



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN METALURGIA Y MATERIALES

***“EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UN ACERO
API 5L GRADO B ENVEJECIDO ARTIFICIALMENTE Y
CARACTERIZACIÓN ESTADÍSTICA DE LA GENERACIÓN DE
PICADURAS”***

TESIS

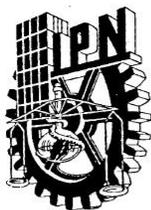
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERIA METALURGICA

**PRESENTA:
ING. VERÓNICA AGUILAR GARCÍA**

**DIRECTORES:
DRA. MANUELA DÍAZ CRUZ
DR. JULIO CESAR VELÁZQUEZ ALTAMIRANO**



MEXICO, CDMX, 2021



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 18 del mes Junio del año 2021, la que suscribe C. Verónica Aguilar García alumna del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica con número de registro A190102, adscrita a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Manuela Díaz Cruz y del Dr. Julio Cesar Velázquez Altamirano; cede los derechos del trabajo intitulado “Evaluación de la velocidad de corrosión de un acero API 5L grado B envejecido artificialmente y caracterización estadística de la generación de picaduras“, 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 Unidad Profesional Adolfo López Mateos, s/n ESIQIE, Edif. 8 3er. Piso SEPI, Col. San Pedro Zacatenco, Alcaldía Gustavo A. Madero C.P. 07738, Tel. (55)57 29 60 00, Ext. 55113/55124 y al Correo Electrónico: aguilar2574@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente de este.

Ing. Verónica Aguilar García

Nombre y firma



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14
REP 2017

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 17: horas del día 18 del mes de Junio del 2021 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de: E.S.I.Q.I.E. para examinar la tesis titulada:

"Evaluación de la velocidad de corrosión de un acero API 5L grado B envejecido artificialmente y caracterización estadística de la generación de picaduras"

del (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	AGUILAR	Apellido Materno:	GARCÍA	Nombre (s):	VERÓNICA
-------------------	----------------	-------------------	---------------	-------------	-----------------

Número de registro: A 1 9 0 1 0 2

Aspirante del Programa Académico de Posgrado: Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica

Una vez que se realizó un análisis de similitud de texto, utilizando el software antiplagio, se encontró que el trabajo de tesis tiene 4 % de similitud. **Se adjunta reporte de software utilizado.**

Después que esta Comisión revisó exhaustivamente el contenido, estructura, intención y ubicación de los textos de la tesis identificados como coincidentes con otros documentos, concluyó que en el presente trabajo **SI** **NO** **SE CONSTITUYE UN POSIBLE PLAGIO.**

JUSTIFICACIÓN DE LA CONCLUSIÓN: *(Por ejemplo, el % de similitud se localiza en metodologías adecuadamente referidas a fuente original)*

El porcentaje de similitud es bajo y se localiza principalmente en algunas líneas del marco teórico, encabezados y nombres de algunas técnicas de caracterización utilizadas.

***Es responsabilidad del alumno como autor de la tesis la verificación antiplagio, y del Director o Directores de tesis el análisis del % de similitud para establecer el riesgo o la existencia de un posible plagio.**

Finalmente y posterior a la lectura, revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR** **SUSPENDER** **NO APROBAR** la tesis por **UNANIMIDAD** **MAYORÍA** en virtud de los motivos siguientes:

El trabajo desarrollado es original y cumple con los requerimientos de formato, sintaxis y estructura que debe llevar una tesis

DRA. MANUELA DÍAZ CRUZ
DIRECTOR DE TESIS
13300-18
COLEGIADO TITULAR

COMISIÓN REVISORA DE TESIS

DR. JULIO CÉSAR VELÁZQUEZ ALTAMIRANO
2º DIRECTOR DE TESIS
(EXTERNO-ESIQIE IPN)

DR. ROMÁN CABRERA SIERRA
(EXTERNO-DIQ)
COLEGIADO TITULAR

DRA. ARAZELI EZETA MEJÍA
(EXTERNO-ESIQIE IPN)

DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA
126-EJ-16
COLEGIADO TITULAR

DRA. GUADALUPE SILVA OLVERA
PRESIDENTA DEL COLEGIO DE
PROFESORES

Dedicatorias

*Este proyecto se lo quiero dedicar especialmente a mis padres **Marcos Aguilar & Olga García**, por el apoyo incondicional que me han brindado durante todo mi trayecto profesional.*

Así mismo, a mis hermanos Marcos, Nancy, Sandra y Adriana porque siempre me dieron su mano para salir adelante, por haber apostado por mí y por haberme dado todos los días una palabra de aliento y su forma de cada uno tan peculiar de darme su amor.

Allison es mi pequeña niña que me dio motivos para comenzar este proyecto, ella sin saberlo me dio las fuerzas para demostrarme que puedo lograr lo que me proponga.

Edwin, a pesar de que no estás aquí siempre has sido parte de mi motivación para ser mejor cada día y parte de las razones para esforzarme cada día.

Mayte & Fernandita, posiblemente en estos momentos no entiendan mis palabras, pero para cuando sean capaces, quiero que se den cuenta de lo que significan para mí.

También quiero dedicársela a Javier Herrera por ser parte importante en mi vida, por darme ánimos cada vez que sentía que ya no podía y darme su amor y su comprensión en todo momento.

No fue sencillo culminar con esta etapa de mi vida pero tampoco lo hubiera logrado sino hubiera sido por ustedes.

Agradecimientos

A mi alma máter el Instituto Politécnico Nacional, por permitirme ser parte de esta gran institución desde la ingeniería y culminar ahora como Maestra en Ciencias.

A mis Asesores, la Dra. Manuela Díaz & al Dr. Julio Cesar Altamirano por confiar en mí y darme la oportunidad de desarrollar este gran proyecto. Quizá en alguna etapa fui su dolor de cabeza, y por eso les agradezco su paciencia, sus palabras pero sobre todo por haberme brindado su conocimiento.

Al Dr. Arturo Tobón por siempre compartirme su conocimiento, por hacerme saber que siempre hay una solución para todo pero sobre todo por siempre estar apoyándome para poder sacar adelante este gran proyecto.

A la Universidad Autónoma del Estado de México por abrirme las puertas de sus instalaciones.

Al Dr. Héctor Herrera Hernández & al Ing. Carlos Trinidad por darme la oportunidad de poder concluir con mi experimentación y por su amable atención que me brindaron en todo momento.

A CIITEC y a la Dra. Antonieta García Murillo por abrirme las puertas de sus instalaciones.

A mis sinodales, a la Dra. Elsa Arce, Dra. Araceli Ezeta, Dr. Román Cabrera, Dr. Federico Chávez por el aporte invaluable que me brindaron durante mi formación académica y el desarrollo de este proyecto.

A Dylan y Daniel por ser parte esencial de este proyecto. La capacidad para llevar un proyecto de tal magnitud no cualquiera lo logra y ustedes han demostrado que son futuros profesionales que sin duda podrán en alto nuestra alma máter.

A mis mejores amigos, Veronica Cruz, Hilda Galindo y Luis Hernández, Gaby Mejía porque a pesar de no estar cerca nunca dudaron de mí y siempre estuvieron para mí en todo momento.

Índice

Índice de Figuras	i
Índice de Tablas	iv
Resumen	vi
Introducción	1
Objetivo	3
Objetivos específicos	3
Capítulo 1 Marco Teórico	4
1.1. Fundamentos de la corrosión	4
1.1.1. Concepto.....	4
1.1.2. Factores que influyen en la corrosión	4
1.1.3. Tipos de corrosión.....	5
1.1.3.1. Corrosión asistida por flujo	6
1.1.3.2. Corrosión por picaduras.....	9
1.2. Características de los productos de corrosión	11
1.3. Soluciones que afectan al proceso de corrosión	11
1.3.1. Componentes primarios del agua congénita	12
1.3.1.1. Cationes.....	13
1.3.1.2. Aniones.....	13
1.3.1.3. Otras propiedades.....	13
1.4. Métodos para determinar la velocidad de corrosión.....	14
1.4.1. Método de resistencia a la polarización lineal.....	15
1.4.2. Método de extrapolación de Tafel.....	16
1.5. Determinación de la velocidad de corrosión	18
1.6. Envejecido.....	18
Estado de arte	21
Capítulo 2 Metodología experimental.....	25
2.1 Metodología experimental de la investigación	26
2.1.1 Corte y maquinado de probetas	26
2.1.2 Envejecido artificial	27
2.1.3 Análisis metalográfico	29
2.1.4 Pruebas de inmersión	30

2.1.5	Pruebas electroquímicas, resistencia a la polarización y curvas de polarización	31
2.1.6	Técnicas para caracterizar los productos de corrosión.....	32
2.1.6.1	Difracción de Rayos-X.....	33
2.1.6.2	Microscopia Electrónica de Barrido MEB	33
2.1.7	Perfilometría óptica.....	34
Capítulo 3 Resultados y discusión.....		36
3.1	Caracterización microestructural del acero	36
3.2	Análisis de la velocidad de corrosión mediante TAFEL y Resistencia a la polarización...	39
3.2.1	Potencial a circuito abierto (OCP).....	39
3.2.2	Resistencia a la polarización lineal	41
3.2.3	Curvas potenciodinámicas (Tafel).....	47
3.2.4	Velocidad de corrosión.....	49
3.3	Caracterización de los productos de corrosión.....	51
3.3.1	Microscopia electrónica de barrido (MEB)	51
3.3.2	Microanálisis por EDS de los productos de corrosión	54
3.3.2.1	Acero base	54
3.3.2.2	Acero envejecido a 500 h.....	55
3.3.2.3	Acero envejecido a 1250 h.....	56
3.3.2.4	Acero envejecido a 1500 h.....	57
3.3.3	Caracterización de especies cristalinas por DRX	59
3.4	Evaluación del daño superficial mediante perfilometría	60
3.5	Análisis estadístico de crecimiento y generación de picaduras en acero envejecido artificialmente	67
3.6	Ajuste a distribuciones de probabilidad del crecimiento de picaduras.....	72
3.6.1	Parámetros de las distribuciones de probabilidad	74
Conclusiones		82
Bibliografía.....		84

Índice de Figuras

<i>Figura 1. Factores que influyen a la corrosión.....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2. Diagrama de la clasificación de los tipos de corrosión.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 3. Esquema de la disolución del material a través de la película de óxido de la superficie y eliminación de las especies disueltas en el agua</i>	<i>7</i>
<i>Figura 4. Esquema de reacción electroquímica en el interior de una picadura.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 5. Distribución de fluidos.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 6. Resistencia a la polarización.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 7. Curvas potenciodinámicas (Pendientes de Tafel)</i>	<i>17</i>
<i>Figura 8. Esquema de la metodología experimental</i>	<i>25</i>
<i>Figura 9. Metodología experimental dividida en 3 fases.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 10. Probetas maquinadas para inmersión.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 11. Diagrama Hierro-Carbono.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 12. Mufla marca Scorpion Specific.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 13. Muestras suspendidas para las pruebas de inmersión.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 14. Pontenciostato-Galvanostato Princeton Applied Research Modelo 273.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 15. Celda electroquímica</i>	<i>32</i>
<i>Figura 16. Difractómetro D8 Focus Bruker AX5</i>	<i>33</i>
<i>Figura 17. Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 6300</i>	<i>34</i>
<i>Figura 18. Perfilómetro óptico Bruker.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 19. Microestructura del acero API 5L grado B a) Sección transversal b) Sección longitudinal</i>	<i>36</i>
<i>Figura 20. Inclusiones del acero API 5L grado B a) Sección transversal b) Sección longitudinal</i>	<i>37</i>
<i>Figura 21 Microestructura e inclusiones a) Tiempo 500 h, b) Tiempo 1250 h, c) Tiempo 1500 h</i>	<i>38</i>
<i>Figura 22. Potencial a circuito abierto de los diferentes tiempos de envejecido en una solución de agua congénita sintética</i>	<i>40</i>
<i>Figura 23. Potencial a circuito abierto de los diferentes tiempos de envejecido en una solución acuosa ácida.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 24. Resistencia a la polarización del acero base en solución de agua congénita sintética</i>	<i>42</i>

<i>Figura 25. Resistencia a la polarización del acero envejecido a 500 h en solución de agua congénita sintética</i>	42
<i>Figura 26. Resistencia a la polarización del acero envejecido a 1250 h en solución de agua congénita sintética</i>	43
<i>Figura 27. Resistencia a la polarización del acero envejecido a 1500 h en solución de agua congénita sintética</i>	43
<i>Figura 28. Resistencia a la polarización del acero base en solución acuosa ácida</i>	44
<i>Figura 29. Resistencia a la polarización del acero envejecido a 500 h en solución acuosa ácida</i>	44
<i>Figura 30 Resistencia a la polarización del acero envejecido a 1250 h en solución acuosa ácida</i>	45
<i>Figura 31. Resistencia a la polarización del acero envejecido a 1500 h en solución acuosa ácida</i>	45
<i>Figura 32. Resistencia a la polarización con respecto al tiempo de envejecido</i>	47
<i>Figura 33. Curvas de polarización potenciodinámicas en función de los tiempos de envejecido para pruebas en solución de agua congénita sintética</i>	48
<i>Figura 34. Curvas de polarización potenciodinámicas en función de los tiempos de envejecido en solución acuosa ácida</i>	49
<i>Figura 35. Velocidad de corrosión en función del tiempo de envejecido</i>	51
<i>Figura 36. Productos de corrosión formados para a) Acero base, b) envejecido a 500 h, c) envejecido a 1250 h y d) envejecido a 1500 h en agua congénita sintética a 30x</i>	52
<i>Figura 37. Productos de corrosión formados para (a) Acero base, (b) envejecido a 500 h, (c) envejecido a 1250 h y (d) envejecido a 1500 h en agua congénita sintética a 200x</i>	53
<i>Figura 38. Productos de corrosión formados para (a) Acero base, (b) envejecido a 500 h, (c) envejecido a 1250 h y (d) envejecido a 1500 h en agua congénita sintética a 1000x</i> ..	53
<i>Figura 39. Productos de corrosión formados para (a) Acero base, (b) envejecido a 500 h, (c) envejecido a 1250 h y (d) envejecido a 1500 h en agua congénita sintética a 3000x</i> ..	54
<i>Figura 40. Análisis puntual del acero base</i>	55
<i>Figura 41. Análisis puntual para el acero envejecido a 500 h</i>	56
<i>Figura 42. Análisis puntual para el acero envejecido a 1250 h</i>	57
<i>Figura 43. Análisis puntual del acero envejecido a 1500 h</i>	58
<i>Figura 44. Difractograma del Acero API 5L grado B sometido en agua congénita sintética</i>	59
<i>Figura 45. Difractograma del Acero API 5L grado B sometido en solución acuosa ácida</i> . 60	

<i>Figura 46. Evolución del promedio de profundidad de picadura para diferentes tiempos de inmersión</i>	68
<i>Figura 47. Evolución del promedio de profundidad de picadura para diferentes tiempos de inmersión</i>	69
<i>Figura 48. Picaduras coalesciendo a 1500 h de envejecido, 30 días de inmersión</i>	69
<i>Figura 49. Evolución de la desviación estándar de la profundidad de picadura para diferentes tiempos de inmersión</i>	70
<i>Figura 50. Tiempo de envejecido 1500 horas a) Tiempo de inmersión 21 días b) Tiempo de inmersión 30 días</i>	71
<i>Figura 51 . Evolución del promedio de profundidad de picadura para diferentes tiempos de inmersión</i>	71
<i>Figura 52. Histograma de profundidades de picadura observadas a 1 día de inmersión para un acero base y las funciones de distribución de probabilidad ajustadas a los datos observados</i>	79
<i>Figura 53. Histograma de profundidades de picadura observadas a 7 días de inmersión en un acero envejecido 1250 horas y las funciones de distribución de probabilidad ajustadas a los datos observados</i>	80
<i>Figura 54. Histograma de profundidades de picadura observadas a 30 días de inmersión en un acero envejecido 1500 horas y las funciones de distribución de probabilidad ajustadas a los datos observados</i>	81

Índice de Tablas

<i>Tabla 1. Componentes presentes en el agua congénita</i>	<i>12</i>
<i>Tabla 2. Composición química del Acero API 5L grado B</i>	<i>27</i>
<i>Tabla 3. Tiempo de envejecido de acuerdo a la ecuación de Arrhenius.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabla 4. Condiciones experimentales para el sistema estático</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 5. Composición química del agua congénita sintética para el sistema estático</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 6. Composición química de la solución que simula un suelo ácido.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 7. Condiciones experimentales DRX.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 8. Condiciones experimentales MEB.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 9. Condiciones experimentales del perfilómetro</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 10. Porcentaje de fases presentes en el acero API 5L Grado B.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 11. Porcentaje de inclusiones del acero API 5L Grado B</i>	<i>37</i>
<i>Tabla 12. Caracterización microestructural de diferentes tiempos de envejecido.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 13. Valores obtenidos de resistencia a la polarización para una solución de agua congénita</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 14. Valores obtenidos de resistencia a la polarización para una solución acuosa ácida.....</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 15. Valores de las pruebas de corrosión sometidas en agua congénita sintética ...</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 16. Valores de las pruebas de corrosión sometidas en solución acuosa sintética ..</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 17. Elementos presentes en el acero base</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 18. Elementos presentes en el acero envejecido a 500 h</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 19. Elementos presentes en el acero envejecido a 1250 h</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 20. Elementos presentes en el acero envejecido 1500 h</i>	<i>58</i>
<i>Tabla 21. Daño superficial a 1 día de inmersión</i>	<i>62</i>
<i>Tabla 22. Daño superficial a 7 días de inmersión.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 23. Daño superficial a 14 días de inmersión.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 24. Daño superficial a 21 días de inmersión.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabla 25. Daño superficial a 30 días de inmersión.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 26. Parámetros obtenidos mediante ajuste para distribuciones de probabilidad usado datos de pruebas de inmersión a 1 día</i>	<i>75</i>
<i>Tabla 27. Parámetros obtenidos mediante ajuste para distribuciones de probabilidad usado datos de pruebas de inmersión a 7 días.....</i>	<i>75</i>

<i>Tabla 28. Parámetros obtenidos mediante ajuste para distribuciones de probabilidad usado datos de pruebas de inmersión a 14 días.....</i>	<i>76</i>
<i>Tabla 29. Parámetros obtenidos mediante ajuste para distribuciones de probabilidad usado datos de pruebas de inmersión a 21 días.....</i>	<i>76</i>
<i>Tabla 30. Parámetros obtenidos mediante ajuste para distribuciones de probabilidad usado datos de pruebas de inmersión a 30 días.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabla 31. Aceptación o rechazo de ajuste de los datos de profundidad de picadura obtenidas a 1 día de inmersión para diferentes distribuciones de probabilidad con un nivel de significancia de 0.05 ($\alpha = 0.05$)</i>	<i>77</i>
<i>Tabla 32. Aceptación o rechazo de ajuste de los datos de profundidad de picadura obtenidas a 7 días de inmersión para diferentes distribuciones de probabilidad con un nivel de significancia de 0.05 ($\alpha = 0.05$)</i>	<i>78</i>
<i>Tabla 33. Aceptación o rechazo de ajuste de los datos de profundidad de picadura obtenidas a 14 días de inmersión para diferentes distribuciones de probabilidad con un nivel de significancia de 0.05 ($\alpha = 0.05$)</i>	<i>78</i>
<i>Tabla 34. Aceptación o rechazo de ajuste de los datos de profundidad de picadura obtenidas a 21 días de inmersión para diferentes distribuciones de probabilidad con un nivel de significancia de 0.05 ($\alpha = 0.05$)</i>	<i>78</i>
<i>Tabla 35. Aceptación o rechazo de ajuste de los datos de profundidad de picadura obtenidas a 30 días de inmersión para diferentes distribuciones de probabilidad con un nivel de significancia de 0.05 ($\alpha = 0.05$)</i>	<i>79</i>

Resumen

Esta investigación está enfocada en estudiar electroquímica y estadísticamente el efecto del envejecimiento isotérmico de un acero de bajo carbono utilizado en ductos que transportan hidrocarburos. Las condiciones de este envejecimiento artificial fueron determinadas mediante la ecuación de Arrhenius y el diagrama Hierro-Carbono, siendo 500, 1250, y 1500 horas el tiempo seleccionado para el tratamiento térmico. Posteriormente, todos los aceros envejecidos artificialmente fueron sometidos a un análisis electroquímico para determinar su velocidad de corrosión, utilizando como medio agua congénita sintética, determinada a partir de un estudio de aguas congénitas de diferentes zonas del sur de México y una solución que simula suelos ácidos.

Las pruebas electroquímicas utilizadas para determinar la velocidad de corrosión fueron; resistencia a la polarización (R_p) y curvas potenciodinámicas (Tafel). Con estos estudios, se pudo observar que el acero con mayor tiempo de envejecido experimenta mayor velocidad de corrosión. Por otra parte, la caracterización de los productos de corrosión se llevó a cabo mediante las técnicas de microscopia electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos-X (DRX) donde se determinaron que los principales productos de corrosión fueron Fe_3C y $FeCO_3$ productos que fueron estables, pero no protectores para la superficie.

Otra parte de la experimentación, fue realizada mediante pruebas de inmersión con el objetivo de generar picaduras para determinar si un acero sometido a este tratamiento térmico, genera mayor daño por picadura. Para evaluar este daño, se midieron las profundidades de picadura con un perfilometro óptico. De esta manera, fue posible hacer un análisis estadístico y probabilístico del daño por picadura. Con este procedimiento, se determinó que, en promedio, la profundidad de picadura se incrementó conforme se envejece el acero. Por otro lado, la dispersión de la profundidad de las picaduras se incrementó a mayor tiempo de envejecido.

En términos generales se puede afirmar que a mayor tiempo de envejecido artificial la velocidad de corrosión se incrementa, al menos en aguas congénitas y en ambientes de suelos ácidos, siendo más susceptibles a generar picaduras de mayor profundidad.

