. Superficie del acero API 5L grado B expuesta a 7000 ppm de Cl⁻ y 25°C.

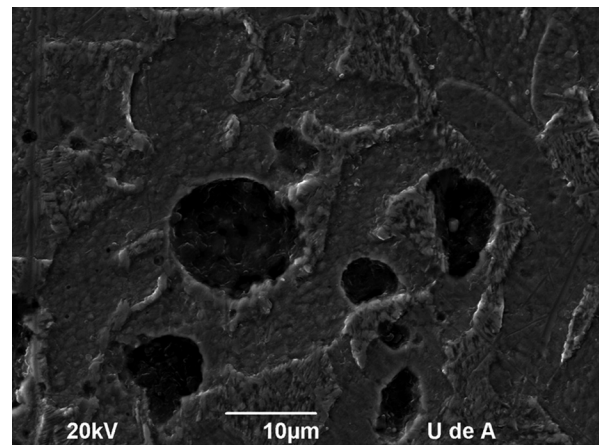
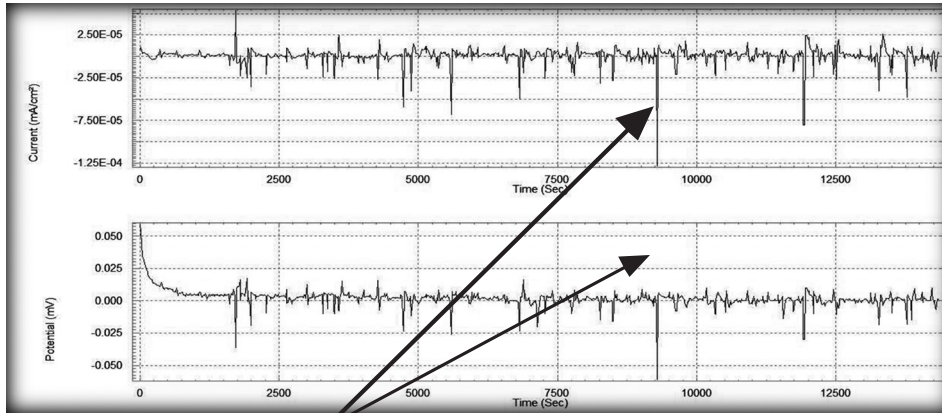


Figura 10. Morfología de la superficie del acero API 5L grado B expuesta a 7000 ppm de Cl⁻ y 25°C.

El espectro de ruido electroquímico presenta transientes de picado en tiempos mayores a los estudiados anteriormente, para corriente y potencial (figura 11), mostrando que a los 134 minutos de prueba, los transientes parecen coincidir con un aumento en la profundidad de picado. Posteriormente se nota la presencia de ecos muy tenues y aparentemente menos profundos.



Espectro de Ruido Electroquímico en corriente y potencial, el eco más definido se presenta a los 134 minutos de iniciada la prueba, posteriormente el espectro muestra pequeños ecos aparentemente no tan significativos.

Figura 11. Espectro de ruido electroquímico del acero API 5L grado B expuesto a 7000 ppm de Cl⁻ y 25°C.

Para una concentración de 24000 ppm, 45°C y una inmersión de 480 horas en la solución salina, la profundidad y densidad de picado aumentó, tal y como se observa en las figuras 12 y 13, las cuales señalan el perfil y profundidad de picado. Una reconstrucción en 3D muestra la profundidad de picado máxima de 51.874 μm encontrada en la experimentación. La figura 14 registra la morfología presentada por la superficie del electrodo, dando cuenta de la formación profunda del picado, confirmado por el registro de ruido electroquímico que muestra la figura 16.

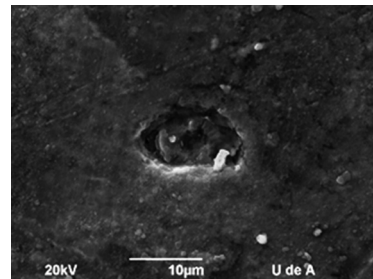


Figura 13. Perfil de profundidad de la superficie del acero API 5L grado B expuesta a 24000 ppm de Cl⁻ y 45°C.

