

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA
QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales

**Estudio de la corrosión del acero API 5L X70 con respecto al
efecto del acabado superficial en la formación de productos de
corrosión**

TE S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y
MATERIALES**

PRESENTA

ING. MARCOS FRANCISCO SANTILLÁN HERNÁNDEZ

DIRECTORES DE TESIS

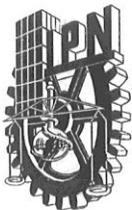
DRA. MANUELA DÍAZ CRUZ

DR. MARCO ANTONIO DOMÍNGUEZ AGUILAR

MÉXICO, CD.MX.

Enero 2018





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 12:00 horas del día 18 del mes de Diciembre del 2017 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

“Estudio de la corrosión del acero API 5L X70 con respecto al efecto del acabado superficial en la formación de productos de corrosión”

Presentada por el alumno:

SANTILLÁN
Apellido paterno

HERNÁNDEZ
Apellido materno

MARCOS FRANCISCO
Nombre(s)

Con registro:

A	1	6	0	3	2	9
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DRA. MANUELA DÍAZ CRUZ

DR. MARCO ANTONIO DOMÍNGUEZ AGUILAR

DR. JORGE LUIS GONZÁLEZ VELÁZQUEZ

DR. VÍCTOR MANUEL LÓPEZ HIRATA

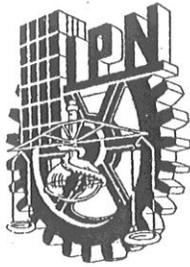
DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO



DR. ROMÁN CABRERA SIERRA

ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRÁCTIVAS
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES
SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

M. EN E. DANTE REAL MIRANDA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México, CDMX el día 12 del mes Diciembre del año 2017, el (la) que suscribe Ing. Marcos Francisco Santillán Hernández alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica con número de registro A160329, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigaciones – ESIQIE, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Manuela Diaz Cruz y cede los derechos del trabajo intitulado Estudio de la corrosión del acero API 5L X70 con respecto al efecto del acabado superficial en la formación de productos de corrosión, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección santillanmf@icloud.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Santillán Hernández Marcos Francisco

Nombre y firma

Agradecimientos

Gracias a mis padres y familia por apoyarme durante todo este trayecto, por su amor, esfuerzo y perseverancia para no dejarme rendir; todos y cada uno forman gran parte en mi vida.

A mis asesores, Dr. Marco Domínguez por su invaluable paciencia, tiempo, conocimiento, dedicación y perseverancia conmigo, a la Dra. Manuela Diaz por su motivación y dedicación durante este trayecto, y al Dr. Arturo Cervantes por su gran amistad y apoyo en esta investigación.

A la comisión revisora, Dr. Víctor López, Dr. Román Cabrera, Dr. Jorge Velázquez y Dr. José Serrano, que gracias a ustedes se mejoró grandemente este trabajo.

Al Dr. Luis Lartundo por su gran ayuda, conocimiento y apoyo en las pruebas y análisis de XPS, al Dr. Juan Méndez por su conocimiento y apoyo con las pruebas de AFM, y no menos importante, a la Dra. Elsa Arce, por su gran amistad que me ha brindado en todos estos años.

Al Instituto Politécnico Nacional por la gran oportunidad de cursar un posgrado en sus instalaciones, y por último, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo y patrocinio para la realización de esta tesis.

Gracias a todos.

Dedicatorias

A mis padres

Ángel Marcos Santillán Lagos y Argelia Hernández Hernández

A mis amigos, la familia que uno elige.

A mis compañeros de la carrera, así como los que fui conociendo durante el posgrado.

A mis asesores de tesis, Dr. Marco Domínguez y Dra. Manuela Díaz.

Gracias a todos ustedes que hicieron posible este trabajo

Índice

AGRADECIMIENTOS	I
DEDICATORIAS	III
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABLAS	XV
RESUMEN	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN	5
OBJETIVO	7
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
MARCO TEÓRICO	9
1.1 CORROSIÓN ASISTIDA POR FLUJO	9
1.1.1 Influencia de fluido monofásico (Single –Phase)	10
1.1.2 Influencia de un fluido bifásico (Two-Phase)	12
1.2 PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN MEDIOS AMARGOS H ₂ S	13
1.3 TERMODINÁMICA QUÍMICA	14
1.3.1 Energía libre	14
1.3.2 Potenciales electroquímicos	14
1.4 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	15
1.4.1 Determinación de la velocidad de corrosión mediante corriente continua	15
1.4.2 Coeficientes de Tafel	16

1.4.3	Ley de Tafel	16
1.4.4	Ecuación de Butler – Volmer	17
1.4.5	Extrapolación de Tafel o de Intersección	18
1.4.6	Determinación de la velocidad de corrosión mediante impedancia	18
1.4.7	Transporte de materia	19
1.5	INFLUENCIA DEL OXIGENO	20
1.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	21
1.6.1	Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	21
1.6.2	Difracción de Rayos X – Haz rasante (GIXRD)	22
1.6.3	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	23
1.6.4	Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)	24
ESTADO DEL ARTE		27
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		35
2.1	EQUIPO EXPERIMENTAL	36
2.1.1	Equipo	36
2.1.2	Cámara de impacto	38
2.1.3	Materiales	39
2.2.1	Preparación de probetas electroquímicas	40
2.2.2	Celda electroquímica	40
2.2.3	Metalografía y determinación de análisis químico/mecánico	41
2.2.4	Preparación del medio químico	42
2.2.5	Pruebas electroquímicas de Resistencia a la Polarización, Curvas de polarización potenciodinámicas y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	42
2.3	DETERMINACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN	43
2.3.1	Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	43
2.3.2	Difracción de Rayos X – Haz Rasante (GIXRD)	43
2.3.3	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	44
2.3.4	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	44

2.4 SIMULACIÓN NUMÉRICA	46
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
3.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL ACERO API 5L-X70	49
3.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	51
3.2.1 Potencial a circuito abierto (OCP)	51
3.2.2 Curvas de polarización potenciodinámicas	51
3.2.3 Resistencia a la polarización	51
3.2.4 Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS)	51
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	52
3.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) y Análisis puntuales	52
3.3.2 Difracción de Rayos X – Haz Rasante (GIXRD)	52
3.3.3 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	52
3.3.4 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)	52
CONCLUSIONES	77
BIBLIOGRAFÍA	79
ANEXO	87
5.1 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	87
5.1.1 Potenciales a Circuito abierto (OCP) para ángulos de 60° y 90°	87
5.1.2 Curvas de polarización potenciodinámicas para ángulos de 60° y 90°	88
5.1.3 Resistencia a la polarización lineal (LPR) para ángulos de 60° y 90°	89
5.1.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para ángulos de 30°, 60° y 90°.	90
5.2 RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN PARA EL ÁNGULO DE 60° Y 90°	93

5.2.1	Caracterización superficial de los productos de corrosión para un ángulo de 60° mediante SEM	93
5.3.1	Caracterización superficial de las estructuras cristalinas para ángulos de 60° y 90° mediante GIXRD	97
5.4.1	Análisis superficial de la rugosidad para un ángulo de 60° mediante AFM	99
5.4.2	Análisis superficial de la rugosidad para un ángulo de 90° mediante AFM.	101
5.5.1	Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) para el ángulo de 60°	103
5.5.2	Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) para el ángulo de 90°	107

Lista de figuras

Número	Título	Página
1.1	Diagrama de Evans mostrando la influencia del oxígeno, donde $E_{c,OC}^H$ es el potencial catódico en OCP con alto contenido de oxígeno; $E_{c,OC}^L$ es el potencial catódico en OCP con bajo oxígeno; $E_{a,OC}$ es el potencial anódico en OCP; $I_{req,L}$ es la densidad de corriente con bajo oxígeno; $I_{req,H}$ es la densidad de corriente con alto oxígeno.	20
2.1	Procedimiento experimental presentado de forma esquemática.	35
2.2	Equipo experimental.	37
2.3	Cámara de impacto generada en SolidWorks.	38
2.4	Placa de choque a diferentes ángulos, (a) 30°, (b) 60° y (c) 90°.	39
2.5	Sección para la obtención de la placa.	40
2.6	Posición de los diferentes electrodos dentro de la cámara de impacto, (a) WE, (b) CE y (c) RE.	41
2.7	Potenciostato VersaSTAT 3, Princetone Applied Research.	42
2.8	Microscopio Electrónico de Barrido Jeol JSM 6300.	43
2.9	Difractómetro D8 Focus Bruker.	44
2.10	Microscopio de Fuerza Atómica Bioscope Catalyst Bruker.	44
2.11	Espectroscopio de Electrones emitidos por Rayos X Thermo Scientific K-Alpha.	45

2.12	Algoritmo utilizado para la realización de la simulación numérica utilizando el software SolidWorks y ANSYS.	46
2.13	Variación en el ángulo de impacto a 30° (a), 60° (b) y 90° (c).	47
2.14	Mallado de la geometría para el ángulo de 30° (a), 60° (b) y 90° (c).	47
3.1	Microestructura del acero API 5L X70 atacado con nital al 5% a 10x.	50
3.2	Porcentaje de inclusiones del acero API 5L X70.	51
3.3	Potencial a circuito abierto demostrando la variación de potencial en función del acabado superficial y el tiempo para un ángulo de 30°.	53
3.4	Curvas de polarización potenciodinámicas en función del acabado superficial para un ángulo de 30°.	54
3.5	Graficas de Resistencia a la polarización lineal para acabado de 600# (a) y de 1500# (b).	55
3.6	Probeta con terminado 600# (a) y 1500# (b).	57
3.7	EDS para las probetas con acabado 600# (a) y 1500# (b).	58
3.8	Análisis puntual para la probeta con acabado 600#.	59
3.9	Espectros puntuales para la probeta con acabado 600#, 1 y 2.	59
3.10	Análisis puntual para la probeta con acabado 1500#.	59
3.11	Espectros puntuales para la probeta con acabado 1500#, 1 y 4.	59
3.12	Patrón de difracción de rayos X para el ángulo de 30° con acabado de 600# y 1500#.	60
3.13	Topografías mediante AFM, (a) antes de experimentación y (b) después de experimentación con su respectivo histograma de profundidades para un acabado de 600#.	62

3.14	Topografías mediante AFM, (a) antes de experimentación y (b) después de experimentación con su respectivo histograma de profundidades para un acabado de 1500#.	63
3.15	Deconvolución del espectro de alta resolución del S 2p para el acabado 600#.	67
3.16	Deconvolución del espectro de alta resolución del S 2p para el acabado 1500#.	68
3.17	Deconvolución del espectro de alta resolución del O 1s para el acabado 600#.	69
3.18	Deconvolución del espectro de alta resolución del O 1s para acabado 1500#.	70
3.19	Esfuerzos de corte para los ángulos de 30° (a), 60° (b) y 90° (c) con una velocidad de 2.36 m/s.	72
3.20	Energía cinética de turbulencia para los ángulos de 30° (a), 60° (b) y 90° (c) con una velocidad de 2.36 m/s.	73
3.21	Vectores de velocidad para los ángulos de 30° (a), 60° (b) y 90° (c) con una velocidad de 2.36 m/s.	75
5.1	Potencial a circuito abierto demostrando la variación de potencial en función del acabado superficial y el tiempo para un ángulo de 60°.	87
5.2	Potencial a circuito abierto demostrando la variación de potencial en función del acabado superficial y el tiempo para un ángulo de 90°.	87
5.3	Curvas de polarización potenciodinámicas en función del acabado superficial para un ángulo de 60°.	88
5.4	Curvas de polarización potenciodinámicas en función del acabado superficial para un ángulo de 90°.	88

5.5	Graficas de Resistencia a la polarización lineal para un ángulo de 60° con acabado de 600# (a) y de 1500# (b).	89
5.6	Graficas de Resistencia a la polarización lineal para un ángulo de 90° con acabado de 600# (a) y de 1500# (b).	89
5.7	Espectros de impedancia obtenidos para productos de corrosión en un ángulo de 30° con acabado de 600#, (a) diagrama de Nyquist y (b) diagrama de Bode.	90
5.8	Espectros de impedancia obtenidos para productos de corrosión en un ángulo de 30° con acabado de 1500#, (a) diagrama de Nyquist y (b) diagrama de Bode.	90
5.9	Espectros de impedancia obtenidos para productos de corrosión en un ángulo de 60° con acabado de 600#, (a) diagrama de Nyquist y (b) diagrama de Bode.	91
5.10	Espectros de impedancia obtenidos para productos de corrosión en un ángulo de 60° con acabado de 1500#, (a) diagrama de Nyquist y (b) diagrama de Bode.	91
5.11	Espectros de impedancia obtenidos para productos de corrosión en un ángulo de 90° con acabado de 600#, (a) diagrama de Nyquist y (b) diagrama de Bode.	92
5.12	Espectros de impedancia obtenidos para productos de corrosión en un ángulo de 90° con acabado de 1500#, (a) diagrama de Nyquist y (b) diagrama de Bode.	92
5.13	Probetas con terminado 600# (a) y 1500# (b).	93
5.14	EDS para las probetas con acabado 600# (a) y 1500# (b).	93
5.15	Análisis puntual para la probeta con acabado 600#.	94
5.16	Espectros puntuales para la probeta con acabado 600#, 1 y 3.	94

5.17	Análisis puntual para la probeta con acabado 1500#.	94
5.18	Espectros puntuales para la probeta con acabado 1500#, 1 y 2.	94
5.19	Probetas con terminado 600# (a) y 1500# (b).	95
5.20	EDS para las probetas con acabado 600# (a) y 1500# (b).	95
5.21	Análisis puntual para la probeta con acabado 600#.	96
5.22	Espectros puntuales para la probeta con acabado 600#, 1 y 2.	96
5.23	Análisis puntual para la probeta con acabado 1500#.	96
5.24	Espectros puntuales para la probeta con acabado 1500#, 1 y 2.	96
5.25	Patrón de difracción para ángulo de 60° con acabado de 600# y 1500#.	97
5.26	Patrón de difracción para ángulo de 90° con acabado de 600# y 1500#.	97
5.27	Topografías mediante AFM, (a) antes de experimentación y (b) después de experimentación con su respectivo histograma de profundidades para un acabado de 600#.	99
5.28	Topografías mediante AFM, (a) antes de experimentación y (b) después de experimentación con su respectivo histograma de profundidades para un acabado de 1500#.	100
5.29	Topografías mediante AFM, (a) antes de experimentación y (b) después de experimentación con su respectivo histograma de profundidades para un acabado de 600#.	101
5.30	Topografías mediante AFM, (a) antes de experimentación y (b) después de experimentación con su respectivo histograma de profundidades para un acabado de 1500#.	102

5.31	Deconvolución del espectro de alta resolución del S 2p para el acabado 600#.	103
5.32	Deconvolución del espectro de alta resolución del S 2p para el acabado 1500#.	104
5.33	Deconvolución del espectro de alta resolución del O 1s para el acabado 600#.	105
5.34	Deconvolución del espectro de alta resolución del O 1s para el acabado 1500#.	106
5.35	Deconvolución del espectro de alta resolución del S 2p para el acabado 600#.	107
5.36	Deconvolución del espectro de alta resolución del S 2p para el acabado 1500#.	108
5.37	Deconvolución del espectro de alta resolución del O 1s para el acabado 600#.	109
5.38	Deconvolución del espectro de alta resolución del O 1s para el acabado 1500#.	110

Lista de tablas

Número	Título	Página
2.1	Condiciones experimentales.	36
2.2	Composición química de la salmuera.	42
2.3	Reactivos para generar H ₂ S.	42
2.4	Condiciones iniciales y límite.	48
2.5	Número de elementos y nodos ocupados en la variación de ángulo.	48
3.1	Composición química del acero API 5L X70.	49
3.2	Porciento de fases del acero API 5L X70.	50
3.3	Durezas de los aceros API 5L X70.	50
3.4	Porcentaje de inclusiones del acero API 5L X70.	50
3.5	Promedio de las velocidades de corrosión para acabados de 600# y 1500# para los ángulos de 30°, 60° y 90°.	56
3.6	Identificación de los productos de corrosión formados sobre el acero API 5L X70 para los ángulo de 30°, 60° y 90°.	61
3.7	Energías de enlace y porciento peso para la señal de S 2p para el acabado 600#.	67
3.8	Energías de enlace y porciento peso para la señal de S 2p para el acabado 1500#.	68
3.9	Energías de enlace y porciento peso para la señal de O 1s para el acabado 600#.	69

3.10	Energías de enlace y porcentaje peso para la señal de O 1s para el acabado de 1500#.	70
3.11	Valores promedio para los vectores de velocidad.	73
3.12	Valores promedio para la energía cinética de turbulencia.	74
3.13	Valores promedio para los esfuerzos de corte.	76
5.1	Identificación de los productos de corrosión formados sobre el acero API 5L X70 para un ángulo de 60° y 90°.	98
5.2	Energías de enlace y porcentaje peso para la señal de S 2p para el acabado 600#.	103
5.3	Energías de enlace y porcentaje peso para la señal de S 2p para el acabado 1500#.	104
5.4	Energías de enlace y porcentaje peso para la señal de O 1s para el acabado 600#.	105
5.5	Energías de enlace y porcentaje peso para la señal de O 1s para el acabado 1500#.	106
5.6	Energías de enlace y porcentaje peso para la señal de S 2p para el acabado 600#.	107
5.7	Energías de enlace y porcentaje peso para la señal de S 2p para el acabado 1500#.	108
5.8	Energías de enlace y porcentaje peso para la señal de O 1s para el acabado 600#.	109
5.9	Energías de enlace y porcentaje peso para la señal de O 1s para el acabado 1500#.	110

Resumen

El presente estudio se llevó a cabo con la finalidad de estudiar el efecto del acabado superficial sobre la velocidad de corrosión de un acero API 5L X70 en salmuera amarga y la formación de los productos de la corrosión. Se realizaron pruebas electroquímicas en una cámara de impacto con tres ángulos de incidencia sobre las probetas para observar el efecto en los cambios de dirección en la velocidad de corrosión. Las pruebas se realizaron a una velocidad de flujo de 2.4 m/s posterior a la colocación de las probetas y electrodos en la placa de choque, las cuales se repitieron con variaciones en el ángulo de impacto (30°, 60° y 90°) y el acabado superficial (600# y 1500#).

Mediante Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), curvas de polarización potenciodinámica (PD) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se determinó la velocidad de corrosión para cada caso. Se concluyó que el ángulo con la mayor velocidad de corrosión es el de 30°, esto se atribuye a los altos esfuerzos de corte generados por el fluido, los cuales permiten la remoción o destrucción de los productos de corrosión formados en la superficie del acero.

Estos productos se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) observándose que mostraban principalmente la morfología del tipo de cactus en lugar de botón de rosa debido posiblemente a la presencia de compuestos base oxígeno y azufre, los cuales producen depósitos altamente porosos y dicha condición superficial facilitó la transferencia de masa y el aumento en la velocidad de corrosión. Las especies químicas cristalinas de los productos de corrosión se determinaron mediante Difracción de Rayos X por Haz Rasante (GIXRD). Para los tres ángulos y los dos acabados superficiales se observó que la presencia de óxidos predominaba sobre las especies de sulfuros a pesar de ser un medio acuoso amargo.

Considerando las observaciones realizadas por medio de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se estableció un posible mecanismo de formación de cómo las especies químicas podrían conformar las diferentes capas de los productos de corrosión. XPS mostro la presencia de un mayor contenido de óxidos (Fe_2O_3) con un acabado superficial de 1500# (36.5%) que con uno de 600# (16.5%). Por el contrario, los sulfuros (FeS_2) presentaron un mayor contenido para un acabado grueso (42.4%) que para un acabado fino (18.2%). Así mismo, las velocidades de corrosión se presentaron en el rango de 12.2-6.3 mm/y (480-250 mpy) a 11.2-6.1 mm/y (440-240 mpy) para un acabado fino y grueso, respectivamente.

Los resultados experimentales se complementaron mediante simulación numérica con el modelo dinámico de fluidos computacionales para conocer el efecto de la energía de turbulencia y vectores de velocidad en el desprendimiento de los productos de corrosión. Las mediciones de CFD indicaron que el impacto del flujo generó esfuerzos de corte en el rango de 30-60 Pa y que el ángulo de 30° resultó ser el que presentó los esfuerzos de corte más altos, así como las velocidades de corrosión más elevadas.

Abstract

The present study was carried out in order to study the effect of surface finishing on the corrosion rate of an API 5L X70 steel in a sour by means the chemical nature of corrosion products. Electrochemical tests were performed in a jet impingement chamber for three angles of flow incidence on the metallic samples to observe also the effect of direction changes on corrosion rate. The sour brine consisted in deionized water in presence of NaCl, MgCl₂, CaCl₂ to mimic formation water in oil well saturated in H₂S to reach a pH of 4 (NACE ID 192). Tests were performed on the jet impingement chamber after fitting to place the samples and electrodes at a flow rate of 2.4 m/s with variations in the impact angle (30 °, 60 ° and 90 °) and surface finishing (600 # and 1500 #).

Linear Polarization Resistance (LPR), potentiodynamic polarization curves (PC) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were done to determine corrosion rates. It was concluded that the angle with the highest corrosion rate was 30°, which was attributed to the high shear stresses generated that caused the removal/destruction of the corrosion products formed on steel surface. The corrosion products formed were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) taking into account angles and surface finishing. It was observed that corrosion products displayed mainly the morphology of cactus type rather than framboidal shape, effect which was ascribed to oxygen and sulfur base compounds that led to highly porous deposits that supported mass transfer and induced high corrosion rates.

X-ray diffraction by grazing beam technique (GIXRD) permitted the determination of crystalline chemical species. For the three angles and two surface finishing was observed that the presence of oxides predominated over sulfides species despite being an aqueous sour medium. Atomic Force Microscopy (AFM) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) provided a likely formation mechanism of how chemical species might conform the different layers of corrosion products having mackinawite (FeS) as a precursor. XPS indicated the presence of a higher content of oxides (type Fe₂O₃) with a surface finishing of 1500# (36.5 %) than that having a raw finishing of 600# (16.5 %). In contrast, sulfides (FeS₂) account for a higher content for a rough finishing (42.4 %) than a fine finishing (18.2 %). Likewise, corrosion rates were in the range of 12.2-6.3 mm/y (480-250 mpy) to 11.2-6.1 mm/y (440-240 mpy) for fine and rough finishing, respectively. As sulfides are less soluble in acidic water than oxides, these facts might suggest that oxides along with the higher proportion of their species permitted a higher corrosion rate to occur on steel despite having a finer surface finishing with lower roughness.

Experimental results were completed through a numerical simulation developed by computational fluid dynamics (CFD) to know the effect of turbulence energy and velocity vectors on the detachment of the corrosion products. CFD measurements indicated that jet impingement generated shear stresses in the range of 30-60 Pa and that at 30° was found to be highest stress at which the maximum corrosion rate on steel was recorded.

Introducción

La corrosión acelerada por flujo (FAC, por sus siglas en inglés) provoca el adelgazamiento de la pared (pérdida de espesor) de tuberías que transportan hidrocarburos, tuberías y recipientes expuestos a corrientes de agua o vapor húmedo. Este tipo de corrosión ha causado un gran número de fallas en tuberías y equipos en todo tipo de industrias, ⁽¹⁾ incluso en centrales nucleares, siendo un modo predominante de falla en componentes en el circuito secundario y también a tuberías de acero al carbono en el circuito primario. El FAC se ve afectado por diversos parámetros, como la composición del material, la temperatura, el pH, la cantidad de oxígeno disuelto, la geometría del componente y la velocidad del flujo. Los parámetros hidrodinámicos deben ser también tomados en cuenta ya que en algunos casos puede desempeñar un rol fundamental en los procesos corrosivos, especialmente cuando tiene lugar el fenómeno de corrosión acelerada por flujo.

La FAC de una fase depende de diversos factores como las variables hidrodinámicas, velocidad de flujo, la configuración del componente, el acabado superficial (rugosidad) interior del material del componente, variables metalúrgicas, como la composición química del acero y las condiciones ambientales a las que se encuentre sujeto, composición química del agua incluyendo oxígeno disuelto, concentración de iones ferrosos, impurezas metálicas en el agua y pH. ⁽²⁾

Las variables hidrodinámicas afectan directamente la transferencia de masa, por lo tanto, afectan la velocidad de corrosión debida al flujo, es por esto que al tener bajas velocidades del fluido, la velocidad del FAC se controla mediante la transferencia de masa, mientras que a velocidades de flujo elevadas la velocidad de transferencia de masa tiende a aumentar y la velocidad de corrosión se encuentra gobernada por las reacciones químicas en la interfaz óxido-solución y metal-óxido. La superficie corroída en la parte interior de los componentes se caracteriza por patrones físicos comunes, dando una apariencia de cáscara de naranja. Estas superficies corroídas pueden desprenderse, aumentando así la alta velocidad de pérdida de metal. En este sentido, resulta importante considerar todas las fases presentes en el sistema (gas, crudo y agua), así como las características geométricas y dimensionales de los

componentes, ya que se pueden generar patrones y velocidades de flujo que podrían ocasionar esfuerzos sobre las capas de protección condicionando el proceso de corrosión sobre el material. ⁽³⁾

Durante la corrosión, la pérdida de material se produce a través de reacciones electroquímicas que pueden causar picaduras, así como corrosión intergranular o intragranular. ⁽⁴⁾ En general, el acabado superficial y el desprendimiento de gránulos, generan defectos superficiales, tensiones internas, deformación plástica, micro-tensiones y, potencialmente, cambios en la heterogeneidad a través de la fragmentación de granos. Las irregularidades en la superficie producidas por el desbaste pueden crear zonas de micro-reacciones que alojan un ambiente altamente corrosivo, además de atrapar productos de corrosión formados en el fondo de las irregularidades, promoviendo el crecimiento continuo de las picaduras.

Un acabado superficial más homogéneo reduce la incidencia de la formación de picaduras metaestables sustancialmente reduciendo el número de sitios capaces de ser proclives en el crecimiento de picaduras metaestable. De igual manera el acabado superficial es de gran importancia debido a que a mayores superficies rugosas se tienen áreas interfaciales más grandes con el ambiente corrosivo y por lo tanto se tiene un aumento la velocidad de los procesos de corrosión. ⁽⁵⁾ El efecto de la velocidad del flujo de fluido sobre la corrosión es un tema de continuo interés científico y preocupaciones prácticas. El flujo puede mejorar la corrosión uniforme o iniciar y propagar corrosión localizada.

En este trabajo se evaluará la influencia del acabado superficial (rugosidad), la variación del ángulo de impacto, así como la dinámica del fluido sobre los productos de corrosión generados por H₂S en la superficie del material. En este sentido, se hará uso un modelo físico conocido como Jet Impingement, con la finalidad de incidir un solo flujo a diferentes ángulos y estudiar la influencia del acabado superficial sobre los productos de corrosión presentes en estos sistemas. Por otro lado, se utilizarán programas de simulación numérica para determinar el comportamiento del fluido mediante su energía de turbulencia y vectores de velocidad, de igual forma se determinaran los esfuerzos de corte para saber su influencia en el desprendimiento de los productos de corrosión formados sobre la superficie.

Objetivo

Estudio de la corrosión del acero API 5L X70 con respecto al acabado superficial y la influencia de éste en la formación de productos de corrosión por técnicas experimentales y de microscopia.

Objetivos específicos

- Caracterización mecánica y química del acero API 5L X70.
- Obtención de la velocidad de corrosión a diferentes ángulos de incidencia y con diferentes grados de rugosidad, mediante las técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización Lineal, Curvas de polarización potenciodinámicas y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.
- Caracterización de forma semi cualitativa y semi cuantitativa mediante SEM, de los elementos presentes en la superficie, además de la determinación de la morfología de los productos de corrosión a través de magnificaciones.
- Identificación de las especies cristalinas, así como su estructura mediante GIXRD.
- Determinación mediante AFM de la diferencia de relieves en diferentes zonas de la superficie antes y después de ser expuesta a experimentación.
- Cuantificación e identificación de las especies formadas haciendo uso de XPS.
- Simulación numérica mediante Ansys Fluent para la determinación de los esfuerzos de corte, vectores de velocidad y energía de turbulencia.

Marco teórico

1.1 CORROSIÓN ASISTIDA POR FLUJO

La corrosión asistida por flujo (FAC Flow-Accelerated-Corrosion) es un fenómeno que afecta la pérdida de material, ocasionando un adelgazamiento en las paredes de tuberías, válvulas y equipo hecho a base de acero al carbono, que se encuentran sometidas a un flujo de agua o a vapor de agua. Este fenómeno es dependiente del flujo, la geometría del componente y la composición química del material, por lo anterior es importante detectar posible degradación o adelgazamiento del componente ya que puede agrietarse, liberando vapores a altas temperaturas y agua, lo cual puede ocasionar daños a trabajadores, y en algunas ocasiones, daños graves en el equipo. ⁽⁶⁾

Se ha demostrado que las condiciones básicas para el desarrollo del FAC ocurren en el límite de la capa límite del régimen laminar en la superficie del metal, lo que da como resultado la reacción de oxidación, para el caso de un acero, y la formación de iones Fe^{2+} y electrones que reaccionan con la parte anódica del material. Por otro lado, las condiciones de flujo turbulento se presentan como resultado de geometrías locales, ocasionando una remoción de los iones ferrosos de la superficie, lo cual conlleva a un aumento en el desprendimiento del óxido (Magnetita), generando el incremento en la corrosión general y la disminución en el espesor del producto de corrosión formado. ⁽⁷⁾

A través del tiempo se han identificado los factores de mayor influencia para este tipo de corrosión, y en algunos casos se han cuantificado: temperatura, transferencia de masa, pH, oxígeno disuelto, agente reductor y elementos aleantes. Relacionando que a un aumento de la velocidad de corrosión, los elementos aleantes del acero se hacen más delgados localmente. El FAC bajo condiciones de reducción y cambios de geometría (codos, válvulas, Tee's, reducciones, boquillas) generan turbulencia en el fluido, lo cual genera vectores de velocidad con respecto a los óxidos presentes en la superficie, ocasionando la disminución o desprendimiento en la capa límite en un flujo de una sola fase y la película líquida en un flujo de dos fases; para este caso la reacción anódica y el crecimiento del producto de corrosión

de Fe_3O_4 no pueden empatar la disolución acelerada por el flujo o la remoción del óxido. Las coloraciones típicas de los óxidos formados sobre la superficie dependerán de las velocidades de corrosión, aumentando o disminuyendo el espesor de la capa formada, teniendo colores grisáceos, negruzcos o incluso verdes, amarillos o rojizos.

1.1.1 Influencia de fluido monofásico (Single –Phase)

Al tener altas velocidades de corrosión, la superficie del metal presenta patrones característicos conocidos como “Horseshoe pits/herraduras”, teniendo una apariencia de piel de naranja. Estos patrones generalmente ocurren en tuberías de gran diámetro, donde existe una gran pérdida de espesor de las paredes. ⁽⁸⁾ Este mecanismo se muestra complejo influenciado por tres factores principales: ciclo químico, hidrodinámica del fluido y la composición del material; los cuales se explican a continuación.

Ciclo químico: Los casos más severos de este tipo de corrosión se han identificado por presentar bajos contenidos de oxígeno ($\sim 1 \mu\text{g.kg}^{-1}$) y donde un agente reductor se ha agregado al ciclo del sistema. Sin embargo, no se ha podido determinar la probabilidad de evaluar por separado ambos factores dentro del FAC.

Potencial de óxido-reducción: Este indicador es la principal influencia en el Single-Phase, ya que indica el balance entre los múltiples sistemas redox, tomando en cuenta variables como pH, presión parcial del oxígeno en el agua, velocidades de flujo y las propiedades del transporte de materia; no debe ser confundido con el potencial de corrosión. Con la eliminación del agente reductor del sistema o agregando oxígeno, se reduce la posibilidad de disolución en el agua, incluso en zonas de régimen turbulento. Para condiciones de flujo laminar, el oxígeno difunde a través de la capa límite; por otro lado, en condiciones de régimen turbulento, la difusión del oxígeno se aumenta, propiciando la conversión del Fe_3O_4 a FeOOH , reduciendo así la disolución de iones ferrosos en la solución y protegiendo al material.

pH: Existe una dependencia lineal entre el pH y el FAC, por esto que sea la segunda variable química más importante, en el intervalo de 9.0 y 9.7, debido al cambio en la solubilidad. Conforme el FAC aumenta el pH tiende a disminuir en los sitios activos de esta corrosión.

Hidrodinámica del fluido: Específicamente las características geométricas de los componentes generan cambio en el comportamiento del flujo, creando turbulencia en el flujo, así como el aumento de transporte de masa de las especies ferrosas de la superficie.

Velocidad del flujo: La velocidad del flujo no está directamente ligada con el comportamiento o aumento de velocidad de corrosión, inclusive se han presentado estudios mediante análisis computacional indicando que la velocidad de flujo no es una variable que afecte de manera considerable al FAC, por lo que no han comprobado límites o velocidades críticas en las cuales el FAC tienda a acelerarse. Aunque, se ha demostrado que la turbulencia aumenta por un factor de dos asociado con un cambio de dirección de 17° comparado a una línea recta, teniendo que a mayor grado en los cambios de dirección la turbulencia tiende a aumentar. ⁽⁹⁾

Temperatura: La temperatura se encuentra asociada a cambios en propiedades físicas y químicas, influenciando de manera directa la transferencia de masa, así como la densidad del fluido, su viscosidad, etc. La velocidad máxima del FAC a altas temperaturas (140°-150°), aparece al aumentar la velocidad de flujo o la transferencia de masa.

Geometría, Transferencia de masa y Turbulencia: Estos tres factores están relacionados entre sí, ya que los cambios de dirección en tuberías (geometría) afectan el transporte de masa debido a un incremento, cambio o generación de flujo turbulento. El FAC difícilmente se haya en tuberías rectas, a comparación de ser muy común en componentes que presenta perturbaciones en la hidrodinámica del fluido, incluyendo codos, tuberías Tee's, reducciones, orificios para control de flujo, válvulas e incluso discontinuidades presentes debido a la fabricación. La transferencia de masa se puede expresar mediante la ecuación de Sherwood (Ec. 6) ⁽¹⁰⁾:

$$Sh = a \times Re^x \times Sc^{0.356} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde

- A Constante experimental.
- Re Número de Reynolds.
- Sc Número de Schmidt.
- B Régimen hidrodinámico.

Usualmente todos los modelos se comparan con un factor de geometría de una tubería recta con valor de 1 (uno), teniendo números de este factor mayores, denota una mayor propensión a un flujo turbulento. Los valores para codos de 90° varían dependiendo del autor, rondando entre 3.5 a 4, mientras que para las reducciones se tienen valores de 2 al lado más pequeño y 2.5 en el lado más grande, y orificios y tuberías Tee's con valores de 5.

Aunque estos no son los únicos factores a tomar en cuenta, ya que al corroerse la superficie esta comienza a presentar una mayor rugosidad, conllevando a una mayor transferencia de masa y por ende, una velocidad de corrosión mayor. Por lo anterior, aun siendo de gran importancia la geometría, esta no puede ser atribuida al progreso del FAC, encontrando que la rugosidad es de mayor importancia que esta. ⁽¹¹⁾

Composición del material: Estudios previos han demostrado la importancia de los elementos aleantes en el acero, como en el caso del Cromo, a partir del 0.04% de contenido de este elemento las velocidades de FAC disminuyen. En aleaciones con contenidos de 1.0-1.25% de Cr las velocidades de corrosión tienden a ser disminuidas, presentando un comportamiento 25 veces mejor; este comportamiento se atribuye a que el Cromo se hace presente en las capas de óxido de la superficie, lo cual reduce la solubilidad de estos óxidos.

1.1.2 Influencia de un fluido bifásico (Two-Phase)

La influencia debido a un fluido bifásico ocurre cuando el agua o vapor interactúan con la superficie del acero. La capa más lenta de líquido presente a lo largo de la superficie, bajo condiciones laminares, es rota debido a la acción de la turbulencia generada por los cambios en la geometría. Este mecanismo está controlado tanto por la solubilidad del óxido formado (magnetita), así como por la transferencia de masa en la superficie. Con respecto a la influencia química para este mecanismo, el aumento del potencial redox, comparado con un fluido monofásico, no puede ser implementado ya que la presencia de oxígeno es mayor, debido al vapor presente; una posible solución sería el aumento en el pH, estando limitado a otros factores de los componentes de la planta, siendo de manera más viable el uso de aleaciones que contenga por lo menos 1.25% de Cr.

1.2 PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN MEDIOS AMARGOS H₂S

La corrosión generada por H₂S es de gran estudio dentro de la industria petroquímica, ya que representa una gran importancia económica en situaciones ambientales como estructurales. En este apartado se hablara de algunas propiedades de los sulfuros formados con base en una aleación de acero, tomando en cuenta el agente corrosivo en el medio, que tan solubles son los productos en este y su importancia como productos protectores o no. ^(12, 13)

Mackinawita: Este compuesto fue descrito por el investigador Evans, quien determinó que presenta una estructura cristalina tetragonal con una formula Fe_(1+X)S, donde X puede tener un valor entre 0.057 a 0.064. Este producto se caracteriza por ser el precursor de los demás sulfuros, dando paso a la formación de Pirita, Greigita y Marcasita, al reaccionar con sulfuros y en presencia de iones ferrosos.

Pirrotita: Se caracteriza por ser un producto deficiente en hierro, teniendo una composición química que va desde el Fe₇S₈ hasta la troilita estequiométrica, FeS. Con una estructura cristalina monoclinica, presenta una estructura defectuosa debido a la presencia de vacancias, teniendo una vacancia en cada cuarto ion de metal, confinada a cada segunda capa. Subbarao afirmo que la Fe₇S₈ debe tener iones férricos para mantener la neutralidad eléctrica y que estos iones se deben encontrar en las sub-redes que contienen las vacancias.