Abstract

This research is focused on studying electrochemically and statistically the effect of isothermal aging of a low carbon steel used in pipelines that transmit hydrocarbons. The conditions of this artificial aging were determined using the Arrhenius equation and the Iron-Carbon diagram, with 500, 1250, and 1500 hours being the heat-treatment time. Subsequently, all artificially aged steels were studied by electrochemical techniques to determine the corrosion rate when these steels are in contact with synthetic oil produced water and an aqueous solution simulating acidic soils.

The electrochemical tests used to determine the corrosion rate were: resistance to polarization (R_p) and potentiodynamic curves (Tafel). It was observed that the greater the steel aging time the greater the corrosion rate. On the other hand, the characterization of the corrosion products was carried out using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques where it was determined that the main corrosion products were Fe_3C and $FeCO_3$. These products are chemically stable, but not very protective for the steel surface.

Another section of this research work was carried out by immersion tests with the aim of assessing if an aged steel generates deeper pits. To estimate the damage, pit depths were measured with an optical profilometer. In this way, it was possible to do a statistical and probabilistic analysis of these corrosion defects. It was determined that, on average, the pit depth increased as the steel is aged. On the other hand, the greater the aging time the greater the pit depth variance

Summarizing, both electrochemical test and immersion test carried out showed that the greater the aging time of the steel the greater the damage generated by corrosion.

Introducción

Uno de los problemas más críticos que presenta la industria del petróleo y gas es la corrosión, misma que ha generado mayores desafíos y pérdidas económicas y vidas humanas donde la integridad operativa y la predicción precisa de la resistencia de los materiales se han convertido en algo importante.

El estudio de la corrosión en tuberías y equipos que almacenan, transportan o procesan hidrocarburos, es de gran interés para la comunidad científica debido a las pérdidas económicas y físicas que se tienen en las industrias petroquímicas. Estas pérdidas se deben a fallas relacionadas con el fenómeno de corrosión presente dentro de las tuberías, ocasionando problemas de mantenimiento o bien “paros” para el reemplazo de un sistema que ha sido dañado, además, ocasionan daños físicos al personal y al medio ambiente. Las pérdidas debidas a la corrosión representan un 33% de los deterioros en esta industria. ^[1]

Unos de los principales mecanismos de falla es la corrosión por picadura, este fenómeno es conocido como uno de las principales causas de falla en la integridad de recipientes a presión y en tuberías enterradas de transporte de hidrocarburos.

La corrosión por picaduras se caracteriza por un ataque electroquímico localizado, a causa de la rapidez con la que puede llegar a provocar una perforación de la sección metálica afectada. La picadura puede requerir de meses o años para perforar la sección metálica, sin embargo, una vez iniciada el crecimiento será rápido.

La magnitud de las picaduras se expresa generalmente por el factor de picadura, factor que se define como la relación entre la profundidad media de las picaduras y el espesor promedio perdido por corrosión generalizada.

Estas picaduras comienzan principalmente en zonas donde se produce un incremento de las velocidades de corrosión, la presencia de inclusiones, defectos de la tubería y factores ambientales (composición de la solución que es transportada o almacenada). En ambientes que contienen concentraciones significativas de cloruros y sulfuros tienden a corroerse formando picaduras profundas. ^[1-3]

El petróleo crudo contiene sales y agua emulsionada, las cuales deben ser removidas antes de su refinación. En México, PEMEX realiza la desalación y deshidratación del crudo mediante la separación de agua por campo eléctrico, que debilita la barrera interfacial agua-aceite. En este proceso se genera un efluente de agua residual llamado “agua congénita”. Su composición depende del tipo de

petróleo que se extrae y procesa, crudo ligero o crudo y generalmente contiene sales inorgánicas en altas concentraciones e hidrocarburos. [4]

Así mismo, durante mucho tiempo se ha observado que las tuberías de transporte de hidrocarburos presentan un fenómeno llamado envejecimiento natural provocando un cambio en las propiedades a través del tiempo por la interacción con diferentes ambientes causando fallas en dicha tubería siendo inevitable poder controlar este fenómeno, resultando de gran interés poder determinar la influencia que tiene en las propiedades finales del metal. Sin embargo, el estudio electroquímico no se ha llevado a cabo por ningún investigador.

El envejecido puede definirse como el cambio en las propiedades que sufren los materiales a través del tiempo por su interacción con diferentes ambientes durante su manufactura, almacenamiento o bien su funcionamiento.

Uno de los modelos de envejecido más desarrollados en los últimos años es por endurecimiento por precipitación, el cual pretende predecir el incremento en las propiedades mecánicas de una aleación particular debido a la formación de precipitados. [5]

Por lo anterior, el objetivo de la presente investigación es evaluar la velocidad de corrosión de un acero API 5L Grado B envejecido isotérmicamente mediante técnicas electroquímicas.

Objetivo

Evaluar la velocidad de corrosión mediante técnicas electroquímicas y el daño por picadura mediante pruebas de inmersión del acero API 5L grado B envejecido isotérmicamente.

Objetivos específicos

- Evaluación de la velocidad de corrosión del acero API 5L Grado B envejecido isotérmicamente en presencia de agua congénita sintética y una solución acuosa ácida, mediante las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal (R_p) y curvas potenciodinámicas (Tafel).
- Evaluación del daño superficial por picadura mediante pruebas de inmersión en agua congénita sintética mediante perfilometría óptica.
- Caracterización estadística (Media, varianza y función de densidad de probabilidad) del número de picaduras y las profundidades generadas en las pruebas de inmersión para las soluciones propuestas.
- Caracterización de los productos de corrosión formados mediante Difracción de Rayos-X para determinar las especies cristalinas formadas y microscopía electrónica de Barrido (MEB) para la determinar la morfología.

Capítulo 1 Marco Teórico

1.1. Fundamentos de la corrosión

1.1.1. Concepto

El fenómeno de corrosión es el deterioro de materiales metálicos a través del tiempo mediante reacciones químicas y electroquímicas, es considerado principalmente como un proceso electroquímico que provoca un cambio parcial o total del estado metálico al iónico.

Este fenómeno regularmente se presenta como una película delgada, fina y adherida a la superficie del metal base provocando una ventaja favorable para la protección del mismo y evitar que continúe el proceso de corrosión. Sin embargo, esta película formada de productos de corrosión puede en ocasiones formar una capa porosa que provoca que el proceso de corrosión continúe sobre la superficie del metal. [6]

1.1.2. Factores que influyen en la corrosión

El proceso de corrosión se ve afectado por diversos factores que incluyen las características del material y el medio que lo rodea como se muestra en la Figura 1.

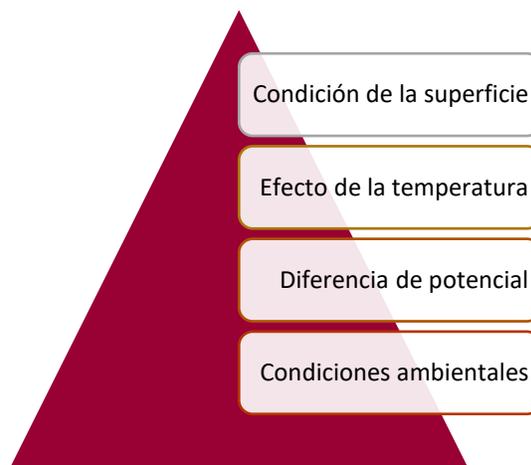


Figura 1. Factores que influyen a la corrosión

Sin embargo, el factor que más influye en la corrosión es la diferencia de potencial de los metales no similares cuando se encuentran acoplados y en contacto con el electrolito. Este potencial se debe a la naturaleza química de las regiones anódicas y catódicas y la relación de ambos en la reacción, tiene influencia en los potenciales.

El efecto del oxígeno disuelto, actúa en la formación de óxidos como un depolarizador catódico. Si la formación de óxido se combina con los iones metálicos del metal, la velocidad de corrosión se incrementa. [6,7]

1.1.3. Tipos de corrosión

La Figura 2 muestra un esquema de la clasificación de la corrosión de acuerdo a la apariencia, dividida en dos grupos: Corrosión generalizada y Corrosión localizada. En la Corrosión generalizada se observa un aspecto corroído, desgastado y áspero en toda la superficie del material, siendo este aspecto producto de las reacciones electroquímicas que han ocurrido de una manera uniforme en toda la superficie expuesta a un medio. Mientras que la Corrosión localizada se suscita en áreas de la superficie del material perfectamente ubicadas concentrándose en esos sitios el fenómeno de corrosión.



Figura 2. Diagrama de la clasificación de los tipos de corrosión.

Se puede observar que dentro de la corrosión generalizada y la corrosión localizada existen diferentes maneras en las que se puede presentar el fenómeno de corrosión como se observa en la Figura 2.

1.1.3.1. Corrosión asistida por flujo

La corrosión asistida por flujo (FAC) es un fenómeno que provoca el adelgazamiento de paredes (perdida de material) de tuberías y recipientes expuestos al agua en movimiento o vapor húmedo.

Este adelgazamiento es causado por la disolución de la capa de óxido protectora debido a un tipo de flujo rápido o turbulento de un fluido, seguido por la liberación de los cationes ferrosos cuando el metal de la superficie está sujeto a un flujo en una o dos fases. El proceso puede llevarse a cabo en dos pasos: el primer paso es la producción de hierro soluble en la interfaz de óxido/agua, y el segundo es la transferencia de productos de corrosión al flujo a través de la capa límite de difusión.

En la FAC, la velocidad de adelgazamiento de la pared de la tubería puede llegar hasta los 3 mm/año, esta pérdida depende de ciertos factores como pueden ser; hidrodinámicos (velocidad de flujo, acabado superficial y la geometría), ambientales (temperatura, pH, composición química del agua) y metalúrgicos (composición química del material). Cabe destacar, que los parámetros hidrodinámicos son los que afectan la velocidad de transferencia de masa de los productos de corrosión al fluido y, por consecuencia, la velocidad de la FAC se incrementa. [8,9]

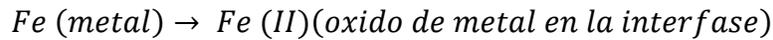
Cuando el flujo entra en contacto con la superficie metálica se forman líneas de flujo sobre la superficie por el contacto de fluido y el metal y estas formas dependerán del tipo de flujo presente.

Existe un modelo que muestra el mecanismo de FAC en el acero el cual es:

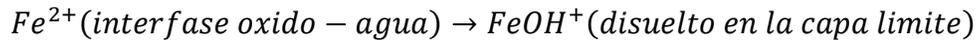
1. La oxidación genera una disolución del material formando iones del metal en la superficie.
2. Empieza la difusión de iones ferrosos en el electrolito y en la capa del óxido formado por la corrosión interna, los iones precipitan formando magnetita.
3. La transferencia de masa de iones ferrosos en la interfaz óxido – agua a través de la capa límite de agua, se forma el producto de iones de hierro y con el agua un hidróxido de hierro que se van removiendo como se observa en la Figura 3.

4. Como existe pérdida de masa, es decir el espesor va disminuyendo, existe un incremento en la velocidad de corrosión.

Esto podría simplificarse de esta forma:

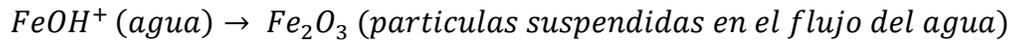


Fe^{2+} (Oxido) difunde a través de la interfase oxido – agua



$FeOH^+$ (disuelto) difunde a través de la capa limite al agua

$FeOH^+$ debe ser arrastrado por el flujo del agua



La transferencia de masa dependerá de la porosidad de la capa de óxido y de su espesor.

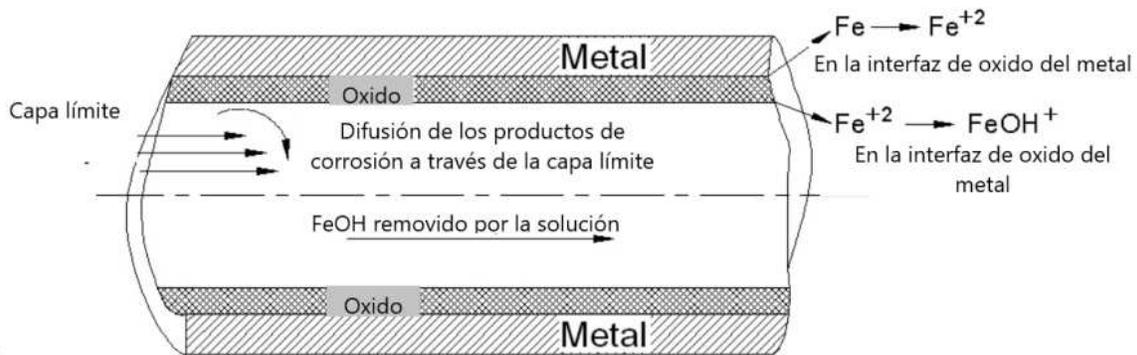


Figura 3. Esquema de la disolución del material a través de la película de óxido de la superficie y eliminación de las especies disueltas en el agua

Existen 2 formas de ataque de corrosión por FAC, las cuales son:

- **Flujo monofásico**

Es denominado FAC monofásico al adelgazamiento de la pared y disolución de la capa protectora de óxido del metal al estar fluyendo una solución de una fase sobre la superficie, además que el FAC no solo se afecta por factores físicos del material, sino que se ve afectado por factores hidrodinámicos. En general los factores que afectan al flujo monofásico son:

- Velocidad de fluido
- Geometría de tubería
- Rugosidad
- Variables metalúrgicas
- Variables del ambiente: temperatura, pH y concentración de oxígeno.

Cuando se manejan fluidos, es importante mantener en supervisión la temperatura y el pH, debido a que la solubilidad de la magnetita (Fe_3O_4) aumenta al incrementar la temperatura y el valor de pH se reduce. Se ha demostrado que el pH de 10, reduce severamente la corrosión por FAC.

Sin embargo, el cambio de velocidad de fluido es un factor que debe tomarse en cuenta debido a que favorece los problemas de disolución:

- a. Si la velocidad de fluido se incrementa, la velocidad en que se forma la capa protectora es mayor acelerando la velocidad de corrosión por flujo acelerado (FAC) debido al desprendimiento de los productos de corrosión.
- b. Si la velocidad de fluido disminuye, la velocidad a la que se forma la capa protectora es menor disminuyendo la velocidad de corrosión por flujo acelerado (FAC).

El efecto que por consecuencia aparece en la superficie del material corroído, es una formación de “huecos de herradura”, que dan la apariencia de cáscara de naranja.

- **Flujo bifásico**

La corrosión por flujo bifásico FAC es muy similar al flujo monofásico, sin embargo, la disolución de la capa delgada de óxido formada es decir la magnetita (Fe_3O_4) se disuelve por efectos de vapor húmedo. La presencia de un fluido y además lleva vapor es a lo que se le conoce como mecanismo de FAC de fase doble.

En este mecanismo, al estar fluyendo la fase líquida en línea y vapor húmedo a una velocidad aún más alta que la líquida, va a generar esfuerzos de corte en la interface líquido-vapor, si la fuerza de tensión se sobrepasa formará pequeñas cantidades de líquido en forma de gotitas que viajarán con el vapor húmedo. Estas gotitas viajarán a una velocidad mayor y se impactarán incidiendo en la capa de óxido ferroso, rompiendo la película y por lo tanto quedará expuesta la base del metal a un ataque corrosivo.

En el caso de presentarse en la geometría de la tubería un codo, esto favorece a un choque de gotitas, provocando un impacto directo en la película de óxido.

Este tipo de corrosión genera la disolución de la capa de óxido en zonas locales que ataca de forma subyacente, pero el FAC bifásico genera velocidades de adelgazamiento mayores que el FAC monofásico.

La apariencia que se genera por este efecto se le conoce como “rayas de tigre”.
[10,11]

1.1.3.2. Corrosión por picaduras

La corrosión por picaduras es el resultado de discontinuidades en el metal, debido a la presencia de inclusiones, composición variable y de zonas distorsionadas. Estas discontinuidades provocan una diferencia de potencial en sitios localizados para producir pequeños huecos. La formación de estos pequeños huecos es causada por el rompimiento de la película protectora y posteriormente la formación de una pila electroquímica. [12,13]

El ánodo de esta pila es un área pequeña de metal activo, mientras que el cátodo es un área considerable del metal pasivado. La diferencia de potencial, incrementará el flujo de corriente y una rápida disolución del ánodo. Por otra parte, el metal pasivado, resistente a la corrosión que rodea al ánodo y el carácter activador de los productos de corrosión, formados en el interior de la picadura, provocará una disminución en el ataque sobre la superficie del metal.

El proceso electroquímico que tiene lugar en el proceso de corrosión de picaduras de un metal en disolución puede ser esquematizado en la Figura 4.

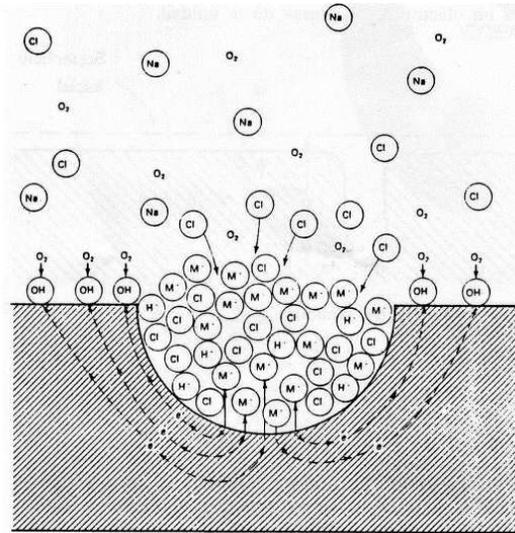


Figura 4. Esquema de reacción electroquímica en el interior de una picadura

La reacción de la disolución anódica en la picadura estará dada por:



Y estará equilibrada por la reacción catódica en la superficie:



El aumento de la concentración de iones M^{n+} en el interior de la picadura determinará la migración de los iones cloruro hacia dicha zona con el fin de mantener la neutralidad electroquímica. El cloruro metálico formado, hidrolizado por el agua, forma hidróxidos y ácido libre



La formación de este ácido dará lugar a una disminución de pH en el interior de la picadura dando como resultado una disolución permanente. ^[14]

Para tener una buena selección del tipo de acero que se debe utilizar en un ducto, se deben tomar en cuenta ciertos factores como pueden ser: hidrodinámicos, ambientales y metalúrgicos, sin embargo, otro aspecto importante es la capacidad de formación de productos de corrosión y la adherencia de los mismos. ^[15]

1.2. Características de los productos de corrosión

Recientes investigaciones han detectado que el principal producto de corrosión en condiciones dulces es el carbonato de hierro (FeCO_3) en la superficie del acero a cualquier temperatura siempre y cuando la masa de este producto sea alta. La adherencia de la película está comúnmente relacionada con la presencia de carburo, esta fase ayuda a reforzar la película para poder adherirse al acero, sin embargo, la capacidad de adherencia puede variar mucho en los aceros aun cuando la composición química y microestructura sean muy similares. [16,17]

Sin embargo, estos factores ambientales influyen en la formación de películas de producto de corrosión principalmente al cambiar la sobresaturación de FeCO_3 ; por lo tanto, la sobresaturación de FeCO_3 , especialmente cerca de la superficie del acero, es el único factor que puede cambiar la forma de crecimiento de las películas de producto de corrosión por CO_2 . [18,19]

1.3. Soluciones que afectan al proceso de corrosión

El agua congénita es un subproducto que se encuentra presente en todas las etapas que involucran la extracción de petróleo (crudo), desde la explotación hasta el abandono del campo, afectando principalmente el desarrollo y producción de un pozo. Sin embargo, puede funcionar como un elemento que desplaza al hidrocarburo de manera natural. Un yacimiento que contiene agua congénita, petróleo y gas puede tener una distribución típica de los fluidos antes de comenzar la producción y la inyección como lo muestra la Figura 7.

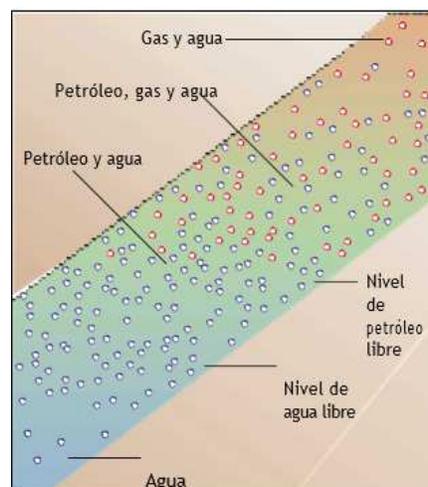


Figura 5. Distribución de fluidos

La inyección de agua es el método más económico y, por lo tanto, el más utilizado en las plantas de extracción nacional de hidrocarburos. El uso de agua congénita en los pozos de inyección ofrece una oportunidad para su aprovechamiento, sin la necesidad de remover la salinidad, ya que el agua es inyectada para mantener la presión en el yacimiento. Además, con el uso de las aguas congénitas en la recuperación de los yacimientos, se lograría una disminución del consumo de agua de primer uso. [26,27]

La cantidad de agua que se puede tolerar en cualquier pozo puede variar considerablemente, sin embargo, el límite máximo económico puede ser de 50:1, es decir, 50 barriles de agua congénita por cada barril de petróleo.