Nesic [4] demostró que cuando se excede el nivel de saturación de una sal y se precipita sobre el material se puede facilitar la presencia de capas o escamas muy delgadas protectoras siendo quizás las más importantes las compuestas por FeCO₃. Los ensayos de EDS permitieron detectar la presencia de elementos favorables para la formación de una pequeña capa de siderita FeCO₃, como se observa en la figura 15 al parecer por el incremento de la temperatura.

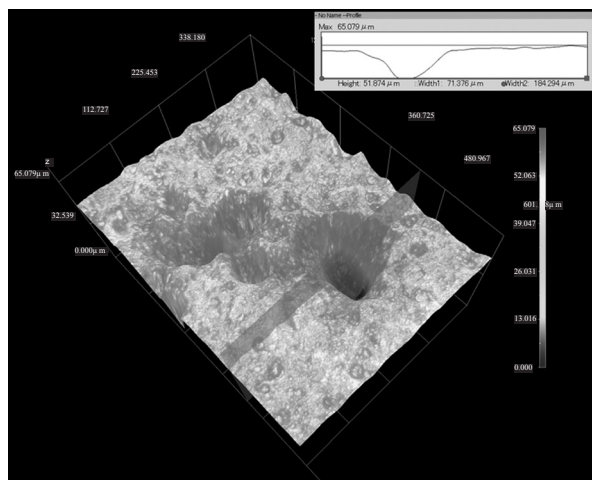


Figura 12. Superficie del acero API 5L grado B expuesta a 24000 ppm de Cl⁻ y 45°C.

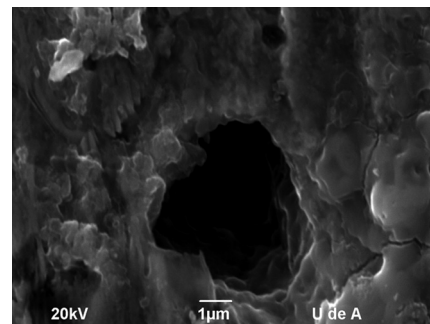


Figura 14. Morfología de la Superficie del acero API 5L grado B expuesta a 24000 ppm de Cl⁻ y 45°C.

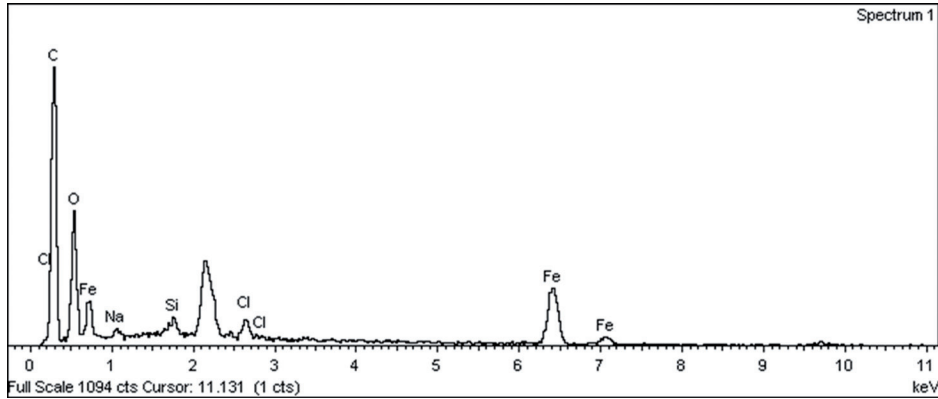
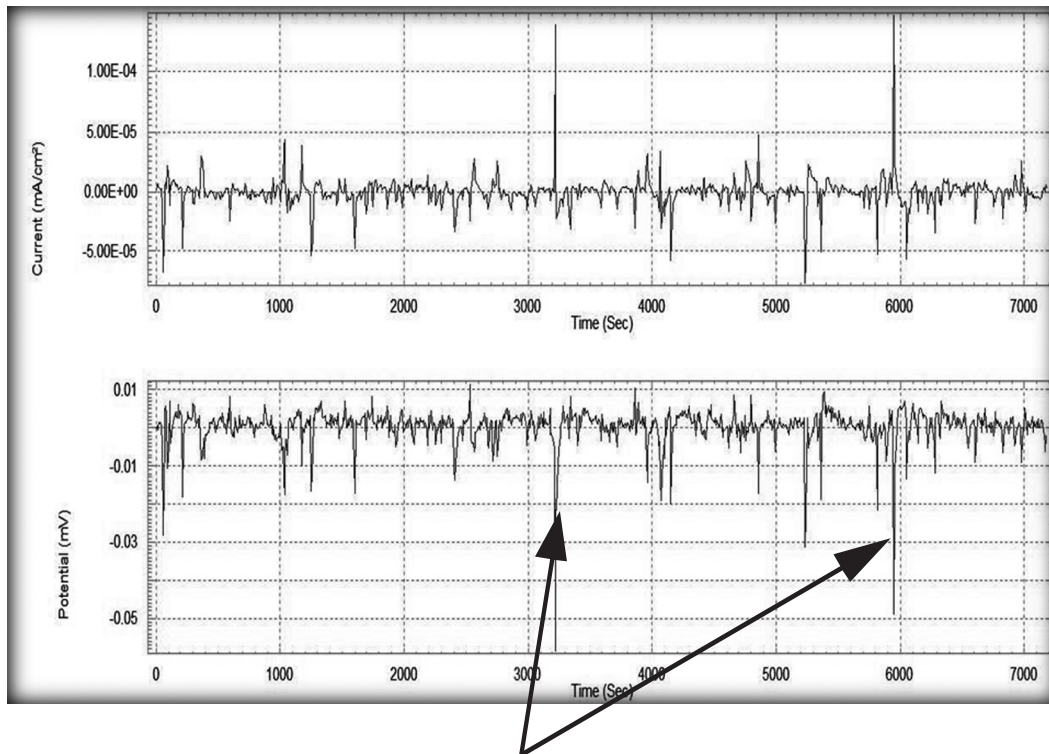