Greigita: Con formula Fe₃S₄, consiste en un azufre dentro de un empaque cubico cerrado con ocho iones hierro en coordinación tetraedra y dieciséis iones hierro en coordinación octaedra. Este es un producto ferromagnético debido a la presencia de iones ferrosos, además de presentar alta inestabilidad termodinámica en comparación con la pirita y la troilita.

Smitita: La estructura cristalina consiste en bloques/losas de la estructura del tipo de pirrotita apiladas de tal manera que la constante de la red para la perpendicular al eje hexagonal C, a_c, es igual al a_c para la pirrotita. Este compuesto presenta un comportamiento ferromagnético, a pesar de la ausencia de iones férricos, es decir, no es un sulfuro ferroso-férrico.

Marcasita: La marcasita es un disulfuro ferroso con una estructura ortorrómbica. El empaquetado del azufre de esta estructura se encuentra distorsionado por la presencia de los

grupos de S₂. Kullerud postulo que la red puede estabilizarse por la formación de enlaces H-S.

1.3 TERMODINÁMICA QUÍMICA

1.3.1 Energía libre

El trabajo eléctrico es el producto de una carga desplazada X veces al potencial de la celda (E) a través del cual se mueve. Si el trabajo eléctrico realizado se da en una celda electroquímica, donde la diferencia de potencial es igual a E , teniendo que la carga es de 1 mol de la reacción, donde n moles de electrones son transferidos, el trabajo w hecho por la celda debe ser nE . Por lo anterior, es necesario la obtención de Coulombs de los moles de electrones, por lo que se aplicaría la Ley de Faraday. ⁽¹⁴⁾ Teniendo que en una celda operada de manera reversible, no existe paso de corriente y asumiendo la Ec. 7, bajo condiciones estándar, la energía libre estándar de la celda de reacción (ΔG^0) se encuentra relacionada directamente con la diferencia de potencial estándar en esta (Ec. 8).

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{Ec. 7})$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (\text{Ec. 8})$$

El ΔG^0 representa el cambio de la energía libre, siendo una variación que acompaña a la reacción cuando tanto las actividades de productos como de reacciones son iguales a la unidad. Para las celdas galvánicas o en una celda de reacción espontánea, el cambio de energía libre es negativa y el voltaje de la celda es positivo; en cambio en celdas electrolíticas, la reacción es conducida en el sentido no-espontaneo por una fuerza eléctrica externa, por lo tanto se obtiene un potencial negativo y una energía positiva. Por otro lado, la termodinámica proporciona otras cantidades derivadas de las reacciones electroquímicas, como la entropía, donde la temperatura dentro de la celda se encuentra relacionada con el cambio de esta.

1.3.2 Potenciales electroquímicos

La diferencia de potencial que se presenta dentro de una celda electroquímica donde existen dos diferentes metales, es el gradiente de potencial entre estos dos. Estos potenciales están determinados tanto por la naturaleza del electrodo, así como por la temperatura y las

actividades de las soluciones empleadas. La transferencia de electrones se dará de punto más negativo al más positivo, es un circuito externo conectado a la celda, en caso de que los potenciales de ambos electrodos sea del mismo signo, los electrones siempre tenderán a ir al lado donde se encuentre el potencial más positivo.

La diferencia de potencial que se crea en una celda reversible entre un electrodo de Hidrógeno (SHE) y otro de cualquier otro material, se denomina potencial reversible del electrodo (E), si el primer electrodo se encuentra controlado a condiciones estándar, concentración y presión, la diferencia de potencial reversible dentro de la celda será el potencial estándar del electrodo (E_0).

1.4 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

1.4.1 Determinación de la velocidad de corrosión mediante corriente continua

Existen dos maneras para la determinación de la velocidad de corrosión, como densidad de corriente de corrosión; la primera corresponde al trazado de las curvas de polarización y determinando la zona de intersección, mediante extrapolación de las pendientes anódica y catódica, en la zona que corresponde a la polarización de activación (η_{CA}); la segunda mediante la determinación de la medida de la curva de polarización cuando se aproxima al potencial de corrosión (E_{corr}), esta última conocida como la técnica electroquímica de Resistencia a la Polarización (R_p), la cual está dada por la Ec. 7:

$$\frac{1}{R_p} = \left(\frac{di}{dE}\right)_{E \rightarrow 0} \quad (\text{Ec. 7})$$

La inversa de la R_p (conductancia) se utiliza como parámetro estimado para la determinación de la densidad de corrosión, o de igual forma para la determinación de la i_{corr} , mediante la siguiente ecuación (Ec. 8):

$$i_{corr} = \left(\frac{di}{dE}\right)_{E \rightarrow 0} \times \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c)} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde β_a, β_c representan la pendiente anódica y catódica, respectivamente.

1.4.2 Coeficientes de Tafel

La siguiente ecuación (Ec. 9) se aplica para las reacciones electrónicas donde la velocidad se encuentra controlada por el proceso de transferencia de carga en la interfase del electrodo/electrolito, al cual se le conoce como control por activación y el sobre-potencial correspondiente como sobre-potencial de activación, η_a .

$$\beta_a = \frac{R \times T}{\alpha \times n \times F} \quad \beta_c = \frac{R \times T}{(1-\alpha) \times n \times F} \quad (\text{Ec. 9})$$

Los coeficientes de Tafel dependen del mecanismo de la reacción llevado en la interface del electrodo, ya sea de una etapa o de varias.

1.4.3 Ley de Tafel

Tafel estableció la relación entre la corriente y el potencial del electrodo, siendo para la reducción del protón, la ecuación de la polarización para un electrodo reversiblemente polarizable, donde se desarrolla un sistema casi reversible, se pueden expresar las siguientes relaciones entre la reacción anódica y la catódica.

La reacción anódica ($i > 0$)

$$\eta_a = a + b \log(i) \quad (b > 0)$$

La reacción catódica ($i < 0$)

$$\eta_c = a' - b' \log(|i|) \quad (b' > 0)$$

Esto únicamente se puede aplicar para sistemas donde existe un valor de corriente grande, un sistema alejado del equilibrio. Si ambas reacciones son inversas en un sistema casi reversible, las dos rectas trazadas deberán cruzarse en el eje de las abscisas donde se obtiene el valor de la densidad de corriente. Para la determinación de los parámetros cinéticos, se grafica la densidad de la corriente en escala logarítmica contra el sobre-potencial, esto con el fin de obtener una línea existente entre el logaritmo de la corriente y el sobre-potencial. En el mismo sistema semi logarítmico se encuentra la curva de polarización real, construido por dos ramas, la anódica y catódica, las cuales presentan un comportamiento asintótico a las rectas de Tafel correspondientes.

La ecuación de Tafel describe el límite catódico y el límite anódico de la ecuación de Butler – Volmer. Al tener la curva de polarización experimental, la extrapolación de la recta que aparece en el dominio Tafeliano al valor del potencial de equilibrio, da paso a la determinación de la densidad de corriente de intercambio. El inverso del valor de la pendiente de las rectas permite conocer el valor de los coeficientes β_a y β_c .

1.4.4 Ecuación de Butler – Volmer

Esta ecuación permite determinar la velocidad de un proceso electroquímico, únicamente cuando la velocidad del proceso se encuentra controlado por la transferencia de electrones, donde se debe tener en cuenta que la energía potencial influye en la barrera energética del estado de transición. La corriente que pasa por el electrodo es la suma de dos diferentes corrientes, la de reducción y la de oxidación (Ec.10).

$$I = i_{ox} + i_{red} \quad (\text{Ec. 10})$$

$$I_{ox} = n \times F \times K_{ox} |Red|$$

$$I_{red} = n \times F \times K_{red} |Ox|$$

Donde

I_{ox} Corriente anódica.

I_{red} Corriente catódica.

N Número de electrones.

F Constante de Faraday.

K Constante de velocidades.

Cuando el electrodo se encuentra en equilibrio, potencial termodinámico ($e = e_i$), la densidad de corriente a través del electrodo es nula, y los valores de las corrientes catódica y anódica son iguales en valores absolutos a una densidad de corriente i_0 , conocida como densidad de corriente de intercambio.

La ecuación de Butler – Volmer (Ec. 11) expresa la ley fundamental del sobre-potencial en un régimen puro de transferencia de electrones.

$$i = i_0 \times \left(\exp\left(\frac{\hat{a}n}{R \times T} \times F \times \eta\right) - \exp\left(-\frac{\hat{a}n}{R \times T} \times F \times \eta\right) \right) \quad (\text{Ec. 11})$$

1.4.5 Extrapolación de Tafel o de Intersección

El cálculo de la velocidad de corrosión mediante la extrapolación de Tafel, consiste en la extrapolación de la zona lineal de un diagrama experimental E contra Log i. Con este método se obtiene la I_{corr} únicamente extrapolando cualquiera de las rectas hasta el valor de E_{corr} . Se debe tomar en cuenta que en corrosión, muchos sistemas se encuentran controlados cinéticamente por polarización por activación, por lo que se rigen mediante la ecuación de Butler- Volmer; siendo el caso la linealidad debería presentarse en el diagrama Log i vs potencial, tanto en sentido anódico como catódico, lo cual corroboraría el control cinético del sistema.

Por otro lado, se pueden tener distintas complicaciones, siendo de las más importantes las siguientes:

- Polarización por concentración: la velocidad de la reacción está controlada por la velocidad en que tardan las especies reactivas al llegar a la superficie metálica.
- Formación de productos de corrosión (óxidos): pueden pasivar el material o no, lo cual altera la superficie de la muestra; por lo que el estado de la superficie afecta los valores de las constantes de la ecuación.
- La disolución preferencial de un componente de la aleación es otro factor que altera la superficie.
- El control mixto del proceso de alguna reacción, anódica o catódica, puede generarse al mismo tiempo. Como por ejemplo el control mixto de la reducción simultánea del O_2 y H^+ .
- La caída de potencial tiene lugar como resultado del paso de corriente que pasa a través de la resistencia eléctrica dentro de la celda, opuesta por el mismo electrolito.

1.4.6 Determinación de la velocidad de corrosión mediante impedancia

Mediante la técnica electroquímica de impedancia (EIS) se cuantifican tres parámetros para la determinación del proceso de corrosión: (1) determinando la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) ($\Omega \text{ cm}^2$) o, también R_p , denominado habitualmente en similitud con el método de corriente continua R_p ; (2) capacidad de la doble capa electroquímica (C_{dl}) (F/cm^2) entre la interfase metal/medio acuoso y (3) coeficiente de difusión de Warburg (σ_w) ($\Omega \text{ cm}^2/\text{s}^{1/2}$),

transporte de masa. El coeficiente de Warburg está dado por los puntos definidos a baja frecuencia que forman un ángulo de 45° con la parte real de la impedancia en el diagrama de Nyquist.

La determinación del valor de R_p , se lleva a cabo a partir del valor del diámetro del semicírculo del diagrama de Nyquist; y para la determinación del valor de C_{dl} se ocupa la siguiente ecuación (Ec. 12):

$$C_{dl} = \frac{1}{2 \times \pi \times f \times Z''_{max}} \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde

- F Frecuencia aplicada (Hz).
- 2π Constante de conversión habitual.
- Z''_{max} Impedancia máxima imaginaria.

Para el área de corrosión, las medidas de impedancia se obtienen por el E_{corr} , para posteriormente representarse mediante Circuitos Eléctricos Equivalente (CEEq). En esta área se ocupan tres tipos de CEEq: circuito de Randles, el circuito propuesto por Mikhailovskii et al. y a través de una línea de transmisión.

1.4.7 Transporte de materia

Para la determinación del coeficiente de Warburg se emplea la siguiente ecuación (Ec. 13):

$$\sigma_W = \frac{R \times T}{n^2 \times F^2 \times A \times \sqrt{z}} \times \left(\frac{1}{C \times \sqrt{D}} \right) \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde

- R Constante de los gases.
- T Temperatura absoluta (K).
- n Cambio de la valencia en procesos REDOX.
- F Constante de Faraday.
- A Área superficial del electrodo (cm²).
- D Coeficiente de difusión de la especie dominante (cm²/s).
- C Concentración en el electrolito soporte (mol/L).

Asumiendo que el valor de D en solución acuosa es de 10^{-5} cm^2/s y el valor de C tiende a 10^{-6} mol/L se puede obtener para la concentración de equilibrio para las especies que son disueltas en la solución. Es decir, si C es constante, entonces σ_w dependerá de D , por lo cual σ_w tiende a ser inversamente proporcional al coeficiente de difusión de la especie controlante.

1.5 INFLUENCIA DEL OXIGENO

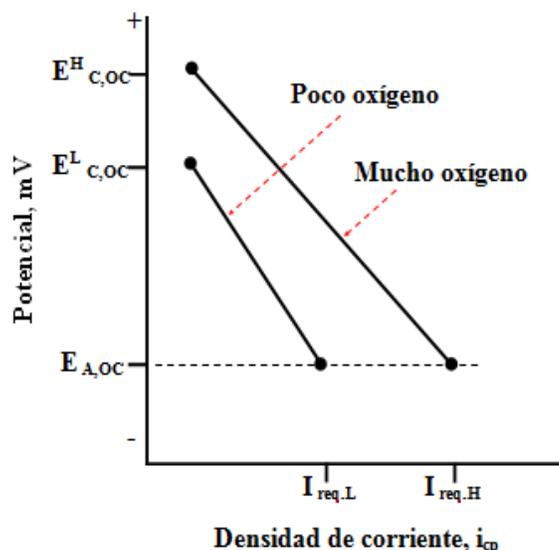


Figura 1.1 Diagrama de Evans mostrando la influencia del oxígeno, donde $E^H_{C,OC}$ es el potencial catódico en OCP con alto contenido de oxígeno; $E^L_{C,OC}$ es el potencial catódico en OCP con bajo oxígeno; $E_{A,OC}$ es el potencial anódico en OCP; $I_{req,L}$ es la densidad de corriente con bajo oxígeno; $I_{req,H}$ es la densidad de corriente con alto oxígeno.

El oxígeno, al igual que otros agentes oxidantes, funge como reactivo catódico en el proceso de corrosión, por lo que disminuye la pendiente de la curva de polarización catódica. En el caso de la reacción de reducción catódica ($2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \leftrightarrow 4 \text{OH}^-$), el oxígeno reduce la polarización. La Figura 1.3 muestra un diagrama de Evans mostrando el efecto que tiene el oxígeno con respecto a la densidad de corriente, comparando la rama catódica antes y después de agregar oxígeno al medio/electrolito. ^(15, 16)

1.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1.6.1 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El SEM es una técnica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie, a partir de la interacción electrón-materia. La microscopia de barrido tiene en la actualidad grandes aplicaciones, resultando ser de gran interés tanto en el campo biológico como en el de materiales. La primera gran aplicación es la realización de análisis cuantitativos de las muestras, que se efectúa a partir del análisis de los rayos X emitidos por la muestra tras su irradiación con el haz electrónico. Así como el poder observar los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, al igual que el procesamiento y el análisis de las imágenes obtenidas.

Principio Físico

Cuando los rayos de luz emitidos pasan a través de una lente de apertura semi angular, se genera una imagen con tamaño menor a la de un punto pero teniendo una intensidad que se manifiesta en forma del conocido disco de Airy. Cuando dos puntos emisores se encuentran próximos entre sí, las intensidades de ambos en la imagen final se solapan. Siendo que la resolución de un sistema óptico se define como la distancia entre los máximos cuando la intensidad máxima de un punto coincide con el primer mínimo del otro punto. La resolución es independiente de las propiedades de la lente, a excepción de la semi apertura numérica.⁽¹⁷⁾

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por el cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío, ahí el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas, donde su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. Este haz es desplazado sobre la superficie de la muestra, donde la interacción entre el haz y la superficie genera e^- secundarios, que tras ser captados por un detector son incididos sobre un centellador, donde cada e^- da origen a varios fotones. Estos fotones se dirigen hasta un fotomultiplicador a través de un cañón de luz, dando origen a fotoelectrones, que a través de una serie de dinodos con diferencias de potenciales crecientes producen una gran cantidad de electrones secundarios, para finalmente pasar hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos sobre cuya pantalla se producirá la imagen.

1.6.2 Difracción de Rayos X – Haz rasante (GIXRD)

Para la ciencia de materiales el estudio de películas delgadas ha llegado a ser una rama muy importante de estudio, debido a que se emplean en distintas y grandes áreas de la ingeniería, tales como la óptica, microelectrónica, recubrimientos superficiales, entre otros. Ya que las propiedades eléctricas como mecánicas de las películas se relacionan con la estructura del material, los procesos de análisis estructural y de caracterización, han incitado al desarrollo de nuevas técnicas para el estudio de estas; entre las más comunes se encuentran la difracción de rayos x, dispersión de haz de iones, resonancia magnética, microscopia electrónica de barrido y transmisión, entre otras. ⁽¹⁸⁾

La difracción de rayos x y el refinamiento de estructura son de gran importancia, ya que proporcionan información de la composición de manera cualitativa, así como la determinación de parámetros asociados a la estructura atómica de manera cuantitativa. Dentro de las técnicas para el análisis y caracterización de películas delgadas por rayos x se pueden encontrar la reflectividad de rayos x (XRR), difracción de rayos x (XRD), difracción de luz rasante (GID) y la difracción de rayos x de incidencia rasante (GIXRD).

Principio físico

La técnica de XRD presenta inconvenientes en el análisis de películas delgadas, debido a que la penetración del haz incidente puede ser mayor al espesor de la película formada, lo que genera información errónea. Por lo anterior, la solución es el uso de la técnica de GIXRD, que permite analizar películas policristalinas; esta técnica fue descrita por Parrish, en donde el ángulo del haz incidente es pequeño y permanece fijo durante todo el análisis, por lo que garantiza que la trayectoria recorrida por los rayos x aumente considerablemente, de manera que la información obtenida proviene de la película y no del sustrato del material.

La medición del difractograma se hace manteniendo el haz fijo mientras que el detector se mueve alrededor de la muestra. Graficando en función de 2θ se obtiene que las posiciones de las reflexiones de Bragg presentan posiciones angulares similares a las obtenidas mediante el empleo de un patrón de configuración simétrica. Para casos donde los cristales presentan orientaciones aleatorias, muestras de polvo, las configuraciones simétricas y asimétricas para un difractograma con comparables.

1.6.3 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Su funcionamiento se basa en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, utilizándose para la caracterización de superficies para determinar sus propiedades físicas como visco elasticidad, fuerza magnética y fuerza eléctrica. Esta técnica proporciona imágenes en tercera dimensión de la superficie con alta resolución espacial en tiempo real, permitiendo monitorear un área localizada.

Principio físico

Todos los Microscopios de Sonda de Barrido (SPM) constan fundamentalmente de cinco elementos, la punta que puede estar construida de varias aleaciones, siendo las más comunes de nitruro de silicio o silicio, esta se elige con base al tipo de muestra y a las propiedades que se desean determinar, el escáner que es de un material cerámico piezoeléctrico, lo cual lo restringe en su rango de barrido y a su frecuencia de resonancia, además de las dimensiones en respuesta al voltaje que se le induzca, su diseño tiene forma de tubo, el detector, un sistema de control electrónico y por último el sistema de aislamiento de vibración. Este tipo de escáneres poseen tres grados de libertad, pudiéndose expandir en una dirección y contraerse en otra. ⁽¹⁹⁾

El AFM monitorea la superficie de la muestra mediante una punta localizada al final de una barra cantiléver, esta punta posee una curvatura de 20 a 60 nm. Las fuerzas generadas, fuerzas interatómicas de Van der Waals, entre la punta y la superficie provocan que la barra cantiléver sufra de deflexión, esto es medido por el detector a medida que la punta recorre la superficie, lo cual genera una imagen de la superficie. En este proceso se presentan dos intervalos de operación, siendo uno de contacto y otro de no contacto. Para el intervalo de contacto, el cantiléver se mantiene a pocos angstroms de la superficie, generando una fuerza interatómica repulsiva entre ambos, por otro lado, el intervalo de no contacto se da cuando el cantiléver se encuentra alejado a decenas de angstroms de la superficie ocasionando una fuerza de atracción entre esta y la superficie.

La Microscopia de Fuerza Atómica utiliza diversos modos de operación, dependiendo de las propiedades y características físicas de la superficie a estudiar, a continuación se enlistan algunas de las más comunes:

- **Contacto:** determina la topografía únicamente pasando la punta sobre la superficie, se mantiene un contacto físico suave con la muestra. Conforme la punta recorre la superficie, la fuerza de contacto genera la flexión del cantiléver por lo que esta se adapta a la topografía de la muestra, por lo que la fuerza total generada es la suma de la fuerza de capilaridad y del cantiléver, que debe encontrarse en equilibrio con la fuerza repulsiva de Van der Waals.
- **No contacto:** mediante esta técnica se produce una excitación del cantiléver cerca de su frecuencia de resonancia, con la finalidad de que vibre cerca de la superficie de estudio, a una distancia entre 10 y 100 angstroms. Se mide la topografía con base en las fuerzas de Van der Waals existentes en la interface, esta técnica se utiliza cuando no se debe de modificar la superficie.
- **Tapping:** la punta toca intermitentemente la superficie en medida que realiza el barrido, donde la variación de la amplitud de oscilación de la punta, producida por la amortiguación sobre la superficie, se ocupa como la señal de control para la técnica, evitando las fuerzas laterales y de fricción.
- **Imagen de fase:** se genera una imagen contrastada a partir de la diferencia de adhesión en la superficie.
- **Modo lift:** se hacen uso dos modos de operación usando la información topográfica de la muestra para mantener la punta a una distancia constante de la superficie.

La aplicación de esta técnica permite estudiar las propiedades y la microestructura de diversas aleaciones, al obtener imágenes tridimensionales de alta resolución en el orden de nanómetros, aunado a la cuantificación de las profundidades y morfologías presentes.

1.6.4 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

Hoy en día, la técnica de XPS es la más utilizada para el análisis de superficie, ya que proporciona información cuantitativa y química de la superficie del material en estudio. La profundidad media de un análisis por XPS es de nanómetros, además de poder proporcionar los espectros con una resolución lateral espacial de 5 micras. La información que brinda XPS con respecto a las películas superficiales o la estructura de la película es de suma importancia para varias industrias e investigaciones en donde la composición química y estructural de la

película o superficie juega un papel importante en el desempeño del producto, tales como nanomateriales, corrosión, catálisis, adhesión, tratamientos superficiales y recubrimientos usados en diversas aplicaciones. ⁽²⁰⁾

Para comprender un poco mejor se debe tener claro la definición de superficie, para la bidimensional sólido/vacío la superficie del sólido se puede definir como la capa más externa de átomos que la compone, lamentablemente esta capa no permanece estable con el tiempo por lo que puede sufrir de cambios físico químicos en su estructura, por la que una superficie real consiste de una capa contaminada por agentes externos, tales como óxidos en la mayoría de casos, variando la rugosidad de esta, a esta capa se le conoce como superficie práctica. Esta técnica permite el análisis cualitativo y cuantitativo de todos los elementos, a excepción del hidrogeno; así como conocer la evolución del porcentaje atómico con resultado del tratamiento, además de obtener relaciones entre el contenido de un elemento y el comportamiento del material, así como proporcionar información sobre el estado de combinación del elemento permitiendo distinguir entre diferentes estados de oxidación. ⁽²¹⁾

Principio físico

Se incide un fotón de energía ($h\nu$) sobre los átomos situados en la capa más externa de la superficie provocando por efecto fotoeléctrico una emisión de fotoelectrones con una energía de ligadura, este parámetro permite identificar al electrón de forma específica, por su nivel atómico y elemento, tras emitirse el fotoelectrón el átomo se relaja, emitiendo un electrón o fotón. Debido a la naturaleza del haz emitido, esta técnica puede aplicarse tanto a materiales no conductores (polímeros, cerámicos y óxidos) como a conductores (metales); así la profundidad del análisis está en función de la energía cinética de los electrones. La energía de ligadura se puede determinar mediante la siguiente ecuación (Ec. 14)

$$E_B = h\nu - E_k - W \quad (\text{Ec. 14})$$

Donde

E_B Energía de ligadura.

$h\nu$ Energía del fotón.

E_k Energía cinética del fotón.

W Función de trabajo del espectrómetro.

Para los métodos de obtención de perfiles de composición pueden ser destructivos, en espesores de 30 nm, o no destructivos, con espesores de 5 a 10 nm. Para el método no destructivo se basa en una variación de ángulo de salida (λ) de electrones, la comparación de dos picos de diferentes niveles de energía para el mismo elemento y en un cambio de la fuente de rayos X (Mg, Al, Ag) y su comparación con la energía cinética del pico de un mismo elemento. Por otro lado, para el método destructivo el más popular es el bombardeo de iones de argón, para eliminar la presencia de componentes.

Estado del arte

Barmatov *et al.* ⁽²²⁾ estudiaron el efecto del acabado superficial con respecto al comportamiento de la corrosión mediante las técnicas electroquímicas de LPR en un cilindro rotario para un acero bajo carbono en un medio de ácido clorhídrico 4 M deaireado en presencia de un inhibidor bajo condiciones de flujo turbulento y laminar. Obteniendo como resultado que a una mayor rugosidad de la superficie la velocidad de corrosión aumenta en ambos regímenes de flujo. Además, el efecto de la rugosidad se nota con mayor medida en el régimen turbulento debido a la erosión parcial de la película formada por el inhibidor causado por los altos valores de esfuerzo de corte sobre la superficie y de los remolinos formados por el flujo turbulento que poseen altos valores de energía cinética y además de que penetran en las cavidades de los valles entre los picos, aunado a una disolución preferencial de los picos más altos dando como resultado superficies más lisas, así como a la presencia de esfuerzos residuales que actúan como recursos para la energía de activación; todo lo anterior contribuye a un favorecimiento en el aumento de la velocidad de corrosión. Asimismo, la influencia de la variación de la velocidad de flujo sobre la LPR reciproca para superficies lisas y rugosas se encuentra relacionada con distintas condiciones hidrodinámicas cerca de la superficie del material. La combinación de flujo turbulento con una superficie rugosa tiene un impacto negativo en la velocidad de crecimiento de la película del inhibidor en la superficie.

A. Hernández *et al.* ⁽²³⁾ determinaron la composición de las películas de productos de corrosión formadas sobre la superficie de un acero API X52, utilizando un medio amargo, caracterizando los productos formadas mediante XRD, SEM, Polarización Lineal y EIS. Empezando a partir del OCP, con una variación en el potencial de inversión en las pruebas voltamperométricas, determinaron que la corriente asociada con el proceso de corrosión en general aumenta conforme el potencial de inversión tiene valores más positivos, lo que indica que los productos formados no son protectores debido a su morfología y presencia de porosidad. La formación de distintos compuestos de hierro formados en diferentes planos

cristalinos, denota la mayor formación de sulfuros que de óxidos, lo cual demostró que a potenciales más negativos (-0.5 V) se modifica la composición química de las películas de sulfuros; esto es importante de enfatizar, ya que las películas formadas por productos de corrosión en el acero afectan las mediaciones de la velocidad de corrosión y la evaluación de inhibidores para la aplicación dentro de la industria. Mediante SEM se sugiere la formación de una superficie con mayor aspereza a potenciales de inversión más positivos. Así como la evolución de los productos de corrosión formados favorecen la difusión de iones, lo cual, de pautas al aumento de corrosión localizada, ocasionando disminución en el espesor y aumento de porosidad. Además, se mostró mediante magnificaciones obtenidas en SEM, tras un ciclo de lavado mediante ultrasonido, el inicio de formación de las picaduras.

Cabrera R. *et al.* ⁽²⁴⁾ utilizaron la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) para la identificación de las propiedades morfológicas y eléctricas de diferentes estados superficiales, mediante el crecimiento electroquímico de productos de corrosión en la superficie expuesta, formados durante el contacto entre un acero 1018 y un medio alcalino amargo altamente concentrado; teniendo la generación espontánea y natural de los productos de corrosión con el tiempo de inmersión, y por otro lado mediante la inducción electroquímica de forma acelerada. Las películas formadas fueron caracterizadas de manera *in situ* y *ex situ*, mediante SECM, XPS y EIS. Tras utilizar la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, se caracterizaron los diferentes estados superficiales formados, de acuerdo al análisis efectuado por SEM, para corroborar la potencialidad de esta técnica para la caracterización, pudiendo identificar las etapas iniciales del proceso de corrosión a diferentes tiempos, teniendo una película con propiedades pasivas como primera etapa, para posteriormente re-oxidarse lo cual da pauta a la degradación y porosidad de la nueva película sin propiedades pasivas. Mediante modificaciones obtenidas en los diagramas de impedancia (Nyquist) y por diagramas de circuitos equivalentes, permiten soportar las características morfológicas observadas en las superficies obtenidas mediante SEM.

Fengxian X. *et al.* ⁽²⁵⁾ estudiaron la formación de diferentes morfologías y estructuras cristalinas que adquieren los productos de corrosión sometidos a diferentes temperaturas, presiones parciales y tiempos de exposición, en un medio que contiene H₂S en un acero grado

API X60, mediante XRD, SEM y TEM. Determinando que la formación de mackinawita se ve favorecida, además de ser el primer producto formado debido a su rápida cinética de formación, por las bajas temperaturas de 60° y a las bajas presiones parciales de H₂S (0.3 Mpa), presentando una estructura cristalina tetragonal o en forma de hojuela para después transformarse en alguno otro sulfuro de hierro dependiendo de las condiciones ambientales, esta fase ayuda a la mitigación de la velocidad de corrosión al formar una película delgada en la superficie; mientras que para la formación de pirrotita, la cual es vista como un sulfuro de hierro estequiométrico y con una morfología de prisma hexagonal alargado, el cual toma lugar a temperaturas elevadas y presiones parciales altas, debido a sus propiedades termodinámicas, para que exista esta evolución se ve involucrada la transformación del producto de troilita. El compuesto de pirrotita tiende a ser protector en la matriz del acero X60, y puede mitigar la corrosión. Para la formación de pirita es necesario un tiempo de exposición mayor a 215 horas, la cual no presenta un crecimiento preferencial en su orientación lo cual asemeja al FeS cúbico. Se cree que la pirita es la forma de sulfuro de hierro más estable.

Youngui Z. *et al.* ⁽²⁶⁾ estudiaron el mecanismo del efecto de las capas de sulfuro de hierro formadas en un acero API 5L X65 sometido a medio amargo en un RCE, con diferentes variables experimentales, además de analizar la morfología de los productos formados y el espesor de las películas formadas mediante SEM y la caracterización de estos por XRD. Concluyendo que a mayores pH's las películas tienden a ser más densas y a conservar la misma morfología porosa independientemente del tiempo. A altas temperaturas la cinética de cualquiera de los procesos que se llevan a cabo, reacciones electroquímicas, reacciones químicas, procesos de transporte y a bajas velocidades de flujo, mantienen constante la transferencia de especies de la superficie metálica al seno de la solución, además de permitir favorecer la formación de una película más protectora. Las películas de sulfuros de hierro más próximas a la interfase se forman por quimisorción, tendiendo a ser más protectoras y mitigar la velocidad de corrosión debido a que interfieren en la transferencia de carga de la cinética de diversas reacciones electroquímicas. Mientras que las capas más externas se forman por precipitación en la superficie del acero corroído y es una función fuerte de la química del agua de la superficie. Aunado a esto, las especies disueltas por el H₂S, H₂S u HS,

pueden ser adsorbidas en la superficie del material formando una nueva capa, esta capa se forma de manera rápida y es independiente de la estabilidad termodinámica de la capa de sulfuros de hierros formada.

Pengpeng B. *et al.* ⁽²⁷⁾ estudiaron las transformaciones de los sulfuros de hierro a escala nanométrica formados en un acero API X52 a través del tiempo de reacción, en un medio de agua destilada libre de oxígeno con H₂S; mediante SEM, XRD y TEM, los productos obtenidos de las reacciones fueron caracterizados. Determinando que el primer producto de corrosión en aparecer es la mackinawita debido al exceso de iones Fe de la disolución del acero, la cual tiene tendencia a disminuir en cantidad y desaparecer, posteriormente se convierte en diversos productos de sulfuro de hierro, siendo la formación de la Troilita sobre la película residual del FeS, estableciéndose como la fase principal y con mayor velocidad de crecimiento. Además, encontraron la presencia de greigita, altamente inestable en un medio sin oxígeno y con H₂S, la cual tiene un rol de fase de transición entre la mackinawita y el FeS cúbico a otras especies. Por primera vez mediante el uso de TEM, se demostró que la fase cúbica FeS, al igual que la mackinawita, se pueden transformar en greigita. Por último, se identificaron diversos defectos en el FeS cúbico, como apilamientos, cristales gemelos y dislocaciones, lo cual puede afectar o ser motivo de su inestabilidad.

Shuqi Z. *et al.* ⁽²⁸⁾ investigaron la diversidad de productos de corrosión formados en un acero sometido a un ambiente acuoso con H₂S, teniendo variables como temperatura, presión y tiempo de exposición, caracterizándolos a través de sus características morfológicas, composición química y estructura química, mediante SEM, XRD y TEM. Determinaron que el caso de estudio donde se varían las temperaturas, manteniendo una presión constante, la única especie presente es la mackinawita, lo cual se explica debido a que el hierro se disuelve en la solución ácida (pH 4), lo que ocasiona que exista mayor cantidad de iones de Fe que de S, por lo que un producto rico en hierro, FeS, puede ser la fase principal. Fases estables como la troilita y la pirritota, crecen por encima de la película de mackinawita debido a que esta película impide la difusión del ion Fe hacia la interface sólido-líquido. Sin embargo, esta película puede ser destruida por los iones cloruros en una solución acuosa, lo que impediría la retención de los iones de hierro. Por otro lado, las películas formadas tienen la capacidad

de auto repararse aumentando su estabilidad conforme el espesor de estas aumenta. Así, se determinaron las morfologías de los productos mediante TEM, teniendo que la mackinawita aparece con forma de hojuela, el FeS cubico en forma de octaedro y la Pirita se presenta en forma de framboide. El producto de troilita presenta diversas formas dependiendo del tiempo de exposición, siendo en forma de viga o cable hexagonal en las primeras etapas de la reacción para después desarrollarse en una forma de flor, esta se genera a través de interacciones electrostáticas a lo largo de un cierto plano.

Ning J. *et al.* ⁽²⁹⁾ investigaron el papel que juega las condiciones ambientales en el polimorfismo del sulfuro de hierro ante la corrosión localizada generada por H₂S en un acero API 5L X65. Se propuso un mecanismo de formación y transformación de los productos de corrosión, con base en la termodinámica de los menos estables, mackinawita, a los más estables, pirrotita y pirita, además de presentar fases como la de la greigita, al primer día, que debido al ser una fase metaestable no fue posible observarla después, por lo que esta fase se atribuye a ser un intermediario entre la mackinawita y la pirita. Además, se determinó tras análisis cuantitativos mediante XRD y perfilometría, que al presentar altas concentraciones de greigita y pirita, inducidas por pH o formadas espontáneamente, ambas fases toman un importante papel en la iniciación de la corrosión localizada, lo cual se encuentra relacionado con los aumentos en la temperatura en el medio.

Yuan Li *et al.* ⁽³⁰⁾ evaluaron diferentes grados de rugosidad con respecto a la velocidad de corrosión en un acero, creados a partir de diversos terminados (400#, 800#, y 1200#), caracterizándolos mediante Microscopia de Fuerza Atómica y técnicas electroquímicas. Determinando que la rugosidad de la superficie tiene un papel importante para la corrosión, siendo que al aumentar la rugosidad (crecimiento en los valles), la actividad de corrosión aumenta; con esto se pudieron detectar dos etapas de disolución anódica, la primera implica una rápida disolución y un aumento en la rugosidad del acero, mientras que la segunda alcanza un estado de equilibrio dinámico al tener una velocidad de corrosión y una rugosidad de la superficie constante, tras la formación de productos de corrosión y depositados en la superficie. Se determinó que la velocidad de corrosión disminuye conforme la rugosidad tiende a disminuir, esto atribuido a que la presencia de corrosión localizada ocurre en las

irregularidades de la superficie, aumentando su profundidad y ensanchamiento, así como por el cambio del potencial de electrodo y un aumento en la densidad de corriente de corrosión.

D. de la Fuente *et al.* ⁽³¹⁾ caracterizaron la formación de diversos productos de corrosión (lepidocrocita, goethita, magnetita y akaganeita) en un acero sometido a atmosfera marina. Utilizando las técnicas de haz rasante, SEM y Micro-Raman, se caracterizaron las superficies rugosas, además de identificar los principales compuestos que componen las películas de óxidos y sus morfologías. Estableciendo que la lepidocrocita tiene preferencia por formarse en la superficie más externa de la película formada a condiciones atmosféricas marinas, independientemente de la presencia de iones cloruro, además de presentar dos tipos de morfologías, siendo globulares y laminares; mientras que la magnetita y la akaganeita se presentan principalmente en la región más interna de la capa de óxido, cerca de la base del metal, aunque su presencia en la parte externa de la película existe siendo mínima. Para la magnetita se tienen dos tipos de morfologías definidas, en forma de dona y manchas que asemejan parches oscuros; en cambio la akaganeita presenta morfología de tipo esponja, porosas, con colores blancos o bien, en forma de varillas formadas por cristales prismáticos.