El agua congénita contiene una gran variedad de sales disueltas como cationes y aniones, sólidos suspendidos y gases y los efectos de estos compuestos pueden afectar considerablemente cuando el agua es tratada o reutilizada. [28]

1.3.1. Componentes primarios del agua congénita

Los componentes primarios del agua congénita dependen del agua específica que se produce. Los componentes normales que se encuentran en las aguas congénitas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Componentes presentes en el agua congénita

Cationes (+)	Aniones (-)	Otras propiedades
Calcio (Ca ²⁺)	Cloruro (Cl ⁻)	pH
Magnesio (Mg ²⁺)	Carbonato (CO ₃ ²⁻)	Sólidos en suspensión
Sodio (Na ⁺)	Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	Turbidez
Hierro (Fe ³⁺)	Sulfato (SO ₄ ²⁻)	Temperatura
Bario (Ba ²⁺)		Oxígeno disuelto
Estroncio (Sr ³⁺)		Contenido de petróleo
Radio (Ra ³⁺)		Peso específico
		Anhídrido carbónico disuelto

1.3.1.1. Cationes

Calcio: El ion calcio se combina fácilmente con bicarbonatos, carbonatos y sulfatos para formar precipitados insolubles.

Magnesio: Los iones se presentan solamente en bajas concentraciones y forman incrustaciones y se presenta generalmente como un componente del carbonato de calcio.

Sodio: Es el catión más abundante en las salmueras. Generalmente se encuentra en concentraciones superiores a 35,000 partes por millón (ppm). Este catión no presenta problemas en el manejo.

Hierro: Naturalmente se halla en concentraciones muy bajas. Su presencia muchas veces indica problemas de corrosión. El hierro se combina con los sulfatos y materias orgánicas para formar lodo de hierro y es particularmente susceptible de formarlos si hay ácidos presentes.

Bario: Es uno de los metales pesados y se puede combinar con los sulfatos para formar sulfato de bario insoluble. Aun en cantidades pequeñas pueden causar grandes problemas. El bario se queda en la superficie por mucho tiempo. Las concentraciones máximas deben ser menor a 1 mg/L.

1.3.1.2. Aniones

Cloruros: Son uno de los componentes principal en las salmueras. El problema principal de manejo de los cloruros es que la corrosividad de la salmuera aumenta drásticamente con el contenido de cloruro. La cantidad que Estados Unidos del norte de América permite es de 250 mg/L.

Carbonatos y bicarbonatos: Puede formar costras insolubles sobre la superficie.

Sulfatos: También forman costras, pero además son la fuente alimenticia para las bacterias reductoras de sulfatos que pueden llevar a la formación de H_2S en el yacimiento.

1.3.1.3. Otras propiedades

pH: Es importante que se tenga un control debido a que la formación de capas puede disminuir a medida que el pH sea menor. Sin embargo el valor de pH puede

cambiar de un momento a otro por lo que esta propiedad generalmente se toma en in situ.

Contenido de petróleo: La cantidad de petróleo disperso en el agua congénita que se puede llegar a mezclar durante la extracción del hidrocarburo. [29,30]

1.4. Métodos para determinar la velocidad de corrosión

El daño causado por la corrosión es evaluado regularmente mediante el estudio de pérdidas de masa o espesor con el tiempo, o mediante métodos electroquímicos. Sin embargo, el primer estudio requiere de mayor cantidad de pruebas para que pueda ser representativo y de tiempos mucho más largos, mientras que los métodos electroquímicos son más factibles para una predicción de la velocidad de corrosión a nivel laboratorio.

La velocidad de corrosión del acero al carbono no solo se rige por las condiciones del electrolito, sino que también puede verse influenciada por su composición química y microestructura. Además, la fuerza impulsora de la corrosión en medios acuosos es la diferencia de potencial de áreas pequeñas debido a las heterogeneidades en el material. Es importante señalar que estas heterogeneidades van desde atómicas hasta varios cientos de micrones en escala, pudiendo surgir de diversos factores como defectos en la estructura cristalina del metal, diferentes fases, segregación de elementos o fases, inclusiones no metálicas, etc. [20].

Muchas de estas heterogeneidades están controladas por la composición elemental, la historia térmica y mecánica del material. Se ha encontrado que la picadura se origina casi exclusivamente en inclusiones no metálicas. A partir de los resultados de consideraciones termodinámicas, los sulfuros en sí mismos no son termodinámicamente estables y tienden a disolverse formando una microgrieta en la periferia a lo largo de la interfaz inclusión / metal. [21,22]

Los principales métodos electroquímicos son la extrapolación de Tafel y resistencia a la polarización, estos métodos se efectúan mediante polarización electroquímica y son derivados de la teoría del potencial mixto.

1.4.1. Método de resistencia a la polarización lineal

En este método, el límite para la estimación de la velocidad de corrosión es de aproximadamente 0.001 mm / año (0.1 mpy). Basado en la linealidad que presenta la curva de polarización en la región de potenciales próximos al potencial de equilibrio como se muestra en la Figura 5.

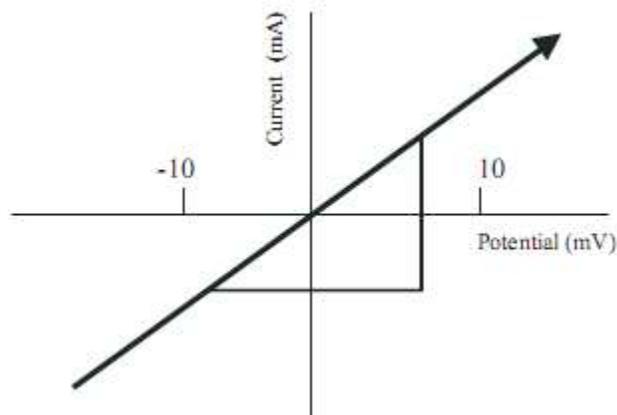


Figura 6. Resistencia a la polarización

Se define como resistencia de polarización:

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad \dots(1)$$

Donde ΔE (V) es la variación del potencial aplicado alrededor del potencial de corrosión y Δi (A) es la corriente de polarización resultante.

La resistencia de polarización, R_p (Ω), se comporta como una resistencia y se puede calcular tomando la inversa de la pendiente de la curva de potencial de corriente al potencial de corrosión (OCP).

El Butler-Volmer relaciona la corriente i con el sobrepotencial η , E. 2:

$$i = i_{corr} \left(e^{2.303 \frac{\eta}{b_a}} - e^{2.303 \frac{\eta}{b_c}} \right) \quad \dots(2)$$

El sobrepotencial η (V) = $E - E_{corr}$ se define como la diferencia entre el potencial aplicado E y el potencial de corrosión E_{corr} . El potencial de corrosión E_{corr} es el potencial de circuito abierto de un metal en corrosión. La corriente de corrosión i_{corr} y las constantes de Tafel b_a y b_c se pueden medir a partir de los datos experimentales.

Para sobrepotenciales pequeños η , es decir, para potenciales cercanos al potencial de corrosión, la ecuación anterior se puede reducir a:

$$i_{corr} = \frac{1}{R_p} \left[\frac{b_a - b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \right] \quad \dots(3)$$

O, cuando se reordena la expresión:

$$R_p = \frac{1}{i_{corr}} \left[\frac{b_a - b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \right] \quad \dots(4)$$

Si se conocen las pendientes de Tafel, las corrientes de corrosión se pueden calcular a partir de la resistencia de polarización utilizando las ecuaciones anteriores. Si no se conocen las pendientes de Tafel (por ejemplo, cuando se desconoce el mecanismo de corrosión), R_p todavía se puede utilizar como parámetro cuantitativo para comparar la resistencia a la corrosión de los metales en diversas condiciones. Una muestra con un R_p bajo se corroerá más fácilmente que una muestra con un R_p alto.

A partir de esta ecuación el método de resistencia de polarización para obtener las velocidades de corrosión es simple y rápido, pero posee, entre otras, la limitación de la incertidumbre en los valores de las pendientes de Tafel. ^[23]

1.4.2. Método de extrapolación de Tafel

La extrapolación de Tafel requiere un proceso electroquímico cuya etapa determinante de la velocidad sea la transferencia de carga (control por activación).

En esta técnica, se realiza un barrido de potencial en un rango de potencial de ± 250 mV vs. E_{corr} y se requiere un rango de potencial tan amplio (mayor que ± 50 a 100 mV en comparación con E_{corr}) para alcanzar potenciales en los que domina la reacción anódica o catódica (es decir, $25.7 / n$ mV para garantizar el alcance de la región lineal y cierto rango para realmente realizar la extrapolación lineal). Sin embargo, como resultado de grandes desviaciones de E_{corr} , las condiciones en la interfaz metal/solución pueden cambiar progresivamente, evitando el comportamiento lineal. Para una extrapolación confiable de Tafel, se requiere que la corriente sea lineal al menos durante una década.

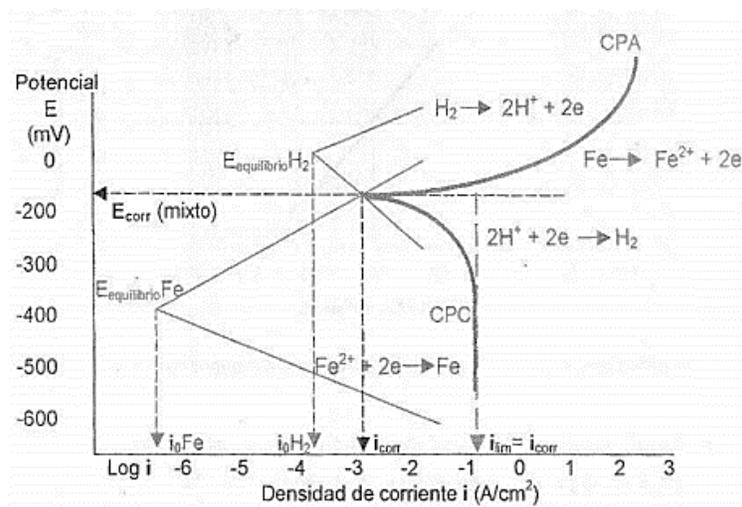


Figura 7. Curvas potenciodinámicas (Pendientes de Tafel)

La intersección de ambas extrapolaciones ofrece el potencial de corrosión y la corriente de corrosión (Figura 7). Si solo una rama muestra una porción lineal suficiente, en la mayoría de los casos la rama catódica, la intersección de la extensión discontinua con el valor de ordenada correspondiente a E_{corr} es la corriente de corrosión. Para muchos metales y aleaciones, la rama anódica no muestra una porción lineal suficiente debido al comportamiento activo-pasivo. En caso de que la corrosión esté bajo el control por difusión o la naturaleza de la interfaz cambie con el potencial, es posible que tampoco se observe una región lineal en la rama catódica. [24,25]

1.5. Determinación de la velocidad de corrosión

Uno de los puntos más importantes para conocer la susceptibilidad del material es determinar la velocidad de corrosión (V_{corr}), misma que puede ser obtenida con diferentes métodos y poder establecer las condiciones adecuadas para el uso de un ducto y tomar las acciones necesarias para evitar que exista alguna falla.

Cuando se mide la velocidad de corrosión en un metal por medio de técnicas electroquímicas se obtienen los valores de i_{corr} en A/cm^2 y para poder relacionar la i_{corr} con V_{corr} se utilizan las leyes de Faraday las cuales mencionan lo siguiente:

- a) La cantidad de una sustancia disuelta o depositada en una electrolisis es proporcional a la carga eléctrica total transferida.
- b) La cantidad de sustancias disueltas o depositadas por el paso de la carga eléctrica, es proporcional a su equivalente en peso.

Dando como resultado la ecuación 5,

$$V_{corr} = (i_{corr})(FC) \left(\frac{1}{F}\right) (PM) \left(\frac{1}{\rho}\right) (FC)(FC)(FC) \quad \dots(5)$$

Donde:

F Constante de Faraday 96500 C

i_{corr} Corriente A/cm^2

V_{corr} Velocidad de corrosión (mpy)

PM Peso molecular (g/mol)

P Densidad (g/cm^3)

FC Factores de conversión para obtener las unidades de interés

1.6. Envejecido

El envejecido puede definirse como el cambio en las propiedades que sufren los materiales a través del tiempo por su interacción con diferentes ambientes durante su manufactura, almacenamiento, ensamblaje y/o funcionamiento. Estos cambios pueden llegar a generar fallas en los componentes mecánicos fabricados.

El tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación pretende aumentar la resistencia y dureza del metal mediante la formación de precipitados finos (carburos) a partir de una solución sólida. El cambio de las propiedades mecánicas se debe generalmente a cambios de fases que se evidencian en la formación de precipitados, pero nunca involucran el cambio en la composición química del material.

Cuando el proceso de precipitación se realiza a temperatura ambiente se denomina envejecido natural, y cuando se emplea una temperatura superior a la del ambiente, pero inferior a la de solubilización sólida, se conoce como envejecido artificial. Como requisito básico, el metal o aleación endurecible por precipitación debe presentar en su diagrama de fases una línea de solubilidad sólida directamente proporcional con la temperatura. [28]

El científico sueco Arrhenius estudió la dependencia térmica de la velocidad de una reacción, para ello planteó una ecuación (Ec. 6) que determina la constante de la velocidad de reacción en función de la energía de activación del material o especie y de la temperatura:

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \text{-----}(6)$$

Donde k es la constante de velocidad de reacción (número de interacciones por segundo que resultan efectivamente en una reacción), A es la constante característica de la reacción (número total de interacciones por segundo que pueden o no resultar efectivamente en una reacción), T es la temperatura a la que sucede la reacción ($^{\circ}\text{K}$), Q es la energía de activación ($\frac{\text{J}}{\text{mol}}$) y R es la constante de los gases ideales ($\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$). La ecuación muestra la interdependencia entre la temperatura y la energía de activación. En ella, el factor $e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)}$ es la parte que indica cuándo se ha superado la barrera de la activación; por lo tanto cuando aumenta la temperatura, crece exponencialmente la constante de la velocidad de reacción, esto significa que un pequeño aumento de la temperatura puede suponer una modificación o aumento considerables de la velocidad de reacción. Dado lo anterior, la ecuación original de Arrhenius puede reescribirse como la Ec. 7:

$$\ln\left(\frac{t_1}{t_2}\right) = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \text{-----}(7)$$

Donde t_1 es el tiempo operación natural del material (horas), t_2 es el tiempo de envejecido artificial (horas), T_1 es la temperatura de operación ($^{\circ}\text{K}$) y T_2 es la temperatura de envejecido artificial ($^{\circ}\text{K}$).

La ecuación de Arrhenius explica por qué se produce el envejecido térmico y por qué puede acelerarse artificialmente mediante las constantes de reacción, se puede obtener una aproximación que se aplica en muchos ámbitos. Esta constituye la base para diferentes modelos de envejecido que se emplean actualmente para realizar predicciones. ^[31,32]

Estado de arte

Durante la investigación realizada de trabajos relacionados con este tema de investigación, se encontraron efectos importantes que tiene un tratamiento térmico de envejecido sobre las propiedades mecánicas, así mismo se encontraron resultados relevantes acerca de los sub-productos que contiene el hidrocarburo cuando es transportado por el ducto. En primera estancia, se encontraron que las propiedades mecánicas tales como son: esfuerzo de tensión y dureza se ven afectados considerablemente conforme va incrementado el tiempo de exposición de envejecido. Sin embargo, los estudios realizados solo han sido efectuados sobre las propiedades mecánicas del material [33-41], por lo que actualmente no existe un estudio específico para la determinación del efecto del envejecido sobre la corrosión. Lo más destacable de este trabajo, es poder encontrar el efecto que tiene sobre la velocidad de corrosión.

Velázquez et al. estudiaron estadísticamente la evolución de las picaduras formadas durante el proceso de corrosión de un acero API 5L X60 mediante pruebas de inmersión en distintas soluciones de agua congénita obtenidas de una tubería en operación del sur de México. A partir de ello, desarrollaron 171 soluciones sintéticas con la finalidad de obtener las variables más críticas que afectan al proceso de corrosión donde determinaron que las principales variables que afectan son: pH, contenido de iones cloruro, contenido de iones sulfato, contenido del ácido acético y la presión de CO₂ para la formación y crecimiento de picaduras. [33]

Zhao et al. realizaron estudios para ver la influencia de la temperatura en la corrosión de un acero X100 bajo condiciones dinámicas y estáticas mediante pruebas electroquímicas (resistencia a la polarización e impedancia electroquímica) así como la caracterización de los productos de corrosión formados en ambas condiciones. Este análisis se llevó a cabo en una solución de salmuera con un pH de 6 y a temperaturas de 30, 40 y 60 °C respectivamente para ambos casos. Determinaron que, al incrementar la temperatura, la densidad de corriente se incrementa en ambas condiciones, sin embargo, la densidad de corriente en condiciones dinámicas fue mucho mayor que en condiciones estáticas, debido a la presencia de los productos de corrosión formados en la superficie del metal.

Se formó una capa productos de corrosión conforme se incrementaba la temperatura, esta capa de productos fueron principalmente de FeCO_3 y Fe_3C que ayudaron a proteger al metal evitando que continuara el proceso de corrosión. ^[34]

Velázquez et al. realizaron un modelo para estimar la profundidad del defecto de picadura en tuberías de acero al carbono en operación en el Sur de México mediante un modelo de crecimiento de picadura propuesto por Romanoff (**ley de potencias**), donde la profundidad de picadura es una variable dependiente y las características del suelo son las variables independientes.

Observaron que el modelo puede determinar de manera muy fácil la dependencia del tiempo con respecto a la profundidad de la picadura. Además, demostraron que se puede llevar a cabo la correlación de los parámetros de picadura con las variables de la tubería.

Por otra parte, observaron que el pH, potencial de suelo, densidad, contenido de agua y la concentración de iones cloruro son las principales variables que tiene mayor influencia en el crecimiento de picaduras. ^[35]

Benamor et al. Estudiaron el efecto del agua congénita del norte de Ras Laffan en Qatar sobre la corrosión de un acero al carbono 1018 utilizando métodos electroquímicos mediante el uso de un disco-anillo rotatorio con velocidades de rotación de la muestra de 0-2 m/s y variando la temperatura entre 20 y 60 ° C. Determinaron que la velocidad de corrosión se incrementó con la temperatura y la velocidad de rotación de la muestra y demostraron que el acero reaccionó con los iones corrosivos en la etapa temprana de su exposición al agua congénita que conduce a la formación de productos de corrosión en la superficie de acero y se depositaron como una capa de escamas de CaCO_3 en la superficie debido a la presencia de grandes cantidades de contenido de iones de Ca^{2+} y HCO_3^- en el agua congénita.

Los principales productos de corrosión que encontraron fueron Fe_3O_4 y $\text{FeO}(\text{OH})$ y una capa de CaCO_3 sobre la superficie del metal. ^[36]

De la Fuente et al. caracterizaron la formación de diversos productos de corrosión (lepidocrocita, goethita, magnetita y akaganeita) en del acero API X70 sometido a una atmósfera marina. Utilizaron 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. Determinaron 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, globulares y laminares, mientras que la magnetita y la akaganeita se presentan en la región más interna de la capa de óxido, cerca de la base del metal. [37]

Ding et al. estudiaron el efecto de Ca^{2+} sobre las propiedades corrosivas por CO_2 de un acero API 5L X65 sometido en una solución a diferentes concentraciones de Ca^{2+} y mediante las técnicas de XPS, DRX observaron que al tener un incremento en la cantidad de iones Ca^{2+} la velocidad de corrosión tiende a incrementar. Además, observaron que la formación de los productos de corrosión forman una capa sobre la superficie del metal adherible, sin embargo, al tener concentraciones altas de Ca^{2+} , el tamaño de los productos va incrementando y por lo tanto son menos adheribles lo cual va a permitir que los iones corrosivos presentes, difundan a través de la capa y permita el desgaste del acero. Los principales productos de corrosión formados son FeCO_3 y CaCO_3 , sin embargo, encontraron que la cantidad de CaCO_3 , dependerá del reemplazo que existe entre Fe^{2+} y Ca^{2+} que se dará después de que se forme FeCO_3 . [38]

Vera et al. llevaron a cabo un estudio electroquímico de un acero API 5L X65 y un ASTM A53-B sometido en agua de mar en un sistema dinámico y estático mostrando que existe un mejor comportamiento sobre la velocidad de corrosión cuando hay elementos aleantes como Mn, Nb, Ti, Cr y un tamaño de grano fino. En un sistema estático se mostró un mejor comportamiento del acero API 5L X65 debido a la formación de productos de corrosión con una mejor adherencia a los elementos presentes, sin embargo, en el sistema dinámico observaron que la velocidad de corrosión es mayor debido al desprendimiento de los productos de corrosión provocando mayor desgaste sobre el acero. [39]

Sami I. et al realizaron un estudio de la influencia de la microestructura sobre la velocidad de corrosión en un acero SA333 grado 6 con diferentes tratamientos térmicos y mostrando que la variación de fases afecta directamente la velocidad de corrosión, así mismo se muestra que el inicio de picaduras tiene lugar principalmente en las inclusiones no metálicas.

Se encontró corrosión general y localizada, sin embargo, el tipo de microestructura mostró que cuando se tiene ferrita/perlita fina se presenta una corrosión generalizada mientras que cuando se tiene ferrita/perlita gruesa se presenta corrosión localizada. También observaron que la velocidad de corrosión disminuye conforme incrementa la fracción de la fase ferrita y la presencia de segregaciones de cementita provoca una aceleración en la velocidad de corrosión debido a que la Fe_3C toma el papel de cátodo provocando la reacción de reducción. ^[40]

González Arévalo et al. realizaron una investigación acerca de la influencia de un acero envejecido sobre la presión de ruptura de la tubería y el impacto que se podría tener sobre la probabilidad de falla tomando en cuenta las propiedades mecánicas y microestructurales obtenidas sobre distintos tiempos de envejecido. Determinando que conforme va incrementando el tiempo de envejecido las propiedades mecánicas van disminuyendo y la probabilidad de falla requiere de mayor precisión y de valores reales de propiedades mecánicas, además demuestra que el tamaño de grano incrementa conforme incrementa el tamaño de grano. ^[41]

Capítulo 2 Metodología experimental

La Figura 8 muestra de manera esquemática la metodología experimental que se llevó a cabo en la presente investigación.