Figura 15. EDS de la Superficie del acero API 5L grado B expuesta a 24000 ppm de Cl^- y 45°C.



Espectro de Ruido Electroquímico mostrando picado a los 53 minutos de iniciada la prueba, posteriormente a los 100 minutos se registra la aparición de otro picado significativo corroborando las imágenes obtenidas por Microscopia Coaxial y SEM.

Figura 16. Espectro de Ruido Electroquímico del acero API 5L grado B expuesta a 24000 ppm de Cl^- y 45°C.

Tabla 2. Parámetros estadísticos representativos de las pruebas analizadas.

PRUEBA	DESVIACION ESTANDAR (mA/cm ²)	KURTOSIS	SESGO	INDICE DE PICADO
1	1.72E-7	12.22	-0.04	0.99
2	3.06E-7	19.90	-0.73	1.05
3	5.31E8	34.4	0.06	0.99

Es importante mencionar que Dugstad A [3], observó que la precipitación de FeCO₃ es dependiente de la temperatura, así, a temperaturas de 45°C se presentan películas con un poco de FeCO₃ acumulado en la parte externa, sin embargo esta formación de FeCO₃ parece no reducir significativamente la corrosión por picado. El espectro obtenido por la técnica de ruido electroquímico (Figura 16), presenta fluctuaciones más repetitivas correspondientes a eventos de picado corroborando, la no estabilidad de la capa formada. En la imagen obtenida por difracción de rayos X, (figura 17) se puede registrar un pequeño pico que revela la presencia de los primeros cristales de formación de siderita (FeCO₃), corroborado en los barridos obtenidos por el ensayo de EDS.

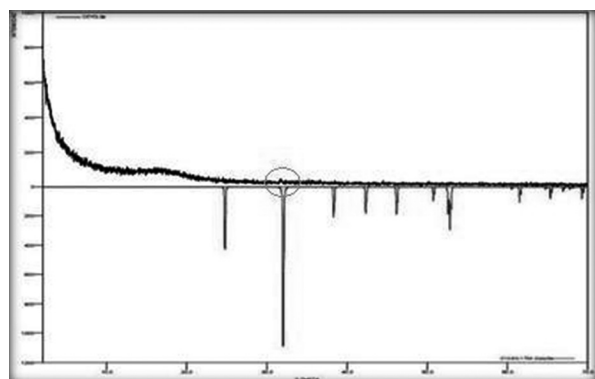


Figura 17. Difracción de rayos X mostrando la aparición de los primeros cristales de FeCO₃ (siderita).