Javier Sánchez *et al.* ⁽³²⁾ observaron a través de imágenes obtenidas por microscopio de fuerza atómica del proceso de iniciación de la corrosión en un acero de alta resistencia, por la acción de cloruros en medios neutros (NaCl), obteniendo como resultado el aumento de la rugosidad de la superficie con respecto al tiempo de exposición al medio con concentración de iones Cl⁻, dando paso a la formación de picaduras con profundidades de 100 nm, así como la formación de surcos con profundidades considerables, además de la disolución preferencial de la fase ferrítica, dentro de la perlítica, por lo que se aumenta el área afectada por disolución anódica del material. En el estudio se determinaron dos fases en el proceso de corrosión, en la primera fase se tiene una distribución de profundidades del perfil topográfica constantes, lo cual atribuyen al proceso de formación de los productos de corrosión en los sitios más activos del material y la segunda fase apreciada a un tiempo de exposición mayor a los 50 min, donde observaron aumentos en los valores de la rugosidad, así como valores negativos en el grafico rugosidad contra tiempo, lo que indica la aparición y crecimiento de picaduras, atribuido a la disolución de la fase anódica.

Genchev G. *et al.* ⁽³³⁾ estudiaron las películas productos de corrosión obtenidas en un medio que contenía H₂S, haciéndolas crecer a través de polarización y caracterizándolas mediante SEM, GIRDX, Raman y XPS para un hierro Armco con un grado de pureza de 99.8%. Los resultados obtenidos con XPS mostraron que las películas presentaban oxígeno, azufre y hierro; en función del sputtering la concentración de los elementos varían, aunque la presencia puede aumentar o disminuir con respecto a la profundidad de análisis, la concentración de azufre cerca de la interface desaparece. La polarización anódica del hierro en la solución de aireada conduce a un crecimiento de una película rica en oxígeno, teniendo tanto productos metálicos como semi metálicos, la película más cercana a la superficie del material es altamente rica en oxígeno mientras que la más alejada tiende a disminuir la concentración de este, esto se atribuye a la alta presencia de iones Fe²⁺ en la interface al momento de la disolución. En contraste a la formación de los óxidos aislantes o protectores, no necesariamente con lleva a una disminución en la velocidad de transferencia de electrones. Mediante la técnica de ion milling para el análisis de la muestra en sección transversal, se determinó que la adhesión entre la capa interna con la externa es débil y mediante XRD se muestra que la distancia en las capas de mackinawita es ligeramente menor en las capas formadas tras realizar la polarización, lo que se atribuye a la cantidad de oxígeno presente en este producto de corrosión (rico o pobre) y contribuye a la de adhesión del producto.

Schereiner W. *et al.* ⁽³⁴⁾ estudiaron la importancia de la microestructura de un acero al carbono, sometidos a diferentes tratamientos térmicos, con respecto a la adherencia y protección relacionada a la película de productos de corrosión en la superficie, en un medio que contiene un inhibidor mediante la caracterización por XPS, EDX y SEM. En ausencia del inhibidor para las muestras sometidas a un austenizado (H), se presenta una película delgada y no homogénea pero más densa y compacta, lo cual denota que la corrosión se lleva a cabo en zonas preferenciales de la microestructura, dejando las laminillas de cementita intactas; en cambio, en la presencia de inhibidor la película formada tiende a ser menos compacta, más homogénea y más delgada, pero sin presencia de corrosión intersticial en la interface metal-película. A diferencia de las pruebas H, las muestras que fueron sometidas a un austenizado-temperizado “T”, sin la adición del inhibidor, se presentaba una corrosión homogénea de la muestra, con algunas áreas de corrosión localizada, sin embargo, en

presencia del inhibidor existen zonas donde se presenta corrosión localizada y otras zonas sin corroerse, lo cual significa que este puede generar un ataque más agresivo de la corrosión, a pesar del comportamiento mostrado por las películas, las muestras que presentaron mejor resistencia a la corrosión fueron las llevadas a cabo sin inhibidor. Resultando que para ambos casos, analizado mediante XPS, la capa externa de la película presenta los mismos compuestos químicos, aunque la cantidad de cada uno se encuentra sujeta a la microestructura de la base del metal y a la adición del inhibidor, además, de la dispersión de estos, al no presentarse de una manera homogénea sobre la superficie.

Hui Z. *et al.* ⁽³⁵⁾ estudiaron la iniciación y los diversos desarrollos de las etapas de corrosión de un acero API 5L X52 expuesto a ambientes de H₂S. Mediante la técnica de XPS se pudieron determinar los estados de valencia, enlaces químicos y distribución de carga. Con base en el espectro S 2p se determinó que a etapas tempranas del proceso, mono sulfuros son el compuesto principal de la película de sulfuros. Se presentó una preferencia de depósito de los productos de corrosión en las diversas fases del acero, siendo que los sulfuros tienden a depositarse en la cementita, fungiendo además como cátodo y la ferrita como ánodo. Así, existe corrosión en zonas preferenciales a lo largo de los límites de grano del acero, donde los granos de ferrita y perlita se oxidan para generar una película delgada de FeS, esta película crece, se rompe y transforma en diferentes fases a medida que aumenta el tiempo de exposición, teniendo como producto precursor la mackinawita en cualquiera de las condiciones, dando paso a otros sulfuros. El límite máximo del espesor de la película formada se alcanzaba con el aumento del tiempo reacción, aunque la adherencia de estos no era buena y existía desprendimiento de esto, por lo que continuamente disminuía el espesor de la película. La película precursora es uniforme y adherente a la superficie. Dependiendo de la morfología que presenten los productos, puede generar que exista filtración del medio al sustrato y se formen nuevos productos de corrosión en la interface. La ruptura de la película se atribuye a esfuerzos internos generados por el crecimiento de las nuevas películas en la interface, superficies rugosas causadas por disolución preferencial y por transición de las formas y tipos de cristales de los productos.

Metodología experimental

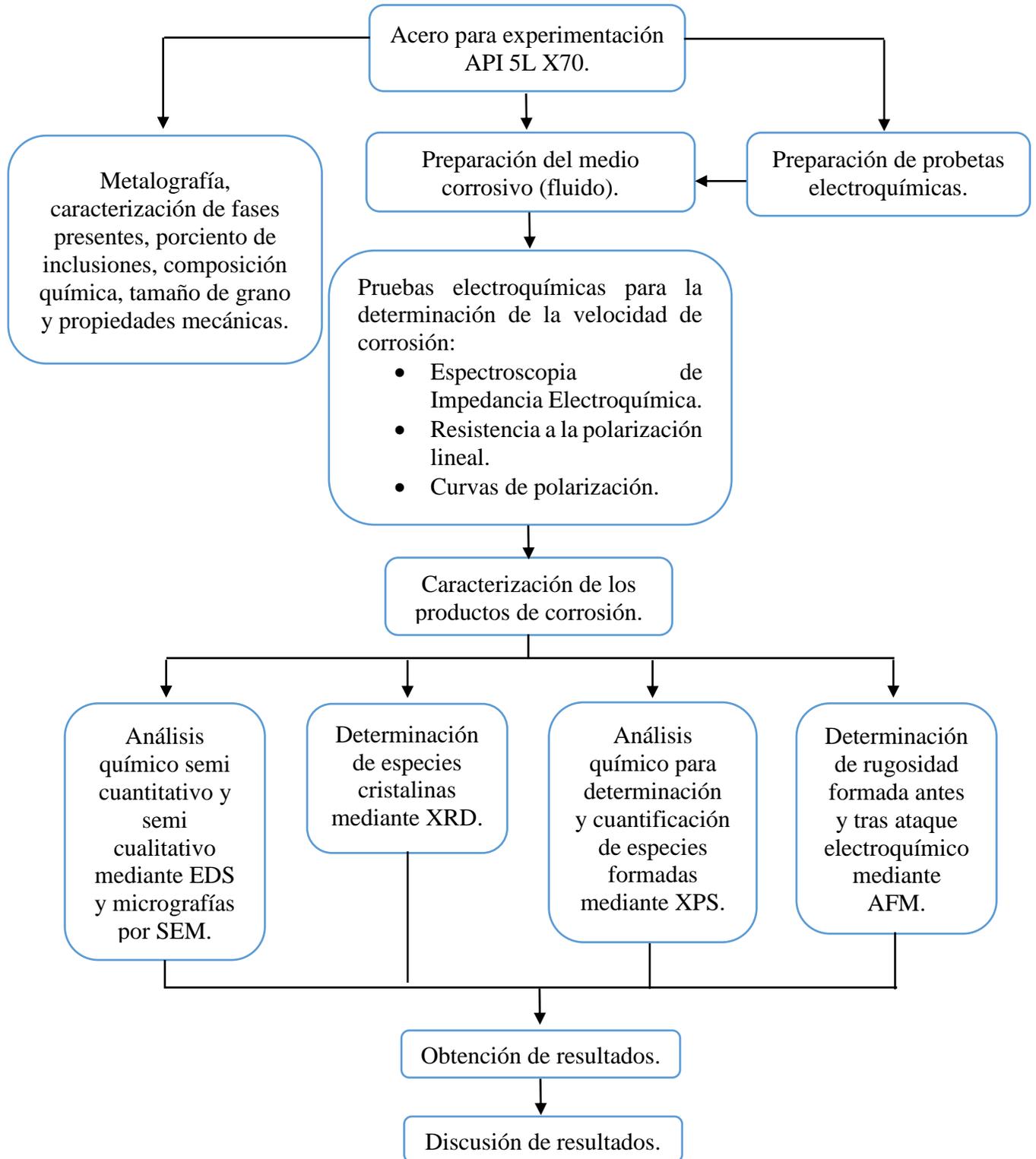


Figura 2.1 Procedimiento experimental presentado de forma esquemática.

2.1 EQUIPO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología experimental empleada con el fin de realizar la determinación del efecto de la rugosidad en la formación de los productos de corrosión en un acero grado API, así como el comportamiento de la FAC dentro de una tubería donde existen cambios de dirección. El desarrollo experimental de esta investigación se divide en dos secciones, la primera de pruebas electroquímicas y caracterización de los productos de corrosión formados, y la segunda de simulación numérica mediante el uso de software especializado.

La Figura 2.1 muestra de una manera esquemática el desarrollo experimental llevado a cabo durante la experimentación electroquímica, así como la determinación e identificación de los productos de corrosión mediante diversas técnicas de caracterización química y superficial.

La Tabla 2.1 muestra las condiciones, así como variables experimentales a las cuales se lleva a cabo la experimentación dentro de la cámara de impacto.

Tabla 2.1 Condiciones experimentales.

Modelo físico	Condiciones experimentales
Velocidad del medio	18 L/m (2,36 m/s)
Angulo de inclinación	30°, 60° y 90°
Tiempo de exposición	2.5 horas
Flujo turbulento	Re para 2.36m/s: 12482.45
Acabado superficial	600# y 1500#

2.1.1 Equipo

El equipo experimental utilizado para esta investigación se muestra en la Figura 2.2, el cual consta de una cámara de impacto, también conocida como Jet Impingement, construida de acrílico transparente con espesor de 5 mm, siguiendo el criterio de similitud de Reynolds y Froud. ⁽³⁶⁾ El fluido ocupado durante la experimentación es salmuera, preparada bajo la norma NACE 1D196 ⁽³⁷⁾, con un pH de 3.8 y adicionada con 1382.7 ppm de H₂S, con el fin de simular un medio amargo que se encuentra en la industria. ^(38, 39)

El medio ocupado se recolecta en un tanque de polietileno con capacidad de 100 L. Mediante un rotámetro la velocidad del flujo se controla para alcanzar las condiciones deseadas.



Figura 2.2 Equipo experimental.

Para tener una recirculación constante del fluido se elaboró un sistema de recirculación mediante una manguera conectada a la boquilla de alimentación de la cámara y tres a la salida para el drenaje hacia el tanque recolector, donde se encuentra conectado a una bomba de succión para el control del nivel del fluido.

A continuación, se enlista a detalle el equipo utilizado durante la primera parte de la experimentación.

- Cámara de impacto (Jet Impingement).
- Tanque de almacenamiento de 100 L.
- Rotámetro con capacidad de 20 L/min.
- Bomba de succión de 0.5 Hp de potencia.
- Potenciostato Versastat 3, Princeton Applied Research.
- Laptop para recolección y análisis de datos.
- Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 6300 (SEM).
- Difractómetro D8 Focus Bruker (XRD).
- Microscopio de Fuerza Atómica Bioscope Catalyst, Bruker (AFM).
- Espectroscopio de Electrones emitidos por Rayos X Thermo Scientific K-Alpha (XPS).

Los cambios de dirección que se proponen en esta investigación, son ángulos presentes en cambios de dirección de tuberías o equipo industrial, de uso común dentro de la industria petroquímica, así como la velocidad de flujo que se determinó mediante criterios de similitud para asimilar un comportamiento semejante al presente en la industria. En estos ángulos se colocaron probetas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión mediante técnicas electroquímicas, esto con el fin de determinar en qué ángulo se presenta una mayor velocidad de corrosión y con qué acabado superficial.

2.1.2 Cámara de impacto

El equipo utilizado durante la experimentación (Cámara de impacto) se diseñó mediante SolidWorks, Figura 2.3, donde se generó la geometría con la variación en el ángulo de impacto, posteriormente se traslada a una hoja de diseño para la elaboración de los planos acotados del diseño del modelo y por último se mandan al encargado de la fabricación del modelo físico en acrílico.

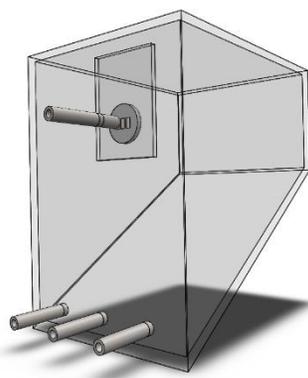


Figura 2.3 Cámara de impacto generada en SolidWorks.

La variación de ángulo en la placa de choque dentro de la cámara se aprecia en la Figura 2.4, siendo de 30°, 60° y 90°, donde se coloca el porta probetas con el acero de estudio. Los ángulos se determinaron mediante estudios previos realizados por Uchida. ⁽²⁵⁾ El medio se hace circular mediante una boquilla de alimentación hasta impactar con la superficie de las probetas.

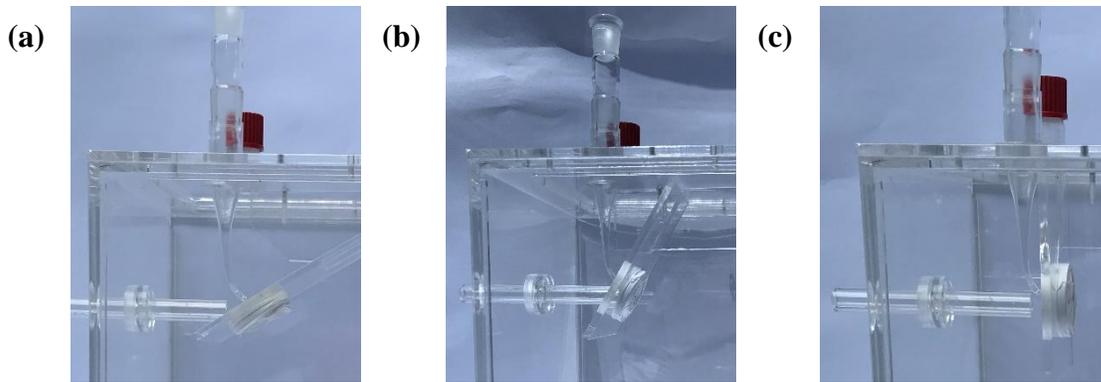


Figura 2.4 Placa de choque a diferentes ángulos, (a) 30°, (b) 60° y (c) 90°.

2.1.3 Materiales

- Probetas electroquímicas de acero grado API 5L X70.
- Porta probetas construido en teflón.
- Capilar de Luggin.
- Electrodo de Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl) en KCl 3 M.
- Barra de grafito.
- Cable de cobre.

El acero API 5L X70 es ampliamente utilizado dentro de la industria petroquímica, ocupándose tanto en equipos industriales como en tuberías de transporte de hidrocarburos.
(40)

2.2 METODOLOGÍA EMPLEADA EN LAS ETAPAS DE DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación, se describen las etapas llevadas a cabo para la determinación de las propiedades mecánicas, determinación de velocidades de corrosión, análisis y caracterización tanto de productos de corrosión como superficial tras experimentación.

2.2.1 Preparación de probetas electroquímicas

Se obtuvo una placa cortada de manera paralela al plano de laminación (Figura 2.5) del acero API 5L X70, procedente de un ducto que transporta hidrocarburos; posteriormente se maquinaron probetas de cada una de las placas con dimensiones de $1 \times 0.5 \times 1$ cm, teniendo una geometría rectangular que ajustaba con el porta probetas.

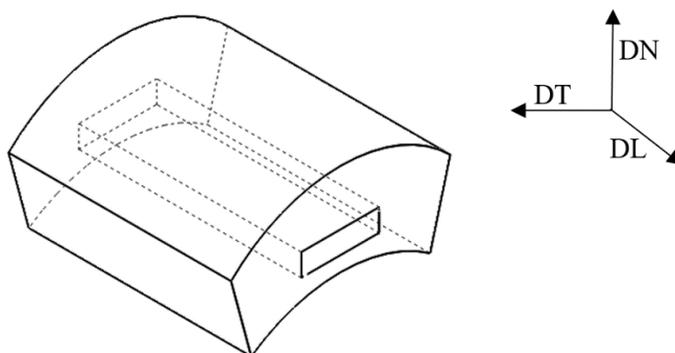


Figura 2.5 Sección para la obtención de la placa.

Las probetas electroquímicas se montan en un porta probetas con dimensiones específicas, con el fin de evitar el uso de soldadura sobre las probetas y para generar la continuidad eléctrica inducida del potenciostato hacia las probetas, estas se sujetan a presión con la intención de hacer contacto con el cable de cobre que se introduce por la parte superior del porta probetas, el porta probetas se fabricó de teflón con el objetivo de fungir como material aislante. Posteriormente se lavan con agua y acetona, para someterlas a baño ultrasónico por 5 minutos, en un medio de etanol, esto con el propósito de eliminar impurezas adheridas a la superficie y como último paso, secarlas mediante aire comprimido.

2.2.2 Celda electroquímica

La celda electroquímica se construyó dentro de la cámara de impacto, donde se le realizaron dos barrenos y dos boquillas. En una de las boquillas se introduce un Luggin con el electrodo de Ag/AgCl y en la otra el contra electrodo de grafito, el electrodo de trabajo se monta en el porta probetas situado en la parte central de la plaque de choque. La Figura 2.6 muestra el acomodo de los diferentes electrodos dentro de la cámara de impacto, teniendo en (a) el electrodo de trabajo (WE), en (b) el electrodo auxiliar (CE) y en (c) el capilar de Luggin donde se inserta el electrodo de referencia (RE).

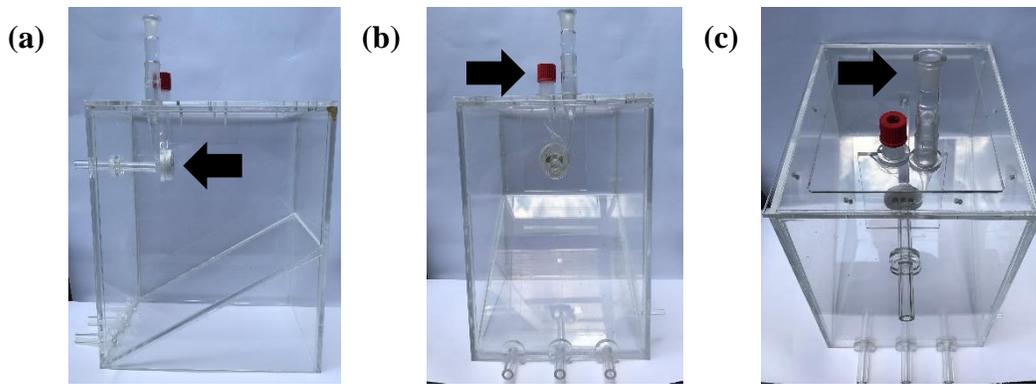


Figura 2.6 Posición de los diferentes electrodos dentro de la cámara de impacto, (a) WE, (b) CE y (c) RE.

2.2.3 Metalografía y determinación de análisis químico/mecánico

Debido a que el estudio es con respecto a la superficie, se tienen dos acabados superficiales (grados de rugosidad) para tener una variación en cuanto a las alturas de los relieves; se desbasta las probetas a 600# y 1500# con respecto al grado de lija utilizado (carburo de silicio).

Se realiza una metalografía del acero API 5L X70 en cada una de sus caras previo a la experimentación, utilizando nital 3 como reactivo de ataque durante siete segundos, para posteriormente limpiarlas y secarlas, llevándolas al Microscopio Óptico con objeto de la cuantificación de fases presentes y el registro de la microestructura, todo esto con el fin de demostrar la homogeneidad de las fases presentes en cada una de las caras, por lo que se tienen cuatro zonas a evaluar:

- Superficie exterior, en contacto directo con el ambiente.
- Superficie interior, en contacto directo con el flujo/medio.
- Sección transversal.
- Sección longitudinal.

La determinación de componentes aleantes se realiza mediante técnica de análisis de chispa; por otro lado, la propiedad mecánica de dureza se determinó mediante micro indentadora. Los resultados obtenidos se encuentran en la sección de resultados.

2.2.4 Preparación del medio químico

El medio ocupado se elaboró bajo la norma NACE 1D-196, ⁽⁴¹⁾ la cual especifica la composición para un medio salino. La generación del medio amargo (H_2S) se calcula estequiométricamente mediante los pesos de los compuestos necesarios. La composición química del medio se muestra en la Tabla 2.2, para 10 L.

Tabla 2.2 Composición química de la salmuera.

Compuesto	g/L
NaCl	106.57
CaCl ₂ * 2H ₂ O	4.47
MgCl ₂ * 2H ₂ O	2.06

Para simular el efecto del H_2S se agregan los reactivos descritos en la Tabla 2.3, teniendo 1382.7 ppm en la solución, equivalentes a un bar de presión.

Tabla 2.3 Reactivos para generar H_2S .

Compuesto	g/L
Na ₂ S	97.29
CH ₃ – COOH	46.85

2.2.5 Pruebas electroquímicas de Resistencia a la Polarización, Curvas de polarización potenciodinámicas y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Para la determinación de la velocidad de corrosión se emplean diversas técnicas electroquímicas, para esto se utiliza un potenciostato VersaSTAT 3, Princeton Applied Research (Figura 2.7).



Figura 2.7 Potenciostato VersaSTAT 3, Princeton Applied Research.

2.3 DETERMINACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

Tras finalizar las pruebas electroquímicas para cada acabado superficial y cada ángulo, se desmonta la probeta utilizada, teniendo especial cuidado en este paso, para conservar intacta la superficie expuesta y poder ser llevada a análisis y caracterización superficial mediante las técnicas que se describen a continuación.

2.3.1 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El equipo que se utiliza es un JEOL JSM 6300 (Figura 2.8) equipado con un módulo de Espectroscopia de Energía Dispersa, para análisis de EDS, además de micrografías a diferentes magnitudes. Los parámetros que se utilizan para el SEM constan de una señal de electrones secundarios a un potencial de 20 kV y una corriente de saturación de filamento de 220 μA , con una distancia de trabajo de 39 mm. Los EDS se realizan para el análisis semi cuantitativo y semi cualitativo composicional de los elementos presentes sobre la superficie del electrodo y las magnificaciones para la identificación de la morfología de los productos de corrosión.



Figura 2.8 Microscopio Electrónico de Barrido Jeol JSM 6300.

2.3.2 Difracción de Rayos X – Haz Rasante (GIXRD)

La técnica de Difracción de Rayos X se utiliza para la caracterización de la película de productos de corrosión, para esto se ocupa un difractómetro de la marca D8 Focus Bruker, Figura 2.9, con una radiación de $\text{Cu K}\alpha$ con un rango de $2\theta = 20^\circ - 100^\circ$ a una velocidad de 2° min^{-1} e incrementos de 0.02° , identificando los compuestos formados y sus estructuras cristalinas, determinados mediante el empleo de cartas.



Figura 2.9 Difractómetro D8 Focus Bruker.

2.3.3 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

El fin de utilizar AFM es obtener valores de altura de los relieves formados en la superficie tras experimentación, asociados a los productos de corrosión. El equipo utilizado Bioscope Catalyst, marca Bruker, Figura 2.10. Se analizan diversas zonas a una velocidad de 0.3 Hz y con un área de 30 μm para cada una de las muestras, esto con el objetivo de abarcar la mayor área posible y poder identificar variaciones en los relieves superficiales. Con el uso de NanoScope Analysis se determinan los valores de los relieves superficiales.



Figura 2.10 Microscopio de Fuerza Atómica Bioscope Catalyst Bruker.

2.3.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Mediante la técnica de XPS se permite analizar la composición superficial del material posterior a experimentación, mediante las señales emitidas por los elementos se determina la cuantificación y caracterización de las especies químicas presentes (Figura 2.11). El análisis por XPS se efectúa bajo condiciones de una fuente de rayos X de $K\alpha$ de 1486.6 eV, con una energía de analizador de 23.5 eV y una presión base de 4.5×10^{-8} Pa.

Mediante distribución Gaussiana se realiza un ajuste de las curvas de los espectros para la determinación de las especies presentes.



Figura 2.11 Espectroscopio de Electrones emitidos por Rayos X Thermo Scientific K-Alpha.

2.4 SIMULACIÓN NUMÉRICA

Los objetivos de la simulación numérica son evaluar el comportamiento de los esfuerzos de corte, vectores de velocidad y la turbulencia que se generen sobre las probetas cuando se varían los ángulos de inclinación, esto con el fin de conocer más sobre la corrosión asistida por flujo en zonas con variación en la velocidad, para esto, se utilizaron los programas SolidWorks y ANSYS Fluent.

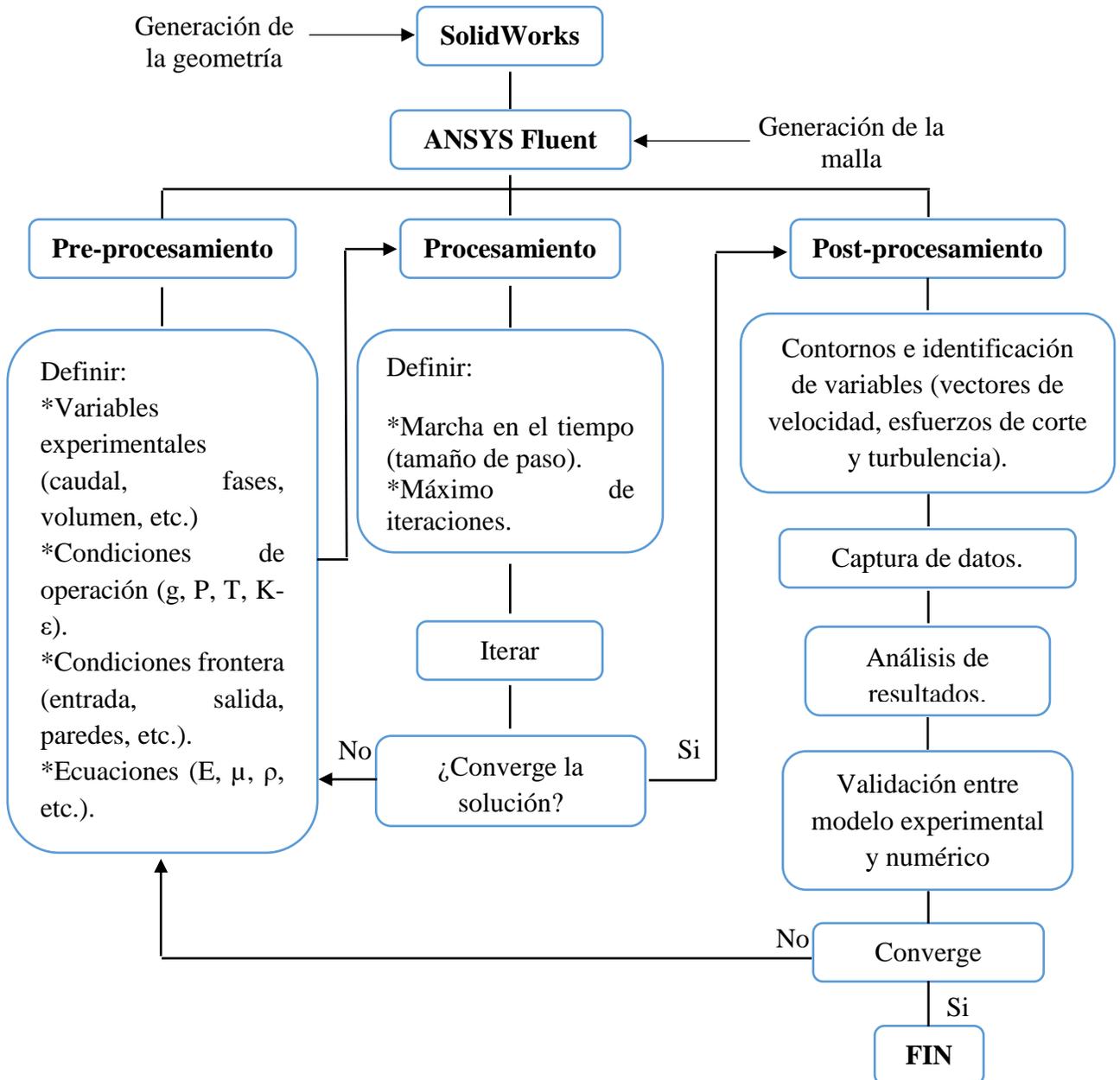


Figura 2.12 Algoritmo utilizado para la realización de la simulación numérica utilizando el software SolidWorks y ANSYS.

La Figura 2.12 muestra un diagrama de flujo donde se resume el procedimiento computacional para las simulaciones del modelo virtual de la cámara de impacto. Con el programa SolidWorks, se genera la geometría de la cámara de choque con la placa de choque colocada a diferentes ángulos, donde se ubica la probeta, como lo muestra la Figura 2.13. Para el análisis mediante Ansys, se importa la geometría de SolidWorks al módulo de diseño de Ansys, en donde se genera nuevamente la geometría.

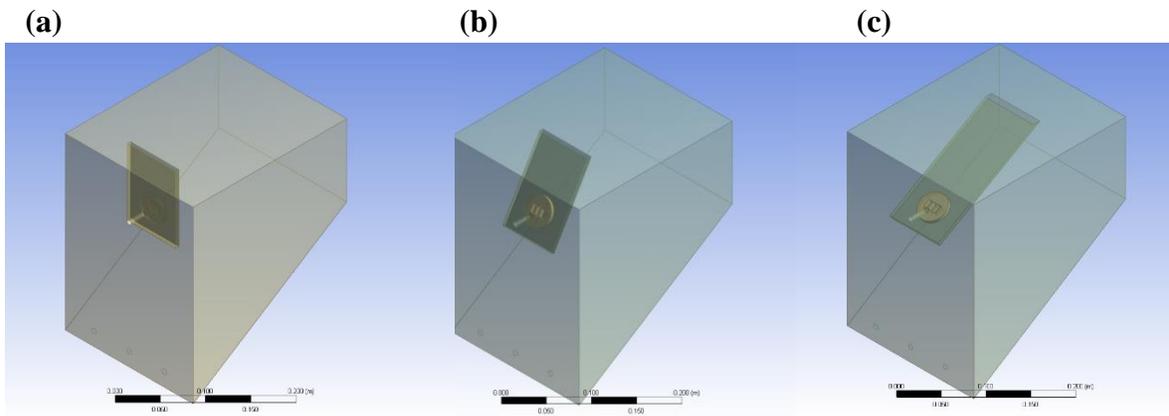


Figura 2.13 Variación en el ángulo de impacto a 30° (a), 60° (b) y 90° (c).

Se procede a mallar el modelo para la asignación de las condiciones de iniciales y límite así como nombrar la entrada del fluido, la placa de choque y la probeta. El mallado se realiza a toda la cámara de pruebas con la finalidad de conocer el comportamiento del fluido dentro de toda la cámara, la Figura 2.14 muestra el mallado construido para la cámara con la placa colocada a los diferentes ángulos.

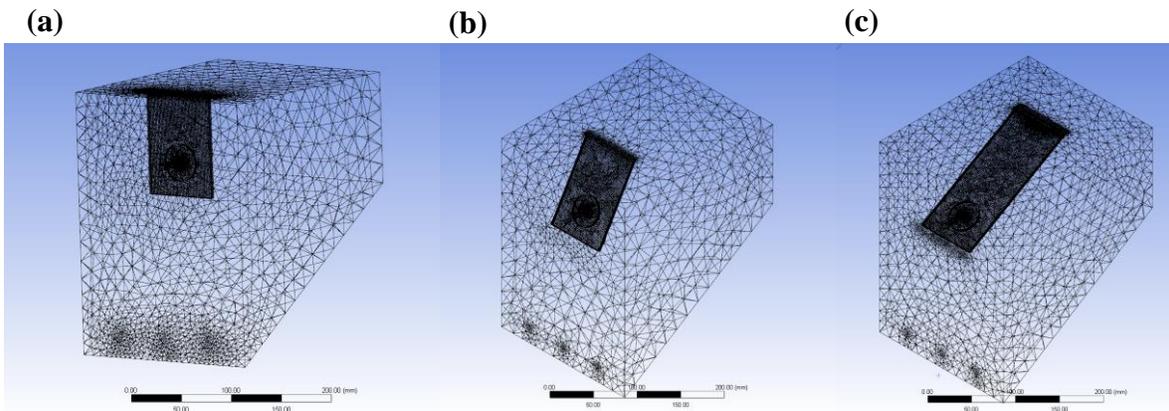


Figura 2.14 Mallado de la geometría para el ángulo de 30° (a), 60° (b) y 90° (c).

Las condiciones iniciales alimentadas en el software se muestran en la Tabla 2.4, seguidos del número de elementos y nodos ocupados, Tabla 2.5.

Tabla 2.4 Condiciones iniciales y limite.

Entrada	Flujo con una velocidad de 2.36m/s.
Salida	Presión atmosférica de 101,325 Pa.
Tipo de flujo	Turbulento Re para 2.36m/s: 12482.45.

Tabla 2.5 Número de elementos y nodos ocupados en la variación de ángulo.

Placa con ángulo	Número de nodos	Número de elementos
30°	110003	337645
60°	56953	200448
90°	83792	399936

Resultados y discusión

Este capítulo muestra los resultados obtenidos para el ángulo de 30°, en cada una de las etapas que consta esta investigación. Este ángulo fue seleccionado debido a ser el cambio de dirección donde se determinaron las velocidades de corrosión más altas. Asimismo, se muestra cómo es que se relaciona cada uno de las variables en la formación y evolución de los productos de corrosión para un medio amargo, relacionando los resultados de la parte electroquímica y los de la caracterización superficial.

3.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL ACERO API 5L-X70

El material de estudio en este trabajo se obtuvo a través de una placa cortada de una tubería, que se encontraba en servicio, de la cual se eligió la cara interna para la caracterización. Se determinó el porcentaje de fases presente, así mismo, del porcentaje de inclusiones, dureza y composición química. Mediante la técnica de espectroscopia de chispa se determinó la composición química en porcentaje peso del acero, el cual se muestra en la siguiente Tabla (Tabla3.1).

Tabla 3.1 Composición química del acero API 5L X70 en porcentaje peso.

	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Pb
Promedio	98.8	0.306	0.24	0.375	0.073	0.038	0.025	0.019	0.010	0.05

La Figura 3.1 muestra la microestructura del acero X70, donde se observa una mayor presencia de fase ferrítica (fase clara) que perlítica (fase oscura), presentando granos equiaxiales en ambas fases; el porcentaje de fases se muestra en la Tabla 3.2. La revelación de la microestructura se hizo en una superficie con terminado espejo, a través del ataque químico con nital al 5% a una exposición de 7 segundos.

Tabla 3.2 Porcentaje de fases del acero API 5L X70.

% Ferrita	% Perlita
67.9	32.1

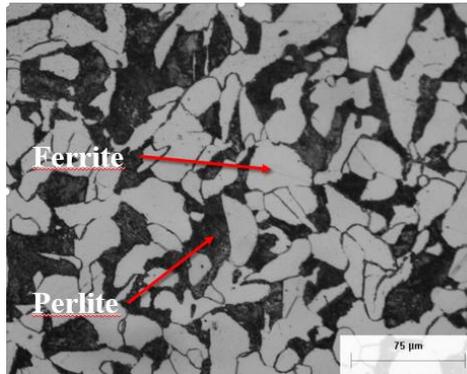


Figura 3.1 Microestructura del acero API 5L X70 atacado con nital al 5% a 10x.

La dureza se determinó mediante un micro durómetro (HRB), realizando 10 mediciones en la cara interna de la placa, con objeto de obtener un margen de error mínimo, además de ser la superficie de estudio. La Tabla 3.3 muestra la dureza obtenida.

Tabla 3.3 Dureza del acero API 5L X70.

	Dureza máxima (HRB)	Dureza mínima (HRB)	Promedio (HRB)
API 5L X70	76	74	75

Para la determinación del porcentaje de inclusiones se utilizó de un Microscopio Óptico a una magnificación de 10x. Mediante un analizador de imágenes se utiliza la técnica de diferencia de tonalidades para la obtención del porcentaje, los resultados conseguidos se muestran en la Tabla 3.4, así como la Figura 3.2 muestra una magnificación a 10x para la apreciación de las inclusiones.

Tabla 3.4 Porcentaje de inclusiones del acero API 5L X70.

	% Inclusiones	% Matriz
API 5L X70	0.3	99.7

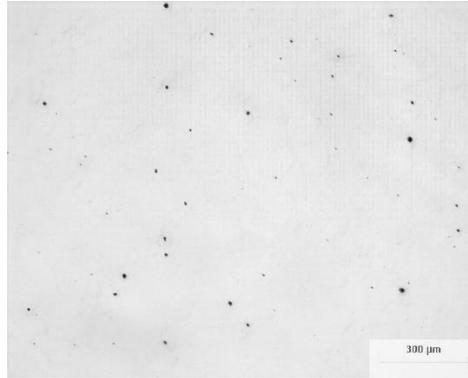


Figura 3.2 Porcentaje de inclusiones del acero API 5L X70.