Figura 8. Esquema de la metodología experimental

2.1 Metodología experimental de la investigación

Esta investigación está enfocada y planificada en 3 etapas como se muestra en la Figura 9, la primera es establecer las condiciones para llevar a cabo un envejecido artificial a diferentes tiempos de exposición para simular las condiciones reales de servicio de un ducto. La segunda etapa consiste en evaluar el efecto del envejecido sobre la velocidad de corrosión mediante técnicas electroquímicas tales como curvas potenciodinámicas y resistencia a la polarización en un sistema estático (pruebas de inmersión) y analizar los productos de corrosión formados durante las pruebas por medio de MEB y DR-X. Finalmente, la tercera etapa consiste realizar un estudio estadístico del número y profundidad de picaduras generadas durante las pruebas de inmersión a diferentes tiempos de exposición.

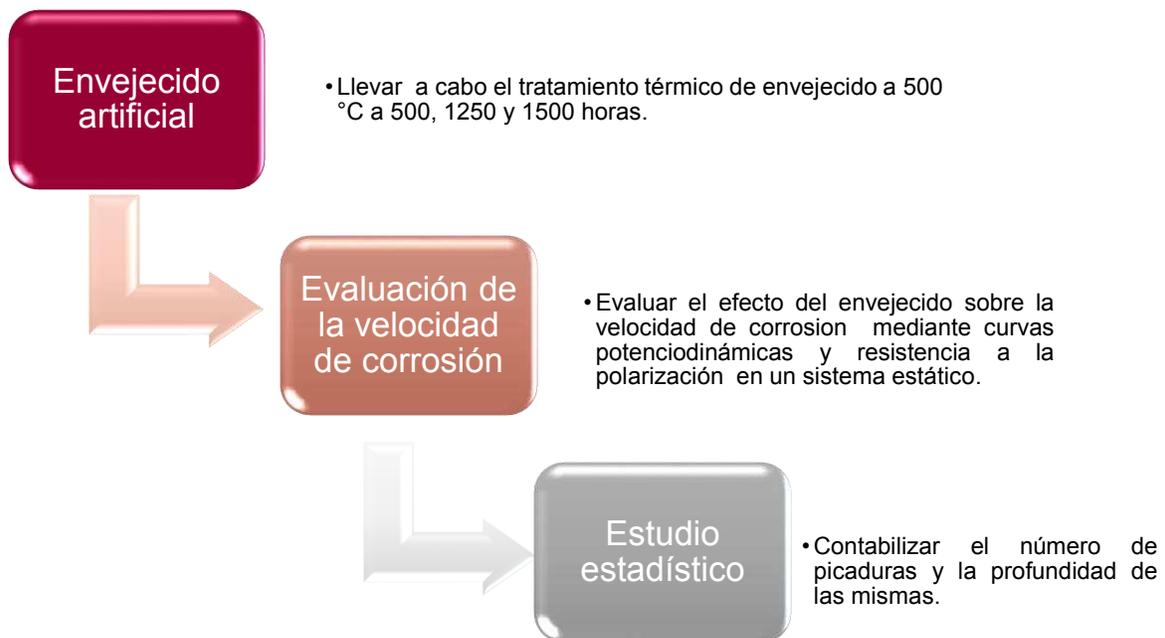


Figura 9. Metodología experimental dividida en 3 fases

2.1.1 Corte y maquinado de probetas

Se llevó a cabo el corte de probetas de la sección longitudinal de un tubo API 5L grado B con una composición química mostrada en la Tabla 2 y fueron maquinadas para pruebas de inmersión con dimensiones de 1 x 1 x 1 cm.

Tabla 2. Composición química del Acero API 5L grado B

Acero	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	Ni	Ti	Nb	Fe
Grado B	0.291	0.214	0.878	0.003	0.005	0.155	0.069	0.039	0.04	0.003	0.002	98.3

En la Figura 10 se muestran las probetas maquinadas con las dimensiones antes mencionadas para las pruebas de inmersión.

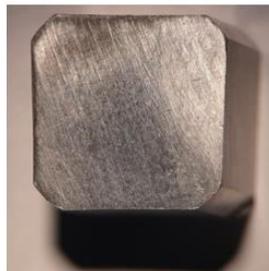


Figura 10. Probetas maquinadas para inmersión

2.1.2 Envejecido artificial

Una de las condiciones que se debe tener en cuenta para llevar a cabo el tratamiento térmico de envejecido, es que la temperatura debe ser antes de que ocurra una transformación de fase y de acuerdo con el diagrama Hierro-Carbono como se muestra en la Figura 12, la temperatura máxima es de 727 °C antes de que exista un cambio de fase en un rango de composición de 0.19-0.29 % peso de carbono.

Dadas estas condiciones, se estableció una temperatura de 500°C y mediante la ecuación de Arrhenius (Ec. 7), se determinó el tiempo de exposición para llevar a cabo el envejecido de acuerdo con la Tabla 3.

$$\ln\left(\frac{t_1}{t_2}\right) = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \dots\dots\dots(7)$$

Donde:

- t_1 Tiempo de operación de la tubería (horas)
- t_2 Tiempo de envejecido (horas)
- T_1 Temperatura de operación de la tubería (Kelvin)= 303.15
- T_2 Temperatura de envejecido (Kelvin)
- Q Energía de activación ($\frac{J}{mol}$)= 22835
- R Constante de los gases ideales ($\frac{J}{mol \cdot K}$)

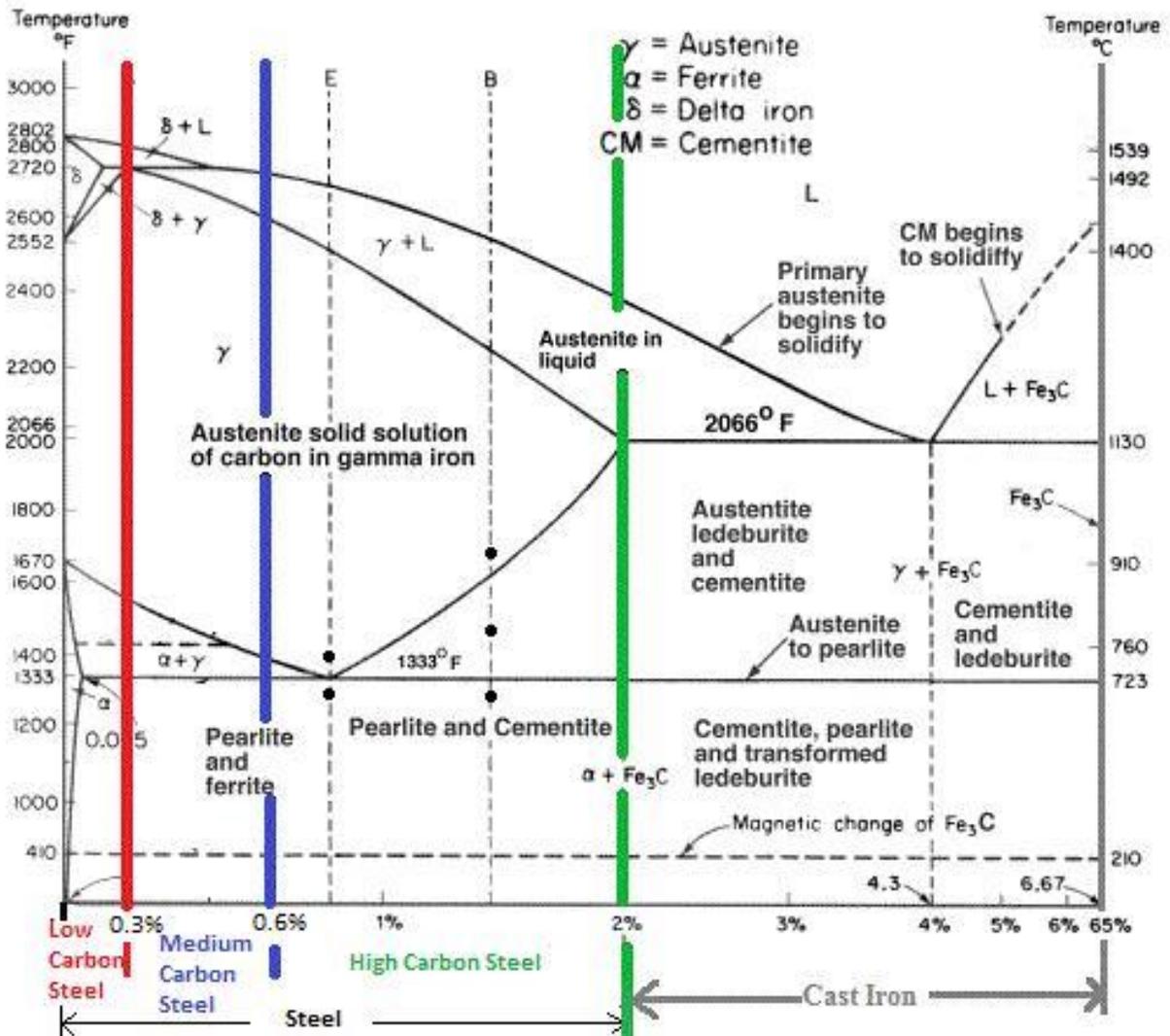


Figura 11. Diagrama Hierro-Carbono

Cabe mencionar que el tiempo de envejecido fue determinado de acuerdo a los años de servicio en las que se encuentra un ducto o tubería.

Tabla 3. Tiempo de envejecido de acuerdo a la ecuación de Arrhenius

t_1 (30 °C)	t_2 (500 °C)
14 años	500 horas
35 años	1250 horas
42 años	1500 horas

Con una Mufla marca Scorpion Specific (Figura 12), se llevó a cabo el tratamiento térmico de envejecido con la finalidad de simular las condiciones futuras y las propiedades del material empleado en la investigación reduciendo el tiempo de exposición bajo condiciones normales.



Figura 12. Mufla marca Scorpion Specific

Por otra parte, para evaluar el efecto del envejecido sobre la velocidad de corrosión, se establecieron dos sistemas, un sistema estático (pruebas de inmersión) y un sistema dinámico (circuito experimental de tubería) con el fin de poder observar el comportamiento que tienen estos sistemas y cuál es la variación entre ellos.

2.1.3 Análisis metalográfico

Para observar el efecto del envejecido del acero se llevó a cabo un estudio metalográfico para determinar la composición química, las fases presentes, el porcentaje de fases y el tamaño de grano.

Se realizó además el estudio metalográfico para el acero API 5L grado B de la sección transversal y longitudinal con el objetivo de visualizar si la microestructura es homogénea en ambas secciones y poder determinar la sección más óptima para llevar a cabo el estudio.

El ataque químico para revelar la microestructura fue con Nital 3% con un tiempo de exposición de 6 segundos, posterior a ello se realiza la limpieza con agua y alcohol para detener el ataque y finalmente realizar un secado. Una vez realizado este procedimiento, mediante un microscopio óptico con la técnica de observación en campo claro se determinó la microestructura y las fases presentes.

2.1.4 Pruebas de inmersión

Las pruebas de inmersión, son pruebas que simulan de manera estática un sistema de tubería cuando se encuentra en reparación o existe alguna falla mecánica por la cual el flujo se detiene. Dadas las condiciones la tubería puede verse afectada provocando importantes daños. De acuerdo a estas consideraciones, el estudio está enfocado en analizar a diferentes tiempos de exposición de manera estática el acero API 5L grado B envejecido artificialmente, inmerso en agua congénita sintética. En la Tabla 4 se muestran las condiciones experimentales empleadas en esta prueba.

Para la experimentación del sistema estático se utilizaron frascos de vidrio donde se colocaron las muestras de manera suspendida con el objetivo de aprovechar la mayor área expuesta posible como se muestra en la Figura 13.



Figura 13. Muestras suspendidas para las pruebas de inmersión

Tabla 4. Condiciones experimentales para el sistema estático

Variables	Corrosión interna
Tipo de flujo	Estático
Tiempo de residencia	1,7,14,21 y 30 días
Temperatura	25 °C
pH	5.60

Las soluciones propuestas fueron determinadas a partir de un estudio estadístico de diferentes soluciones analizadas informado por Velázquez. [15]

La composición del agua congénita sintética que fue utilizada para realizar las pruebas de inmersión y las pruebas electroquímicas se muestra en la Tabla 5 y la composición de la solución acuosa ácida para las pruebas electroquímicas se observa en la Tabla 6.

Tabla 5. Composición química del agua congénita sintética para el sistema estático

Compuesto	Cantidad
Cl ⁻	9952 mg
CO ₃	13.4 mg
SO ₄	20.7 mg
Ácido acético	1.89 ml
Compuestos diluidos en 1L de agua destilada	

Tabla 6. Composición química de la solución que simula un suelo ácido

Compuesto	Cantidad
Cl ⁻	672 mg
pH	1.32
Compuestos diluidos en 1L de agua destilada	

2.1.5 Pruebas electroquímicas, resistencia a la polarización y curvas de polarización

Para determinar la velocidad de corrosión mediante las diferentes técnicas electroquímicas, se utilizó un Pontenciostato-Galvanostato Princeton Applied

Research Modelo 273 mostrado en la Figura 14, el cual cuenta con el software Electrochemistry PowerSuite que proporciona el valor de la velocidad de corrosión.



Figura 14. Pontenciostato-Galvanostato Princeton Applied Research Modelo 273

Estas pruebas se llevaron a cabo en una celda electroquímica de cristal mostrada en la Figura 15, un electrodo de referencia de Ag/AgCl 3.5 M ($E = 0.198$ V ENH), un contraelectrodo de grafito y electrodos de acero API 5L grado B con dimensiones de 1 cm^2 montadas previamente con resina MPT XX y como electrolito se utilizó agua congénita con las especificaciones ya antes mencionadas en la Tabla 4.

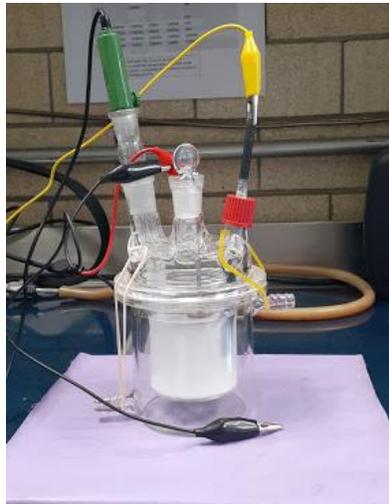


Figura 15. Celda electroquímica

2.1.6 Técnicas para caracterizar los productos de corrosión

Una vez concluida la experimentación, se desmontan las muestras de ambos sistemas sin afectar el área expuesta para llevar a cabo la caracterización de los productos de corrosión por las diversas técnicas descritas a continuación.

2.1.6.1 Difracción de Rayos-X

La caracterización de las especies cristalinas presentes en los productos de corrosión, se efectuó en un Difractómetro D8 Focus Bruker AX5 el cual se muestra en la Figura 16 con la técnica de haz rasante con las condiciones de operación mostradas en la Tabla 7.



Figura 16. Difractómetro D8 Focus Bruker AX5

Tabla 7. Condiciones experimentales DRX

Radiación	Cu α
Rango 2θ	$2\theta = 20^\circ - 100^\circ$
Velocidad	2° min^{-1}
Incrementos	0.02

2.1.6.2 Microscopia Electrónica de Barrido MEB

Los productos de corrosión se caracterizaron de manera semicualitativa así como su morfología por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB) cuyo equipo se muestra en la Figura 17 y las condiciones de operación se muestran en la Tabla 8.



Figura 17. Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 6300

Tabla 8. Condiciones experimentales MEB

Potencial	20 kV
Corriente del filamento	220 μ A
Distancia de trabajo	39 mm

2.1.7 Perfilometría óptica

Se utilizó el perfilómetro óptico Bruker modelo Contour GT-K 3D el cual se muestra en la Figura 18 con las condiciones de operación mostradas en la Tabla 9. Mediante esta técnica se determina la topografía de la superficie de los productos de corrosión mediante valles y crestas para determinar el número de picaduras y la profundidad de las mismas. El software para el análisis y digitalización de las imágenes será el Vision 64.



Figura 18. Perfilómetro óptico Bruker

Tabla 9. Condiciones experimentales del perfilómetro

Aumento	5x
Velocidad	1x
Longitud de barrido	25 +/- 5 μm
Interferencia de luz	0.9-1.8 mm

Capítulo 3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización microestructural del acero

Se llevó a cabo la caracterización microestructural del acero API 5L Grado B de las secciones transversal y longitudinal de la parte interna de la tubería para determinar las fases presentes, el porcentaje de las fases y el porcentaje de inclusiones presentes.

La Figura 19 muestra la microestructura del acero caracterizado, donde se observa que existe una mayor presencia de la fase ferrítica (fase clara) con respecto a la perlítica (fase oscura) en ambas secciones. En la Tabla 10 se muestran los resultados del porcentaje de fases presentes.

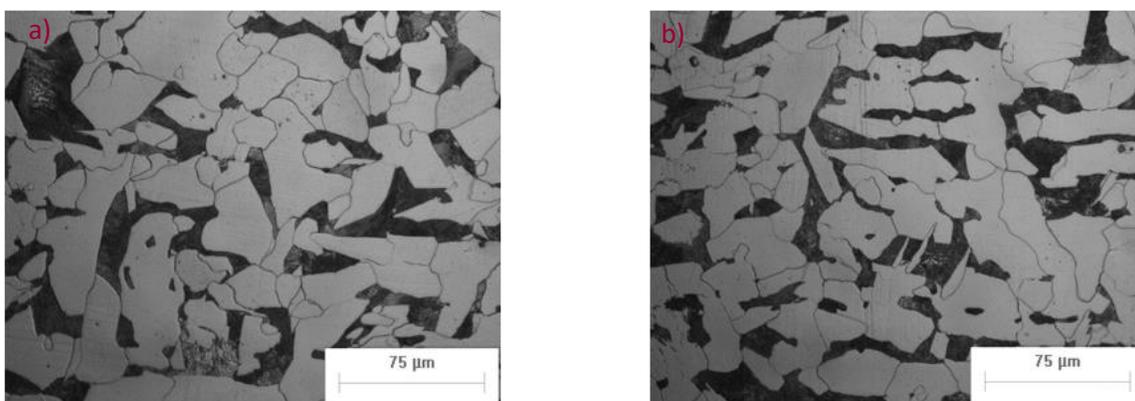


Figura 19. Microestructura del acero API 5L grado B a) Sección transversal b) Sección longitudinal

Tabla 10. Porcentaje de fases presentes en el acero API 5L Grado B

Acero	Sección transversal		Sección longitudinal	
	%Ferrita	%Perlita	% Ferrita	%Perlita
API 5L grado B	70.01	23.98	70.74	23.95

De acuerdo a la Figura 19 y la Tabla 10, la microestructura es homogénea debido a que no existe una variación significativa de los porcentajes en ambas secciones, por lo que es indistinto estudiar electroquímicamente cualquiera de las secciones.

Para determinar el porcentaje de inclusiones, se utilizó un Microscopio óptico a una magnificación de 10X y mediante un analizador de imágenes con la técnica de diferencia de tonalidades se obtiene el porcentaje de las mismas. En la Tabla 11 se muestran los valores obtenidos y en la Figura 20 se observan las inclusiones presentes en forma de partículas oscuras. Este análisis se llevó a cabo en una superficie con acabado tipo espejo para apreciar con mayor claridad las inclusiones.

Tabla 11. Porcentaje de inclusiones del acero API 5L Grado B

Acero	Sección transversal		Sección longitudinal	
	%Inclusiones	%Matriz	%Inclusiones	%Matriz
API 5L grado B	0.19	99.80	0.34	99.65

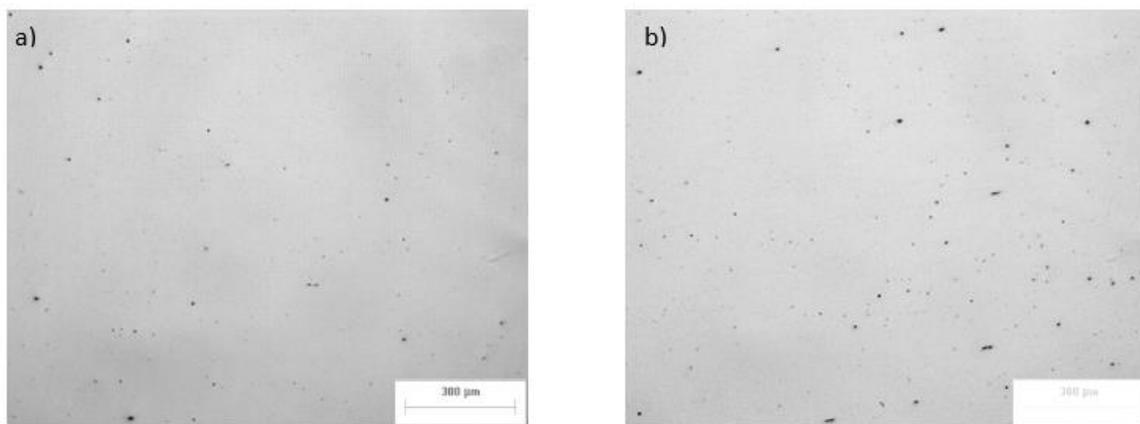


Figura 20. Inclusiones del acero API 5L grado B a) Sección transversal b) Sección longitudinal

Una vez determinada la homogeneidad del material, se llevó a cabo el tratamiento térmico de envejecido y se realizó la caracterización microestructural de los diferentes tiempos de envejecido (500, 1250 y 1500 horas) como se muestra en la Figura 21, obteniéndose los siguientes resultados:

En la Tabla 13 se observa un claro incremento en el tamaño de grano conforme se incrementa el tiempo de envejecido, así mismo se puede observar que el % de fases, presenta un decremento en el % de perlita mientras que el % de ferrita incrementa.