La sinergia que existe entre los cloruros y el CO₂ afecta la morfología de la superficie, al igual que incrementa la densidad y profundidad del picado como se observó en las imágenes de SEM presentadas en este trabajo, obtenidas cuando se incrementa la concentración de NaCl, siendo probablemente el ion cloruro quien inicia el ataque localizado y la penetración del material. Al respecto Jiang [4], planteó que el papel fundamental de los iones cloruros es acelerar el proceso de iniciación de picado, así como incrementar el número de sitios susceptibles a éste, concluyendo que el efecto más importante es incrementar la probabilidad del rompimiento de la capa pasiva, a pesar de todo esto se considera aun controversial el papel que desempeña estos iones.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan especial gratitud al grupo de investigaciones en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander GIC, al igual al Instituto Colombiano del

Petróleo ICP en particular al semillero de Investigación en crudos pesados e integridad estructural de activos, convenio 006 de agosto de 2006, liderado por la Ph.D Haydee Quiroga Becerra, el Ingeniero M.Sc Miguel Mateus Barragán y los integrantes Nelson Rodríguez Vanegas, Cesar René Antéliz, Oscar Iván Piña.

5. CONCLUSIONES

Se estudió el efecto de la temperatura sobre la susceptibilidad de picado del acero al carbono API 5L grado B, en una solución salina saturada con CO₂, iniciando con un tiempo de exposición de 2 horas en el que se observaron los primeros inicios de picado a temperatura de 25°C, mientras que a 45°C los indicios de picado se registran a los 15 minutos de sumergidos los electrodos y se observan picados más profundos.

La técnica de ruido electroquímico demostró ser una técnica eficaz para determinar el inicio de picado en el acero API 5L grado B y su implementación en actividades de campo podría convertirse en un método alternativo para monitorear la corrosión.

Estudios realizados usando microscopia coaxial, determinaron profundidades de picado significativas en el material (51.874µm), mostrando el efecto sinérgico del ion Cl⁻ y la acción del CO₂, sobre el proceso de degradación del material como lo corroboran las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido SEM y EDS.

A temperatura de 45°C y a mayores tiempos de exposición del material (480 horas) se obtuvieron los primeros cristales de siderita en la superficie del material, que pueden simular un comportamiento protector de la superficie, como se observó en los análisis por difracción de rayos X (DRX) y los espectros obtenidos por los ensayos de EDS.

Dentro de los parámetros estadísticos determinados se destacan los valores de kurtosis siendo estos muy elevados, obteniéndose una posible correlación con las profundidades de picado.

6. REFERENCIAS

- [1] I. J. Rippon, J. J. Simon, S. Kapusta, Gingis, M. M. Whitham, Improvements on De Waard-Milliams corrosion prediction and applications to corrosion management, Paper 235. NACE, 2002.

- [2] X. Jiang, S. Netic, Electrochemical Investigation of role of Cl⁻ on localized CO₂ corrosion of mild steel, 17th International Corrosion Congress, 2008.
- [3] A. Dustang, H. Hemmer, M. Seiersten, corrosion 2000, NACE International, Houston, TX, 2000, paper No. 24.
- [4] X. Jiang, S. Netic, The effect of electrode size on electrochemical noise measurements and role of chloride on localized CO₂ corrosion of mild steel. NACE Corrosion, 2009.

7. CURRÍCULUM



Oscar Rey Castellanos: Ingeniero metalúrgico UIS; Esp. Docencia Universitaria UIS; Esp. Ingeniería Ambiental UIS; MS.c Ingeniería de Materiales UIS y Docente Cátedra

Asociado Escuela Ingeniería Metalúrgica y Escuela Ingeniería de Petróleos.



Darío Yesid Peña Ballesteros: Esp. Docencia Universitaria UIS; MS.c Ingeniería metalúrgica UIS; Ph.D en Corrosión UMIST y profesor asociado

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de Materiales.