3.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

3.2.1 Potencial a circuito abierto (OCP)

Se determinó el potencial a circuito abierto hasta alcanzar una estabilidad entre el material y el medio, con los diferentes acabados superficiales y variaciones en el ángulo de impacto, en un medio amargo con pH de 3.8 y a un tiempo de 3600 segundos.

3.2.2 Curvas de polarización potenciodinámicas

Las curvas de polarización potenciodinámicas se realizaron en un rango de -0.25 V a 0.25 V con respecto al OCP, a una velocidad de 0.16 mV/s.

3.2.3 Resistencia a la polarización

Para la determinación de las velocidades de corrosión se utilizó la técnica de LPR, con parámetros de -0.02 a 0.02 V con respecto al OCP, mediante el método de los tres puntos de polarización.

3.2.4 Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS)

Estas mediciones se realizaron al potencial de circuito abierto en un intervalo de frecuencias entre 100,000 a 0.01 Hz y una amplitud de 15 mV RMS. Los resultados de EIS se encuentran en la parte de Anexos.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) y Análisis puntuales

Mediante el uso del Microscopia Electrónica de Barrido se lleva a cabo la caracterización de la morfología de los productos de corrosión, así como el análisis semi cuantitativo y semi cualitativo de la composición química de los productos de corrosión.

3.3.2 Difracción de Rayos X – Haz Rasante (GIXRD)

La técnica de haz rasante se aplicó para la caracterización de las estructuras cristalinas de los productos de corrosión formados en la superficie encontrados después de la experimentación.

3.3.3 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Mediante AFM se caracterizó la topografía del acero, antes y después de la experimentación. La topografía del espécimen fue fotografiada dentro de un área de 30 μm para la caracterización de los productos de corrosión. Para poder cuantificar la rugosidad de las muestras en los diferentes acabados, se seleccionaron 5 puntos, en las cuatro esquinas y el centro, para la determinación de la rugosidad.

3.3.4 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

Mediante el análisis XPS se caracterizaron las superficies cualitativamente y cuantitativamente los elementos y compuestos formados, en concentraciones mayores a 0.1%. Los espectros muestran en el eje de las “x” los valores de mayor a menor, esto se realiza por conveniencia científica. La línea azul presente en la parte superior de los espectros representa la relación entre el modelo teórico y el modelo experimental.

Resultados de las pruebas electroquímicas para el ángulo de 30°

3.2.1 Potenciales a Circuito abierto (OCP)

La Figura 3.3 muestra el potencial de corrosión para ambos acabados superficiales en función del tiempo para un ángulo de 30°. Se observa un incremento rápido del potencial hacia valores positivos para ambos acabados, lo que indica que la superficie del electrodo está siendo modificada conforme transcurre el tiempo, para después alcanzar un estado estacionario a 2500 s, para ambos casos cercanos a -0.54 mV.

Para este tipo de aceros, sometidos a medios amargos y condiciones dinámicas, Barker *et al.* han reportado potenciales cercanos a los reportados en este estudio, utilizando un modelo físico semejante al de este estudio. ⁽⁴²⁾ Las pequeñas fluctuaciones de potencial se atribuyen a la formación y desprendimiento de los productos de corrosión, al no ser lo suficientemente estables y adherentes, tal y como se tiene reportando en distintos estudios. ^(11, 27, 35)

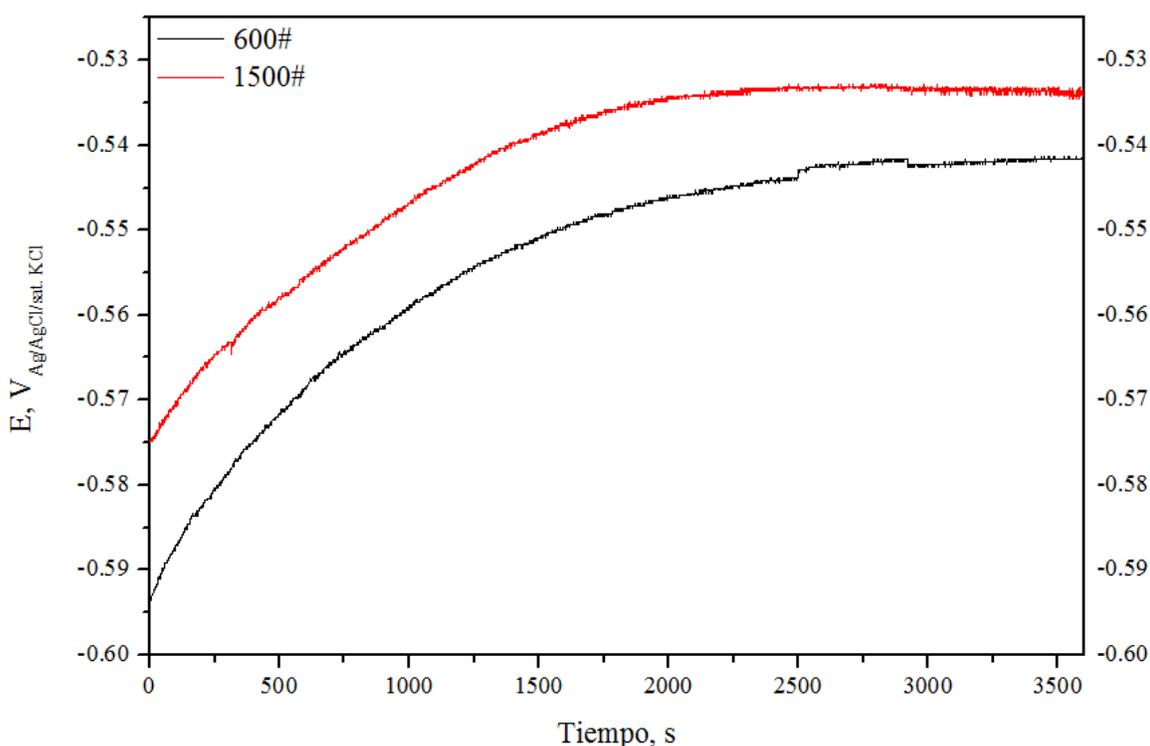


Figura 3.3 Potencial a circuito abierto demostrando la variación de potencial en función del acabado superficial y el tiempo para un ángulo de 30°.

Las diferencias de potencial entre ambos acabados superficiales se atribuye a la diferencia de áreas expuestas entre cada uno, siendo que el potencial más positivo (1500#) representa

menor actividad ante la corrosión, teniendo un potencial más noble con respecto al del acabado 600#. ⁽³⁰⁾

3.2.2 Curvas de polarización potenciodinámicas

La Figura 3.4 muestra la comparación entre las curvas de polarización potenciodinámicas para ambos acabados, donde se observa el comienzo para ambas en potenciales cercanos. Sin embargo, para el acabado de 600#, la rama anódica se aprecia un poco de ruido, lo cual se puede atribuir a una perturbación externa al experimento, como puede ser vibraciones generadas por movimientos del material experimental, o bien, al desprendimiento de alguna burbuja de gas sobre el sustrato. Se aprecia que las curvas para ambos casos muestran un control por activación en el proceso anódico, mientras que en el proceso catódico se ve controlado por la transferencia de masa. Diversos autores han atribuido este tipo de comportamientos en aceros grado tubería, con lo que se puede justificar el comportamiento asimétrico de las curvas en un material con composición similar. ^(43, 44)

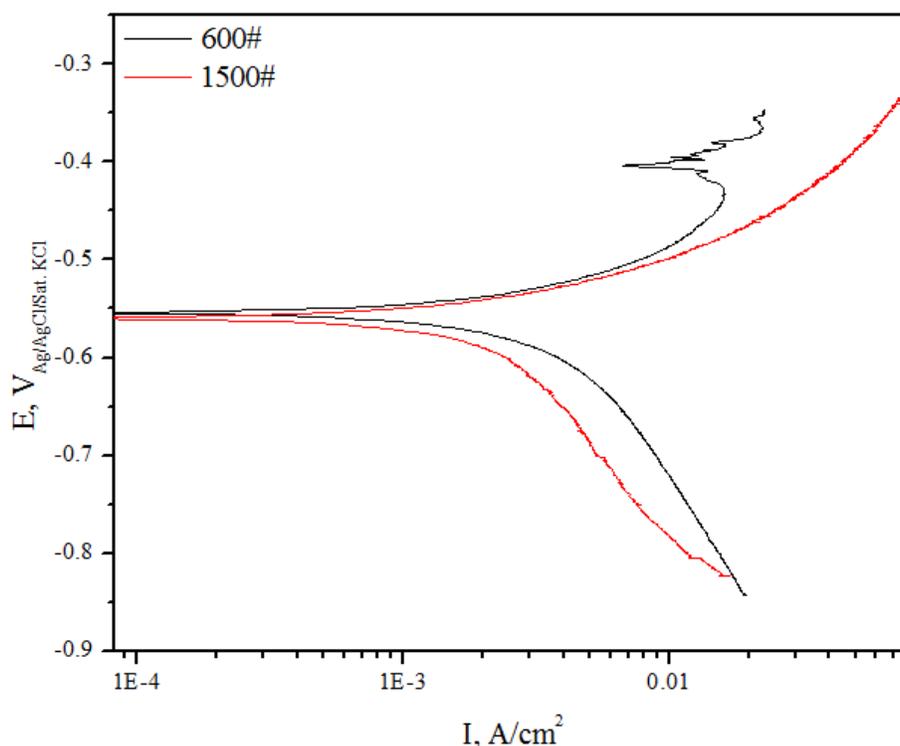


Figura 3.4 Curvas de polarización potenciodinámicas en función del acabado superficial para un ángulo de 30°.

Las curvas de polarización potenciodinámica para el acabado de 1500# presentan una asimetría en la rama anódica y catódica, lo cual puede deberse a la disolución del hierro y la

generación de hidrógeno, lo que explicaría el comportamiento alargado de la curva anódica. Papavinasam ⁽⁴⁵⁾ provee una útil compilación de información para la medición e interpretación de la velocidad de corrosión, bajo este argumento se puede decir que el ajuste mediante Tafel asume que el proceso se encuentra controlado por la transferencia de carga y que la cinética electroquímica se encuentra controlada por la ecuación de Butler-Volmer, la diferencia entre ambas ramas anódicas de los acabados 600# y 1500# podría explicar la formación de la película más cercana a la interface formada por quimisorción, teniendo que las especies químicas adsorbidas de sulfuros retardan la transferencia de carga, lo cual involucraría que ambas reacciones, anódica y catódica, se vieran afectadas.

3.3.3 Resistencia a la polarización lineal (LPR)

La Figura 3.5 muestra las gráficas de la técnica de Resistencia a la polarización lineal, llevadas a cabo de 3 a 5 veces para obtener reproducibilidad en los resultados. Únicamente se muestra una gráfica, debido a la que los resultados no presentaron grandes diferencias entre sí. Se realizó un ajuste mediante una función polinomial, teniendo en ambos casos ajustes cercanos a 1. Mediante estas gráficas se determina la velocidad de corrosión para cada acabado (Tabla 3.1).

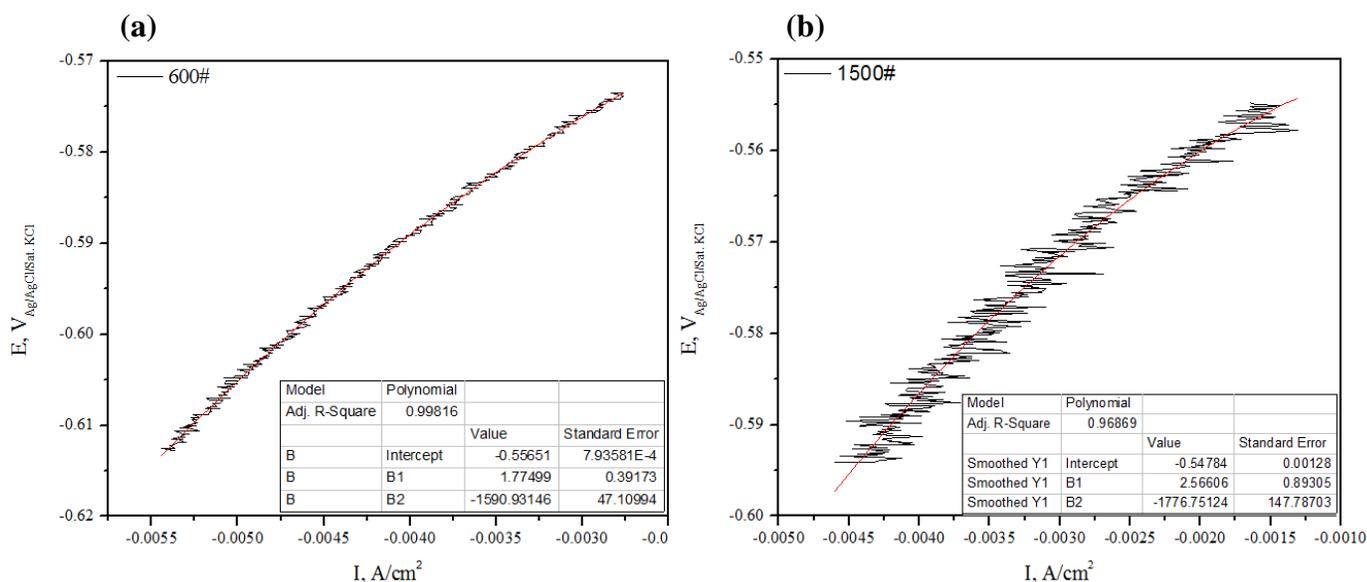


Figura 3.5 Graficas de Resistencia a la polarización lineal para acabado de 600# (a) y de 1500# (b).

La densidad de corriente de corrosión así como el potencial correspondiente mostraron una tendencia lineal con una pendiente aproximada a 0.99. Las velocidades de corrosión para los diferentes ángulos se calcularon por medio de la ecuación de Stern-Geary y se observa que a 30° las velocidades se encuentran en el rango de 440-448 mpy y de 466-480 mpy para los acabados de 600 y 1500 μm. De acuerdo al trabajo de Neville y otros autores, ^(42, 46) el rango de velocidades de corrosión para un jet impingement es congruente con estos resultados. Aparentemente, el fluido a 30° puede ocasionar un máximo en el esfuerzo de corte de acuerdo a la distribución de esfuerzos en la superficie para cámara de impacto en relación a otros ángulos. ⁽⁴⁷⁾

Tabla 3.5 Promedio de las velocidades de corrosión para acabados de 600# y 1500# para los ángulos de 30°, 60° y 90°.

		30°		60°		90°	
		600	1500	600	1500	600	1500
Velocidad de corrosión (mpy)	1	446.23	466.09	247.39	257.81	259.83	268.72
	2	448.76	483.74	242.88	252.02	257.12	266.44
	3	441.38	478.76	243.03	253.48	259.62	272.53
	Promedio	442.12	476.19	244.43	254.43	258.85	269.23

Resultados de caracterización para el ángulo de 30°

3.3.1 Caracterización superficial de los productos de corrosión para un ángulo de 30° mediante SEM

La Figura 3.6 muestra la superficie de las probetas con terminado 600# (a) y terminado 1500# (b) tras ser expuestas a un fluido corrosivo (H_2S), para un ángulo de 30°, dentro del modelo físico. A magnificaciones de 3000x se determina la morfología de los productos de corrosión formados, en ambos casos se presenta la forma de “cactus”, la cual se encuentra atribuida a sulfuros de hierro, este tipo de producto al presentar alta porosidad tiende a formar películas menos densas, lo cual propicia la transferencia de masa, debido a que la capa de productos no provee buena protección ante la corrosión,^(27, 29) lo cual genera aumentos drásticos en la velocidad de corrosión a comparación de los ángulos de 60° y 90°, ocasionando mayor daño superficial.

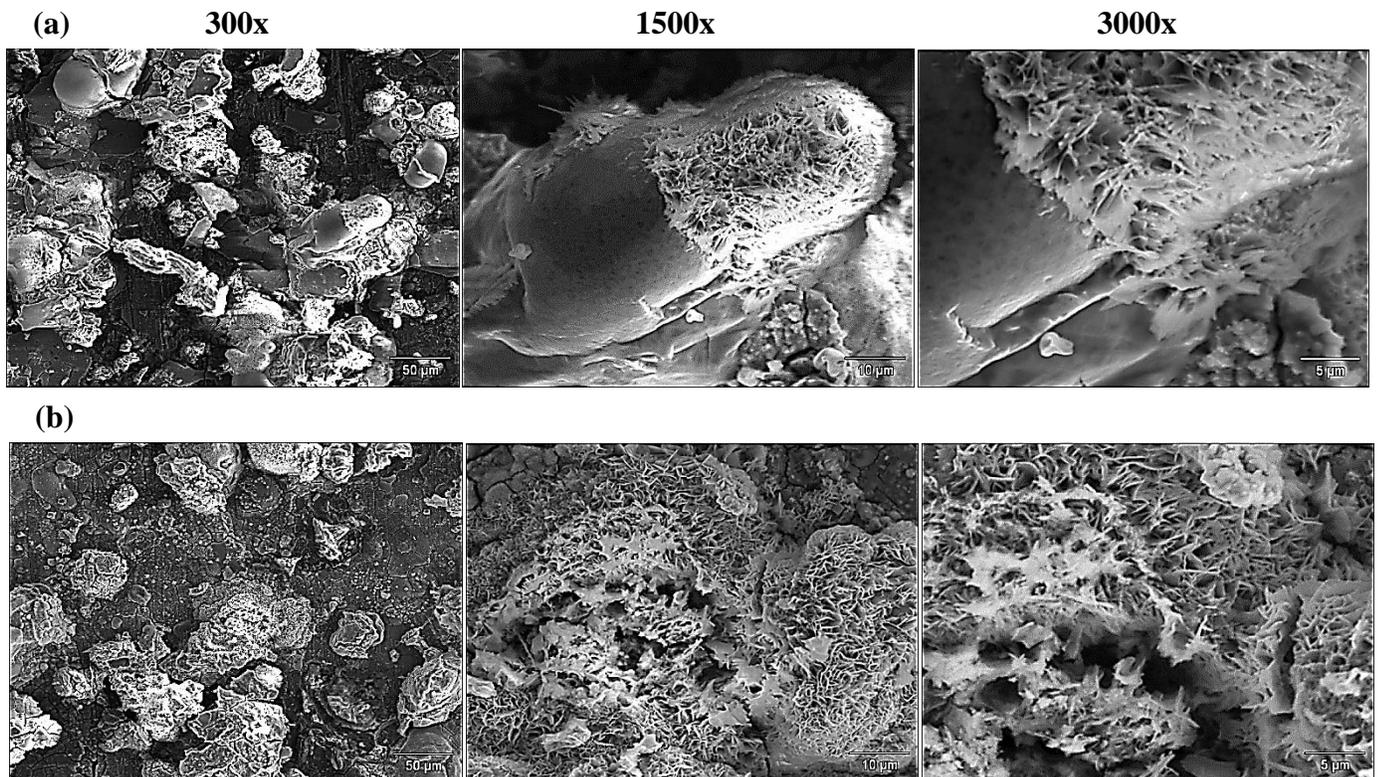


Figura 3.6 Probetas con terminado 600# (a) y 1500# (b).

La Figura 3.7 muestra el análisis de EDS, donde se estima la alta presencia superficial de oxígeno y azufre, dando pauta a la formación tanto de óxidos como de sulfuros; por otro lado,

también se encuentran presentes los elementos sodio, cloro y magnesio, propios de la composición de la salmuera NACE. Además, mediante análisis puntual se reitera la alta concentración de oxígeno y hierro. Para análisis puntual se seleccionaron zonas con base en la morfología de los productos para la determinación del análisis semi cualitativo de los productos obtenidos.

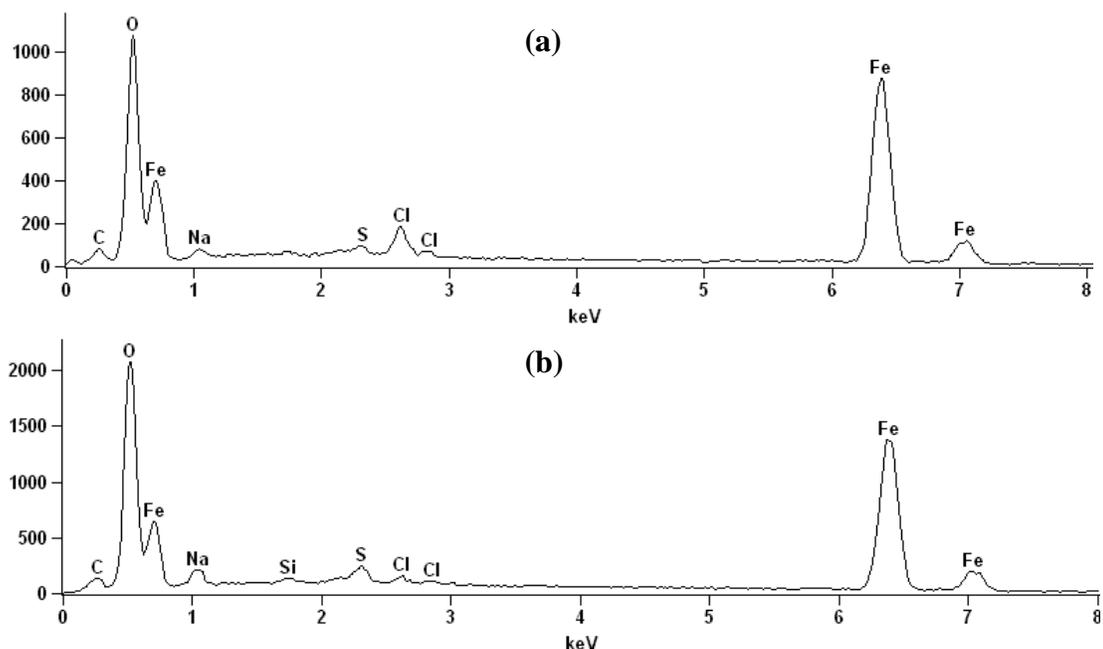


Figura 3.7 EDS para las probetas con acabado 600# (a) y 1500# (b).

La Figura 3.8 muestra los puntos donde se llevaron a cabo los análisis para la probeta con acabado 600#, uno en la parte de la morfología tipo cactus y los otros dos situados en la fase precursora, mackinawita. ^(27, 29) Se corroboró que la morfología de cactus pertenece a compuestos formados en ambientes que contienen H_2S . Únicamente se muestran 2 espectros debido a la similitud que presentaron entre ellos. La Figura 3.9 muestra los espectros puntuales para el punto 1 y 2.

Para la probeta con acabado 1500# (Figura 3.10) destaca en el análisis puntual la presencia de cobre, lo que se atribuye a la formación de productos base Cu (punto 4), presentando una morfología de forma dentada, ⁽⁴⁸⁾ contrario a los demás productos con morfología de cactus. Se muestran únicamente 2 espectros (Figura 3.11) debido a la semejanza que presentan los análisis puntuales 1, 2, 3 y 5; este último presenta en su mayoría Fe, dado a que se realizó el análisis en la superficie.

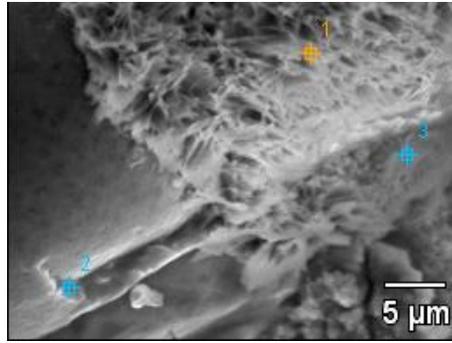


Figura 3.8 Análisis puntual para la probeta con acabado 600#.

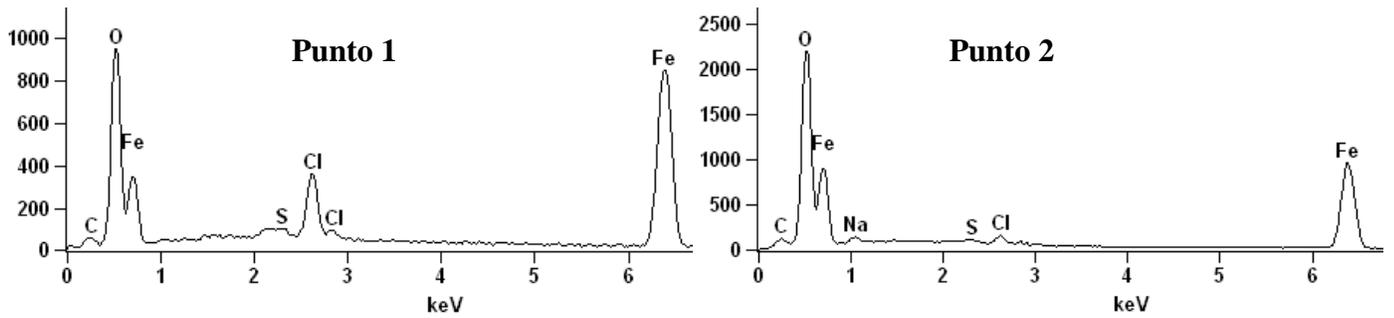


Figura 3.9 Espectros puntuales para la probeta con acabado 600#, 1 y 2.

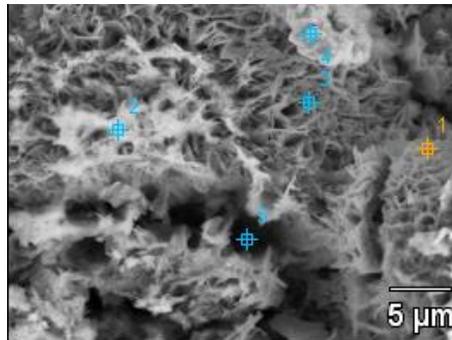


Figura 3.10 Análisis puntual para la probeta con acabado 1500#.

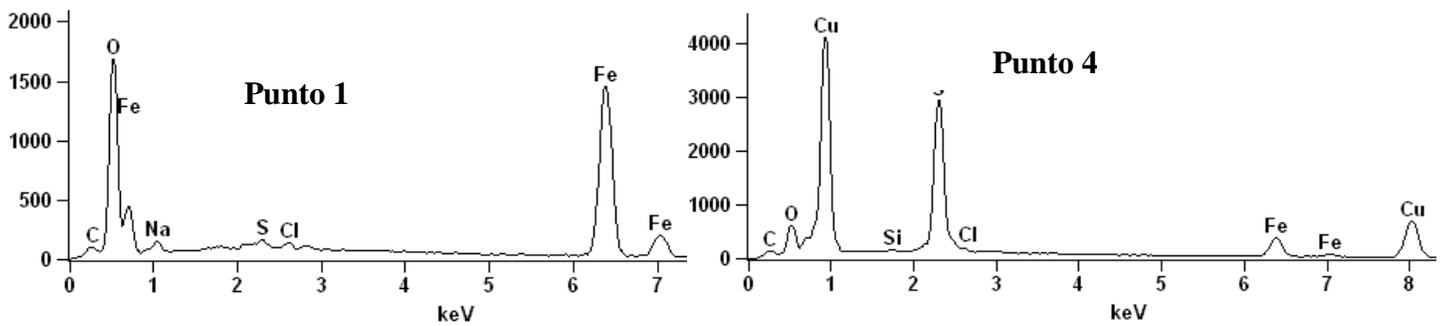


Figura 3.11 Espectros puntuales para la probeta con acabado 1500#, 1 y 4.

3.3.2 Caracterización superficial de las estructuras cristalinas para un ángulo de 30° mediante GIXRD

La Figura 3.12 muestra el patrón de difracción para un ángulo de 30° con ambos acabados, parte superior (negro) acabado 600# y parte inferior (rojo) 1500#, con conteos máximos de 8000 para ambos casos. Se observa la predominancia de los compuestos base sulfuro en comparación a los base oxígeno en ambos casos, esto ha sido reportado en estudios con parámetros similares, ^(3, 49) con lo que se confirma que para aceros sometidos a medios amargos, la presencia a compuestos de azufre en la superficie prevalece en comparación a los compuestos base oxígeno. El alto número de conteos del compuesto maghemita (Fe_2O_3) se atribuye al contacto con la atmósfera tras experimentación y a la alta velocidad de reacción de este material con el ambiente. La presencia de mackinawita (FeS) es un indicativo de ser la fase precursora de las películas de productos de corrosión en ambientes amargos. ⁽³⁵⁾

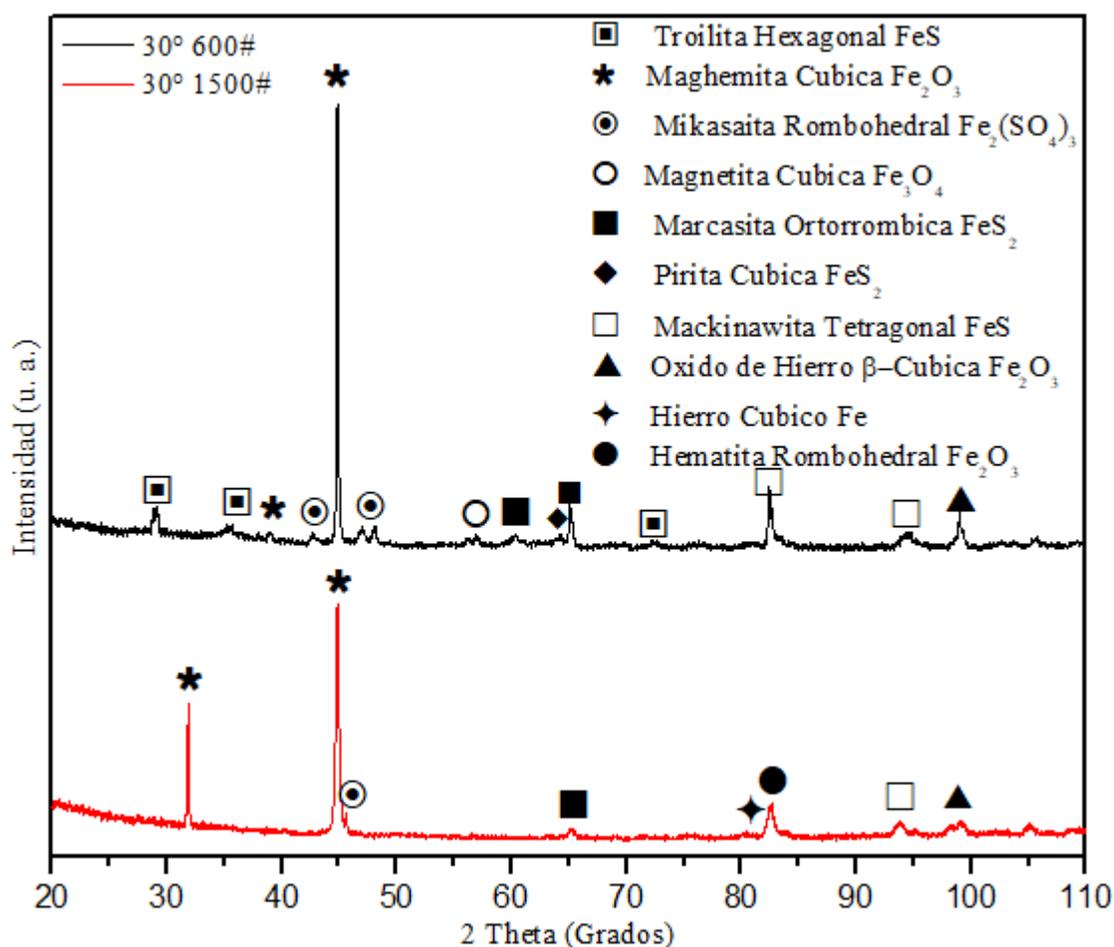


Figura 3.12 Patrón de difracción de rayos X para el ángulo de 30° con acabado de 600# y 1500#.

La diferencia en el número total de productos de corrosión entre ambos acabados se atribuye a la diferencia de rugosidades, aunado al comportamiento del flujo, la solubilidad, adherencia y esfuerzos cortantes causantes de su remoción. ⁽⁵⁰⁾ Al tener una menor área expuesta, siendo el caso de 1500#, la adhesión de los productos, así como su remoción por el ángulo de incidencia, se ven favorecidos por lo cual el acabado de 600# presenta mayor gama de productos; no obstante, esto no implica que la película formada proteja mejor la superficie de la disolución anódica. ⁽²²⁾ Se ha reportado que películas gruesas de productos de corrosión están relacionados con una mayor porosidad en comparación con la formación de películas delgadas, donde éstas son más resistentes y en consecuencia pueden mitigar un poco más la corrosión. ⁽²⁵⁾ Es importante notar que las fases que contienen sulfuros se disuelven más lentamente que los óxidos. Por ejemplo la marcasita y mikasaita son más estables que la maghemita. ⁽³⁵⁾ Los resultados para los tres ángulos se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Identificación de los productos de corrosión formados sobre el acero API 5L X70 para los ángulos de 30°, 60° y 90°.

Producto de corrosión	Formula	Estructura	Símbolo	Ángulo					
				30°		60°		90°	
				Acabado					
600#	1500#	600#	1500#	600#	1500#				
Hematita	Fe ₂ O ₃	Rombohedral	●		×	×	×	×	×
Hierro	Fe	Cubico	✦		×				
Mackinawita	FeS	Tetragonal	□	×	×	×	×	×	×
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Cubica	○	×				×	
Maghemita	Fe ₂ O ₃	Cubica	✱	×	×	×	×	×	×
Marcasita	FeS ₂	Ortorrómbica	■	×	×	×	×	×	×
Mikasaita	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Rombohedral	⊙	×	×	×	×	×	×
Óxido de Hierro β	Fe ₂ O ₃	Cubica	▲	×	×	×	×	×	×
Pirita	FeS ₂	Cubica	◆	×		×			
Troilita	FeS	Hexagonal	◻	×		×	×		×
Wustita	FeO	Ortorrómbica	+			×	×		×

3.3.3 Análisis superficial de la rugosidad para un ángulo de 30° mediante AFM

La Figura 3.13 muestra la topografía de la probeta con acabado 600# antes y después de experimentación. La Figura (a) muestra ondulaciones paralelas generadas por el esfuerzo mecánico con la lija, mientras que la figura (b) muestra un aumento en las alturas de las crestas, dado la formación en capas de productos de corrosión, siendo visibles aun ciertas líneas de desbaste, donde claramente se observan discontinuidades en los relieves alcanzados. Estas discontinuidades se atribuyen a las diferentes alturas del perfil de superficie a que al tener mayores alturas (color morado) de los relieves, el flujo impacta de manera directa con la probeta desprendiendo los picos de mayor altura, generando gradientes en la velocidad de corrosión; además se perciben zonas de mayor profundidad (color anaranjado) atribuidas a zonas preferenciales de disolución anódica, dando paso posiblemente a la formación de picadura. ⁽⁵¹⁾

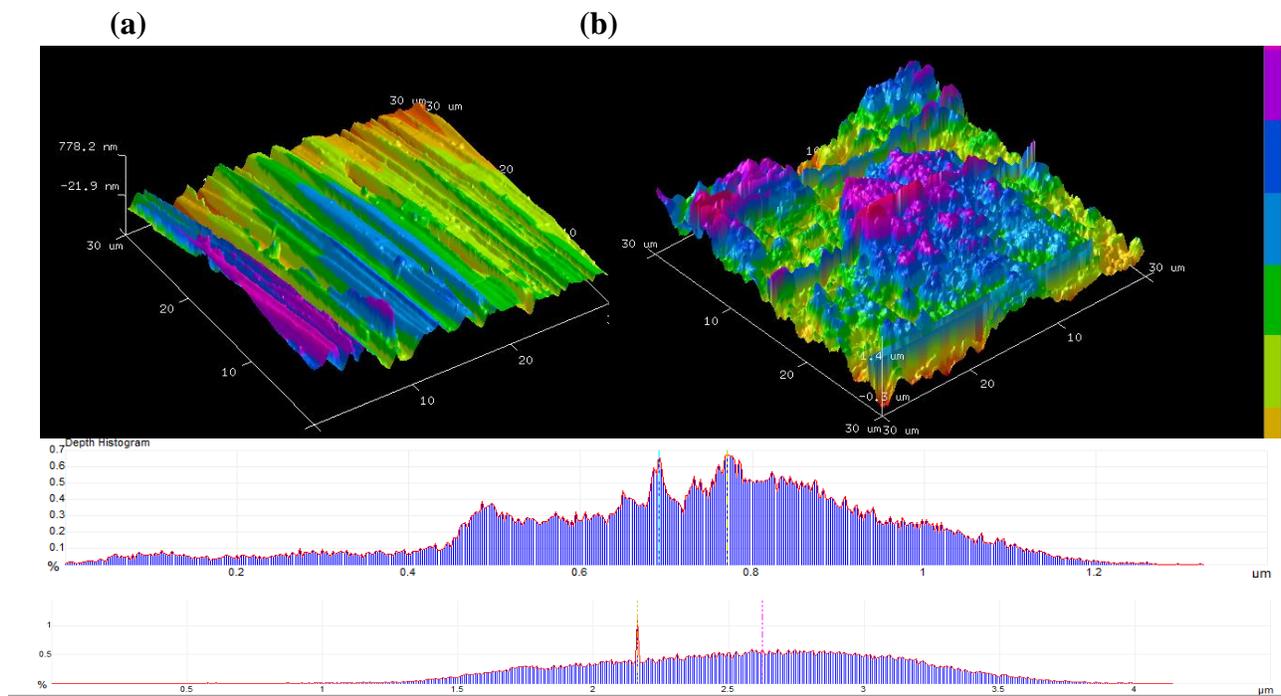


Figura 3.13 Topografías mediante AFM, (a) antes de experimentación y (b) después de experimentación con su respectivo histograma de profundidades para un acabado de 600#.