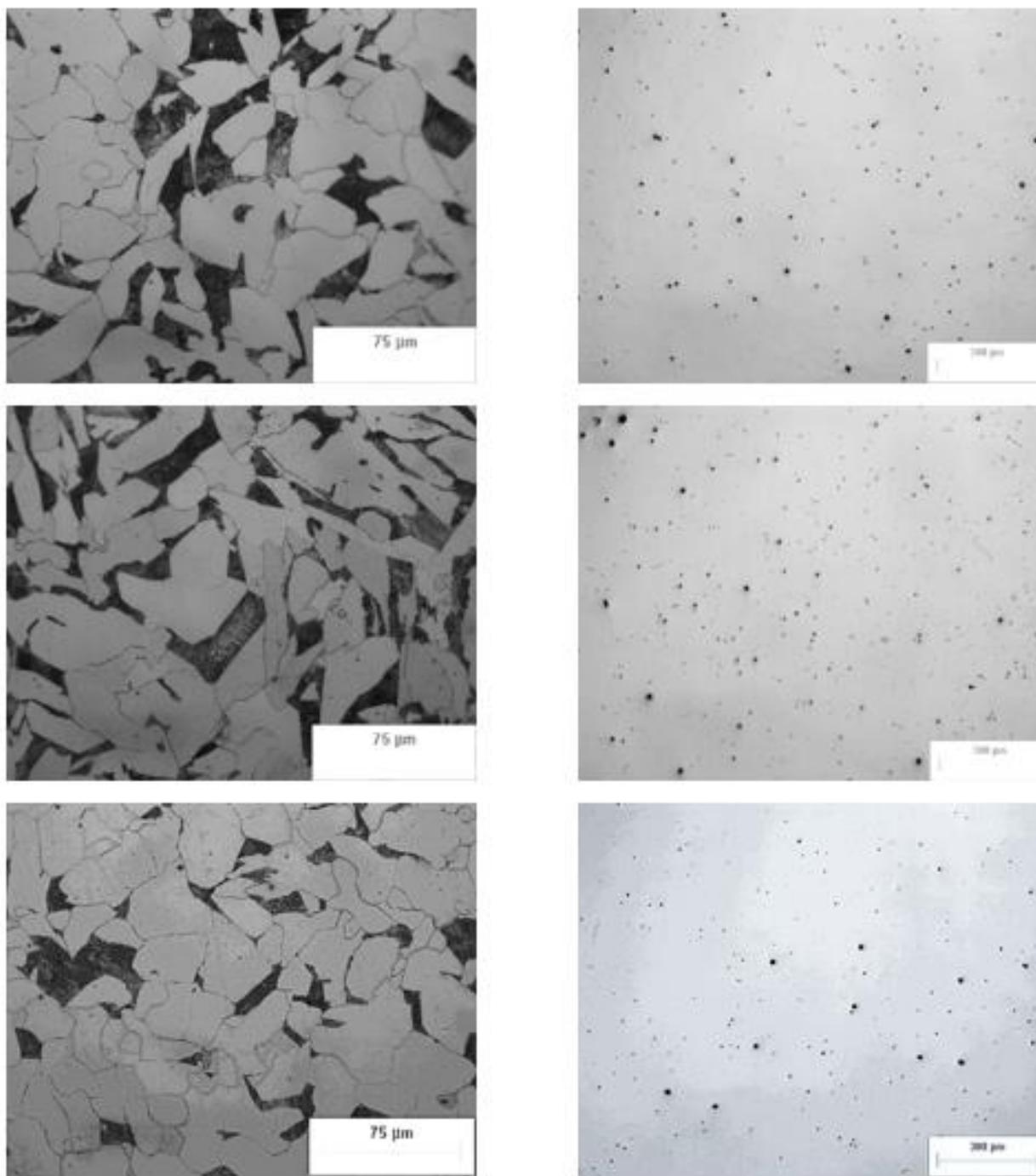


Figura 21 Microestructura e inclusiones a) Tiempo 500 h, b) Tiempo 1250 h, c) Tiempo 1500 h

Tabla 12. Caracterización microestructural de diferentes tiempos de envejecido

Tiempo de envejecido(h)	% Ferrita	% Perlita	Tamaño de grano ASTM ¹	% de inclusiones
Acero base	70.74	29.25	8.79	0.3411
500	73.81	26.18	8.45	0.5273
1250	75.68	24.31	8.36	0.8222
1500	75.89	24.10	7.90	0.5513

3.2 Análisis de la velocidad de corrosión mediante TAFEL y Resistencia a la polarización

Para determinar la velocidad de corrosión, se llevaron a cabo diferentes técnicas electroquímicas. En primer lugar, se determinó el potencial a circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) para determinar el potencial de equilibrio entre el acero y el medio corrosivo con el objetivo de tener un punto de referencia para llevar a cabo las siguientes pruebas. En segundo lugar, se realizaron las pruebas de resistencia a la polarización lineal donde se realizó un barrido de ± 20 mV a partir del OCP a una velocidad de barrido de 0.166 mV/seg y finalmente las curvas potenciodinámicas (Tafel) donde se realizó un barrido de ± 250 mV a partir del OCP y determinar la i_{corr} de la pendiente anódica para finalmente mediante las leyes de Faraday determinar la velocidad de corrosión.

3.2.1 Potencial a circuito abierto (OCP)

La Figura 22 muestra el potencial a circuito abierto del acero base y envejecido a diferentes tiempos empleados en función del tiempo en condiciones estáticas. Para todos los casos, la tendencia del potencial a disminuir a lo largo del tiempo, mostrando la capacidad de disolución de los materiales en agua congénita y teniendo la tendencia a estabilizarse a partir de los 100 s mostrando el inicio de la formación de la capa de pasiva sobre la superficie del metal excepto el acero base que se estabiliza a 50 s. Todos los aceros envejecidos tienen un potencial a circuito

¹ El tamaño de grano es inversamente proporcional al número ASTM de acuerdo a la norma ASTM E112-96

abierto más negativo que el acero base, lo que indica mayor susceptibilidad a oxidarse.

El potencial depende principalmente de las características del material y de la composición del electrolito. Esta variación se atribuye a la microestructura y a la variación en el % de fases que presenta conforme incrementa el tiempo de exposición de envejecido. Sin embargo, siempre se ve una tendencia a estabilizarse.

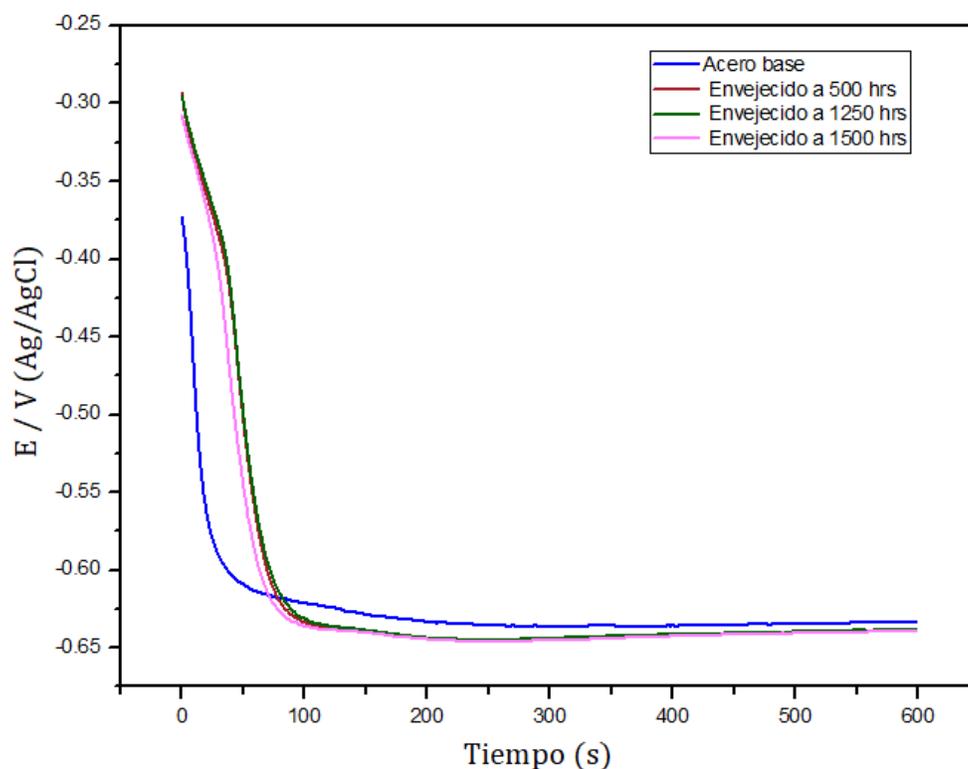


Figura 22. Potencial a circuito abierto de los diferentes tiempos de envejecido en una solución de agua congénita sintética

En la Figura 23 se muestra el potencial a circuito abierto del acero base y envejecido a diferentes tiempos empleados en función del tiempo en condiciones estáticas. Se puede observar una tendencia a ser más activo el potencial debido al contacto directo del acero con el electrolito (solución acuosa ácida que simula la composición química del suelo) conforme va transcurriendo el tiempo. Sin embargo, el potencial tiende a subir hacia potenciales mayores debido a la capacidad de disolución del material y por ende no se logra la estabilidad de potencial debido a que el medio es

muy agresivo por el contenido de iones cloruro y el nivel de acidez, por lo tanto, continúa atacando a la superficie del material.

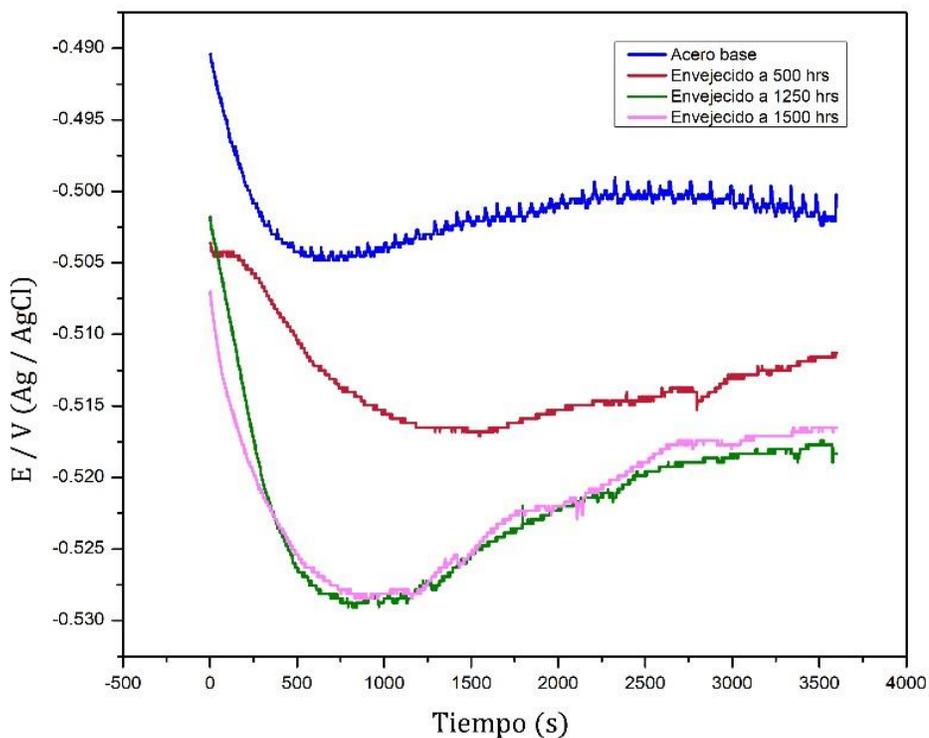


Figura 23. Potencial a circuito abierto de los diferentes tiempos de envejecido en una solución acuosa ácida

3.2.2 Resistencia a la polarización lineal

En las Figuras 24-31 se muestran las curvas de resistencia a la polarización del acero base y el acero envejecido a diferentes tiempos, cada una se llevó acabo por triplicado con el objetivo de tener una reproducibilidad y poder asegurar que el comportamiento del material es estable. Se puede observar que el comportamiento de la corriente y el potencial es lineal, aunque existan perturbaciones mismas que se pueden atribuir a afectaciones externas durante la prueba.

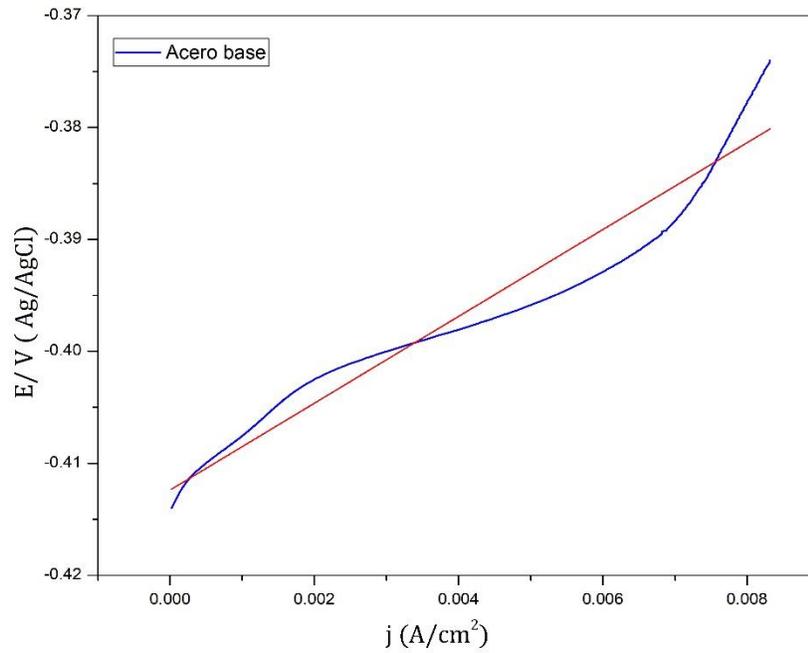


Figura 24. Resistencia a la polarización del acero base en solución de agua congénita sintética

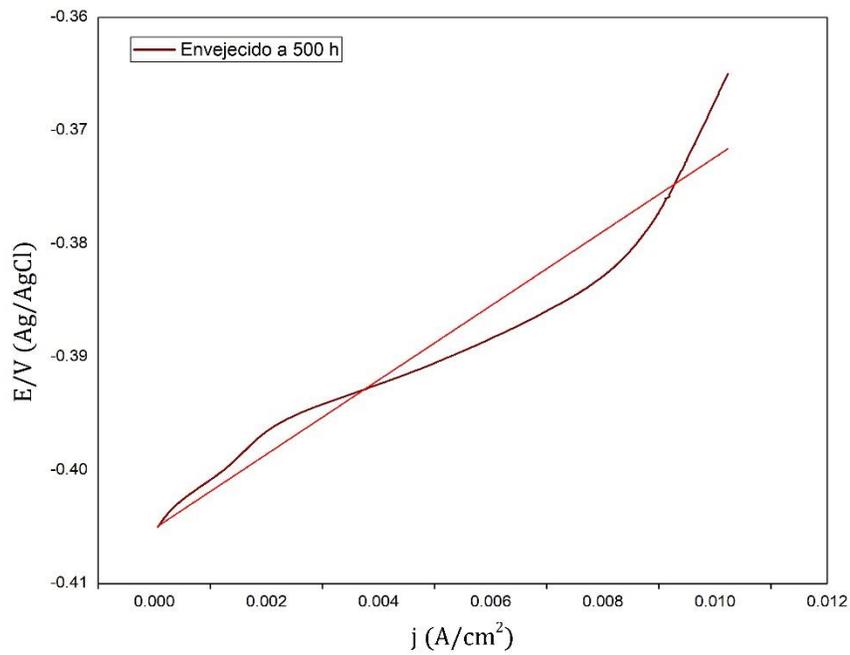


Figura 25. Resistencia a la polarización del acero envejecido a 500 h en solución de agua congénita sintética

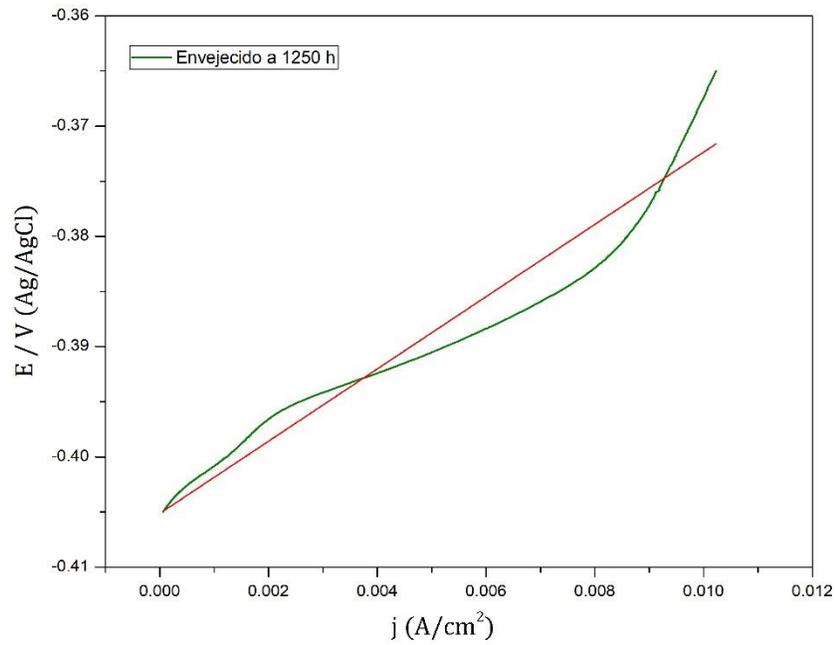


Figura 26. Resistencia a la polarización del acero envejecido a 1250 h en solución de agua congénita sintética

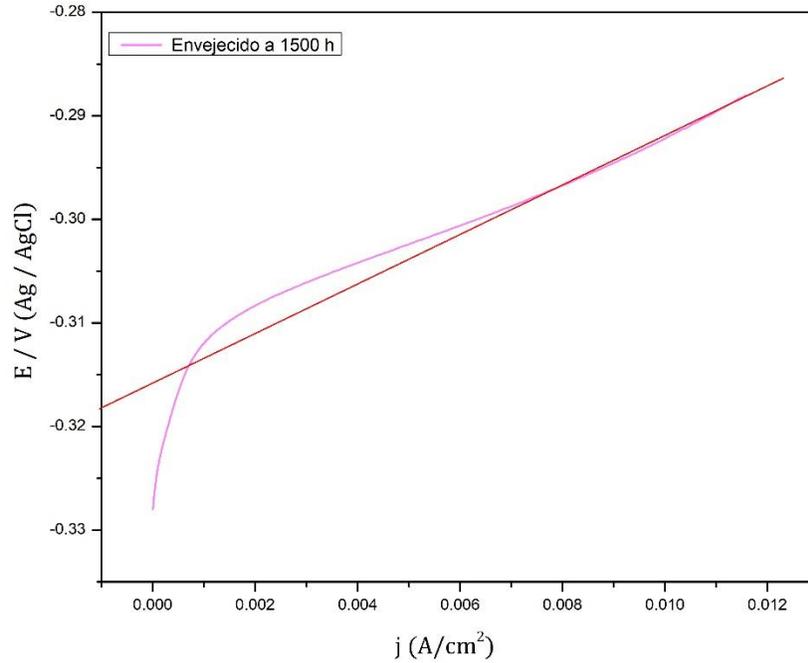


Figura 27. Resistencia a la polarización del acero envejecido a 1500 h en solución de agua congénita sintética

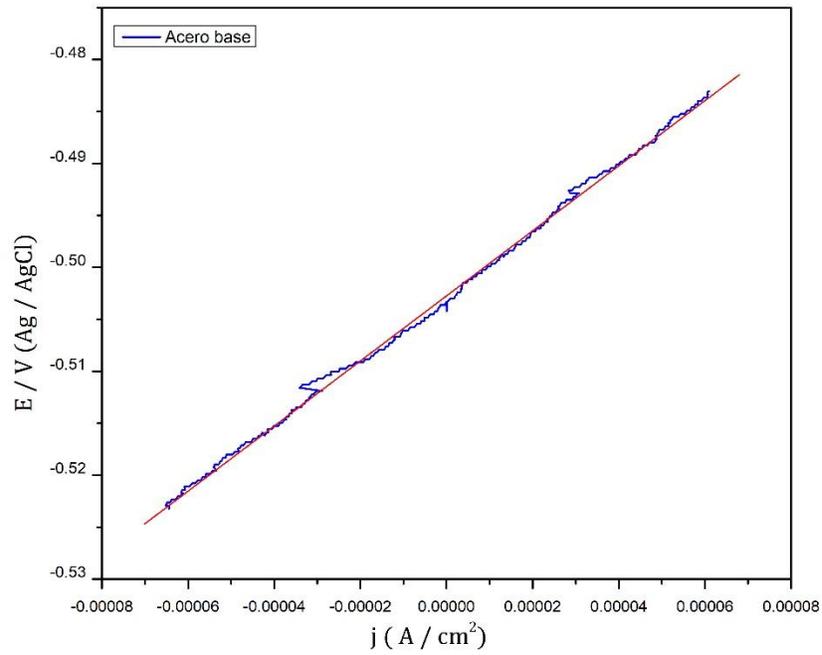


Figura 28. Resistencia a la polarización del acero base en solución acuosa ácida

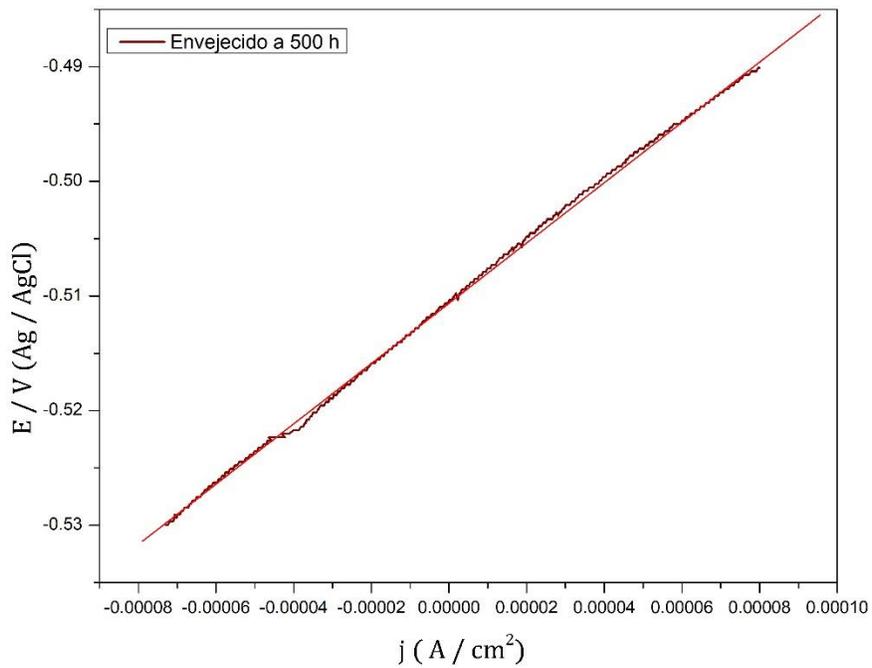


Figura 29. Resistencia a la polarización del acero envejecido a 500 h en solución acuosa ácida

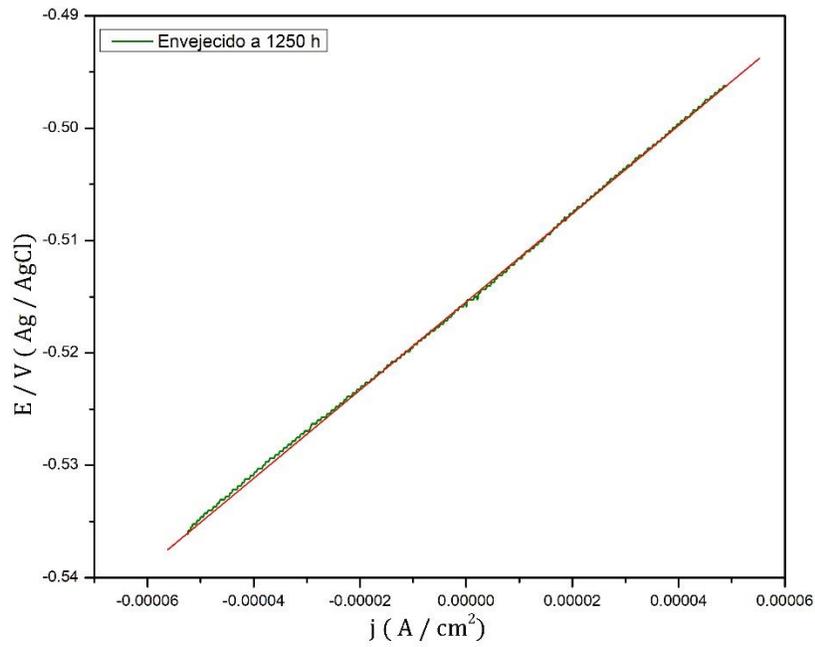


Figura 30 Resistencia a la polarización del acero envejecido a 1250 h en solución acuosa ácida

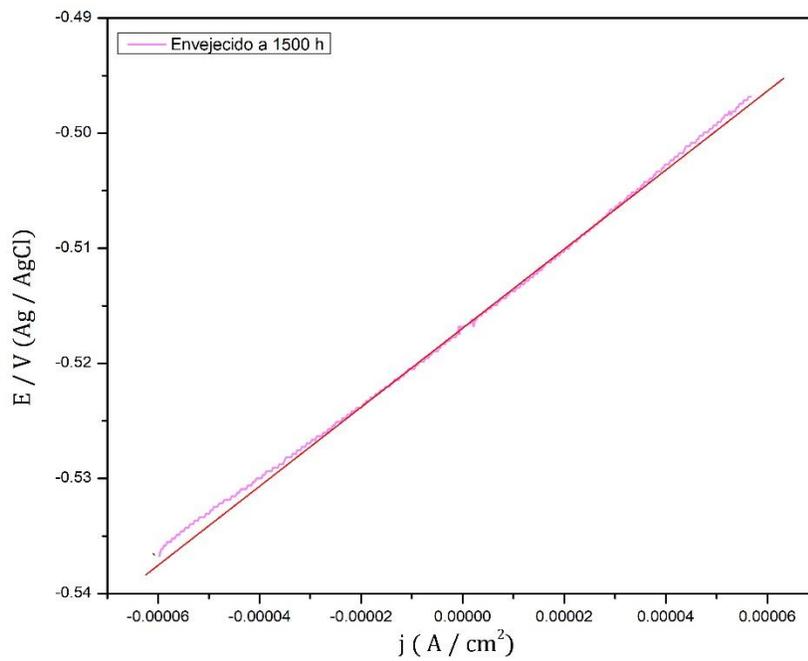


Figura 31. Resistencia a la polarización del acero envejecido a 1500 h en solución acuosa ácida

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La resistencia a la polarización permite determinar la resistencia del metal al paso de corriente. La magnitud de la corriente está controlada por la cinética de reacción y la difusión de los reactivos hacia y desde el metal.

Se realizó un ajuste mediante una función polinomial en el software Versa Studio, teniendo correlaciones muy cercanas a 1 lo cual indica una buena confiabilidad de los resultados.

En las Tablas 13 y 14 se muestran los resultados obtenidos durante las pruebas de resistencia a la polarización, observándose una disminución en la resistencia a la polarización de acuerdo con la Ec. 4 de Butler y Volmer.

Tabla 13. Valores obtenidos de resistencia a la polarización para una solución de agua congénita

	Acero base	500 h	1250 h	1500 h
R- square	0.9502	0.9425	0.9937	0.9878
R _p (Ω)	292.99	223.43	214.46	202.72
j _{corr} (A/cm ²)	0.0741	0.0971	0.1012	0.1070
V _{corr} (mpy)	76801.96	100640.63	104890.13	110999.05

Tabla 14. Valores obtenidos de resistencia a la polarización para una solución acua ácida

	Acero base	500 h	1250 h	1500 h
R- square	0.9981	0.9996	0.9998	0.9993
R _p (Ω)	426.53	365.80	365.618	337.4387
j _{corr} (A/cm ²)	0.0509	0.05935	0.05938	0.06434
V _{corr} (mpy)	52805.757	61514.1266	61546.25	66686.08

En la Figura 32 se puede observar que conforme se incrementa el tiempo de envejecido disminuye la resistencia a la polarización. Por lo tanto, aumenta la velocidad de corrosión debido a que es inversamente proporcional a la resistencia a la polarización.

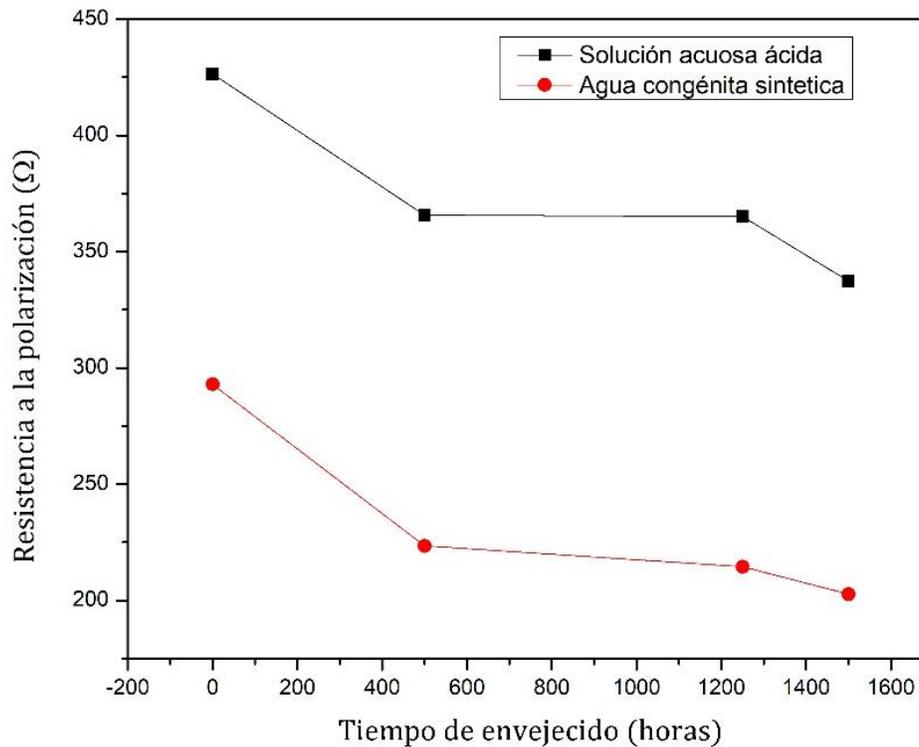


Figura 32. Resistencia a la polarización con respecto al tiempo de envejecido

3.2.3 Curvas potenciodinámicas (Tafel)

Se realizó un barrido de ± 250 mV a partir del OCP para llevar a cabo las curvas potenciodinámicas de cada uno de los materiales. En la Figura 33 se muestran las curvas de cada tiempo de envejecido para una solución de agua congénita sintética, mientras que en la Figura 34 se muestra las curvas de cada tiempo de envejecido para una solución acuosa ácida que simula la corrosión externa del material. Se observa que existe un efecto sobre el potencial conforme se incrementa el tiempo de envejecido.

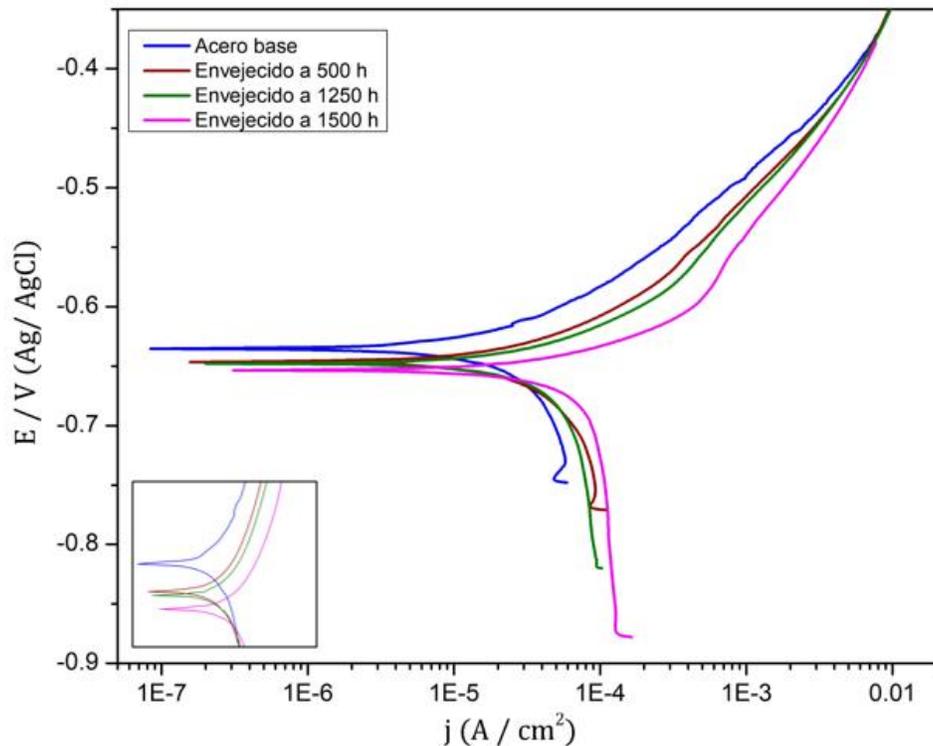


Figura 33. Curvas de polarización potenciodinámicas en función de los tiempos de envejecido para pruebas en solución de agua congénita sintética

Las curvas de polarización muestran las curvas anódicas donde se observa la zona de disolución activa, posteriormente se presenta la zona pasiva mientras que en la curva catódica corresponde a la reducción de hidrogeno.

En la Figura 33 se realizaron las pruebas de Tafel bajo las mismas condiciones de operación para corrosión interna sometidas en agua congénita, sin embargo, se observa un efecto del envejecido sobre el potencial mostrando una tendencia a ser más activo conforme se incrementa el tiempo de envejecido del acero al carbono.

En la Figura 34 se muestran los resultados de la prueba de Tafel bajo las mismas condiciones de operación de las probetas inmersas en una solución acuosa sintética. Se observa un comportamiento asimétrico de las ramas anódicas y catódicas para el acero base y simétrico para el acero envejecido a diferentes tiempos. Así mismo, se puede observar que existe un desplazamiento del potencial hacia la zona más activa teniendo valores de potencial más negativos. Con respecto a la corriente, también se observa un desplazamiento de las curvas hacia la derecha dando como resultado un incremento sobre la velocidad de corrosión conforme se incrementa el tiempo de envejecido. Igual que en el caso de corrosión en aguas

congénitas sintéticas (corrosión interna), los aceros envejecidos tienen un potencial de corrosión (E_{corr}) más negativo, haciéndolos más susceptibles a deteriorarse en ambientes con alto contenido de cloruro y bajo pH como los suelos ácidos del sur de México [34].

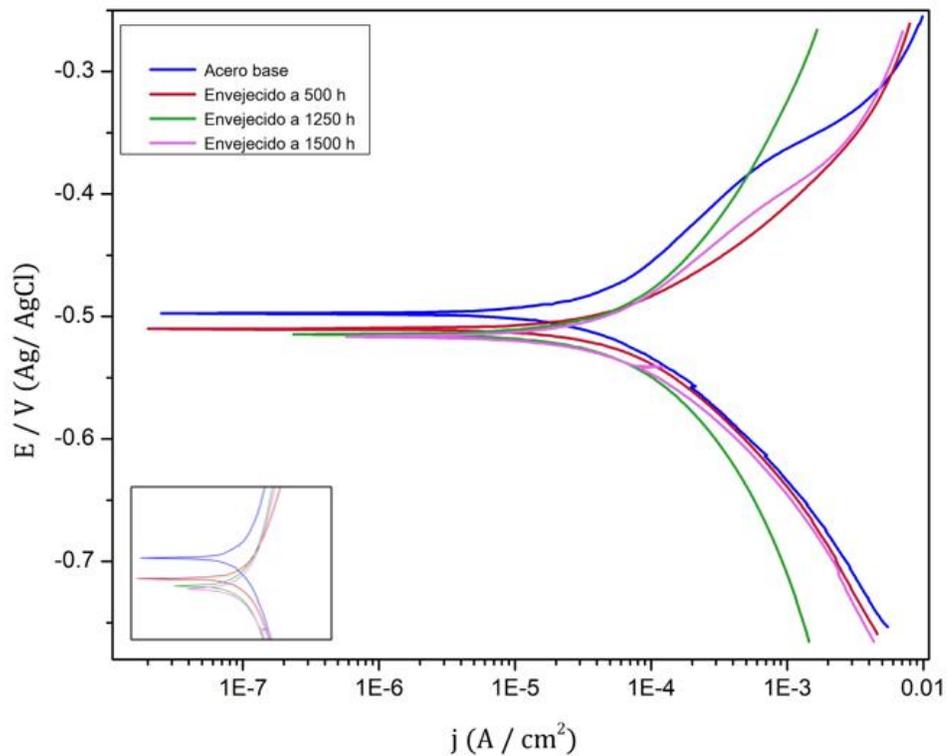


Figura 34. Curvas de polarización potenciodinámicas en función de los tiempos de envejecido en solución acuosa ácida

3.2.4 Velocidad de corrosión

La Figura 35 y las Tablas 13 y 14 muestran el resultado de la velocidad de corrosión (promedio), obtenidas mediante la técnica de curvas potenciodinámicas (pendientes de Tafel) obtenidas mediante la Ec. 4 que involucra las leyes de Faraday.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 15. Valores de las pruebas de corrosión sometidas en agua congénita sintética

Acero	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	v_{corr} (mpy)
Acero base	-0.6340	2.854×10^{-5}	22.70
Tiempo 500 hrs	-0.6568	6.3164×10^{-5}	71.62
Tiempo 1250 hrs	-0.6552	6.5351×10^{-5}	74.00
Tiempo 1500 hrs	-0.6565	8.24×10^{-5}	85.40

Tabla 16. Valores de las pruebas de corrosión sometidas en solución acuosa sintética

Acero	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	v_{corr} (mpy)
Acero base	-0.5094	5.0948×10^{-5}	52.80
Tiempo 500 hrs	-0.5229	5.935×10^{-5}	61.51
Tiempo 1250 hrs	-0.5193	5.9381×10^{-5}	61.54
Tiempo 1500 hrs	-0.5105	8.8386×10^{-5}	91.60

La Figura 35 muestra una tendencia a incrementar la velocidad de corrosión conforme incrementa el tiempo de envejecido. De acuerdo con los resultados obtenidos y conociendo las condiciones experimentales, se observa que al tener un alto contenido de iones cloruro provoca una reacción acelerada sobre el metal dando como resultado una mayor oxidación y por lo tanto un incremento sobre la velocidad de corrosión.

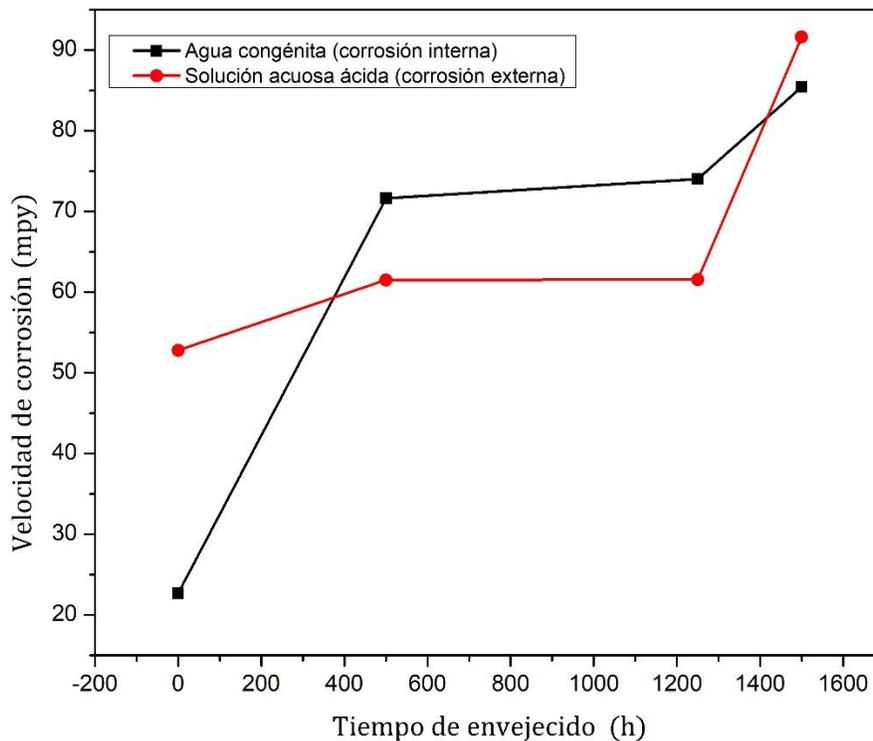


Figura 35. Velocidad de corrosión en función del tiempo de envejecido

3.3 Caracterización de los productos de corrosión

3.3.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La caracterización de los productos de corrosión formados durante las pruebas electroquímicas, se llevaron a cabo mediante el uso del microscopio electrónico de barrido (MEB) para los diferentes tiempos de envejecido. La Figura 36 muestra la formación de capas uniformes de los productos de corrosión en la superficie a 30x magnificaciones para el acero base y envejecido.

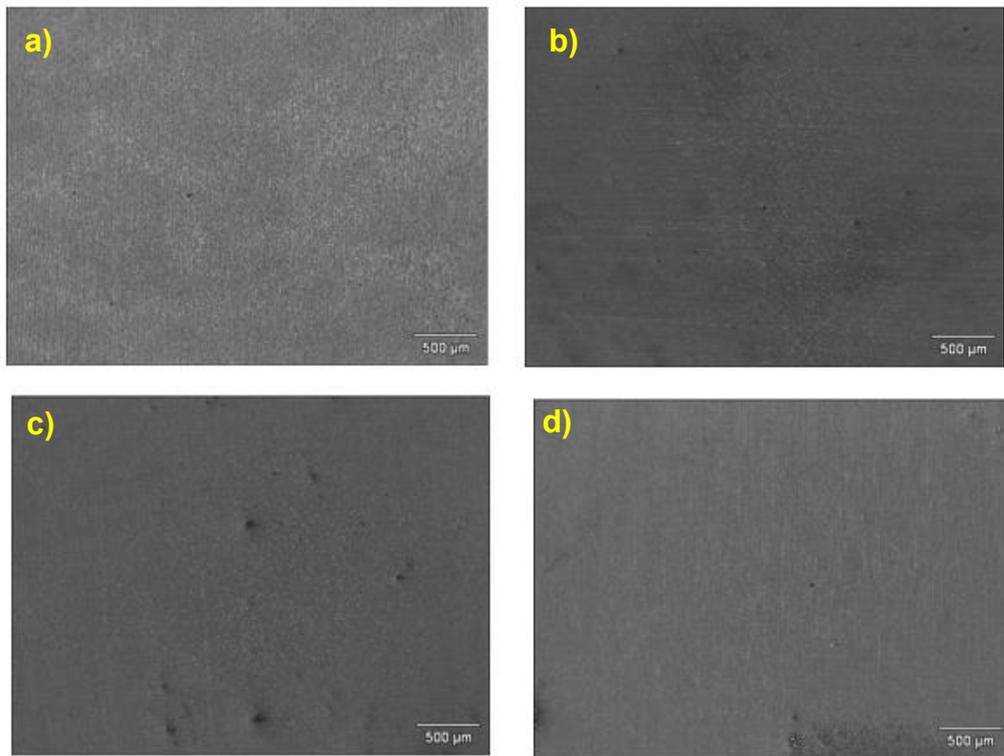


Figura 36. Productos de corrosión formados para a) Acero base, b) envejecido a 500 h, c) envejecido a 1250 h y d) envejecido a 1500 h en agua congénita sintética a 30x

Las Figuras 37-39 muestran de manera más detallada la morfología de los productos de corrosión formados a magnificaciones de 200, 1000 y 3000, siendo para el acero base del tipo irregular y para el acero envejecido son de tipo aglomerado.