Por otra parte, mediante el histograma de profundidades (Figura 3.13) se puede determinar una altura promedio de las alturas obtenidas antes y después de la experimentación, teniendo una rugosidad de 0.78 μm para la probeta limpia y de 2.5 μm para la probeta corroída,

indicando que el espesor de la película formada sobre la superficie es de aproximadamente $1.8 \mu\text{m}$.

Conforme el acabado se reduce (1500#), la superficie del material es más lisa, por lo que las líneas de desbaste son menos evidentes (Figura 3.14 (a)). En comparación al acabado de 600#, el acabado de 1500# presenta un mayor incremento en el espesor de la película (Figura 3.14 (b)), debido a que los productos de corrosión se adhieren de manera eficaz, sin presentar tanto desprendimiento. ⁽³⁰⁾ Como se observó en las magnificaciones realizadas mediante SEM, se observa que estos productos tienden a presentar mayor porosidad y formar películas menos densas.

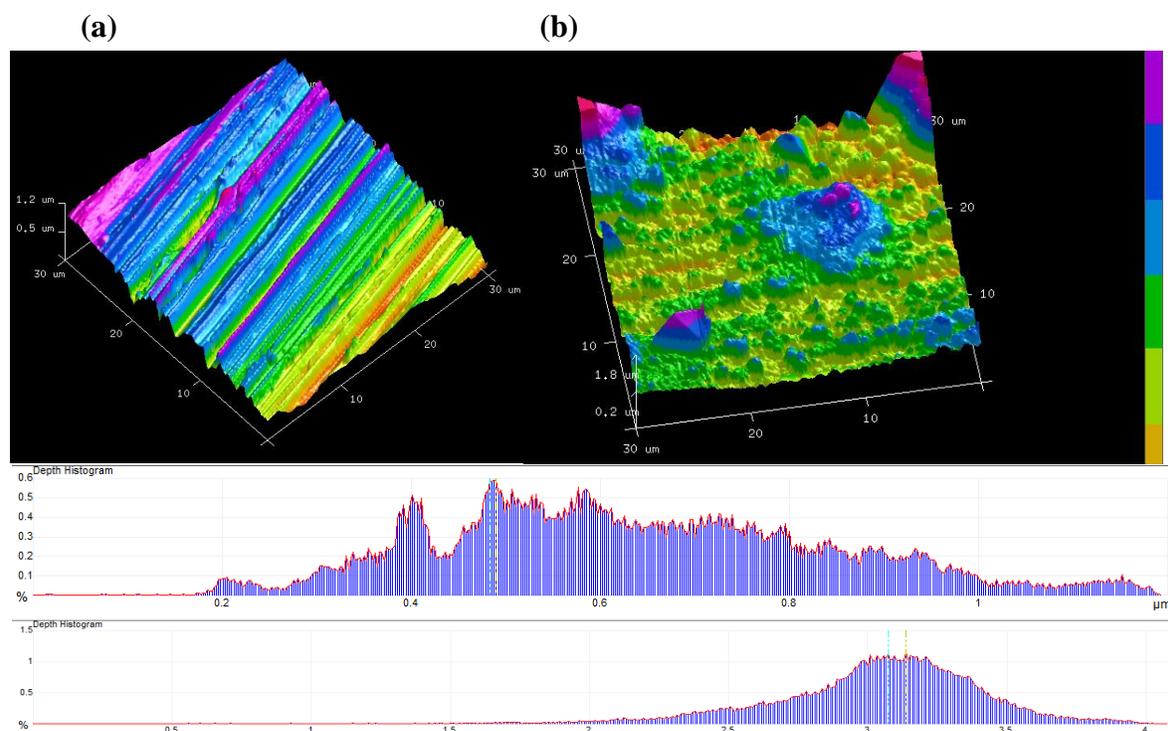


Figura 3.14 Topografías mediante AFM, (a) antes de experimentación y (b) después de experimentación con su respectivo histograma de profundidades para un acabado de 1500#.

El histograma de profundidades para la probeta sin ataque muestra una altura promedio de $0.48 \mu\text{m}$, siendo menor que su homóloga de 600#, y tras experimentación la altura promedio ronda los $3.1 \mu\text{m}$, lo que indica que el espesor promedio de la película es de $2.6 \mu\text{m}$. Las películas formadas sobre la superficie a diferencia del caso de 600#, tienden a presentar homogeneidad en el sustrato.

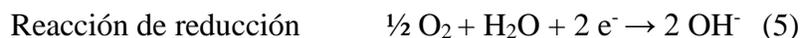
A través de AFM y XPS, se analizaron zonas para la determinación de la formación en capas de los productos de corrosión, para ambos casos, obteniendo como resultado que la capa más cercana al sustrato (color anaranjado) es un compuesto base S, asociado a la rápida disociación del H₂S en el medio formando sulfuros, de hierro en su mayoría; ⁽²⁷⁾ esto dado por una alta disolución del acero en la solución, produciendo iones Fe²⁺ que al encontrarse en mayor abundancia que los iones sulfuro y los iones oxígeno, forman productos ricos en hierro, corroborando lo encontrado en XRD.

Es importante notar que la técnica de XPS determina la composición de la capa más interna. ⁽⁵²⁾ De acuerdo a la literatura, en una salmuera amarga la especie química que se adsorbe más rápidamente es el FeCl₂. ⁽⁵³⁾ Adicionalmente, los resultados de XPS sugieren que la secuencia de la formación de capas (interna a externa) de los productos de corrosión puede considerar la formación de las siguientes especies químicas: hidróxidos y sulfuros, los cuales se transforman en oxí-hidróxidos y óxidos, ^(54, 55) marcasita y pirita, respectivamente, siendo los primeros las especies predominantes de acuerdo a los conteos expresados en porcentaje en peso que se derivaron del análisis de XPS en las figuras 3.16-3.18, y las tablas correspondientes 3.7-3.10.

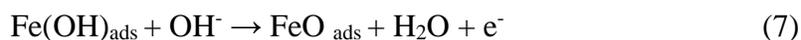
Las capas subsecuentes, para ambos acabados, asociadas a los diferentes colores, presentan claras rupturas de las capas formadas, además de presentarse como capas menos densas y porosas; este tipo de películas se encuentran relacionadas directamente con la distribución de las capas de los productos formados. Si consideramos primeramente la formación de FeOOH de color naranja, sulfuros como la mackinawita de color amarillo y posteriormente marcasita y pirita como subproductos, en color verde, como último la presencia de óxidos en la parte más externa de éstos (azul y morado). Por lo tanto, las reacciones dadas entre el acero y el H₂S se encontrarían establecidas de la siguiente manera ⁽⁵⁵⁾:



Mientras que para la reacción catódica del agua estaría dada por la siguiente reacción, atribuyendo los 2 e⁻ dados por la reacción de oxidación del hierro (1). Se sabe que cuando el pH es ácido predomina la evolución de hidrógeno, a comparación de cuando se tiene un pH neutro o alcalino donde predomina la generación de OH⁻.



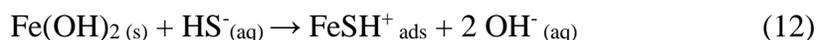
El desarrollo del proceso de corrosión con base en los resultados obtenidos se puede describir mediante el modelo propuesto de Bockris, ⁽⁵⁶⁾ partiendo de la disociación tanto del hierro (1) como del agua (5).



En este punto el Fe(OH)₂ continúa reaccionando con el oxígeno presente en la solución, llevando a cabo la formación del FeOOH, como se muestra a continuación.



Para continuar con las reacciones es necesario que se lleven a cabo la disolución del hidróxido formado mediante la reacción entre este y los iones bisulfuro, teniendo la siguiente reacción.



A partir de la reacción de disociación del H₂S en el medio con la reacción de los iones Fe en el ambiente se tendrían las siguientes reacciones para obtener como producto el compuesto de FeS. ^(57, 58)

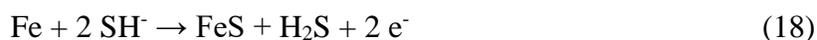




Tras la separación del $\text{Fe}(\text{SH})_2$ da lugar a la formación amorfa del compuesto de FeS , mackinawita, como fase precursora de los compuestos base S.



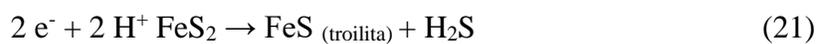
Teniendo que la reacción general sería:



Partiendo del producto de corrosión mackinawita como fase precursora, distintos productos se forman casi inmediatamente, como ejemplo la pirita, generándose a partir de la reacción entre mackinawita y H_2S , siendo termodinámicamente estable a bajas temperaturas.



En estos casos, donde existe una gran disolución anódica por parte del acero y la alta disociación y adsorción del H_2S , se tiene una reacción de reducción electroquímica de pirita a troilita.



En forma general mediante las técnicas de XPS y AFM, se puede afirmar la presencia de al menos 7 (600#) y 7 (1500#) capas de productos de corrosión distribuidos en una forma no homogénea pero formando bloques de especies químicas.

La densidad de las películas se encuentra ligada al aumento en la transferencia de carga entre el medio y el sustrato, por lo que el aumento de la velocidad de corrosión se encontraría ligado a esto en el acabado más fino, para todos los ángulos estudiados. Los picos más altos (color azul y morado) fueron identificados como óxidos metálicos, Fe_2O_3 y Fe_3O_4 , a través de GIXRD.

3.3.4 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

Espectro S 2p

La Figura 3.15 muestra el espectro de alta resolución correspondiente para el S 2p, para el acabado de 600#, con un triplete de picos, mediante la deconvolución del espectro del S 2p se revela que el pico de mayor intensidad presenta 8 picos en el rango de 160.9 a 166 eV, mientras que el segundo pico se encuentra situado entre 166 a 167.7 eV, siendo éste el de menor intensidad, todos asociados principalmente a la posición del azufre y especies de azufre adsorbidas en la superficie como sulfatos. Los análisis cuantitativos de las especies formadas, así como las energías de enlace (BE) se encuentran identificadas en la Tabla 3.7.

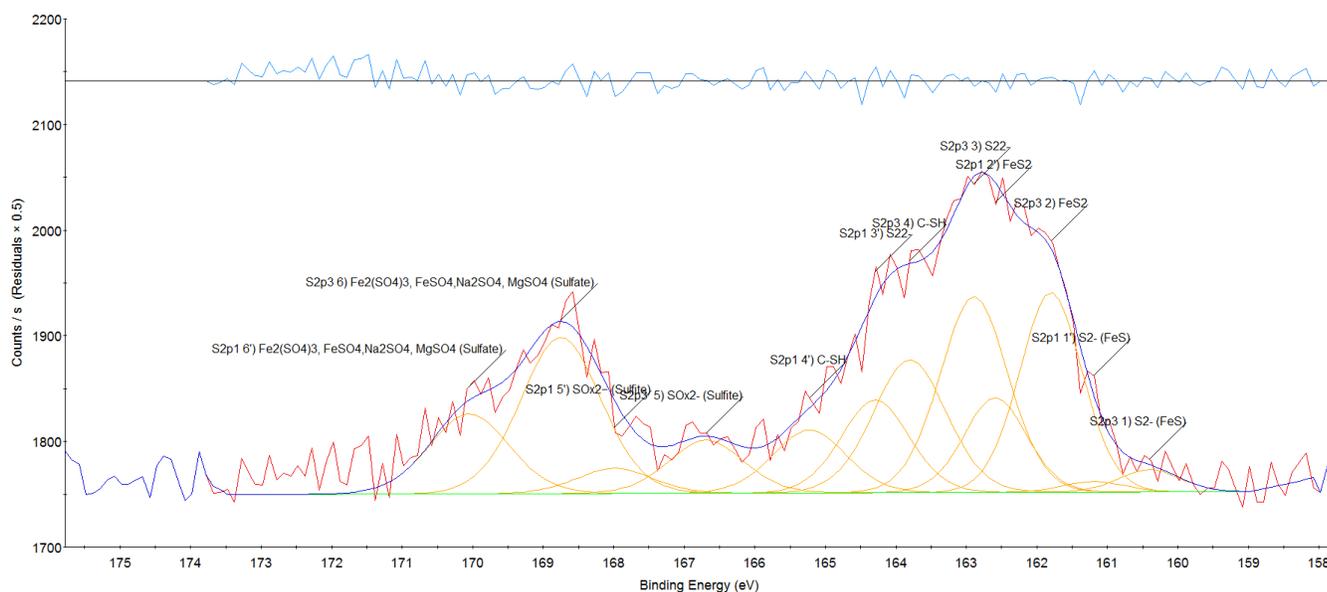


Figura 3.15 Deconvolución del espectro de alta resolución del S 2p para el acabado 600#.

Tabla 3.7 Energías de enlace y porcentaje peso para la señal de S 2p para el acabado 600#.

Nombre	% Peso	BE (eV)
Fe₂(SO₄)₃, FeSO₄, Na₂SO₄, MgSO₄ (Sulfato)	25.6	168.00 : 168.75
FeS₂	23.6	161.78
S₂²⁻	17.3	162.6
S²⁻ (FeS)	15.7	160.9
C-SH	12.4	163.85
SO_x²⁻ (Sulfito)	5.4	166.6

La Figura 3.16 muestra el espectro de alta resolución del S 2p para el acabado de 1500#, en comparación con el acabado de 600# se muestra una relación semejante entre los compuestos formados, tanto en porcentaje como en variedad. Esto muestra que para ambos acabados la presencia de los compuestos base azufre tienden a ser los mismos independientemente del acabado del material. La Tabla 3.8 muestra a detalle los compuestos formados, así como las BE.

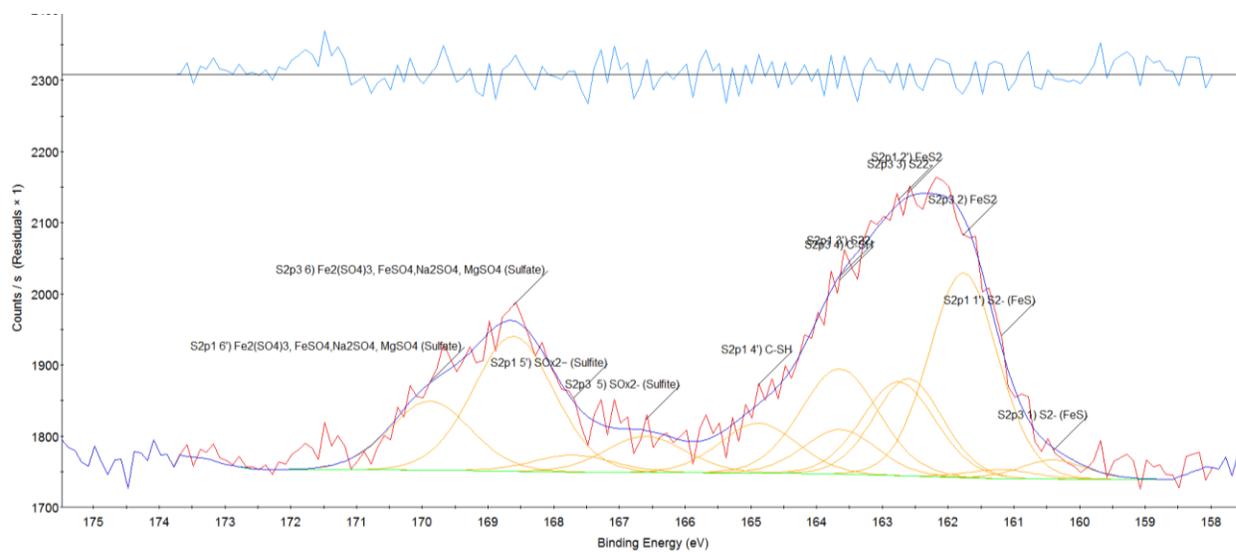


Figura 3.16 Deconvolución del espectro de alta resolución del S 2p para el acabado 1500#.

Tabla 3.8 Energías de enlace y porcentaje para la señal de S 2p para el acabado 1500#.

Nombre	% Peso	BE (eV)
FeS₂	31.9	161.77
Fe₂(SO₄)₃, FeSO₄, Na₂SO₄, MgSO₄ (Sulfato)	24.8	168.60 : 168.75
C-SH	18.5	163.65
S₂²⁻	15.5	162.75
SO_x²⁻ (Sulfito)	6.6	166.6
S²⁻ (FeS)	2.8	160.4

La mayor contribución la tiene el S²⁻, posicionado en el 160.40 eV, esto ya ha sido reportado en la literatura como una doble disolución del H₂S, teniendo especies adsorbidas en la superficie más cercana al material; así como la formación del FeS₂, corroborando lo encontrado en los patrones de difracción. Esta región fue escaneada para corroborar los

encontrado mediante GIXRD, a pesar de presentar señales pequeñas a causa de ser la capa más externa analizada.

Espectro O 1s

El espectro de XPS correspondiente al O 1s, Figura 3.17, muestra la descomposición de los picos para el acabado de 600#. La Tabla 3.9 muestra a detalle las energías de enlace y los porcentos peso de los compuestos formados. El pico asignado a los hidróxidos en el espectro de O 1s en la región de 531.2 es el de mayor intensidad, debido a la alta presencia de oxígeno (O^{2-}) reaccionando con los productos de oxidación del Fe^{2+} y el H_2O , correspondiente a la quimisorción del agua o del oxígeno. Por otro lado, no se analizó en el pico de los óxidos metálicos, a pesar de la alta cantidad de estos, debido a su alta complejidad del espectro de Fe, sin embargo mediante GIXRD se pudieron determinar mediante cartas cristalográficas.

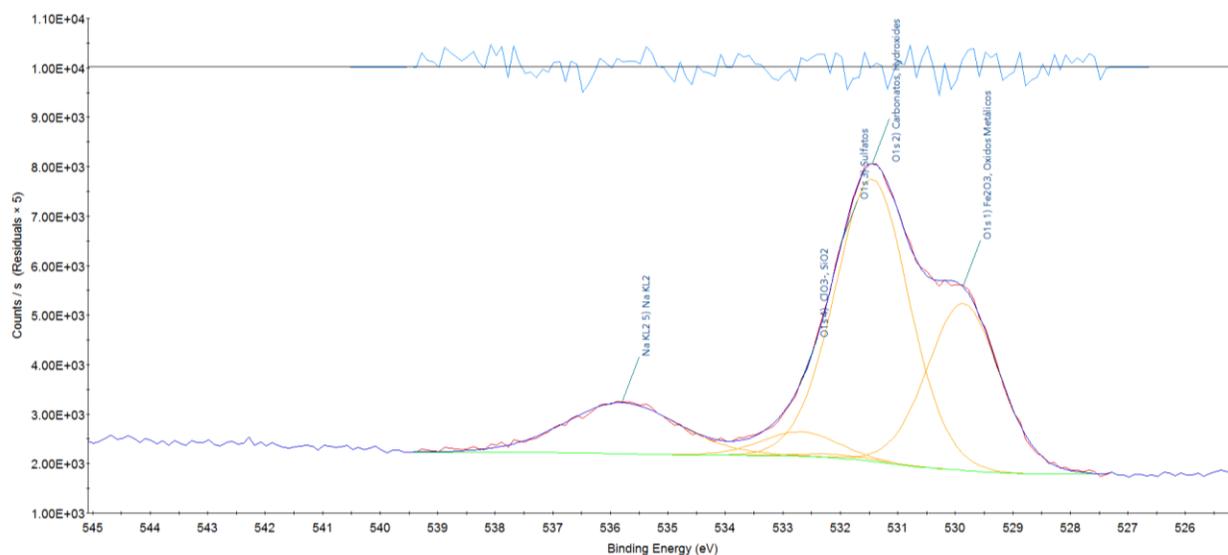


Figura 3.17 Deconvolución del espectro de alta resolución del O 1s para el acabado 600#.

Tabla 3.9 Energías de enlace y porciento peso para la señal de O 1s para el acabado 600#.

Nombre	% Peso	BE (eV)
Carbonatos, Hidróxidos	59.6	531.30 : 531.45
Fe ₂ O ₃ , Óxidos Metálicos	34.2	529.60 : 530.05
ClO ₃ ⁻ , SiO ₂	5.4	532.7
Sulfatos	0.8	532.00 : 532.15

En comparación con el acabado de 600#, el acabado de 1500# presenta cantidades similares en la gama de los productos formados, así como porcentajes en peso similares. La Figura 3.18 muestra el espectro del O 1s para el acabado de 1500#, seguido de la Tabla 3.10 donde se anexan energías de enlace y porcentaje peso de los compuesto encontrados después de someter el acero a un medio amargo.

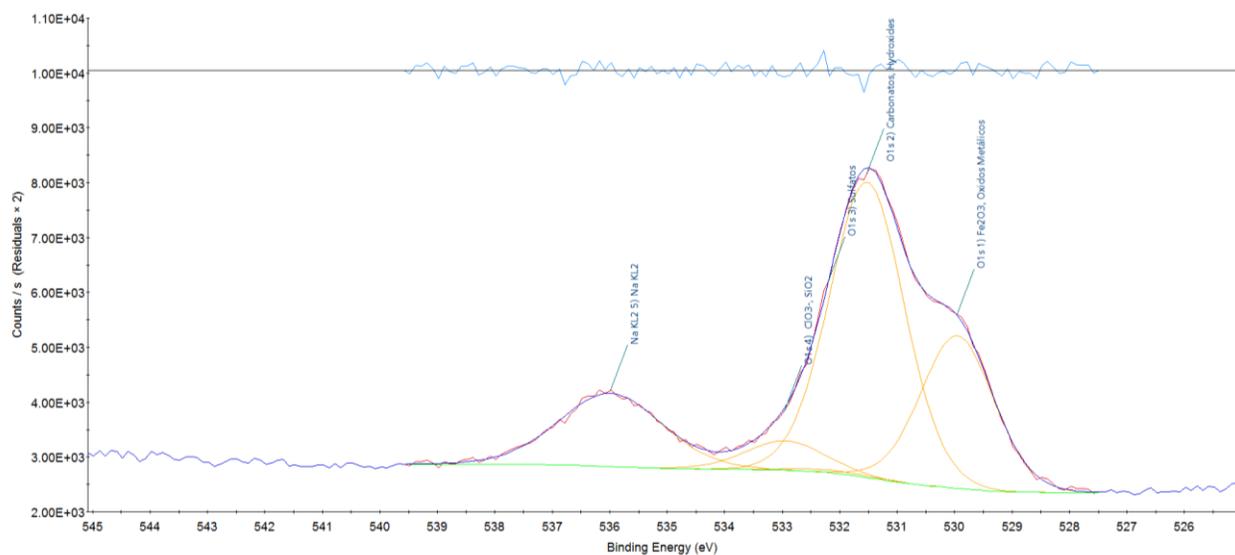


Figura 3.18 Deconvolución del espectro de alta resolución del O 1s para acabado 1500#.

Tabla 3.10 Energías de enlace y porcentaje peso para la señal de O 1s para el acabado de 1500#.

Nombre	% Peso	BE (eV)
Carbonatos, Hidróxidos	61.9	531.30 : 531.55
Fe₂O₃, Óxidos Metálicos	31.1	529.60 : 530.05
ClO₃-, SiO₂	6.5	532.96
Sulfatos	0.6	532.00 : 532.20

3.4 SIMULACIÓN NUMÉRICA

La simulación matemática fue llevada a cabo mediante análisis dinámico de CFD para la identificación de vectores de velocidad, energía de turbulencia y esfuerzos de corte como variables esenciales en el proceso de formación y remoción de los productos de corrosión dentro de un modelo físico que simula un cambio de dirección en una tubería, únicamente contemplando un acabado superficial.

3.4.1 Esfuerzos de corte a diferentes ángulos

El esfuerzo de corte tiene una función importante en el fenómeno de corrosión asistida por flujo ya que este esfuerzo en conjunto con la energía cinética de turbulencia, promueven la remoción de los productos de corrosión que se forman en la superficie del material, incrementando así la velocidad de corrosión. Los resultados obtenidos de la simulación numérica realizada, se asemejan a resultados de autores con variables semejantes. ^(58, 59) La simulación mediante CFD muestra que existen diferencias en los esfuerzos de corte en diferentes regiones a través de la dirección radial bajo la condición del impacto del flujo.

La distribución del esfuerzo cortante sobre la superficie en los ángulos de 30° y 60° es de manera asimétrica, debido a que los valores no son los mismos sobre toda la superficie, sino que varían, teniendo una distribución no homogénea en la superficie, alcanzando valores promedio de 33 N/m² y 15 N/m², respectivamente. Mientras que para el ángulo de 90° el esfuerzo se distribuye de forma simétrica sobre la probeta de trabajo, obteniendo valores de 8.6 N/m².

Este tipo de pruebas dividen generalmente a la probeta en cuatro zonas, siendo identificadas por diversos autores, ⁽⁶⁰⁾ presentando una zona de flujo laminar, una zona de transición, una región de choque en paredes y una capa límite. Para los tres ángulos se tiene en la parte central, donde se sitúa la probeta metálica, que el flujo se comporta de manera laminar en la superficie del electrodo. La Figura 3.19 muestra la vista frontal de la placa de choque cuando es colocada a diferentes ángulos de impacto.

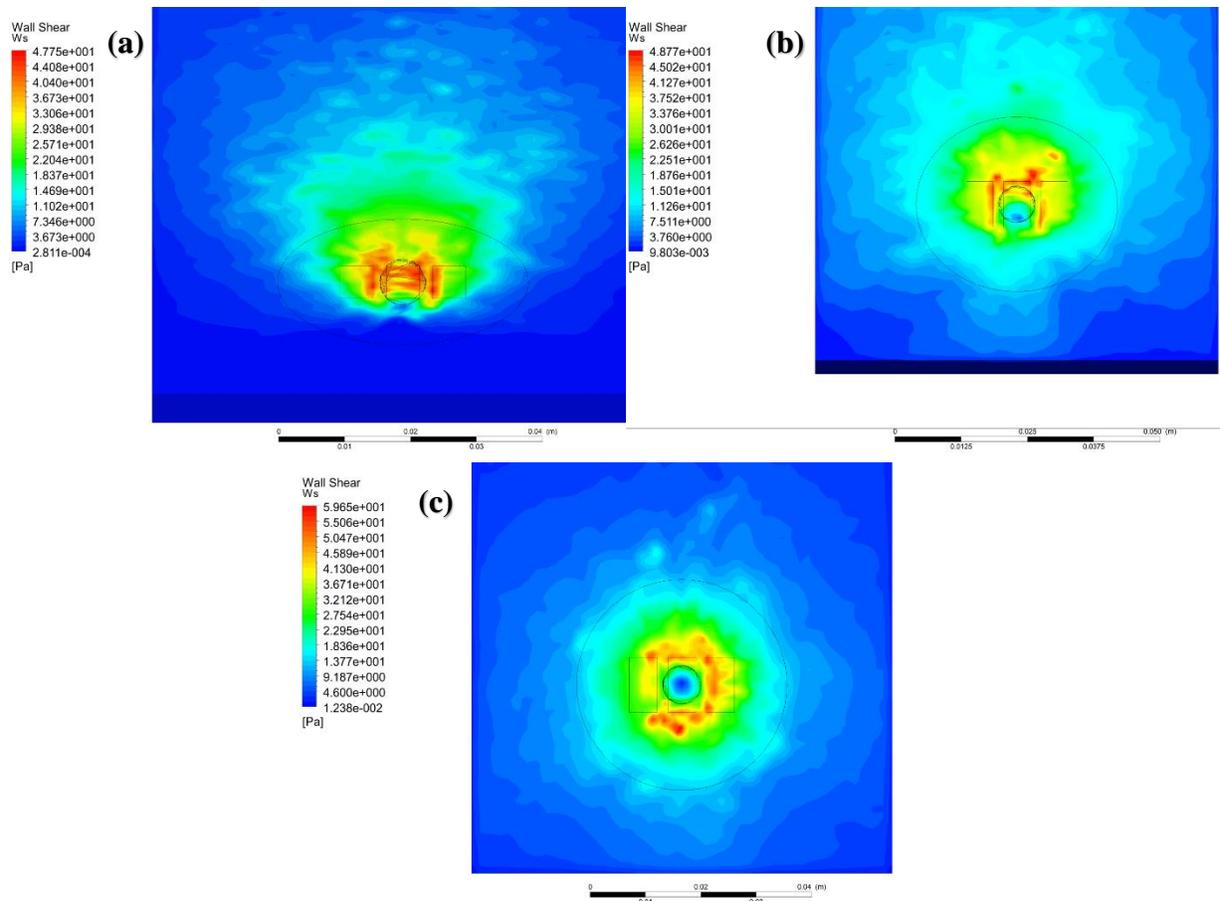


Figura 3.19 Esfuerzos de corte para los ángulos de 30° (a), 60° (b) y 90° (c) con una velocidad de 2.36 m/s.

Tomando en cuenta lo anterior, se podría afirmar que la velocidad de transferencia de masa en la región de transición es mayor que en la región central de la probeta. El esfuerzo cortante, que es la isoterma de pérdida debido a la fricción del fluido al contacto con la superficie de impacto, se encuentra a valores bajos en esta zona.

Con base en la literatura ^(12, 14) se sabe que las condiciones dinámicas del fluido juegan un papel importante en el FAC; con base en los resultados obtenidos a través de las curvas de polarización potenciodinámica, se sabe que la reacción catódica está controlada por la transferencia de masa, relacionando esto con lo obtenido por CFD, se encuentra un flujo laminar en la región central y se tienen condiciones de esfuerzos pequeños, así como la disminución en la densidad de corriente. Por último se anexa la Tabla 3.11 donde se resumen los valores promedio de los esfuerzos determinados.

Tabla 3.11 Valores promedio para los esfuerzos de corte.

Angulo de Impacto	30°	60°	90°
Esfuerzo de corte promedio, Pa/Nm ²	33.0	15.0	8.6

3.4.2 Energía cinética de turbulencia a diferentes ángulos

La Figura 3.20 muestra los resultados para los ángulos de 30° (a), 60° (b) y 90° (c) con una velocidad de 2.36 m/s, donde se muestra una relación entre la energía de turbulencia en aumento en función del incremento en el ángulo de impacto, de 30° a 90°, esto asociado al incremento en la resistencia del paso del fluido, ocasionando un incremento en la turbulencia de este, lo que se corrobora con lo encontrado en la literatura por Uchida y colaboradores. (60, 63)

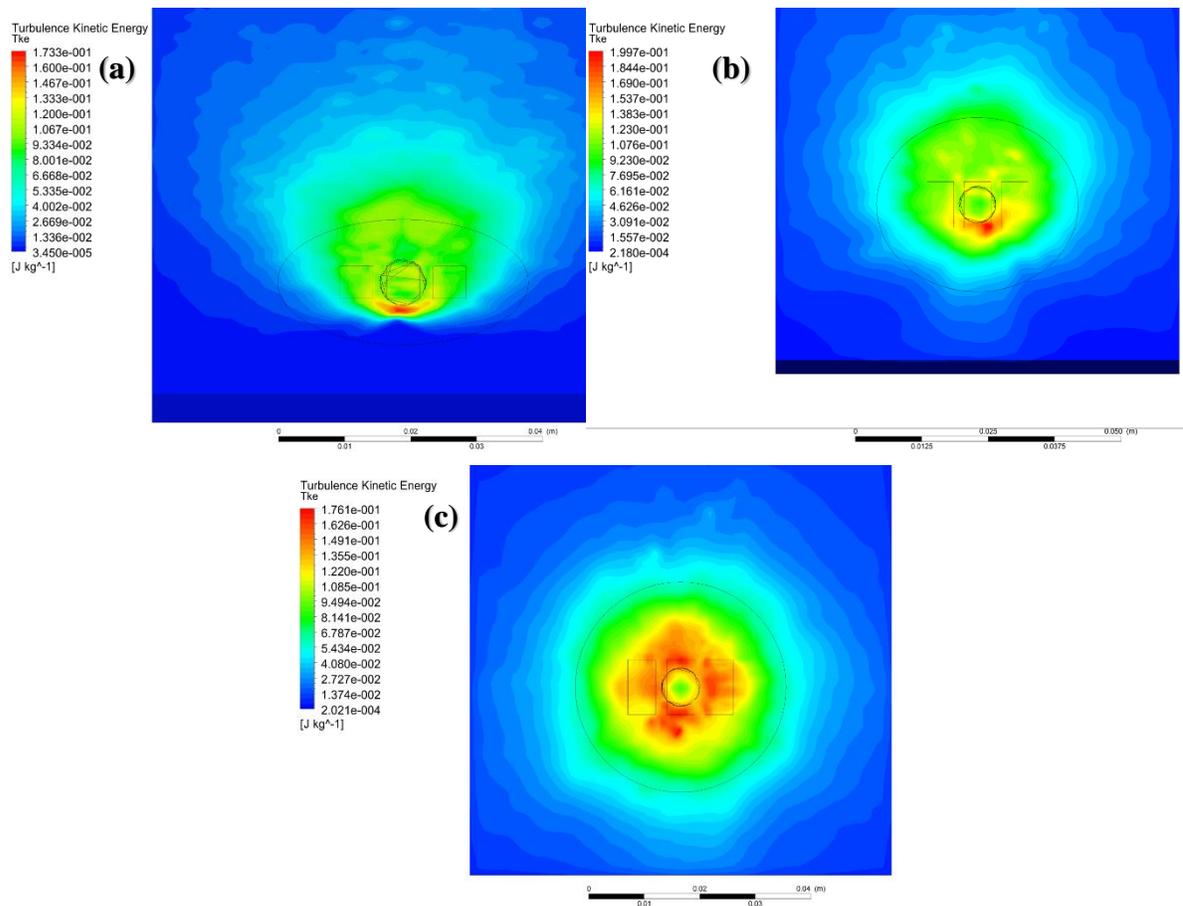


Figura 3.20 Energía cinética de turbulencia para los ángulos de 30° (a), 60° (b) y 90° (c) con una velocidad de 2.36 m/s.

El ángulo de 30° presenta una energía cinética de turbulencia promedio de 0.04 J/kg generada en la superficie de la probeta, mientras que para el ángulo de 60° se obtuvo una energía de 0.10 J/kg promedio y por último en el ángulo de 90°, se tienen una energía de turbulencia promedio 0.14 J/kg. En comparación con los esfuerzos de corte, estos disminuyen en zonas donde la energía de turbulencia aumenta y viceversa, además, de presentar patrones similares en el comportamiento asimétrico en el caso de 90° y simétrico en el de 30° y 60°, sobre la superficie de la probeta. La Tabla 3.12 resume los valores promedio para los 3 ángulos de la energía de turbulencia.

Tabla 3.12 Valores promedio para la energía cinética de turbulencia.

Angulo de impacto	30°	60°	90°
Energía cinética de turbulencia promedio, J/kg	0.04	0.10	0.14

La energía cinética de turbulencia se encuentra relacionado directamente con los esfuerzos de corte debido a que estos se encuentran dentro del fluido interactuando con la superficie del material, ^(61, 62) lo cual representa un efecto mecánico sobre la superficie, adelgazando y removiendo los productos de corrosión formados, e incluso generando daños en la matriz del componente, lo cual favorece el aumento en la actividad de corrosión. Este parámetro varía en función del caudal, el ángulo de impacto y a veces como consecuencia del desprendimiento de los productos de corrosión, por ende, las regiones específicas en donde se aplica esta fuerza pueden variar.

3.4.3 Vectores de velocidad a diferentes ángulos

La Figura 3.21 muestra la vista lateral de la placa de choque, donde se observa la distribución de los vectores de velocidad. Se observa que existe un decremento en este parámetro conforme el ángulo aumenta, 30° (2.38 m/s) a 90° (1.1 m/s). La distribución de los vectores de velocidad sobre la superficie de la probeta es asimétrica para los casos de 30° y 60°, debido a que éstos se distribuyen de la parte inferior a la superior de la placa, mientras que para el ángulo de impacto de 90° esta distribución es simétrica y se ubica al centro de la probeta interactuando en la mayor parte de la superficie.

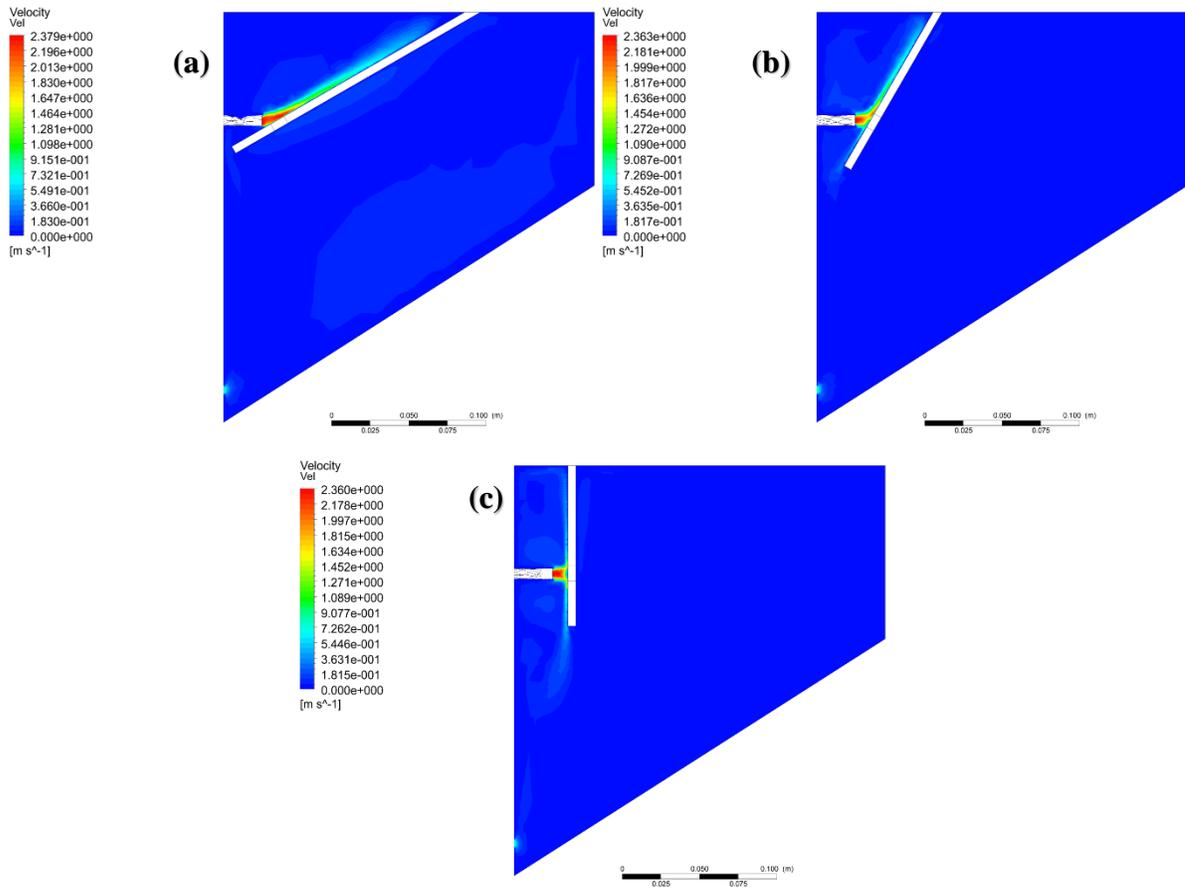


Figura 3.20 Vectores de velocidad para los ángulos de 30° (a), 60° (b) y 90° (c) con una velocidad de 2.36 m/s.