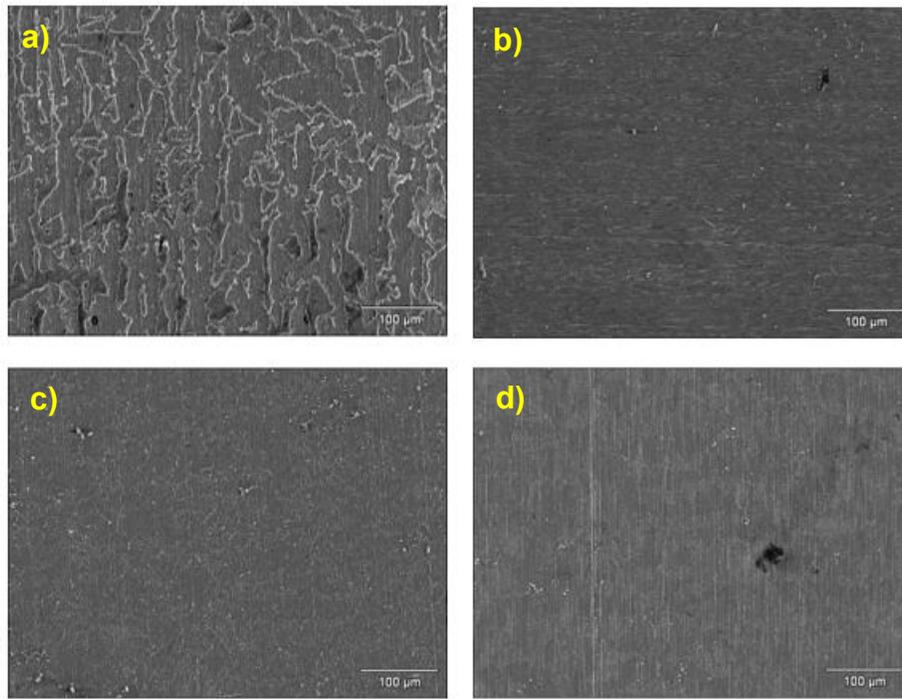


Figura 37. Productos de corrosión formados para (a) Acero base, (b) envejecido a 500 h, (c) envejecido a 1250 h y (d) envejecido a 1500 h en agua congénita sintética a 200x

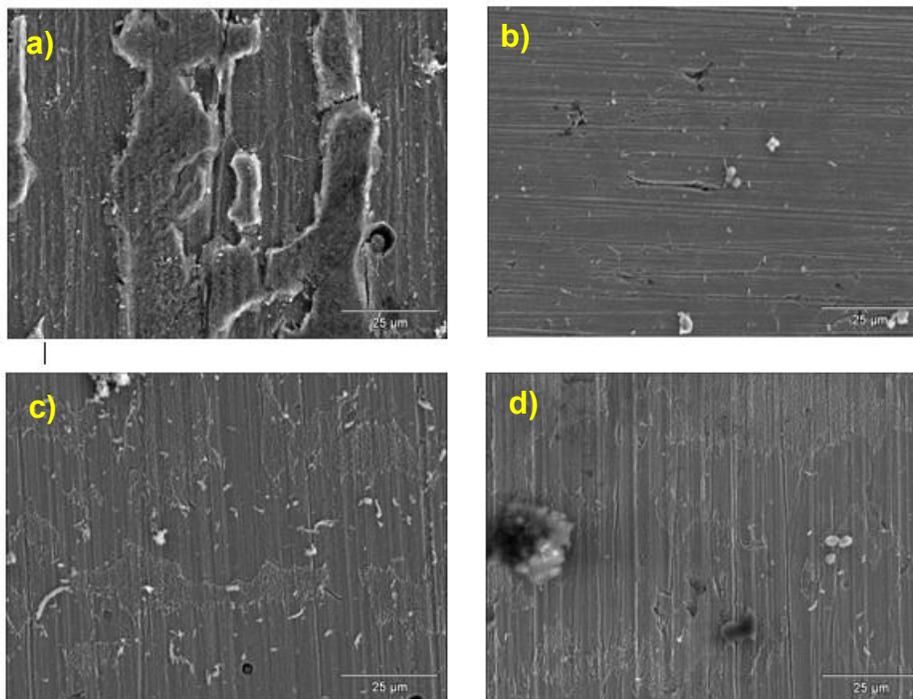


Figura 38. Productos de corrosión formados para (a) Acero base, (b) envejecido a 500 h, (c) envejecido a 1250 h y (d) envejecido a 1500 h en agua congénita sintética a 1000x

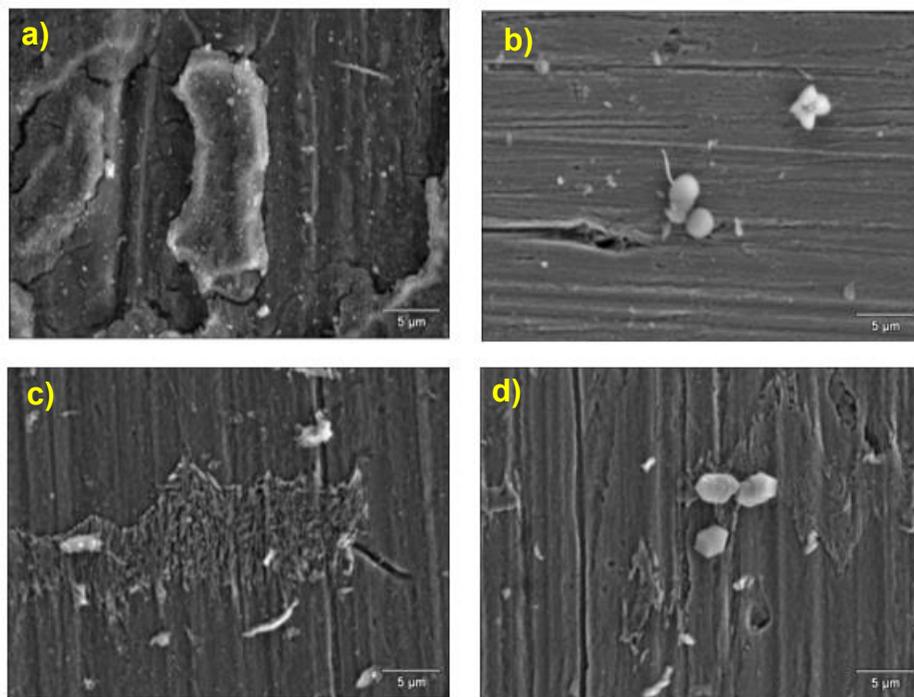


Figura 39. Productos de corrosión formados para (a) Acero base, (b) envejecido a 500 h, (c) envejecido a 1250 h y (d) envejecido a 1500 h en agua congénita sintética a 3000x

3.3.2 Microanálisis por EDS de los productos de corrosión

Se realizó un microanálisis por EDS para determinar de manera semicualitativa y semicuantitativa los elementos presentes en los productos de corrosión formados en la superficie del acero base y de cada tiempo de envejecido.

3.3.2.1 Acero base

La Figura 40 muestra el análisis puntual en determinadas zonas de la micrografía obtenida a una magnificación de 1000x.

En la Tabla 15 se observan los elementos presentes de cada punto seleccionado, para el punto 1, 2 y 3 los elementos con mayor presencia son hierro y carbono, por lo que se asume que la mayor parte son carburos de hierro (Fe_3C).

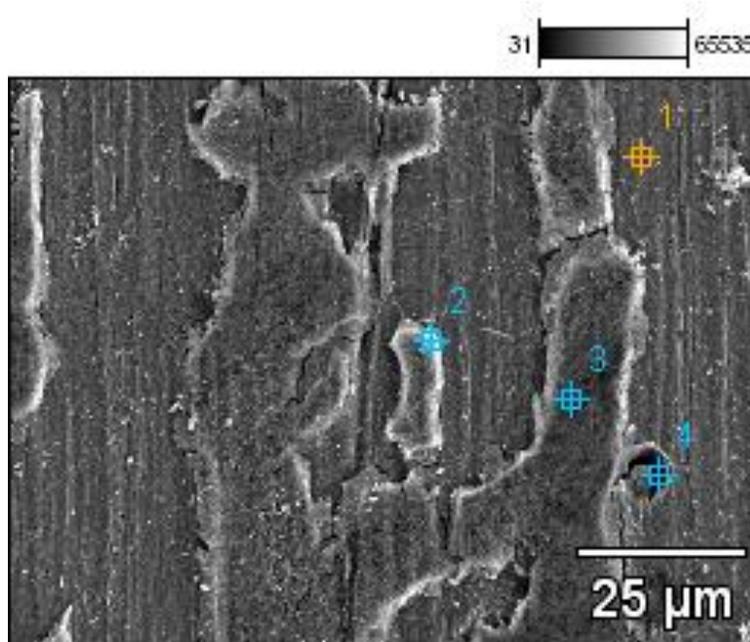


Figura 40. Análisis puntual del acero base

Tabla 17. Elementos presentes en el acero base

Acero base				
Elementos	P1	P2	P3	P4
C	8.64	20.21	16.3	3.28
O	-	6.32	7.21	0.91
Mg	-	-	-	0.34
Al	-	-	-	0.93
Si	0.26	0.36	0.20	0.08
S	-	-	-	1.21
Ca	-	0.27	-	0.52
Cr	-	-	-	0.21
Mn	0.71	1.02	1.25	1.05
Fe	90.39	71.83	75.04	91.47

3.3.2.2 Acero envejecido a 500 h

Para el acero envejecido a 500 h como se muestra en la Figura 41 y la Tabla 16 y de acuerdo al análisis puntual, la mayor proporción de elementos corresponden al punto 1 de C, O y a la posible formación de carbonato de hierro (FeCO_3), productos que son considerados como estables y adherentes en la superficie del metal.

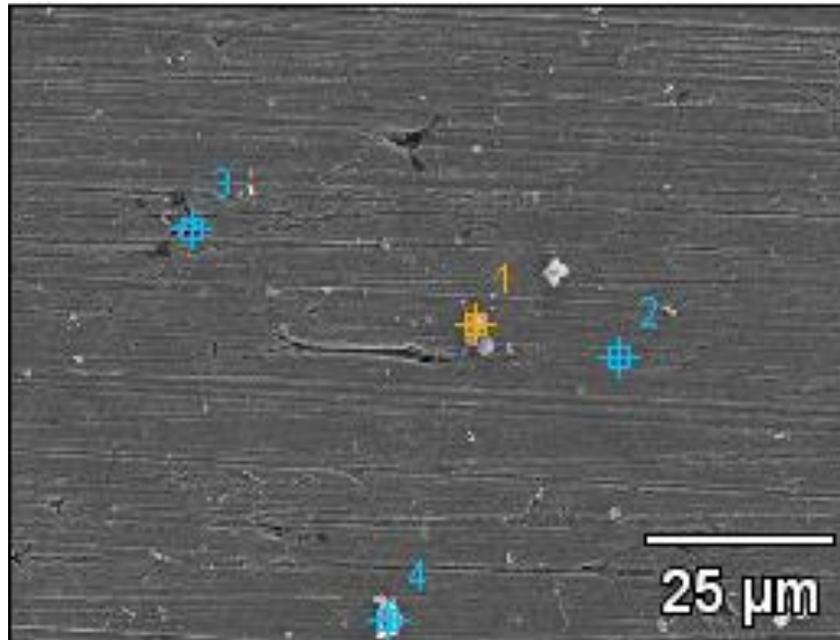


Figura 41. Análisis puntual para el acero envejecido a 500 h

Tabla 18. Elementos presentes en el acero envejecido a 500 h

Acero envejecido a 500 h				
Elementos	P1	P2	P3	P4
C	30.04	7.43	4.36	13.06
O	34.30		1.49	
Mg	0.15			
Si	0.18	0.25	3.54	0.36
Ca	24.67		2.29	0.27
Mn		0.91	1.03	0.66
Fe	10.65	91.40	87.28	85.66

3.3.2.3 Acero envejecido a 1250 h

Para el acero envejecido a 1250 h, se observa en la Figura 42 y Tabla 17 que los elementos que más prevalecen son C, Fe y O por lo que se asume que el producto de corrosión que se forma es el FeCO_3 mientras que para los puntos 2, 3 y 4 los elementos que se encuentran en mayor proporción son C y el Fe por ende se asume que se tiene la presencia de Fe_3C .

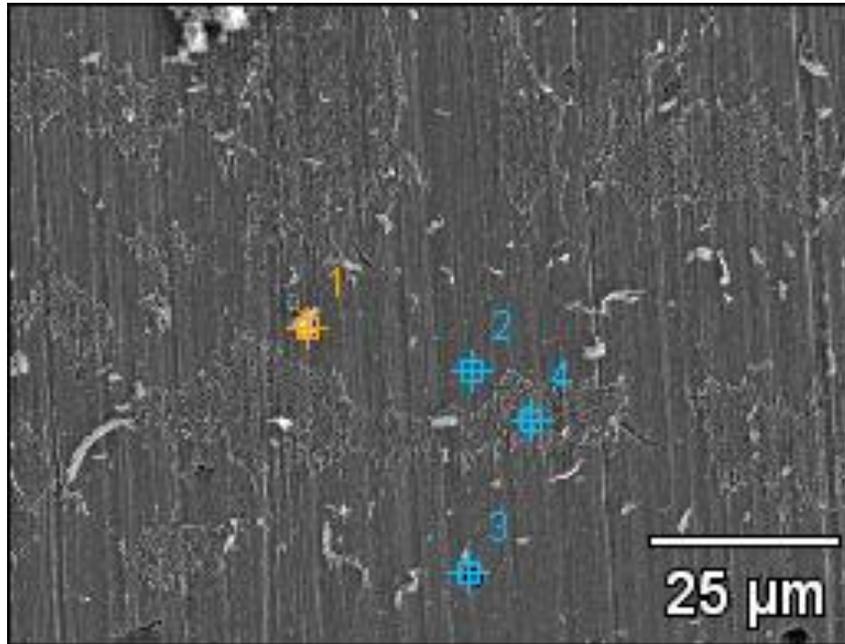


Figura 42. Análisis puntual para el acero envejecido a 1250 h

Tabla 19. Elementos presentes en el acero envejecido a 1250 h

Acero envejecido a 1250 h				
Elementos	P1	P2	P3	P4
C	17.52	5.49		16.91
O	27.55		1.99	
Mg			0.44	
Al			1.41	
Si	0.44	0.27	0.24	0.21
S			1.96	
Ca	30.1	3	3.03	
Cr			0.57	0.17
Mn		0.61	2.17	1.34
Fe	24.37	93.64	85.91	81.36

3.3.2.4 Acero envejecido a 1500 h

Para el acero envejecido a 1500 h los análisis puntuales de la Figura 43 y Tabla 18 muestran que para el punto uno, los elementos presentes en mayor proporción son C, O y Ca lo cual puede dar la formación de un carbonato de calcio. Para el punto dos, se muestran que los elementos presentes en mayor proporción son C y Fe lo

cual puede dar lugar a la formación de cementita. Para el punto tres, los elementos presentes son el C, O Si y Fe lo que permite visualizar que hay formación de óxidos y carburos. Finalmente para el punto cuatro, los elementos en mayor proporción son C, O, Ca y el Fe por lo que puede dar la formación de carbonatos y carburos.

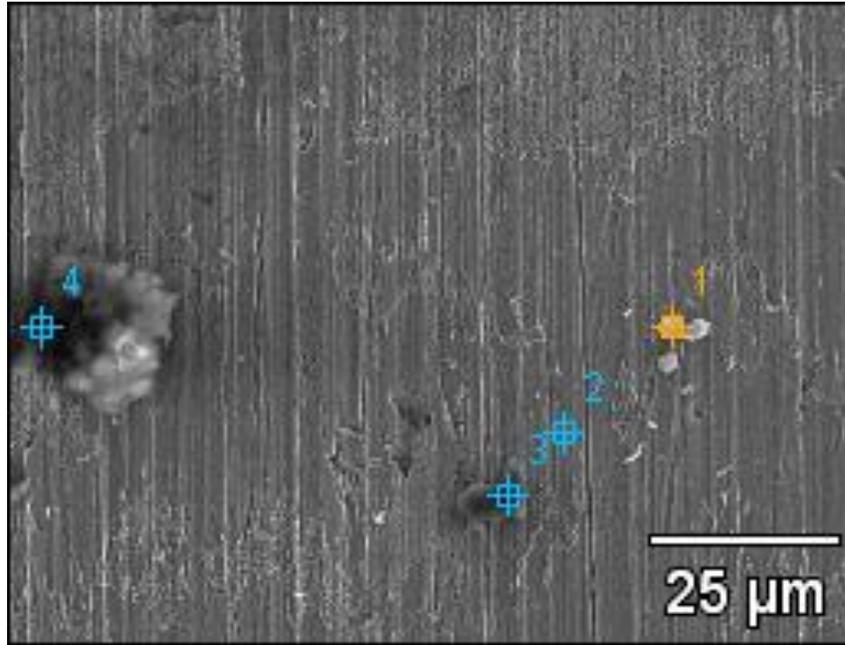


Figura 43. Análisis puntual del acero envejecido a 1500 h

Tabla 20. Elementos presentes en el acero envejecido 1500 h

Acero envejecido a 1500 h				
Elementos	P1	P2	P3	P4
C	30.08	6.91	39.55	77.49
O	37.56		14.03	4.73
Si			21.31	0.28
S				0.24
Ca	25.95			4.90
Cr	0.24			
Mn		1.33		
Fe	5.86	91.76	25.12	12.36

3.3.3 Caracterización de especies cristalinas por DRX

Las Figuras 44 y 45 muestran los difractogramas del acero base y sus tiempos de envejecido sometidos en agua congénita sintética y solución acuosa ácida, donde se identifican las especies cristalinas formadas durante la prueba de inmersión. Las 4 especies cristalinas identificadas son; cementita (Fe_3C), Magemita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) y Siderita (FeCO_3). La presencia de la cementita es un precursor de la formación de una nueva especie, generando la formación de la siderita.

La siderita es una especie protectora, sin embargo, la cantidad formada en la superficie del acero, no es suficiente para tener una capa protectora y estable provocando que se incremente la velocidad de corrosión.

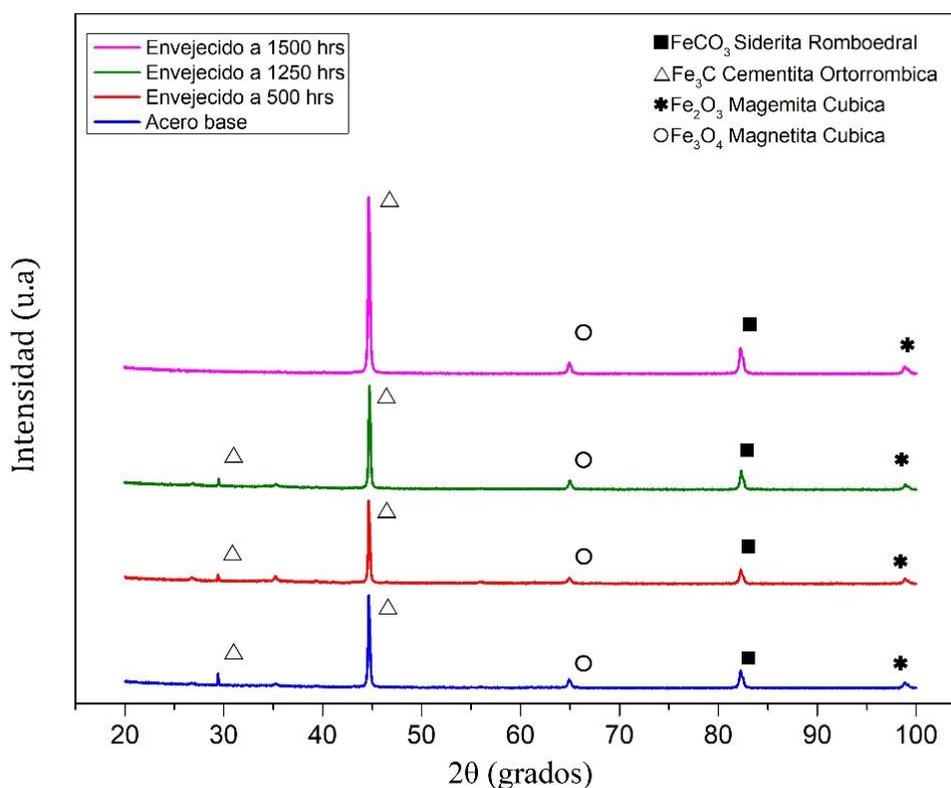


Figura 44. Difractograma del Acero API 5L grado B sometido en agua congénita sintética

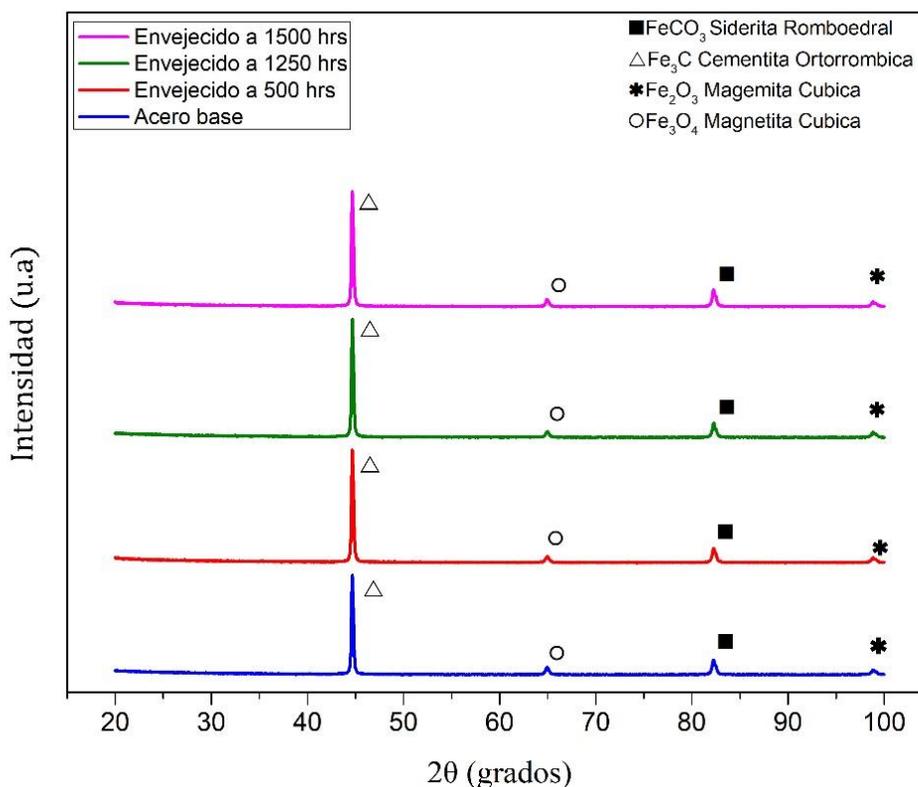


Figura 45. Difractograma del Acero API 5L grado B sometido en solución acuosa ácida

3.4 Evaluación del daño superficial mediante perfilometría

Para analizar el daño superficial del material sometido a pruebas de inmersión a 1, 7, 14, 21 y 30 días de exposición en agua congénita superficial se realizó una limpieza con ultrasonido para remover los productos de corrosión, posteriormente, se observó el daño superficial en un estereoscopio para obtener macrografías y observar de forma general el daño, después se llevó a cabo un análisis en un microscopio óptico a 5x para finalmente realizar el estudio estadístico de picaduras mediante Perfilometría Óptica.