Diversos autores ^(58, 60) han reportado que al igual que la energía cinética de turbulencia, los vectores de velocidad se encuentran ligados a los esfuerzos de corte, presentándose de manera recíproca sobre la superficie, lo que conlleva a una relación de aumento o disminución en ambos casos. Por lo tanto, al tener valores altos de velocidad y esfuerzos, se indicaría una alta velocidad de corrosión. Además, una disminución en el ángulo de impacto incrementaría la diferencia entre la velocidad del flujo, los esfuerzos de corte y la velocidad de corrosión, entre las áreas de mayor impacto (color rojo).

Retomando las cuatro regiones identificadas, ⁽⁶⁰⁾ la parte central de la probeta mostraría un aumento en las velocidades del flujo y los esfuerzos de corte a medida que el ángulo de impacto disminuye, mitigando la velocidad de corrosión en esta región. La Tabla 3.12 muestra los valores promedio obtenidos para los vectores de velocidad.

Tabla 3.12 Valores promedio para los vectores de velocidad.

Angulo de Impacto	30°	60°	90°
Velocidad del vector promedio, m/s	2.38	1.8	1.1

En general la distribución de los vectores de velocidad permite identificar las zonas donde se puede evaluar la velocidad de corrosión que se presenta del caudal. Los vectores muestran la trayectoria que sigue el flujo al momento de incidir sobre la superficie de la placa. Los vectores de velocidad se encuentran ligados a los esfuerzos de corte, y estos a su vez con la velocidad de corrosión, por lo que teniendo en cuenta que si el esfuerzo de corte depende del vector velocidad, el área de intensidad disminuye al aumentar el ángulo.

De acuerdo a Efirid, ⁽⁶⁴⁾ la velocidad de corrosión es proporcional al esfuerzo de corte generado, para la determinación del esfuerzo de corte en aceros al carbono expuestos a un medio amargo bajo condiciones de flujo turbulento se realiza mediante el cálculo de los esfuerzos de corte generados en la superficie de contacto.

$$R_{\text{corr}} = a \times \tau_w^b$$

Donde

R_{corr} Velocidad de corrosión.

τ_w Esfuerzo de corte en contacto con la superficie.

a y b Constantes que relacionan la química y el ambiente (6.8 mm/y y 0.095).

De esta ecuación, el esfuerzo de corte se define como:

$$\text{Log } R_{\text{corr}} = \text{Log } a + b \text{ Log } \tau_w$$

Esta ecuación se puede describir como una ecuación lineal $y = b + mx$. Cuando se aplican valores de velocidad de corrosión previamente determinados, el esfuerzo de corte determinado se compara con el obtenido por simulación CFD. En este caso, cuando los esfuerzos de corte aumentaban la velocidad de corrosión también aumentaba, lo que implicaba que los productos de corrosión fueran removidos, dependiendo del nivel de esfuerzos de corte generados en el sistema.

Conclusiones

1. El ángulo que causo la mayor velocidad de corrosión es el de 30° en las probetas metálicas, esto es atribuido a que éste presenta un mayor esfuerzo de corte y energía de turbulencia, ligado a la alta remoción de producto de corrosión, generando una superficie continuamente expuesta a disolución, obteniendo valores mayores de velocidad de corrosión (460 mpy en promedio) para este ángulo de impacto
2. Se encontró que a menor rugosidad de superficie, la velocidad de corrosión es mayor en comparación a una superficie con acabado 600#, a pesar de la formación de películas de productos de corrosión de mayor espesor, lo cual está relacionado con la alta porosidad de la película y la transferencia de masa.
3. La adherencia de los productos de corrosión se encuentra intrínsecamente ligada con el acabado superficial, teniendo que a rugosidades más altas los productos de corrosión forman capas más compactas, en comparación con los acabados más finos.
4. El análisis XPS indica una mayor cantidad de óxidos (tipo Fe_2O_3) en el acero con un acabado superficial fino de 1500# (36.5%) en comparación con un acabado grueso 600# (16.5%). Así mismo, los sulfuros (FeS_2) presentaron un mayor porcentaje en el acabado 600# (42.4%) que con el acabado 1500# (18.2%).
5. La velocidad de corrosión en acabado fino se presentaron en el rango de 12.2-6.3 mm/y (480-250 mpy) y de 11.2-6.1 mm/y (440-240 mpy) para un acabado grueso. Así mismo, se sabe que los óxidos tienen una mayor solubilidad en agua que los sulfuros, se podría afirmar que el acero al carbono tiene una mayor velocidad de corrosión para un acabado fino por la presencia de óxidos. Esta condición se cumplió para los ángulos de impacto evaluados.

Bibliografía

- 1 Vivekanand K., “Flow Accelerated Corrosion: Forms, Mechanism and Case Studies”, *Procedia Engineering*, 86, 2014, 576-588.
- 2 Farzad N., Amir M., “Assessment of localized corrosion in carbon steel tube-grade AISI 1045 used in output oil–gas separator vessel of desalination unit in oil refinery industry”, *ENG FAIL ANAL*, 40, 2014, 75-88.
- 3 Galvan A., Dominguez M., “Flow Assisted Corrosion of API 5L X-70 in Sour Brine induced by Pipe Flow Changes in a Jet Impingement Chamber. *International Journal of Electrochemical Science*”, 10, 2015, 9849-9862.
- 4 Amani M., Hjeij D., “A comprehensive review of corrosion and its inhibition in the Oil and Gas Industry”, *Society of Petroleum Engineers*, 2015, SPE-175337-MS.
- 5 Bartamov E., Trevor H., “Effect of surface roughness on corrosion behavior of low carbon steel in inhibited 4 M hydrochloric acid under laminar and turbulent flow conditions”. *Corrosion Science*, 103, 2016, 196-205.
- 6 Smith J., Miller J., “Nature of sulphides and their corrosive effect on ferrous metals: A review”. *Corrosion and Protective Centre, University of Manchester Institute of Science and Technology, Manchester M60 1QD*, 1975.
- 7 Flow Accelerated corrosión, *Corrosion 99*, Paper 347
- 8 Homig H., “*Physicochemical Basis of Feedwater Chemistry (in German)*”, Vulkan-Verlag Dr. W. Clasen, Essen, Germany, 1963.
- 9 Dooley B., “Flow-Accelerated Corrosion in Fossil and Combined Cycle/HRSG Plants”, *Power Plant Chemistry*. 10, 2008, (2).

- 10 Gabrielli F., “International Conference on Boiler Tube and HRSG Tube Failures and Inspections 2004”, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, U.S.A., 2006, 1013629.
- 11 Rivera F., Nava J., “Mass transport studies at rotating cylinder electrode (RCE) influence of using plates and concentric cylinder as counter electrodes”, *Electrochimica Acta* 52, 2007, 5868-5872.
- 12 Poulson B., Greenwell B., “Interaction of iron-based materials with water and steam”, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, U.S.A., 1992, TR -102101, 30-1.
- 13 Smith S., Joosten M., “Corrosion of carbon steel by H₂S in CO₂ containing oilfield environments”, Corrosion NACEExpo 2006, Paper No. 06115.
- 14 Roberge P., “Handbook of Corrosion Engineering”, Appendix D, Electrochemistry basics, 2000, McGraw-Hill Companies.
- 15 Pourbaix M., “Electrochemical corrosion lessons”, Ed. Corrosion and Protection Institute, 1987.
- 16 Sridhar N., Dunn D., “Effects of water and gas compositions on the internal corrosion of gas pipelines – modeling and experimental studies”, *Corrosion Science*, Volume 57, 2001, 221 – 235.
- 17 Renau J., Faura M., “Scanning Electron Microscopy: Basic Principles”, Valencia, Centro de Investigación, Hospital la Fe, Avda. Campamar, 21, 1994.
- 18 Birkholz M., “Thin Film Analysis by X-ray Scattering”, Weinheim, Wiley-VCH, 2006, 356.
- 19 Wiesendanger R., “Scanning probe Microscopy and Spectroscopy”, Cambridge University Press, 2001.
- 20 Physical Electronics, 2017, ULVAC PHI.

- 21 Feliu S., “Técnicas de análisis de superficies por espectroscopia electrónica. Conceptos y aplicaciones generales”, *Revista de Metalurgia de Madrid*, 29, 5, 1993, 307-319.
- 22 Barmatov E., Trevor H., “Effect of surface roughness on corrosion behavior of low carbon steel in inhibited 4M hydrochloric acid under laminar and turbulent flow conditions”, *Corrosion Science* 103, 2016, 196-205.
- 23 Hernandez A., Dominguez M.A., “Investigations of corrosion films formed on API-X52 pipeline steel in acid sour media”, *Corrosion Science* 52, 2010, 2258-2267.
- 24 Cabrera R., Marin J., “La utilización de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para identificar diferentes estados superficiales en el proceso de corrosión del acero al carbono en medios amargos”, *Bol. Soc. Quim. Méx.* 1 (1), 2007, 32-41.
- 25 Fengxian S., Lei. Z., “Polymorphous FeS corrosion products of pipeline steel under highly sour conditions”, *Corrosion Science* 102, 2016, 103-113.
- 26 Youngui Z., Jing N, “Mechanistic study of the effect of iron sulfide layers on hydrogen sulfide corrosion of carbon steel”, *Corrosion* 2015, Paper No. 5933.
- 27 Pengpeng B., S. Zheng, “Investigation of the Iron-Sulfide Phase Transformation in Nanoscale”, *Crystal Growth and Design*, 2014.
- 28 Zheng S., Pengpeng B., “Investigation of the Diverse corrosion products on steel in a hydrogen sulfide environment”, *Corrosion Science* 87, 2014, 397-406.
- 29 Ning J., Zheng Y., “The Role of Iron Sulfide Polymorphism in Localized H₂S Corrosion of Mild Steel”, *Corrosion Science Section* 73, 2017, Issue 2.
- 30 Li Y., Cheng F., “Effect of surface finishing on early-stage corrosion of a carbon steel studied by electrochemical and atomic force microscope characterizations”, Department of Mechanical & Manufacturing Engineering, University of Calgary, Alberta, t2 N 1N4, Canada, *APPL SURF SCI* 366, 2016.

- 31 De la Fuente, Alcantara J., B. Chico, “ Characterization of rust Surfaces form on mild Steel exposed to marine atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman techniques”, National Centre for Metallurgical Research, Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid Spain, Corrosion Science 110, 2016.
- 32 Sanchez J., Fullea J., “AFM study of the early corrosion of a high strength steel in a diluted sodium chloride solution”, Corrosion Science 50, 2008, 1820-1824.
- 33 Genchev G., Cox K., “Metallic, oxygen containing reaction products after polarization of iron in H₂S saturated saline solutions”, Corrosion Science 98, 2015, 725-736.
- 34 Schreiner W., López D., “The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers, An XPS and SEM characterization”, Applied surface science 207 2003, 69-85.
- 35 Hui Z., Pengpeng B., “Initiation and developmental stages of steel corrosion in wet H₂S environments”, Corrosion Science 93, 2015, 109-119.
- 36 Robinson J., Drews T., “Resolving Flow-Accelerated Corrosion problems in the industrial steam plant”. Corrosion 99, Paper No. 346. 1999.
- 37 Singh B., Krishnathanan K., “Pragmatic effects of flow on corrosion prediction” Paper 09275, NACE 2009. Atlanta Georgia.
- 38 Uchida S., Naitoh S., “Evaluation of flow accelerated corrosion by couple analysis of corrosion and flow dynamics. Relationship of oxide film thickness, hematite/magnetite ratio, ECP and wall thinning rate”, Nuclear Engineering and Design, 241. 2011. pp. 4585-4593.
- 39 Naitoh M., Koshizuka S., Uchida S., “Evaluation of Flow Accelerated Corrosion of PWR Secondary Piping by Coupling Analysis of Corrosion and Flow Dynamics”. NACE International Corrosion Conference and Expo paper. 09468. 2009.

- 40 PEMEX, Exploración y refinación, “Especificaciones de separadores bifásicos”, ESP-A-002, México Tamaulipas, Julio, 2012.
- 41 NACE 1D196, “Laboratory Test Methods for Evaluating Oilfield Corrosion Inhibitors”, National Association of Corrosion Engineers, NACE, 1996.
- 42 Barker R., Hu X., “Assessment of Preferential Weld Corrosion of Carbon Steel Pipework in CO₂-Saturated Flow-Induced Corrosion Environments”, NACE International Corrosion 2012 Conference and Expo, C2012-0001286.
- 43 Iñigo M., “Polarization measurements from a rotating disc electrode for characterization of magnesium corrosion”, Corrosion Science 102, 2016, 384-393.
- 44 Xu Q., Cheng Y., “Characterization of corrosion products formed on different surfaces of steel exposed to simulated groundwater solution”, Applied Surface Science 345, 2015, 10–17.
- 45 Papavinasam S., “Corrosion Control in the Oil and Gas Industry”, Gulf Professional Printing, 2014.
- 46 Tang J., Shao Y., “The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of carbon steel at 90 °C”, Corrosion Science 52, 2010, 2050–2058.
- 47 Zhang G., Cheng Y., “Electrochemical characterization and computational fluid dynamics simulation of flow-accelerated corrosion of X65 steel in a CO₂-saturated oilfield formation water”, Corrosion Science 52, 2010, 2716-2724.
- 48 Chen J., Qin M., “Copper transport and sulphide sequestration during copper corrosion in anaerobic aqueous sulphide solutions”, Corrosion Science, 2017, December.
- 49 Cervantes A., Godinez J., “Corrosion Rates of API 5L X-52 and X-65 Steels in Synthetic Brines and Brines with H₂S as a Function of Rate in a Rotating Cylinder Electrode”, International Journal of Electrochemica Science, 9, 2013, 2454 - 2469

- 50 Brown B., Nescic S., “Corrosion in multiphase flow containing small amounts of H₂S”, Corrosion 2003, NACE International, Houston/TX, Paper No. 341.
- 51 Soltis J., “Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials – Review”, Corrosion Science 90, 2015, 5–22.
- 52 Ghahremaninezhad A., Dixon D., “Electrochemical and XPS analysis of chalcopyrite (CuFeS₂) dissolution in sulfuric acid solution”, Electrochimica Acta 87, 2013, 97– 112.
- 53 Landolt D., Cheng H., “Rotating disc electrode study of anodic dissolution of iron in concentrated chloride media”, Electrochimica Acta, Volume 20, Issue 5, 1975, Pages 393-399.
- 54 Xue F., Wei X., 2017, “Effect of residual dissolved oxygen on the corrosion behavior of low carbon steel in 0.1 M NaHCO₃ solution”, Journal of Materials Science & Technology, Available online 1 November 2017.
- 55 Lucio M., Gonzalez J., “Effect of heat treatment on H₂S corrosion of a micro-alloyed C–Mn steel”, Corrosion Science 51, 2009, 2380–2386.
- 56 Mansfeld F., “Corrosion Mechanism” Marcel Dekker, Inc., New York, 1986, pp. 6.
- 57 Rickard D., “Kinetics of FeS precipitation: Part 1. Competing reaction mechanisms”, Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59 4367.
- 58 Wolters M., Van der Gaast S., “The structure of disordered mackinawite”, American Mineralogist, 2003, 88.
- 59 Neville A., Wang C., “Erosion–corrosion mitigation by corrosion inhibitors—An assessment of mechanisms”, Wear 267, 2009, 195-203.
- 60 Uchida S., Naitoh M., “Effects of water chemistry on flow accelerated corrosion and liquid droplet impingement accelerated corrosion,” Power Plant Chemistry, 11, 2009, 704.

- 61 Xu L., Cheng Y., “Electrochemical characterization and CFD simulation of flow-assisted corrosion of aluminum alloy in ethylene glycol–water solution”, *Corrosion Science* 50, 2008, 2094-2100.
- 62 Zhang G., Zeng L., “A study of flow accelerated corrosion at elbow of carbon steel pipeline by array electrode and computational fluid dynamics simulation”, *Corrosion Science* 77, 2013, 334-341.
- 63 Okada H., Uchida S., “Evaluation Methods for Corrosion Damage of Components in Cooling Systems of Nuclear Power Plants by Coupling Analysis of Corrosion and Flow Dynamics (V) Flow-Accelerated Corrosion under Single- and Two-phase Flow Conditions”, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 48:1, 2012, 65-75.
- 64 Dawson J., Shih C., “Electrochemical testing of differential flow induced corrosion using Jet Impingement rigs”, *Corrosion* 87, Paper 453, 9-13.

5.1 Resultados de las pruebas electroquímicas

5.1.1 Potenciales a Circuito abierto (OCP) para ángulos de 60° y 90°

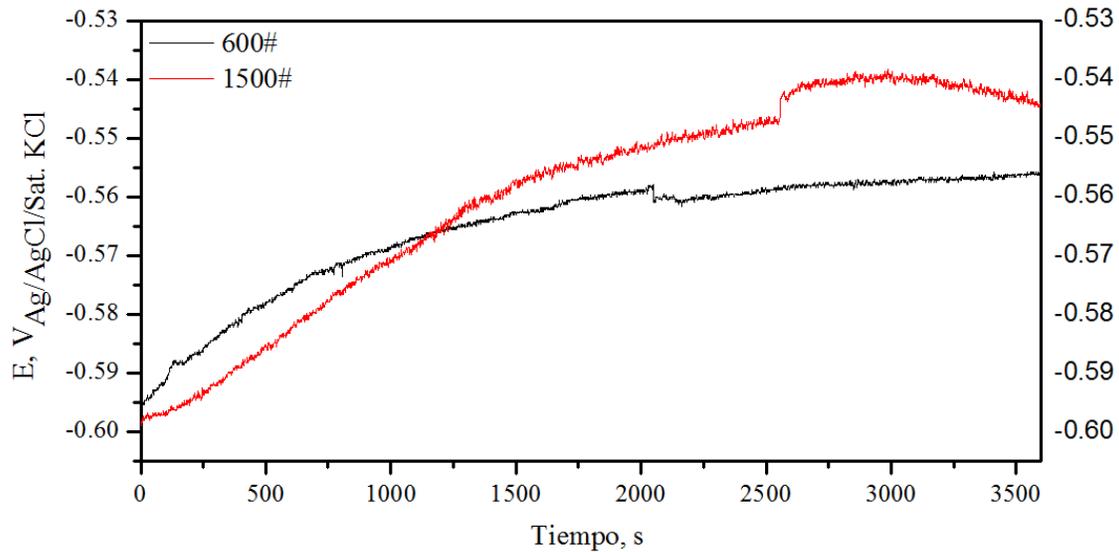


Figura 5.1 Potencial a circuito abierto demostrando la variación de potencial en función del acabado superficial y el tiempo para un ángulo de 60°.

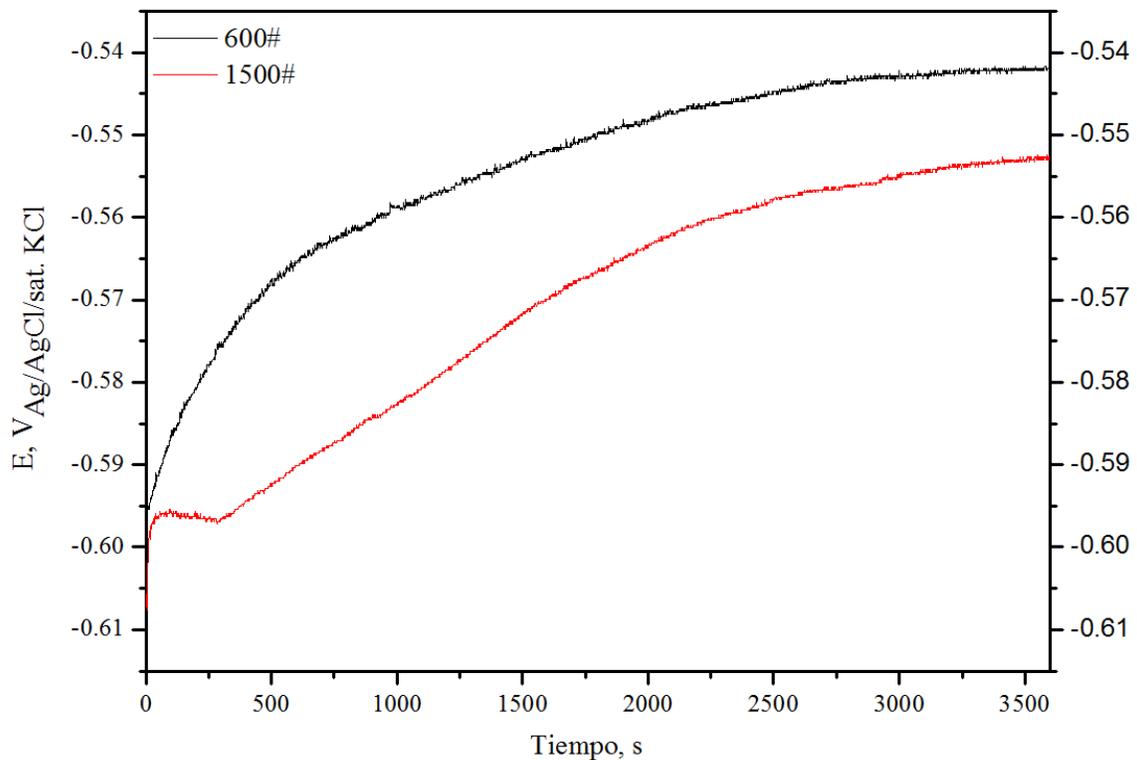


Figura 5.2 Potencial a circuito abierto demostrando la variación de potencial en función del acabado superficial y el tiempo para un ángulo de 90°.

5.1.2 Curvas de polarización potenciodinámicas para ángulos de 60° y 90°

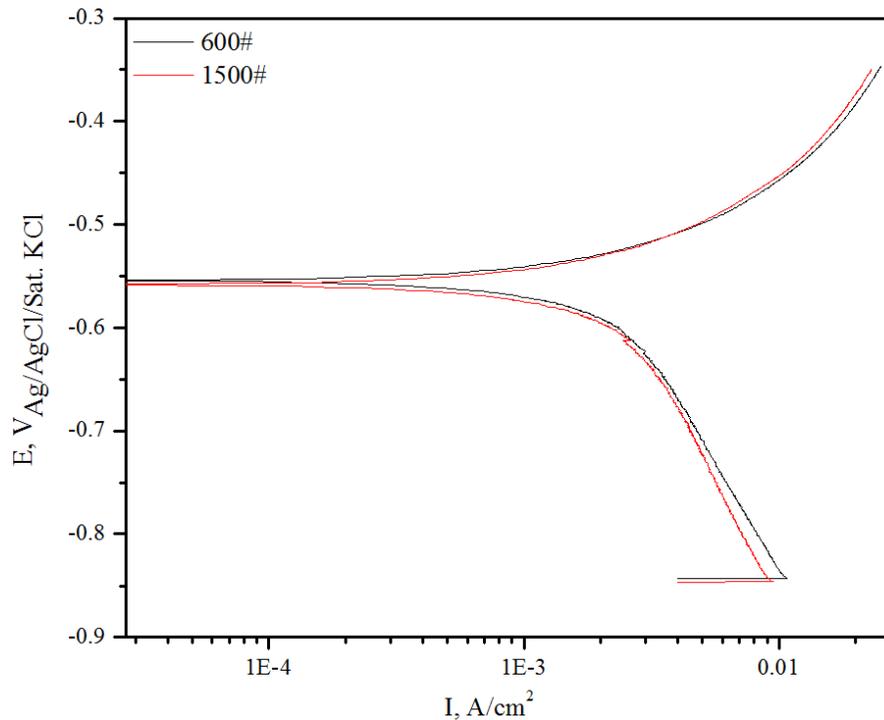


Figura 5.3 Curvas de polarización potenciodinámicas en función del acabado superficial para un ángulo de 60°.

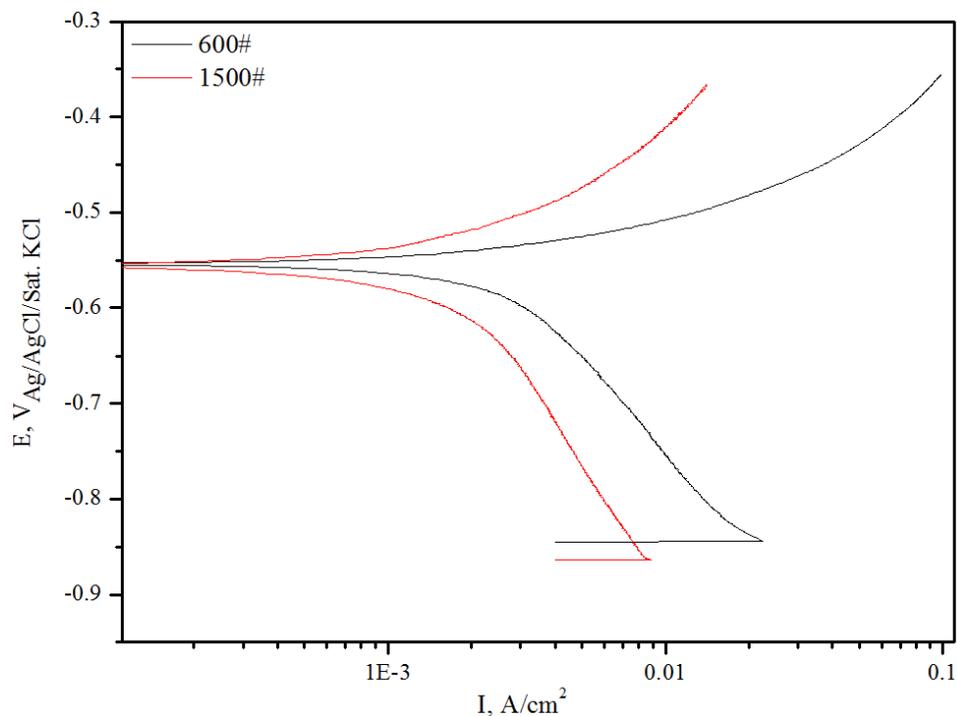


Figura 5.4 Curvas de polarización potenciodinámicas en función del acabado superficial para un ángulo de 90°.

5.1.3 Resistencia a la polarización lineal (LPR) para ángulos de 60° y 90°

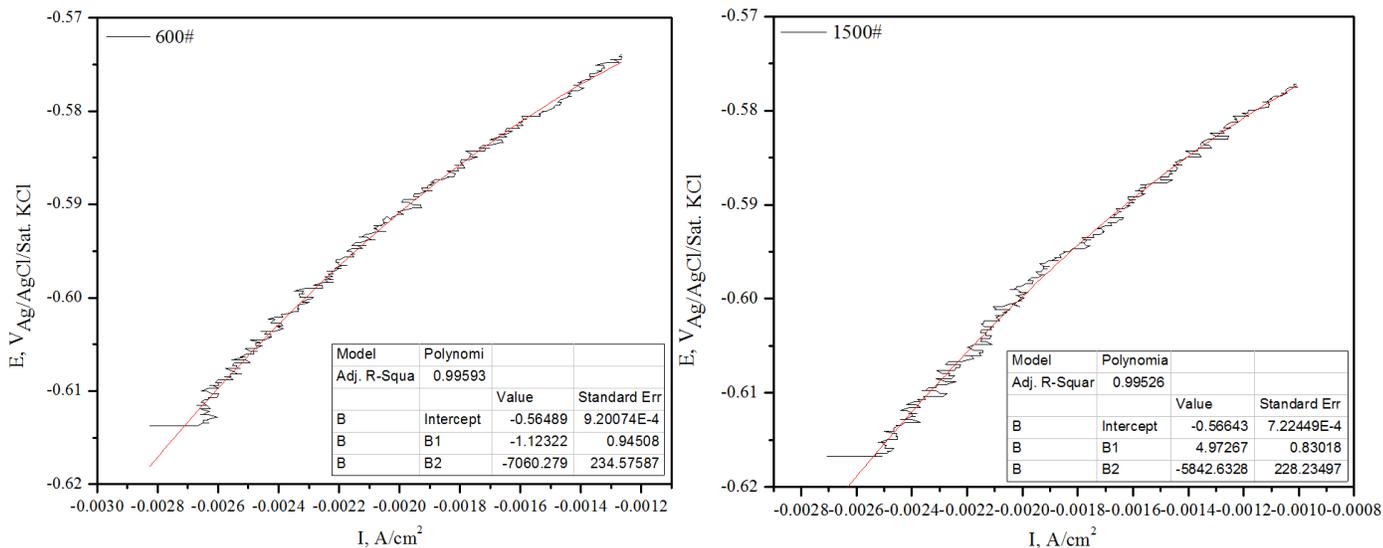


Figura 5.5 Graficas de Resistencia a la polarización lineal para un ángulo de 60° con acabado de 600# (a) y de 1500# (b).

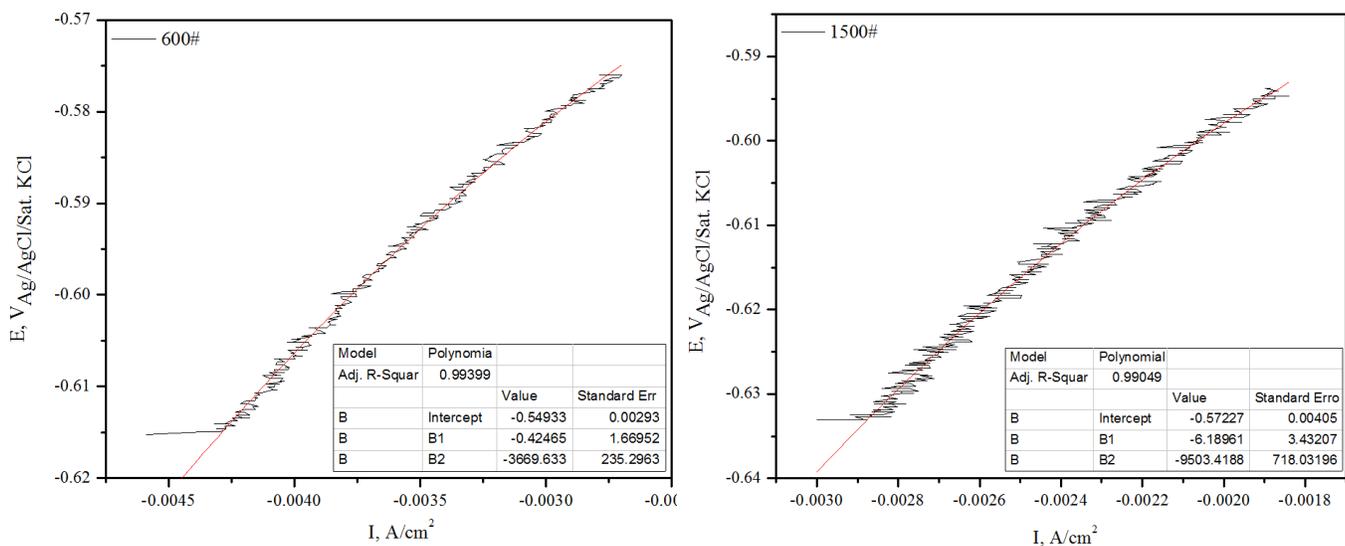


Figura 5.6 Graficas de Resistencia a la polarización lineal para un ángulo de 90° con acabado de 600# (a) y de 1500# (b).

5.1.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para ángulos de 30°, 60° y 90°.

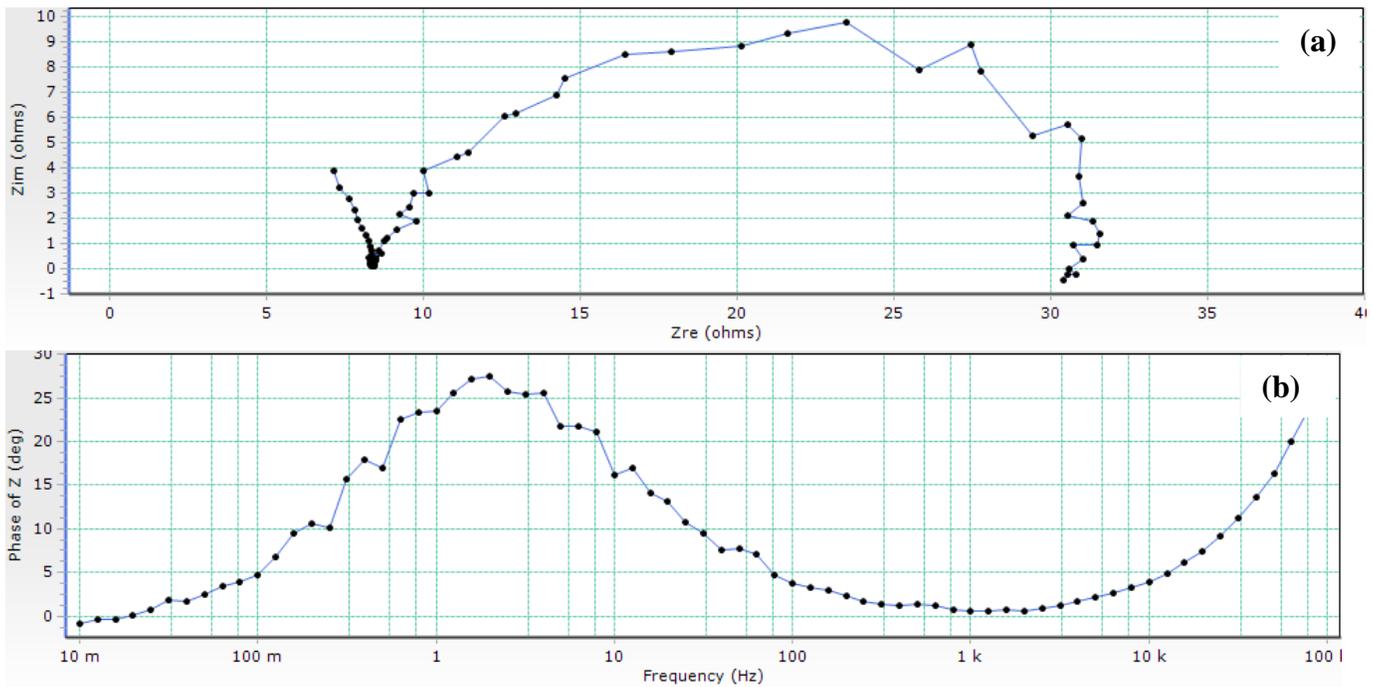


Figura 5.7 Espectros de impedancia obtenidos para productos de corrosión en un ángulo de 30° con acabado de 600#, (a) diagrama de Nyquist y (b) diagrama de Bode.

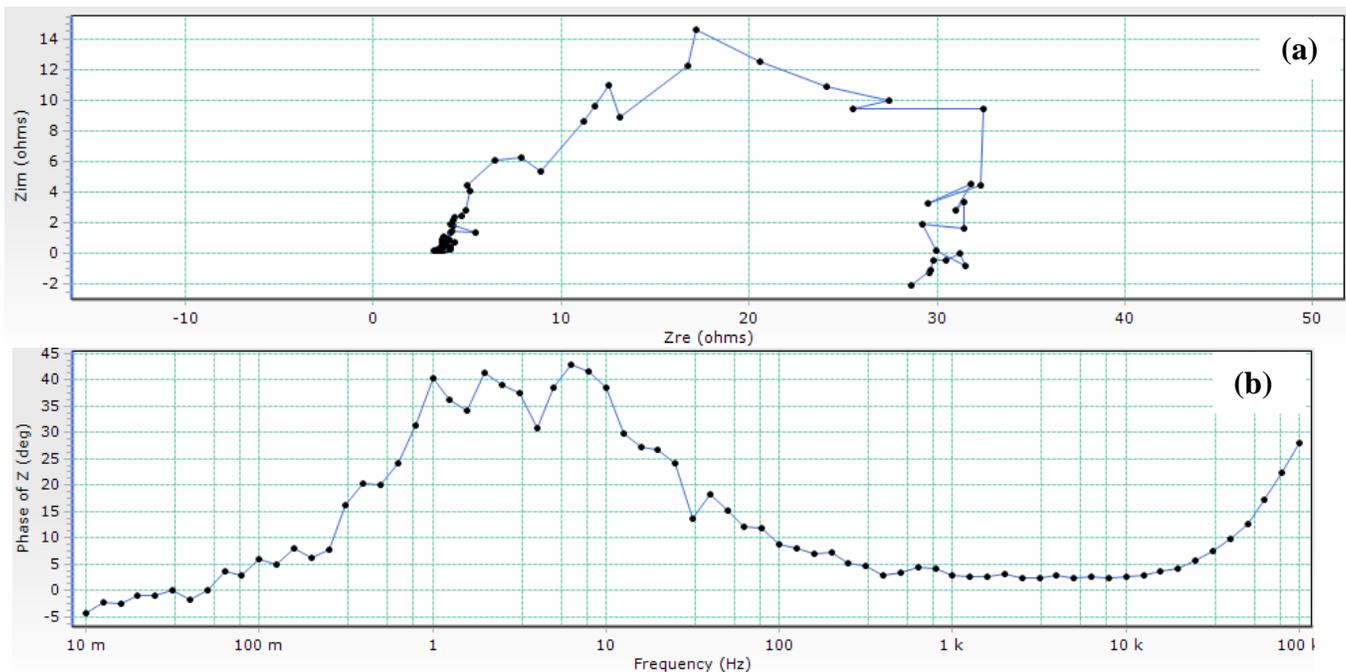


Figura 5.8 Espectros de impedancia obtenidos para productos de corrosión en un ángulo de 30° con acabado de 1500#, (a) diagrama de Nyquist y (b) diagrama de Bode.

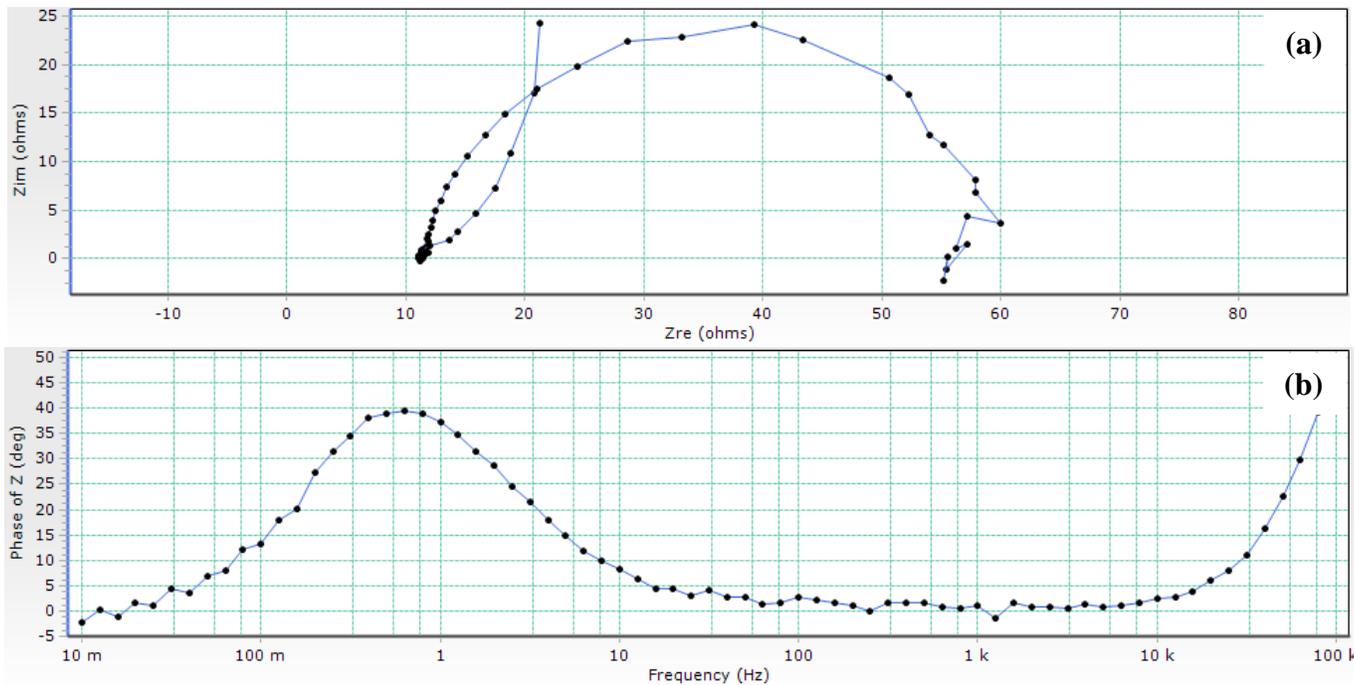


Figura 5.9 Espectros de impedancia obtenidos para productos de corrosión en un ángulo de 60° con acabado de 600#, (a) diagrama de Nyquist y (b) diagrama de Bode.

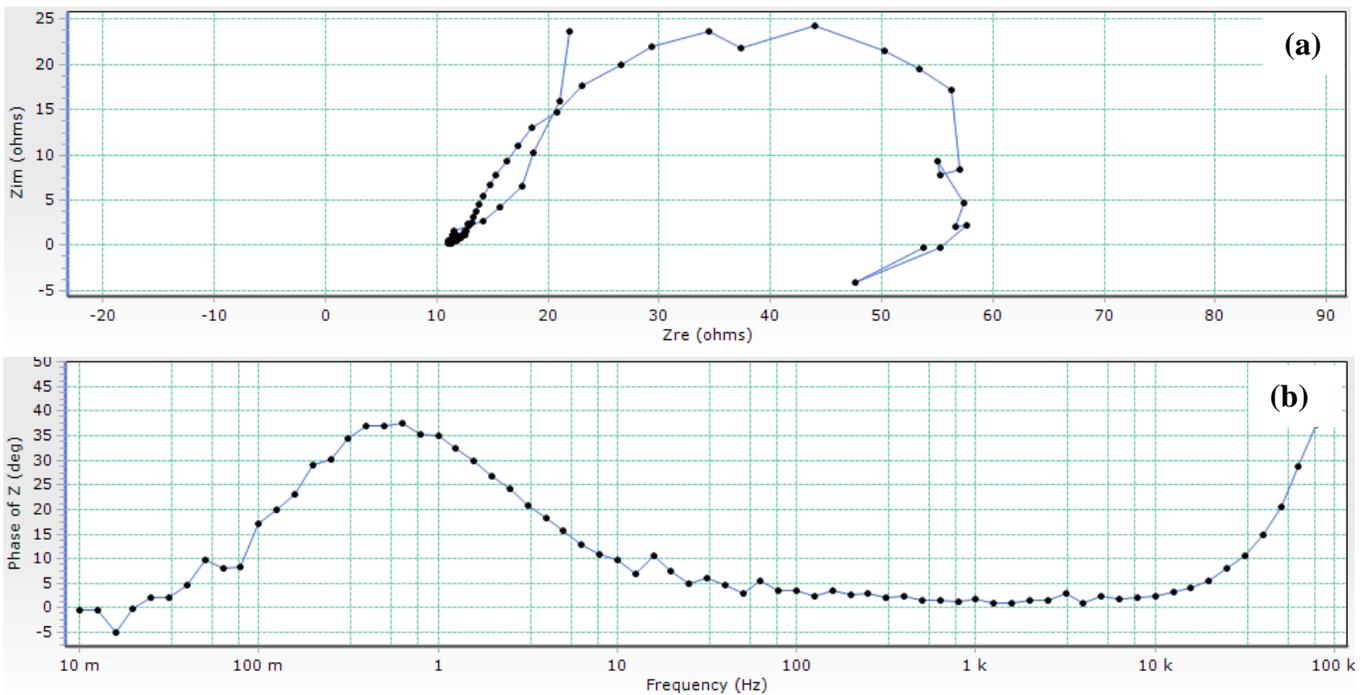


Figura 5.10 Espectros de impedancia obtenidos para productos de corrosión en un ángulo de 60° con acabado de 1500#, (a) diagrama de Nyquist y (b) diagrama de Bode.

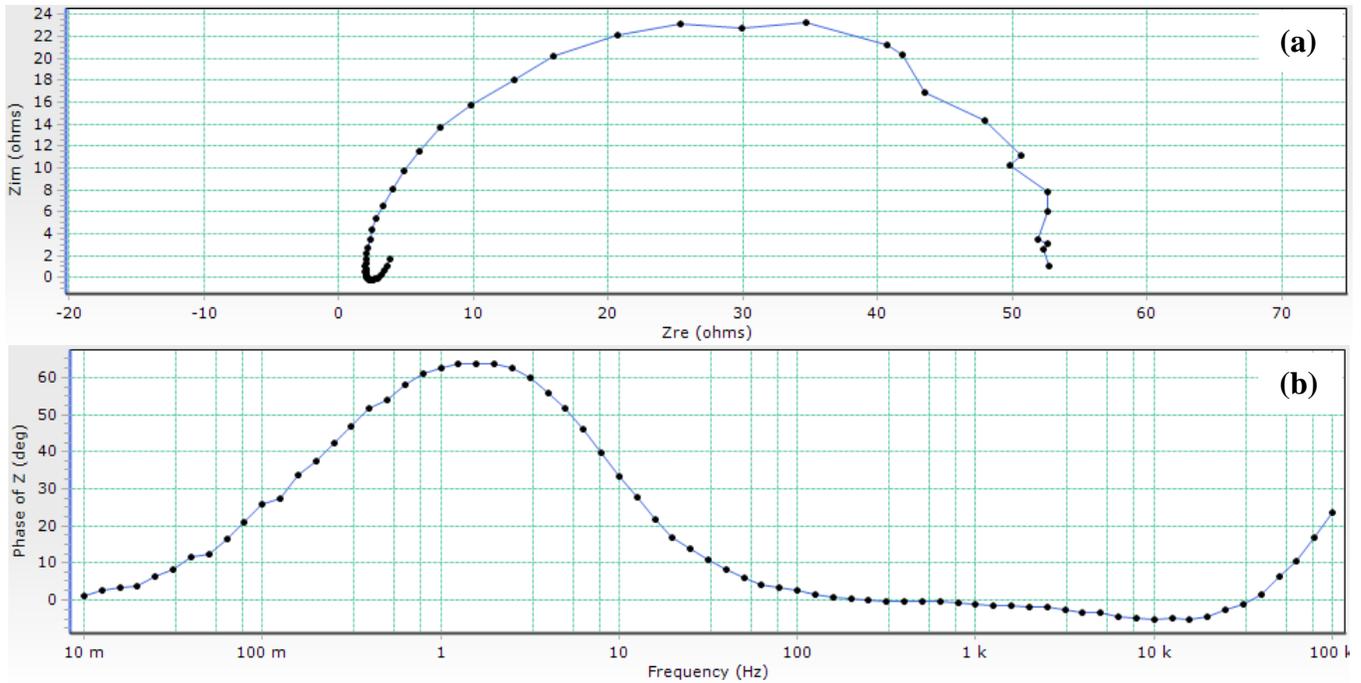


Figura 5.11 Espectros de impedancia obtenidos para productos de corrosión en un ángulo de 90° con acabado de 600#, (a) diagrama de Nyquist y (b) diagrama de Bode.

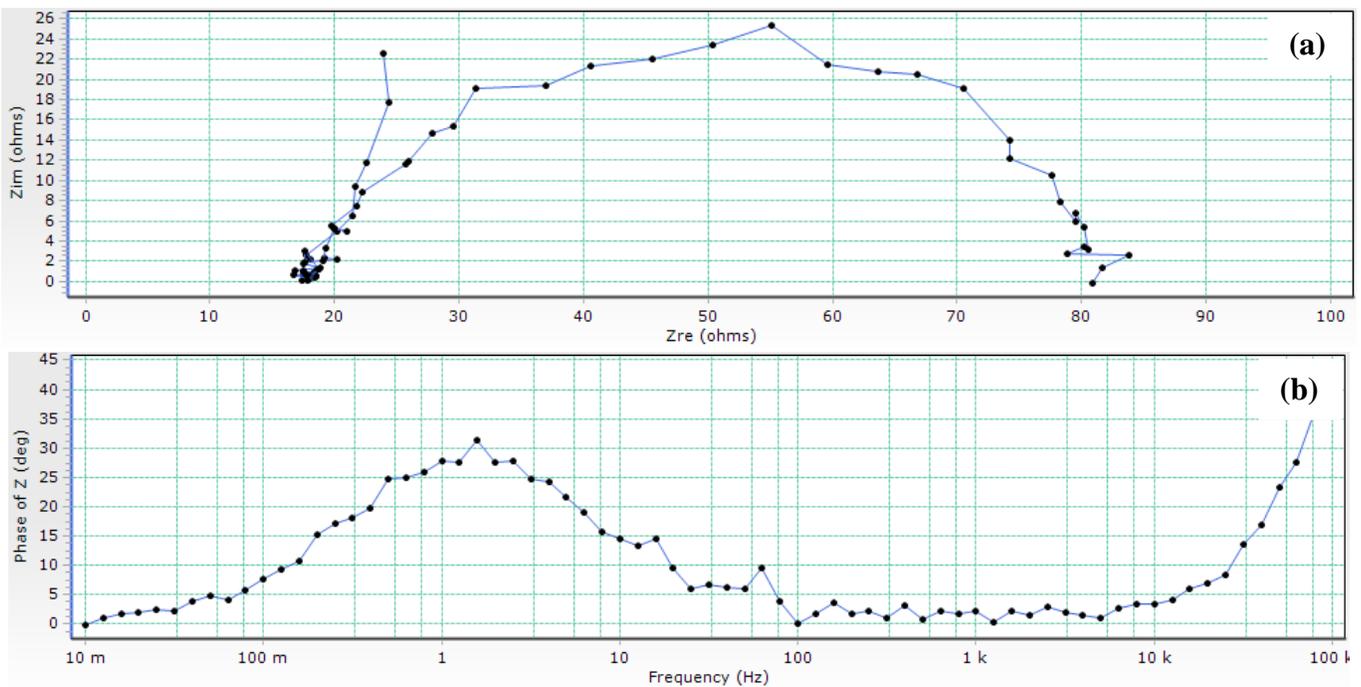


Figura 5.12 Espectros de impedancia obtenidos para productos de corrosión en un ángulo de 90° con acabado de 1500#, (a) diagrama de Nyquist y (b) diagrama de Bode.

5.2 Resultados de caracterización para el ángulo de 60° y 90°

5.2.1 Caracterización superficial de los productos de corrosión para un ángulo de 60°

mediante SEM

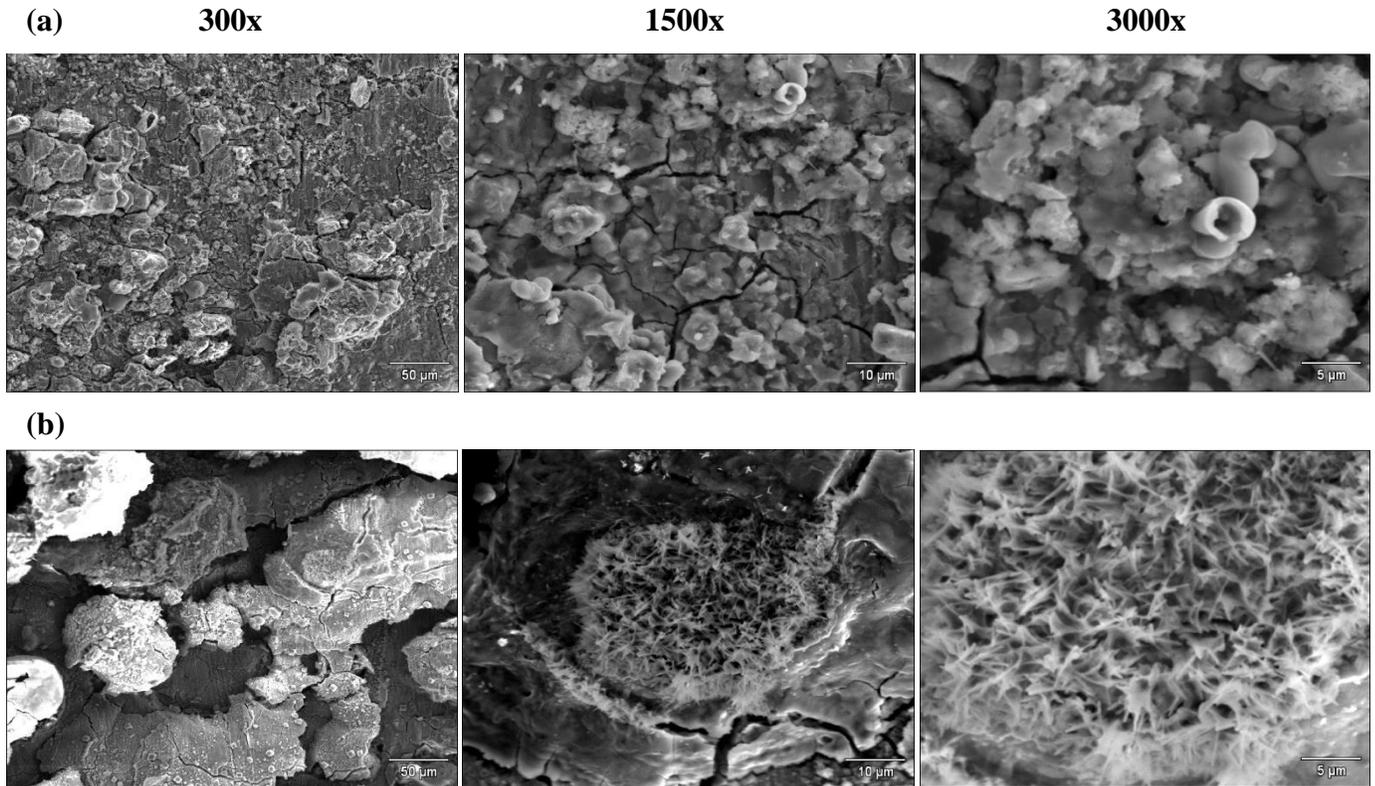


Figura 5.13 Probetas con terminado 600# (a) y 1500# (b).

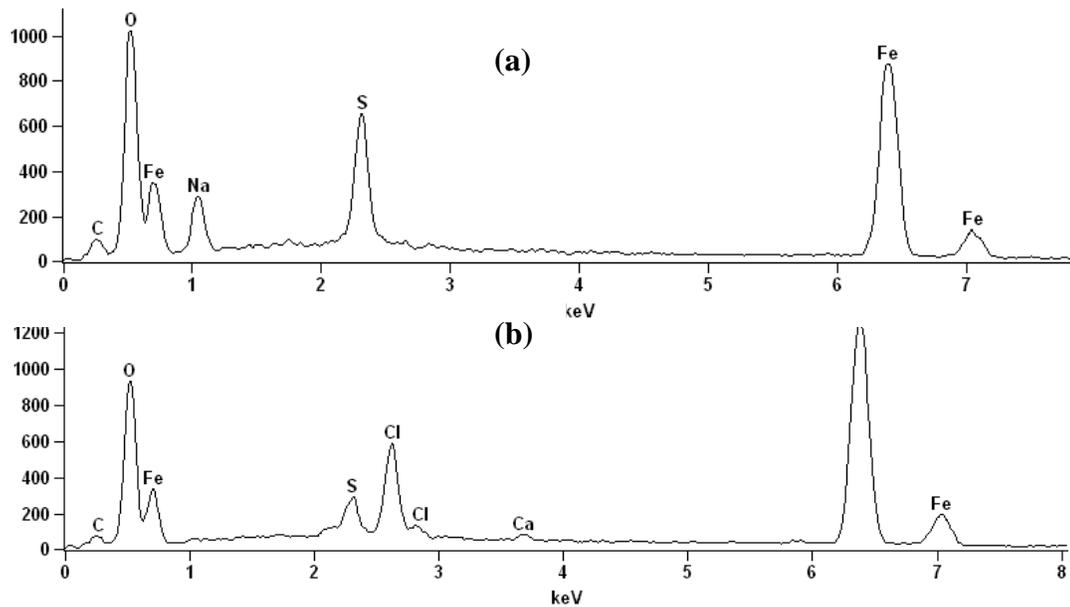


Figura 5.14 EDS para las probetas con acabado 600# (a) y 1500# (b).

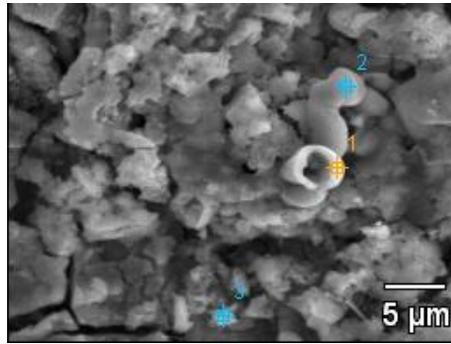


Figura 5.15 Análisis puntual para la probeta con acabado 600#.

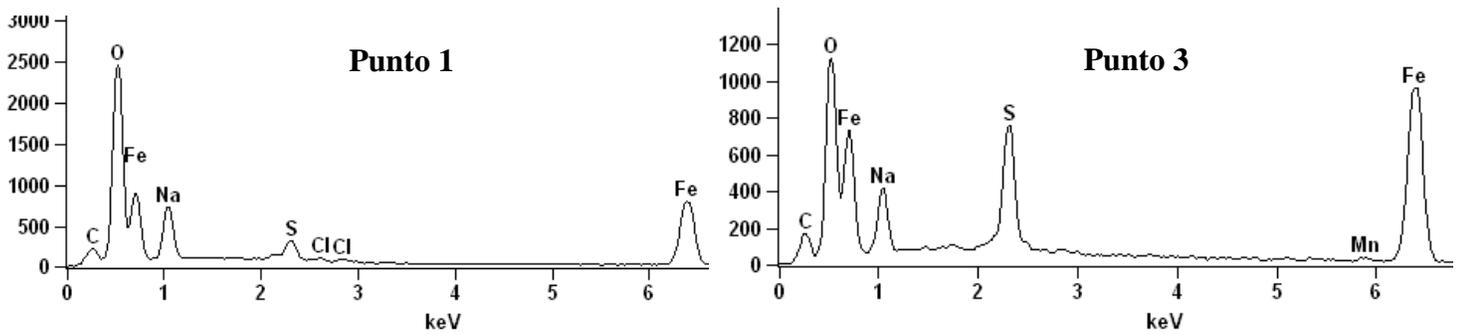


Figura 5.16 Espectros puntuales para la probeta con acabado 600#, 1 y 3.

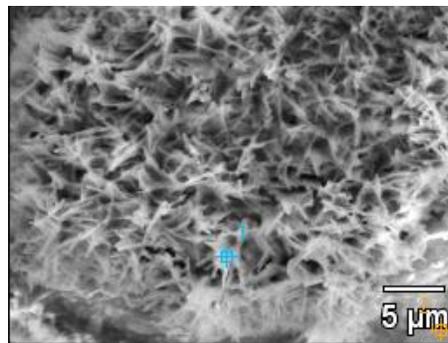


Figura 5.17 Análisis puntual para la probeta con acabado 1500#.

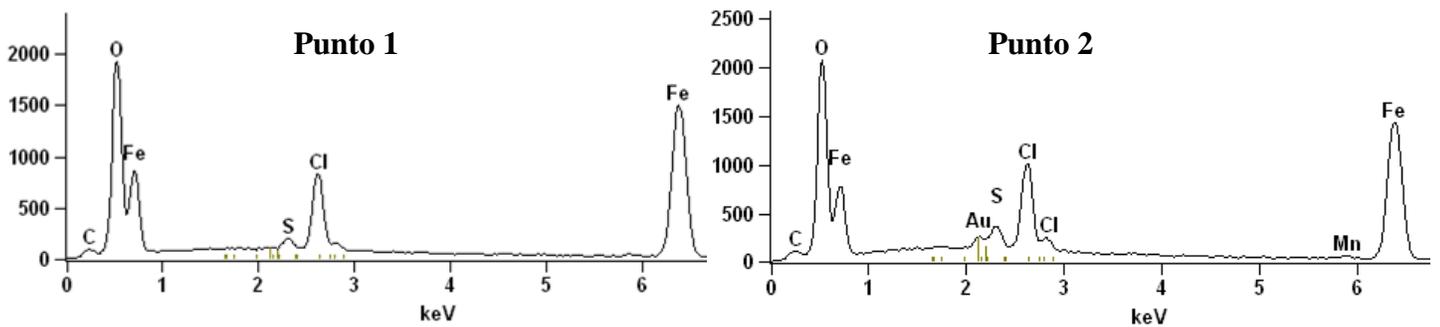


Figura 5.18 Espectros puntuales para la probeta con acabado 1500#, 1 y 2.

5.2.2 Caracterización superficial de los productos de corrosión para un ángulo de 90° mediante SEM

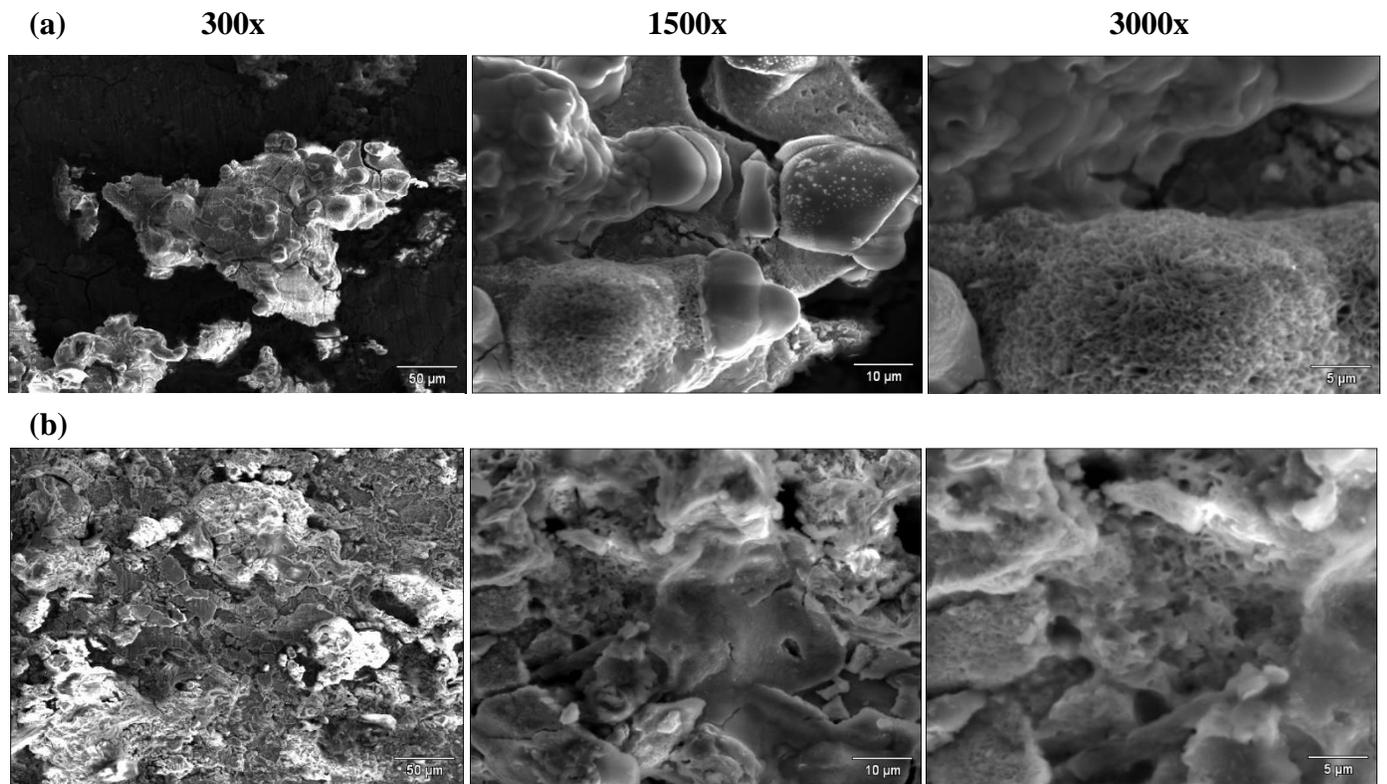


Figura 5.19 Probetas con terminado 600# (a) y 1500# (b).

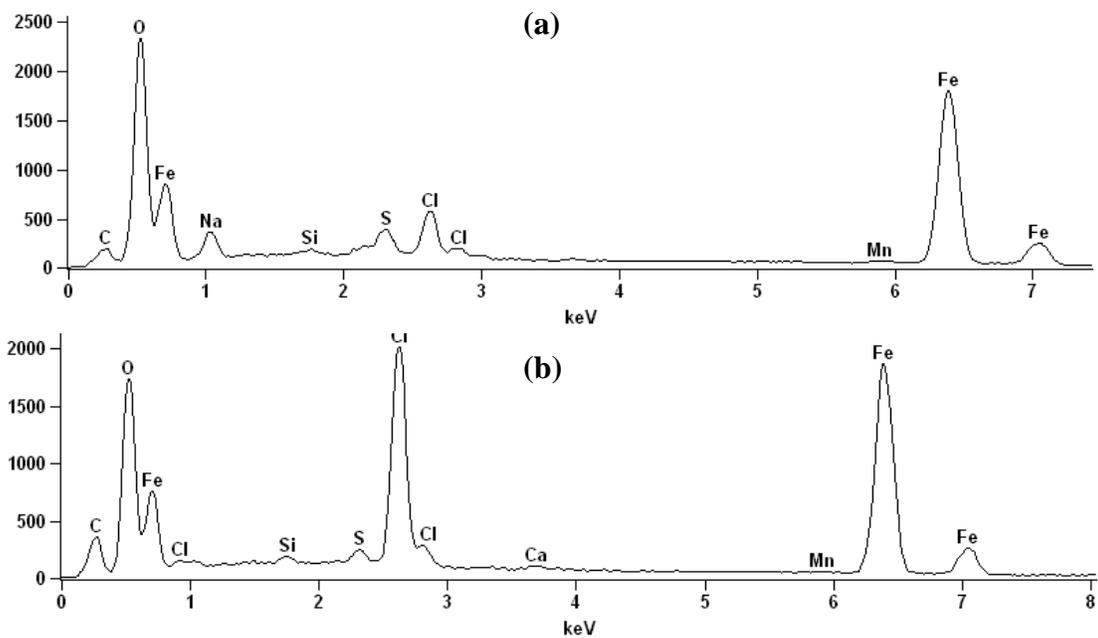


Figura 5.20 EDS para las probetas con acabado 600# (a) y 1500# (b).

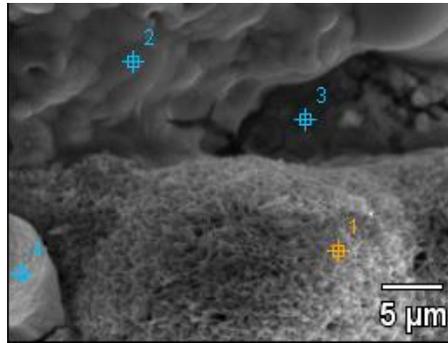


Figura 5.21 Análisis puntual para la probeta con acabado 600#.

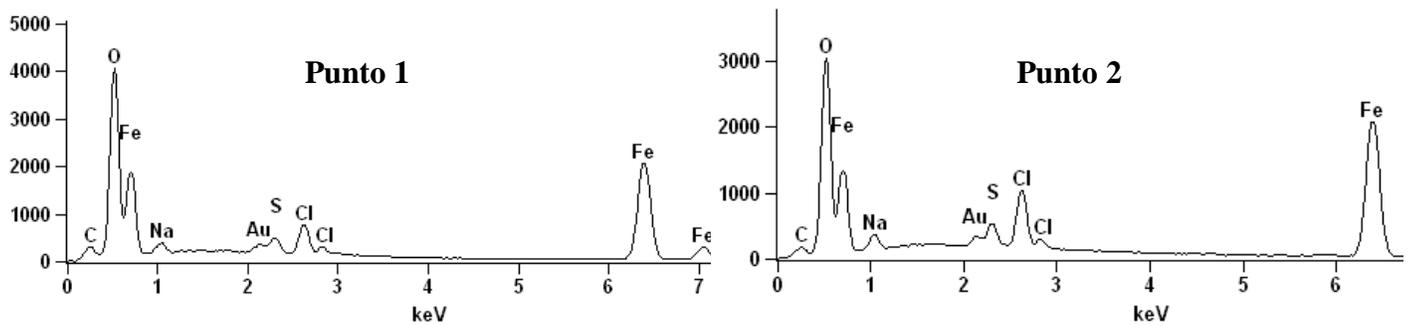


Figura 5.22 Espectros puntuales para la probeta con acabado 600#, 1 y 2.

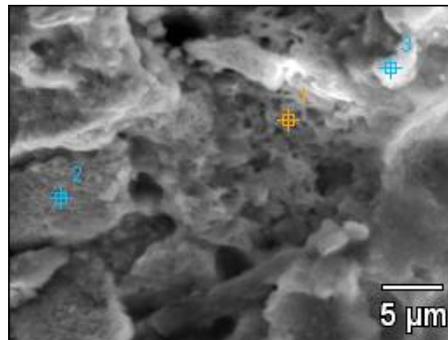


Figura 5.23 Análisis puntual para la probeta con acabado 1500#.

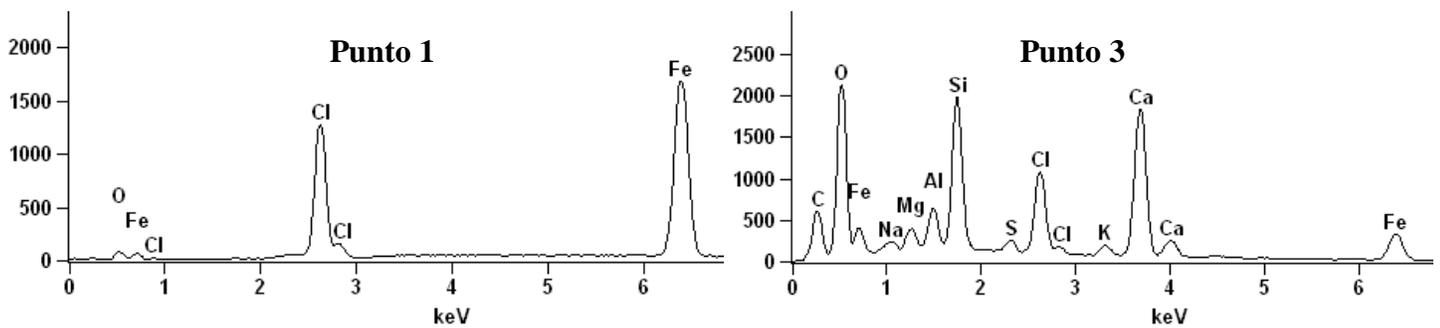


Figura 5.24 Espectros puntuales para la probeta con acabado 1500#, 1 y 2.

5.3.1 Caracterización superficial de las estructuras cristalinas para ángulos de 60° y 90° mediante GIXRD

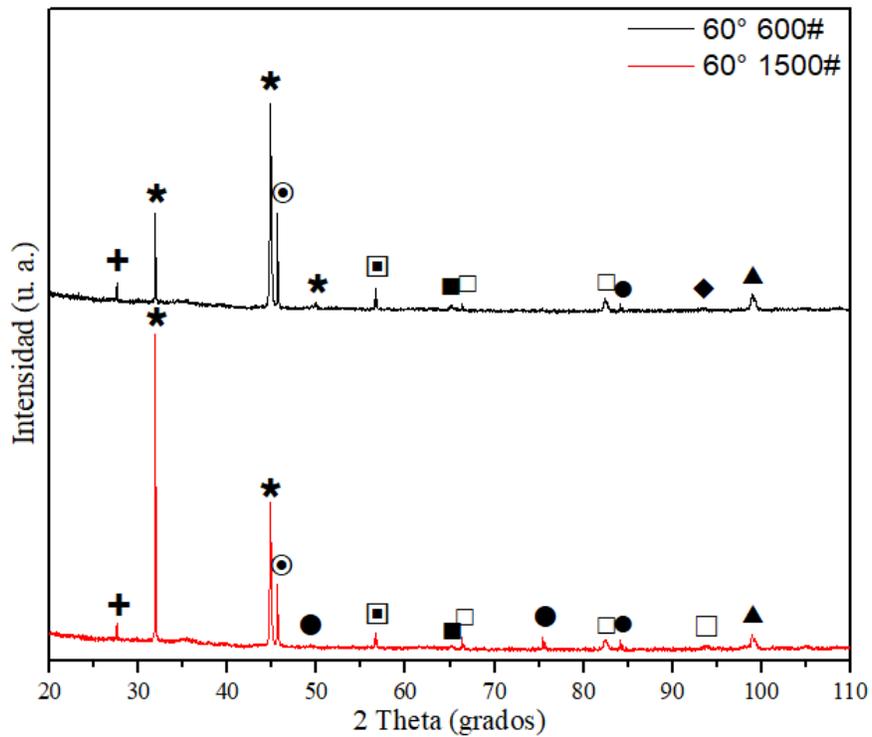


Figura 5.25 Patrón de difracción para ángulo de 60° con acabado de 600# y 1500#.

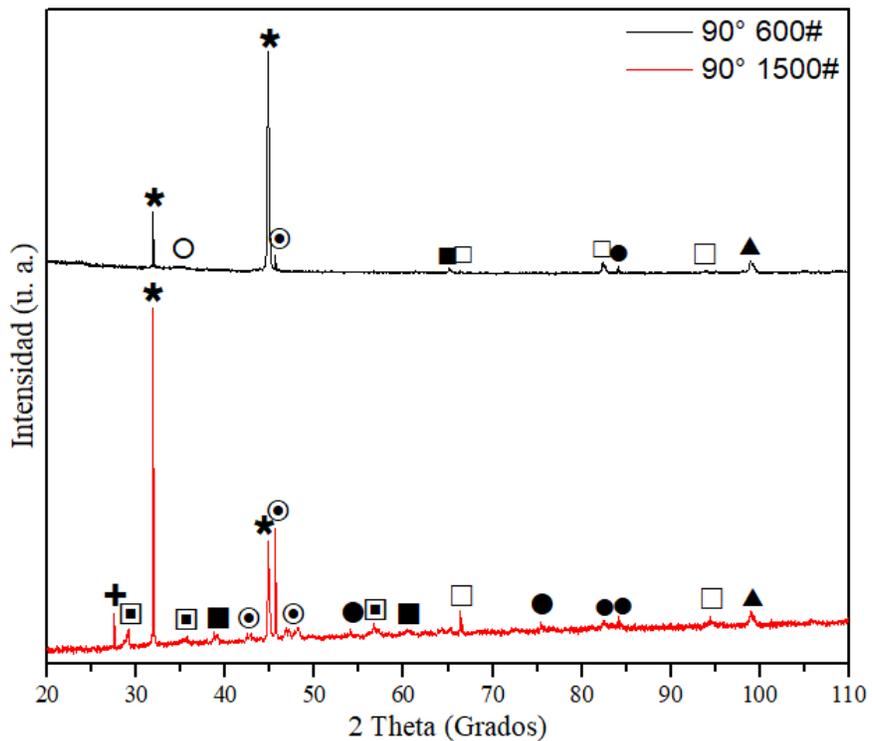


Figura 5.26 Patrón de difracción para ángulo de 90° con acabado de 600# y 1500#.

Tabla 5.1 Identificación de los productos de corrosión formados sobre el acero API 5L X70 para un ángulo de 60° y 90°.

Producto de corrosión	Formula	Estructura	Símbolo	Angulo			
				60°		90°	
				600#	1500#	600#	1500#
Hematita	Fe ₂ O ₃	Rombohedral	●	×	×	×	×
Hierro	Fe	Cubico	✦				
Mackinawita	FeS	Tetragonal	□	×	×	×	×
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Cubica	○			×	
Maghemita	Fe ₂ O ₃	Cubica	✱	×	×	×	×
Marcasita	FeS ₂	Ortorrómbica	■	×	×	×	×
Mikasaita	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Rombohedral	⊙	×	×	×	×
Óxido de Hierro β	Fe ₂ O ₃	Cubica	▲	×	×	×	×
Pirita	FeS ₂	Cubica	◆	×			
Troilita	FeS	Hexagonal	▣	×	×		×
Wustita	FeO	Ortorrómbica	+	×	×		×

5.4.1 Análisis superficial de la rugosidad para un ángulo de 60° mediante AFM

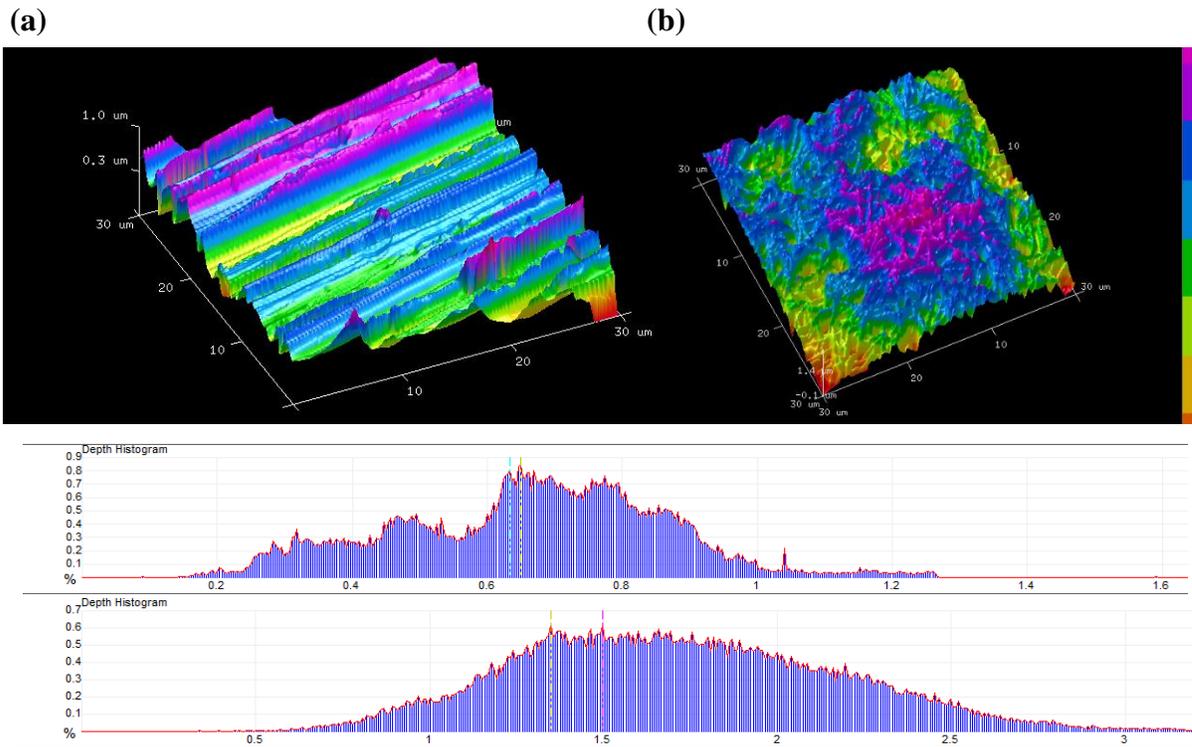


Figura 5.27 Topografías mediante AFM, (a) antes de experimentación y (b) después de experimentación con su respectivo histograma de profundidades para un acabado de 600#.

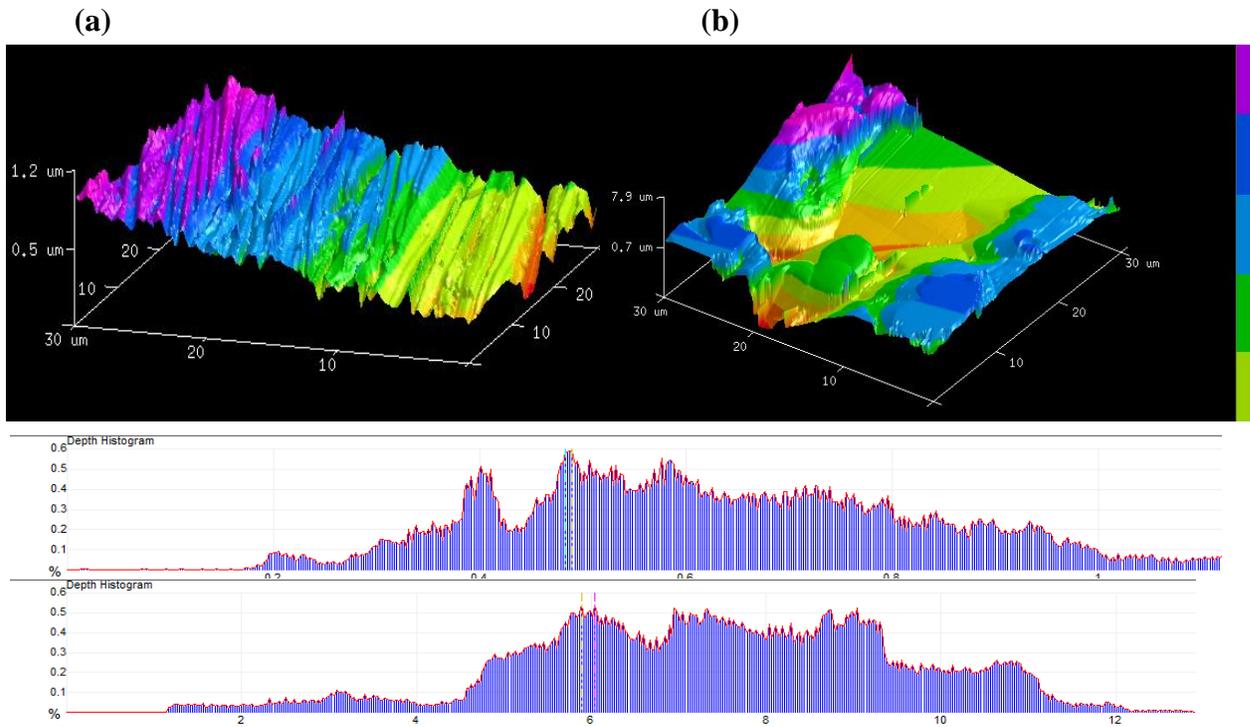


Figura 5.28 Topografías mediante AFM, (a) antes de experimentación y (b) después de experimentación con su respectivo histograma de profundidades para un acabado de 1500#.

5.4.2 Análisis superficial de la rugosidad para un ángulo de 90° mediante AFM.

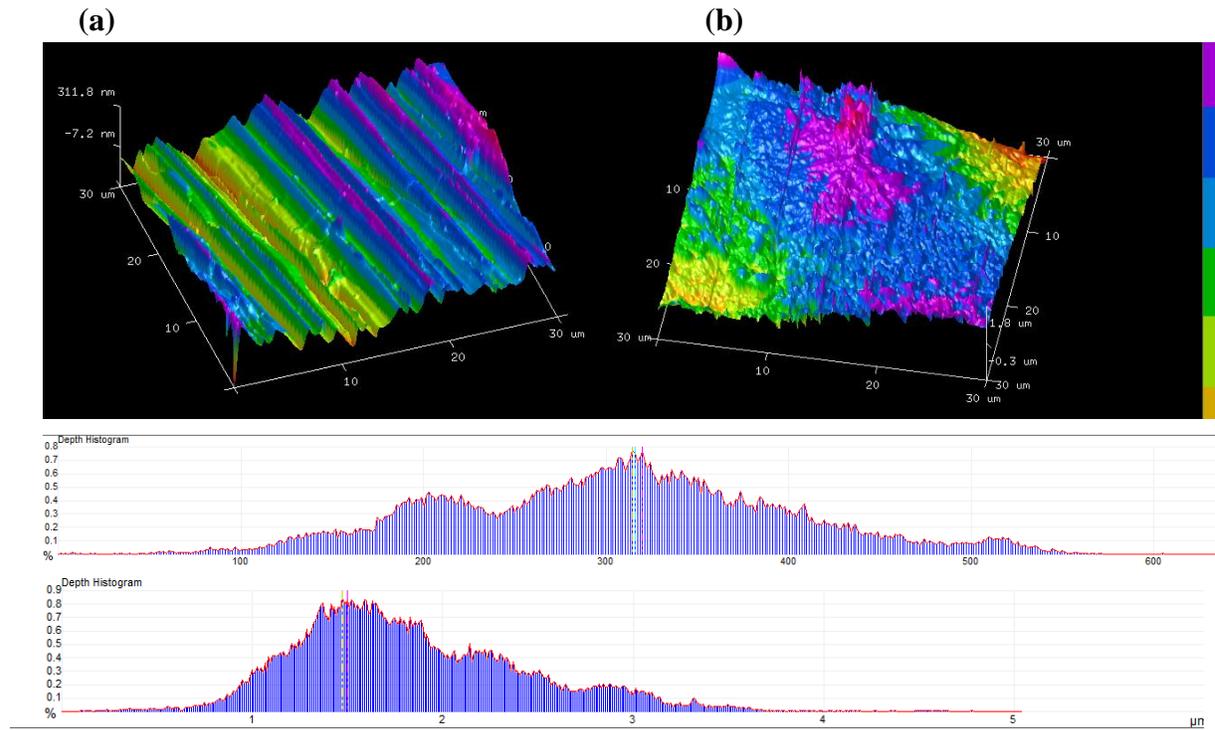


Figura 5.29 Topografías mediante AFM, (a) antes de experimentación y (b) después de experimentación con su respectivo histograma de profundidades para un acabado de 600#.

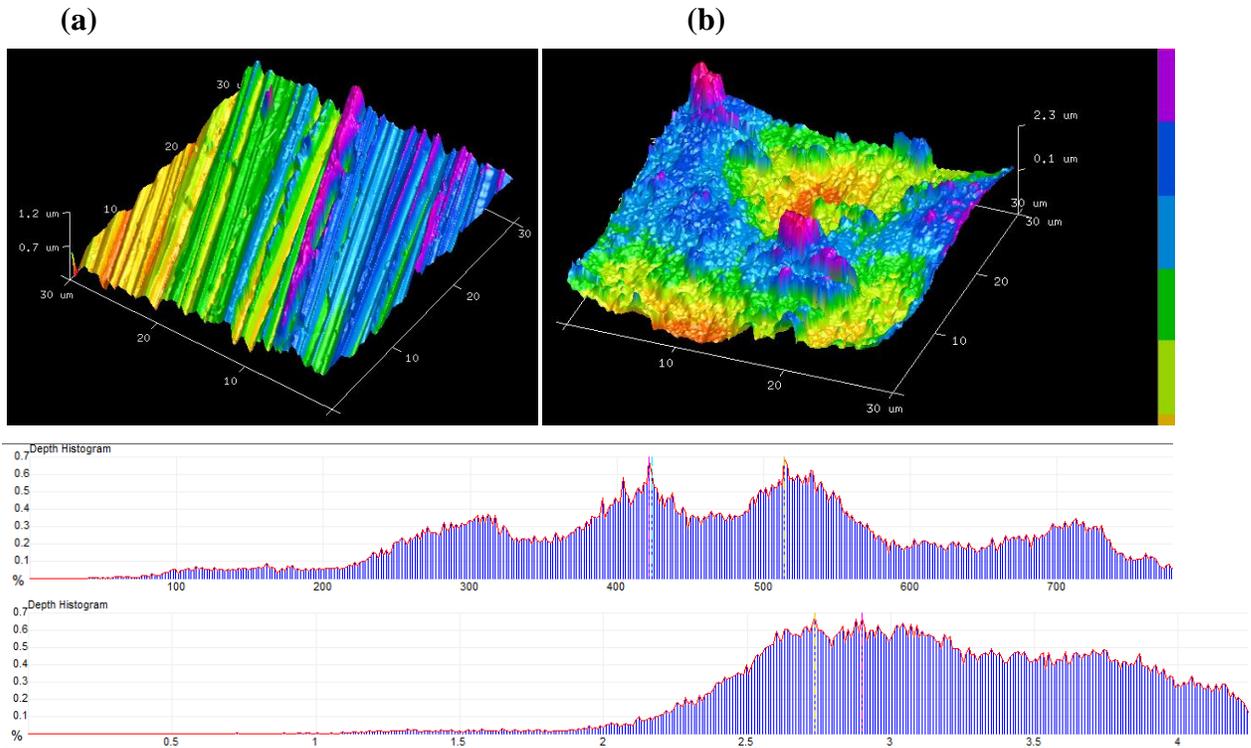


Figura 5.30 Topografías mediante AFM, (a) antes de experimentación y (b) después de experimentación con su respectivo histograma de profundidades para un acabado de 1500#.

5.5.1 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) para el ángulo de

60°

Espectro S 2p para acabado de 600#

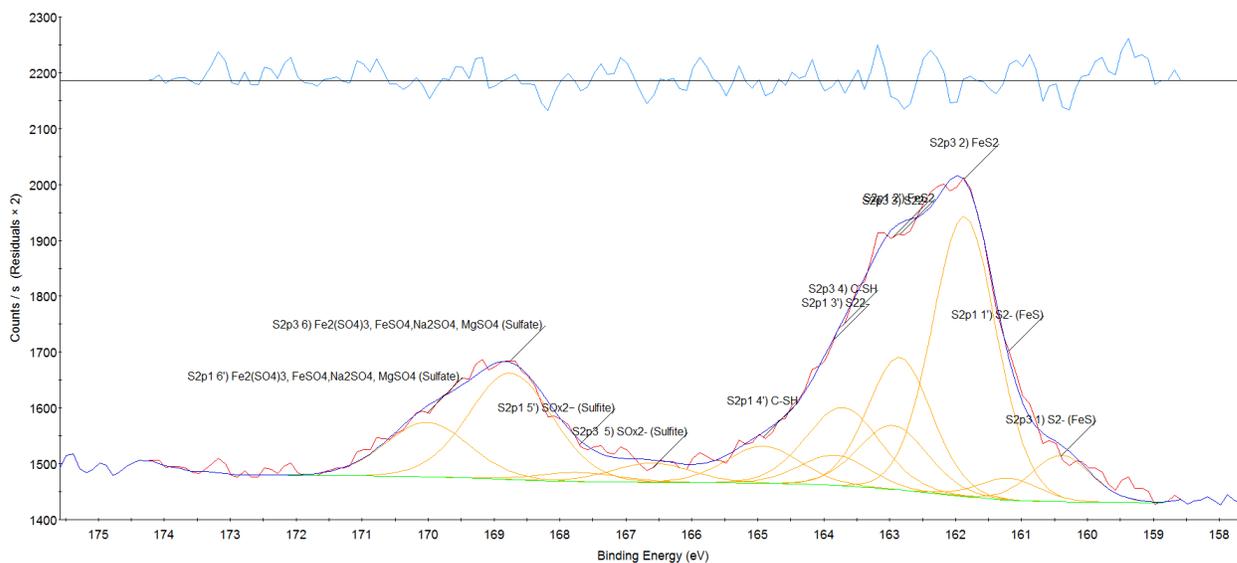


Figura 5.31 Deconvolución del espectro de alta resolución del S 2p para el acabado 600#.

Tabla 5.2 Energías de enlace y porcentaje para la señal de S 2p para el acabado 600#.

Nombre	% Peso	BE (eV)
FeS₂	43.4	161.87
Fe₂(SO₄)₃, FeSO₄, Na₂SO₄, MgSO₄ (Sulfato)	21.6	168.60 : 168.75
C-SH	14.0	163.71
S₂²⁻	10.7	162.95
S²⁻ (FeS)	6.7	160.4
SO_x²⁻ (Sulfito)	3.7	166.6

Espectro S 2p para acabado de 1500#

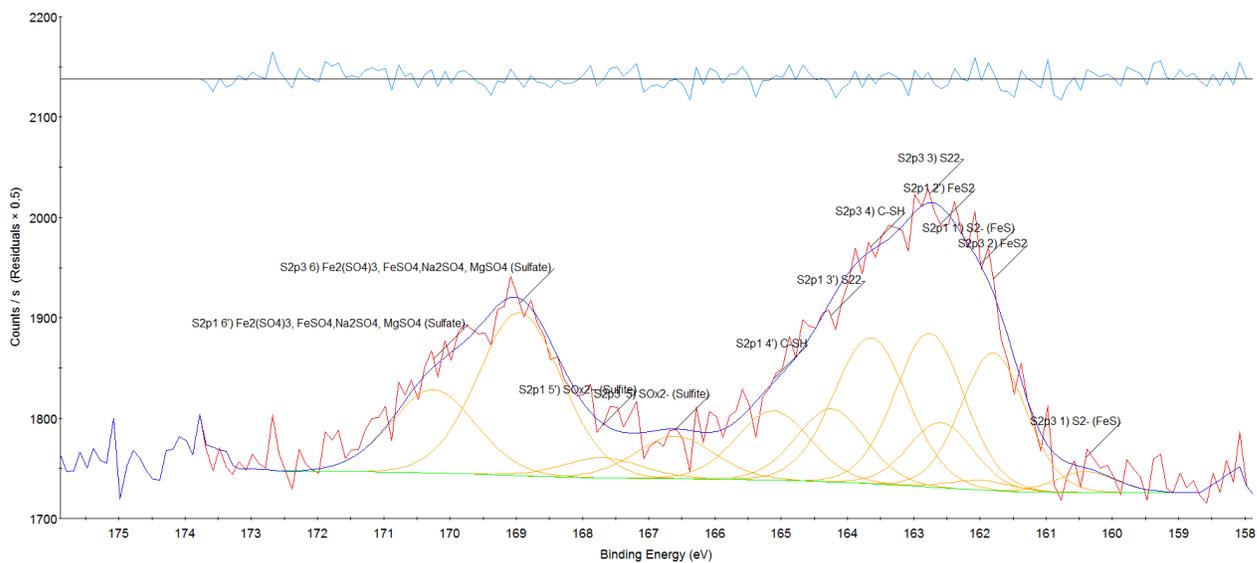


Figura 5.32 Deconvolución del espectro de alta resolución del S 2p para el acabado 1500#.

Tabla 5.3 Energías de enlace y porcentaje peso para la señal de S 2p para el acabado 1500#.

Nombre	% Peso	BE (eV)
Fe₂(SO₄)₃, FeSO₄, Na₂SO₄, MgSO₄ (Sulfato)	28.2	168.60 : 168.95
C-SH	22.2	163.65
S₂²⁻	21.9	162.76
FeS₂	18.2	161.8
SO_x²⁻ (Sulfito)	6.9	166.6

Espectro O 1s para acabado de 600#

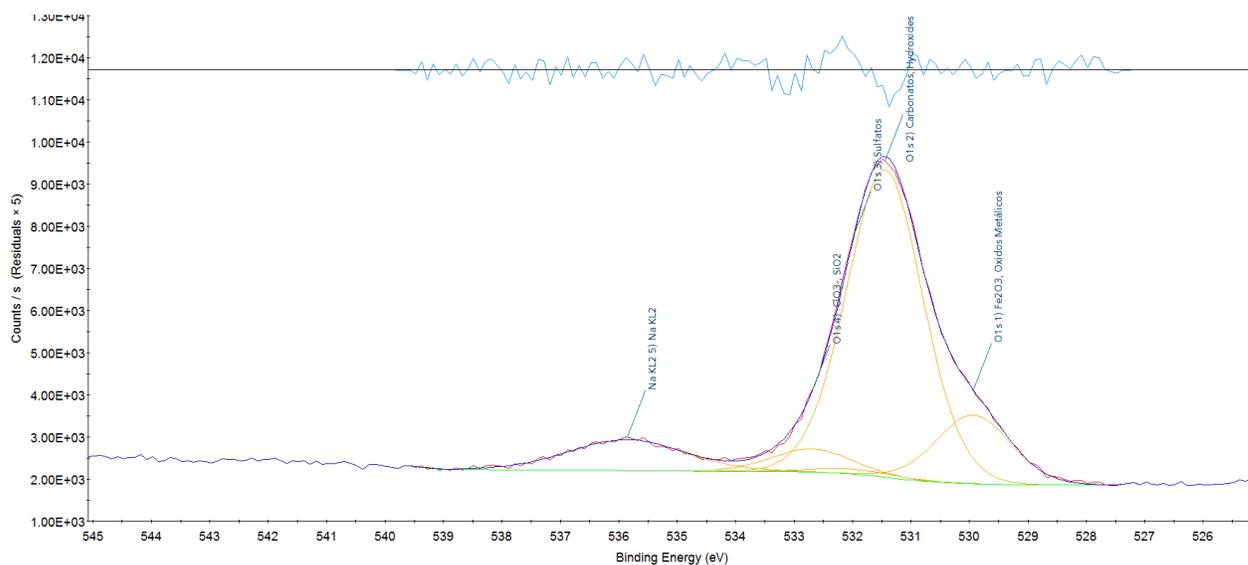


Figura 5.33 Deconvolución del espectro de alta resolución del O 1s para el acabado 600#.

Tabla 5.4 Energías de enlace y porcentaje peso para la señal de O 1s para el acabado 600#.

Nombre	% Peso	BE (eV)
Carbonatos, Hidróxidos	76.2	531.30 : 531.45
Fe ₂ O ₃ , Óxidos Metálicos	16.5	529.60 : 530.05
ClO ₃ ⁻ , SiO ₂	6.0	532.7
Sulfatos	1.3	532.00 : 532.15

Espectro O 1s para acabado de 1500#

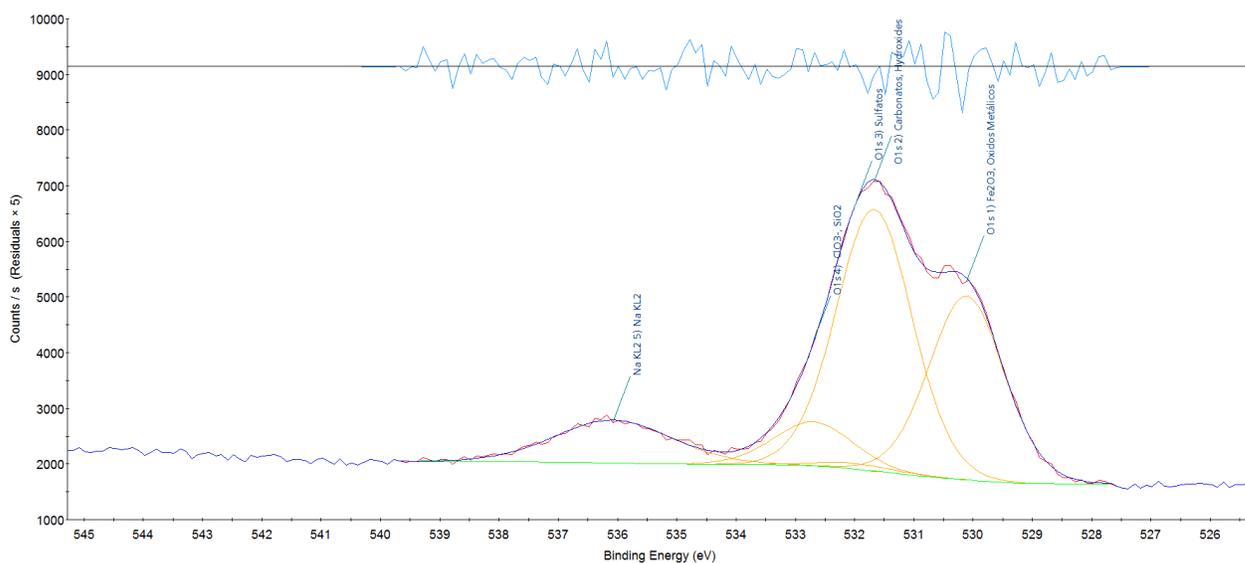


Figura 5.34 Deconvolución del espectro de alta resolución del O 1s para el acabado 1500#.

Tabla 5.5 Energías de enlace y porcentaje para la señal de O 1s para el acabado 1500#.

Nombre	% Peso	BE (eV)
Carbonatos, Hidróxidos	53.1	531.40 : 531.70
Fe₂O₃, Óxidos Metálicos	36.5	529.60 : 530.15
ClO₃⁻, SiO₂	9.3	532.7
Sulfatos	1.2	532.00 : 532.15

5.5.2 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) para el ángulo de

90°

Espectro S 2p para acabado de 600#

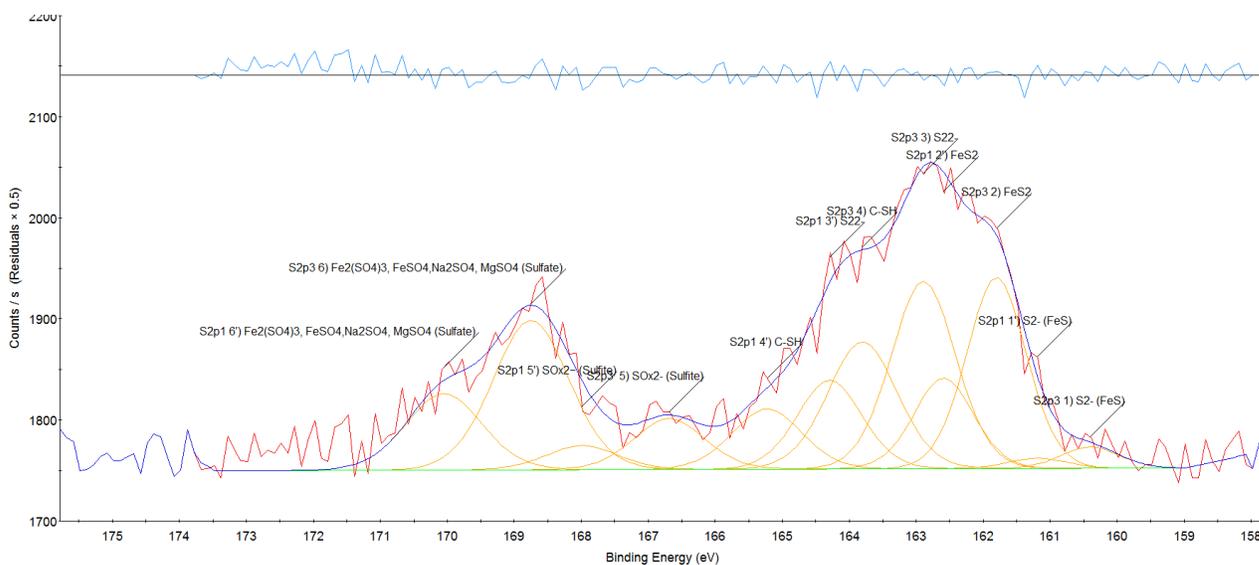


Figura 5.35 Deconvolución del espectro de alta resolución del S 2p para el acabado 600#.

Tabla 5.6 Energías de enlace y porcentaje para la señal de S 2p para el acabado 600#.

Nombre	% Peso	BE (eV)
S ²⁻	24.9	162.89
Fe ₂ (SO ₄) ₃ , FeSO ₄ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ (Sulfato)	23.5	168.60 : 168.75
FeS ₂	23.5	161.8
C-SH	18.1	163.8
SO _x ²⁻ (Sulfito)	7.5	166.69
S ²⁻ (FeS)	2.6	160.4

Espectro S 2p para acabado de 1500#

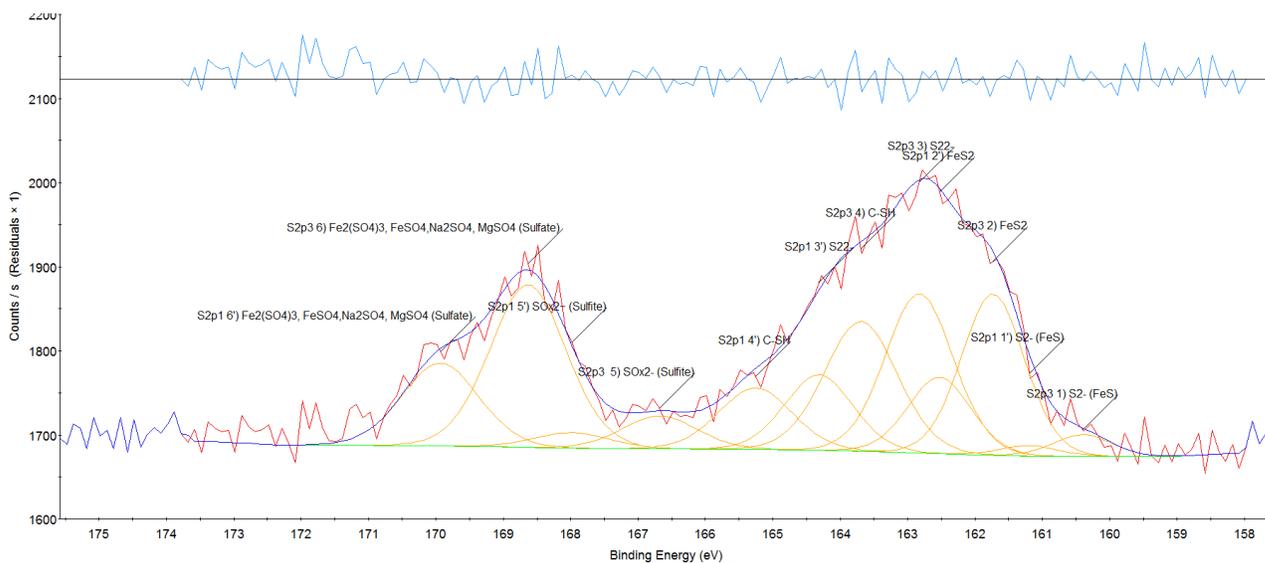


Figura 5.36 Deconvolución del espectro de alta resolución del S 2p para el acabado 1500#.

Tabla 5.7 Energías de enlace y porcentaje peso para la señal de S 2p para el acabado 1500#.

Nombre	% Peso	BE (eV)
Fe₂(SO₄)₃, FeSO₄, Na₂SO₄, MgSO₄ (Sulfato)	26.7	168.60 : 168.75
S₂²⁻	23.2	162.83
FeS₂	21.8	161.73
C-SH	20.3	163.69
SO_x²⁻ (Sulfito)	5.3	166.68
S²⁻ (FeS)	2.7	160.4

Espectro O 1s para acabado de 600#

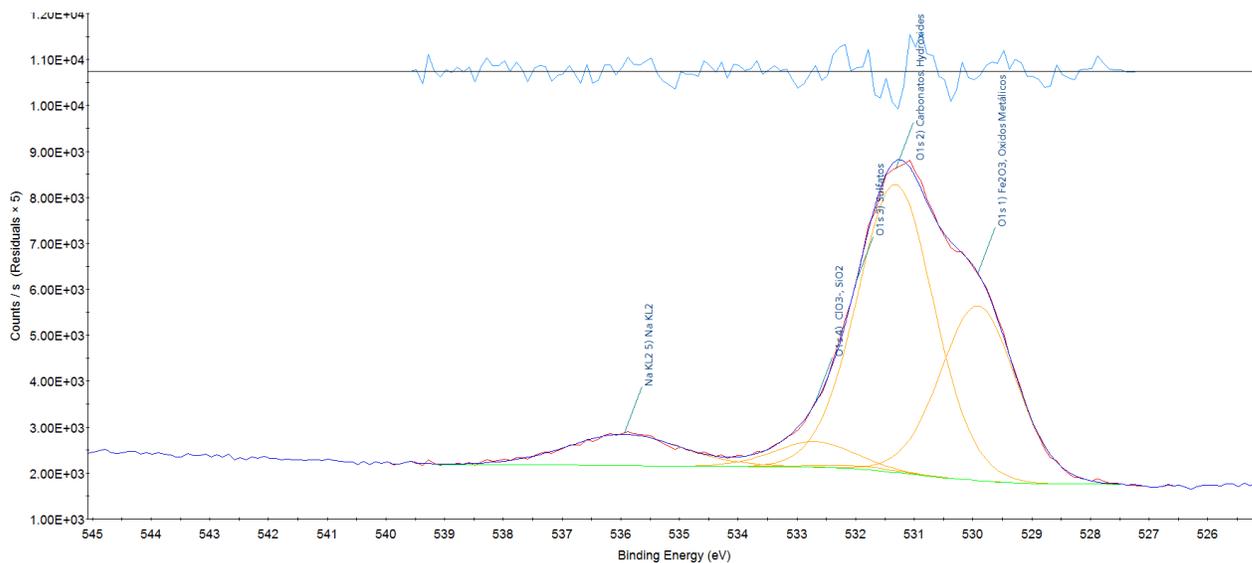


Figura 5.37 Deconvolución del espectro de alta resolución del O 1s para el acabado 600#.

Tabla 5.8 Energías de enlace y porcentaje peso para la señal de O 1s para el acabado 600#.

Nombre	% Peso	BE (eV)
Carbonatos, Hidróxidos	58.1	531.30 : 531.45
Fe₂O₃, Óxidos Metálicos	34.6	529.60 : 530.05
ClO₃⁻, SiO₂	5.2	532.7
Sulfatos	2.1	532.00 : 532.15

Espectro O 1s para acabado de 1500#

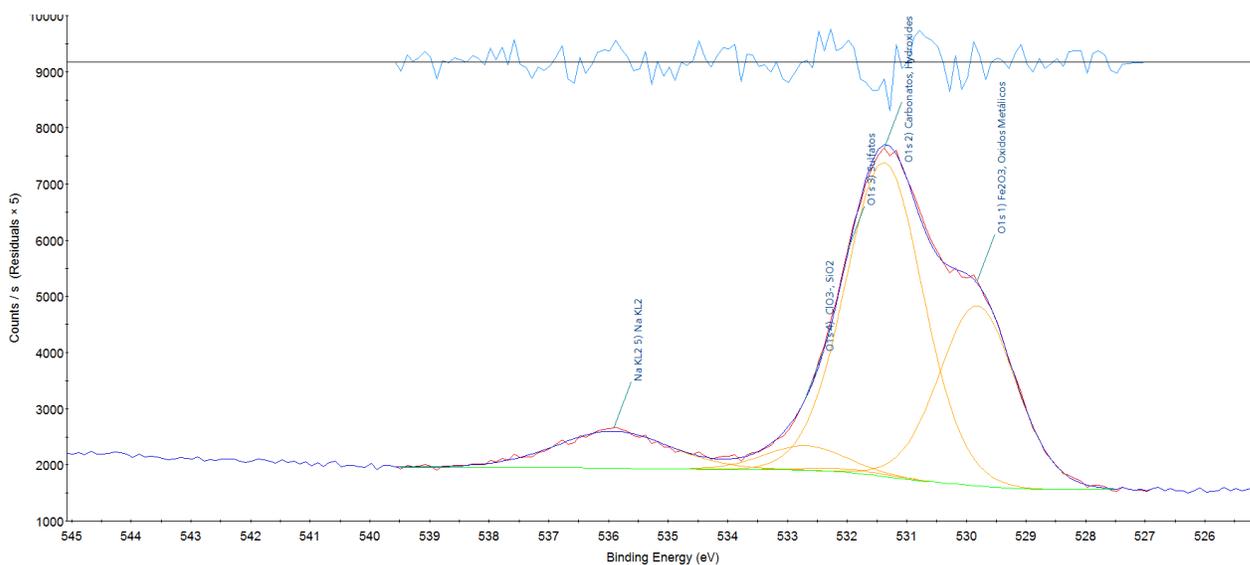


Figura 5.38 Deconvolución del espectro de alta resolución del O 1s para el acabado 1500#.

Tabla 5.9 Energías de enlace y porcentaje peso para la señal de O 1s para el acabado 1500#.

Nombre	% Peso	BE (eV)
Carbonatos, Hidróxidos	58.1	531.30 : 531.45
Fe₂O₃, Óxidos Metálicos	34.6	529.60 : 530.05
ClO₃⁻, SiO₂	5.2	532.7
Sulfatos	2.1	532