La Tabla 19 se encuentra dividida en 3 columnas, la primera columna es la macrografía de la parte frontal de la pieza, donde se observa que existe un daño superficial causado por el contacto con el agua congénita durante un día, sin embargo, no se percibe de manera clara las picaduras que se generaron. Por lo tanto, se tomaron micrografías a 5x (columna 2) en el punto medio de la pieza donde se puede observar de forma clara que existen picaduras pequeñas. Finalmente, en la columna 3 se observa el análisis superficial mediante Perfilometría óptica, donde se puede observar de forma más clara las picaduras con cierta profundidad. Como

era de esperarse, el acero con mayor tiempo de envejecido presenta mayor densidad y mayor profundidad de las picaduras.

En la Tabla 20 se observan los resultados para las probetas a 7 días de inmersión en agua congénita, mostrando mayor daño superficial conforme transcurre el tiempo de inmersión. De igual manera se aprecia una mayor cantidad de picaduras así como un incremento en la profundidad de las mismas.

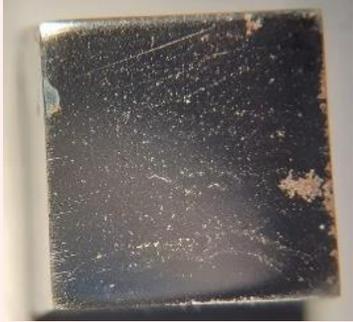
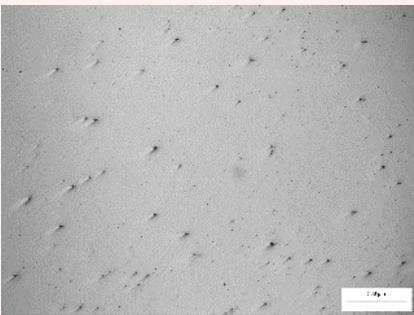
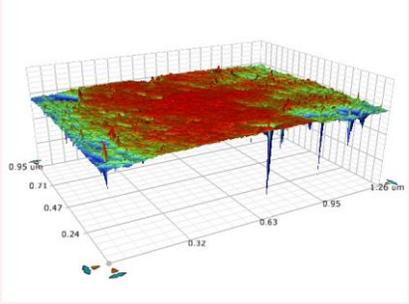
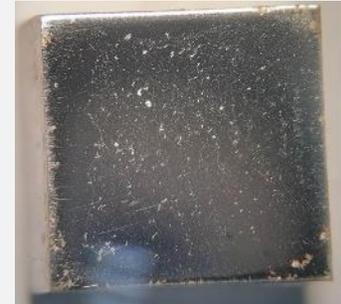
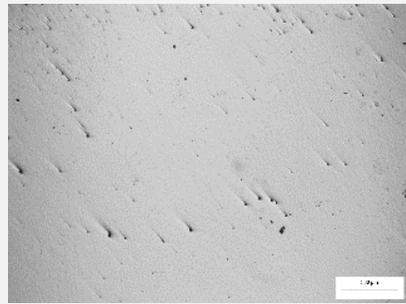
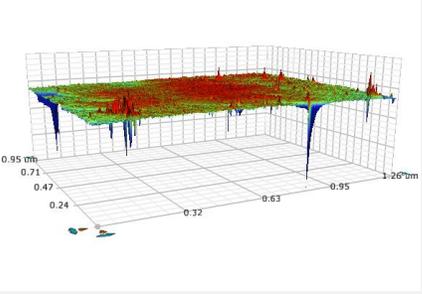
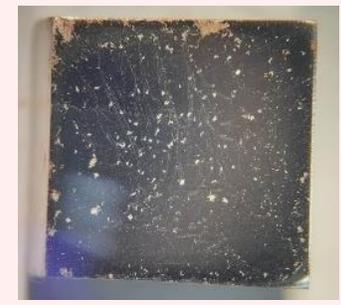
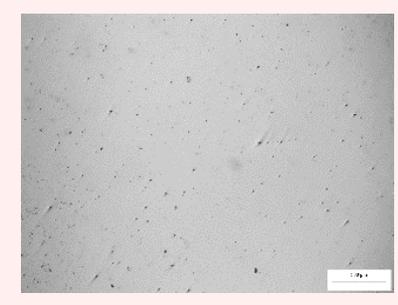
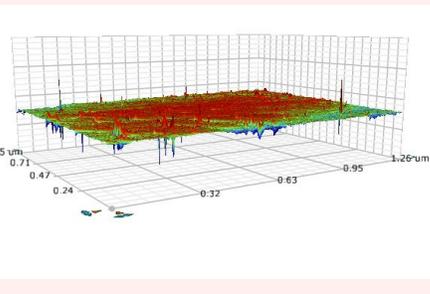
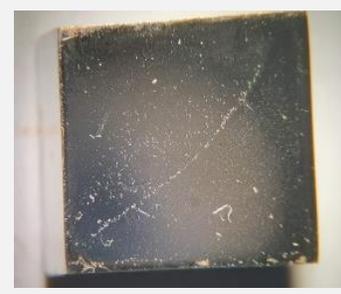
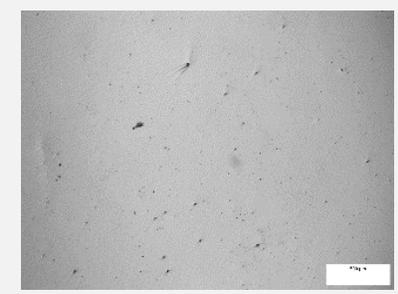
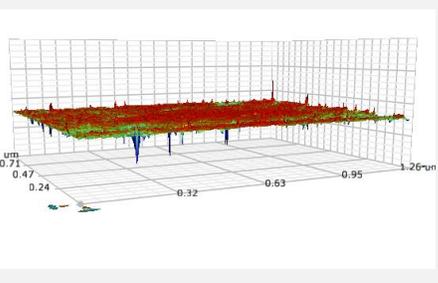
En la Tabla 21 se muestra el daño superficial a 14 días de inmersión, el cual continúa incrementando conforme se incrementa el tiempo de envejecido. Las picaduras son aún más profundas y nuevas picaduras se van generando.

Mientras que en la Tabla 22, se observa que las picaduras han incrementado considerablemente a 21 días en cantidad y profundidad mostrando que no existe una capa protectora de productos de corrosión que permitan que exista una disminución sobre la velocidad de corrosión.

Finalmente, en la Tabla 23 se observa el daño superficial a 30 días de inmersión, observándose una coalescencia de picaduras con una profundidad mayor en comparación de los anteriores tiempos de inmersión, como era de esperarse.

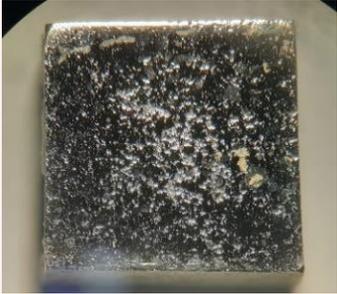
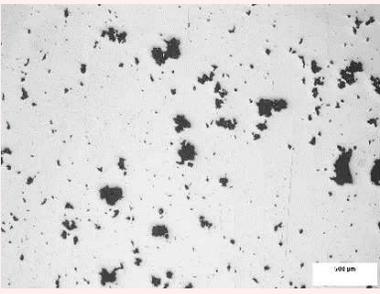
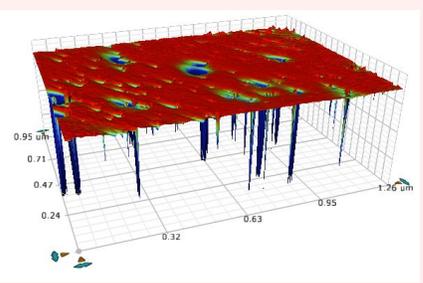
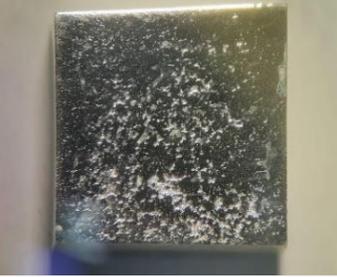
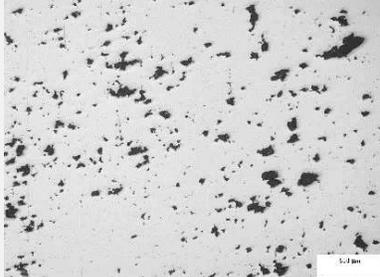
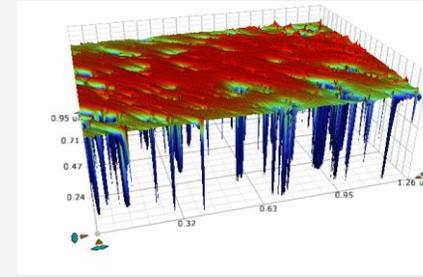
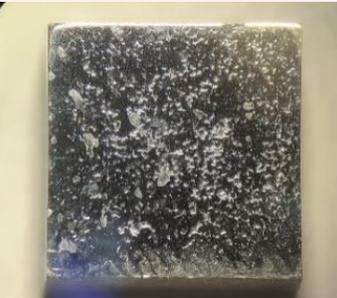
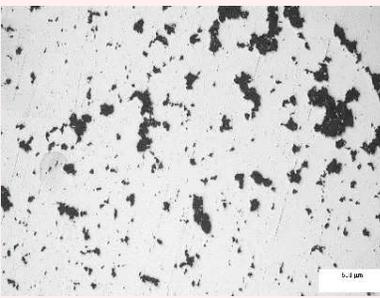
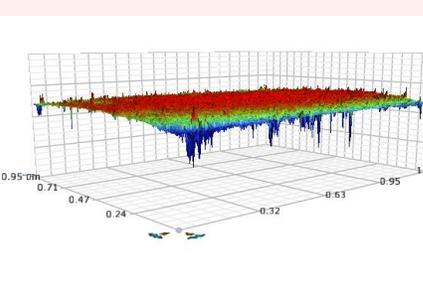
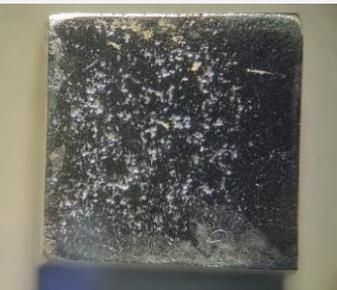
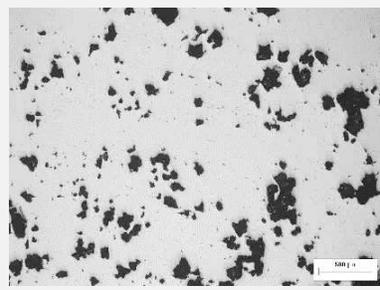
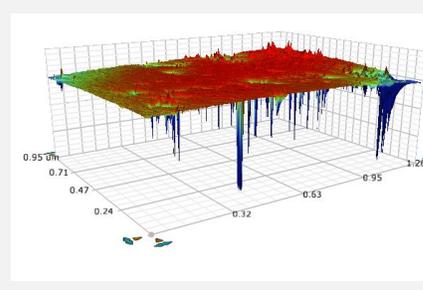
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 21. Daño superficial a 1 día de inmersión

	Macro	Micro	Perfilometría
Acero base			
Tiempo de envejecido a 500 h			
Tiempo de envejecido a 1250 h			
Tiempo de envejecido a 1500 h			

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 22. Daño superficial a 7 días de inmersión

	Macro	Micro	Perfilometría
Acero base			
Tiempo de envejecido a 500 h			
Tiempo de envejecido a 1250 h			
Tiempo de envejecido a 1500 h			

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 23. Daño superficial a 14 días de inmersión

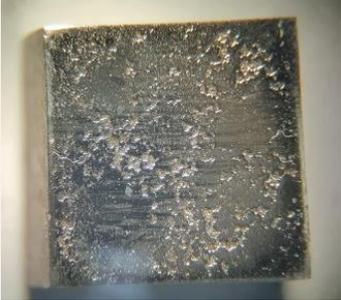
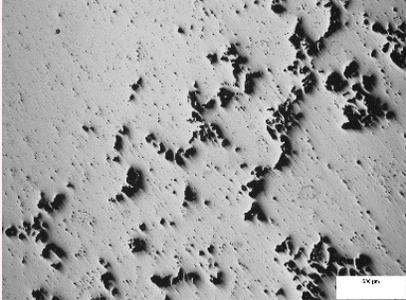
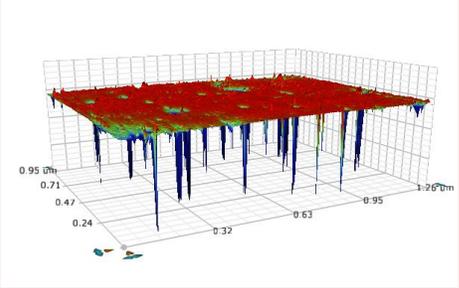
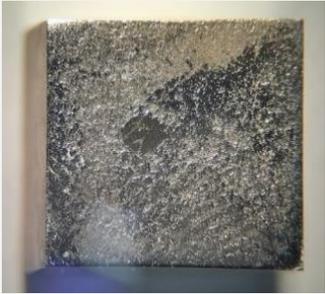
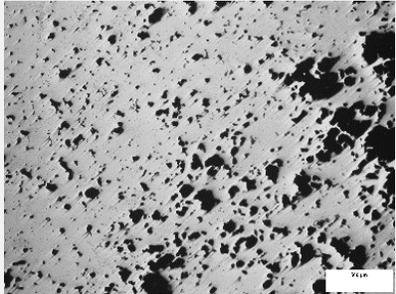
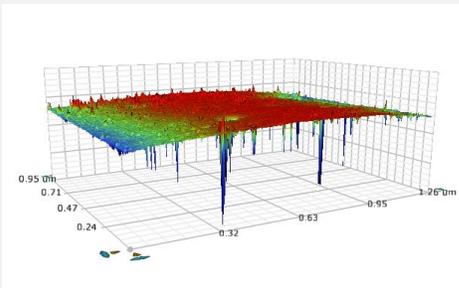
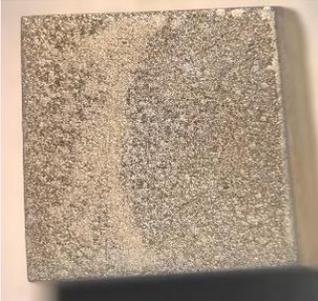
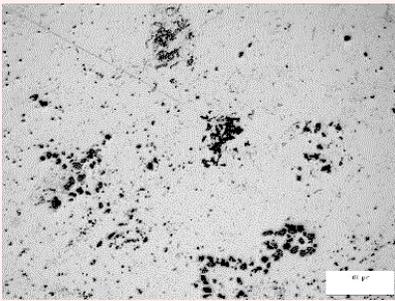
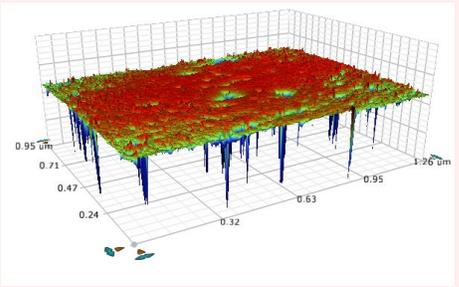
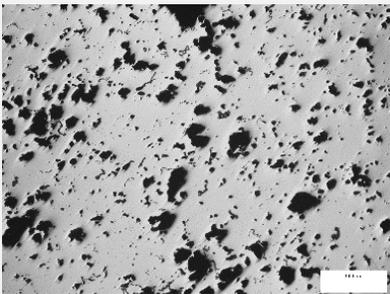
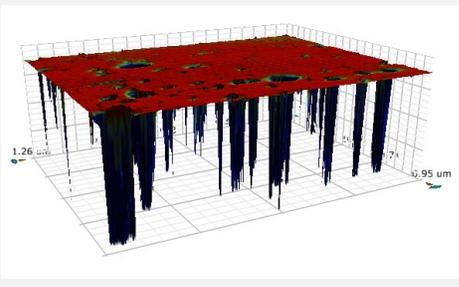
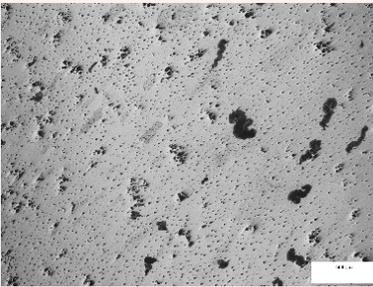
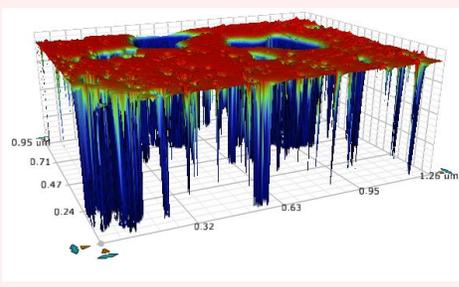
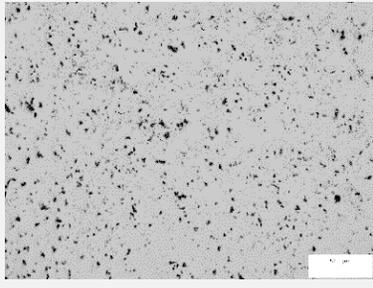
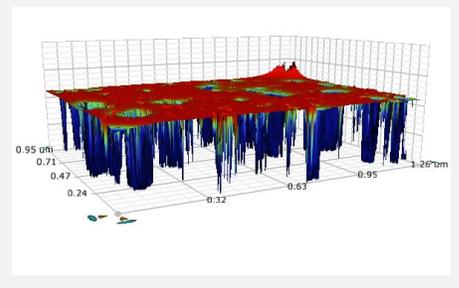
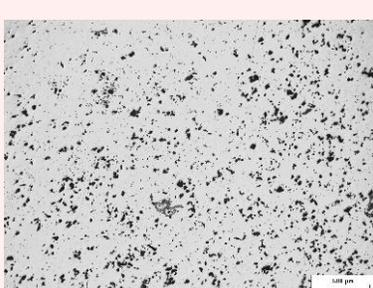
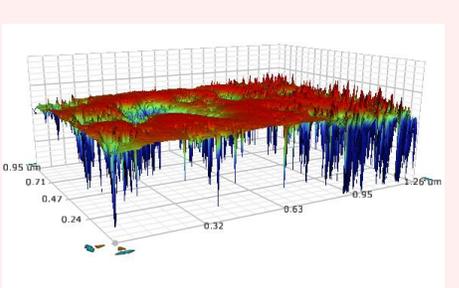
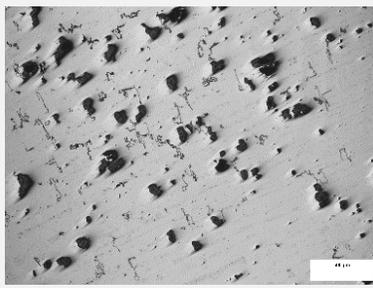
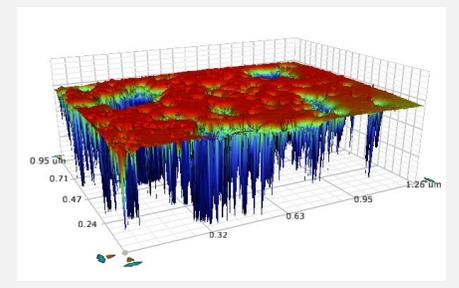
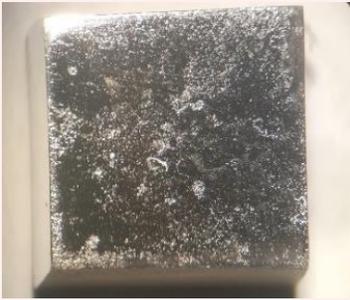
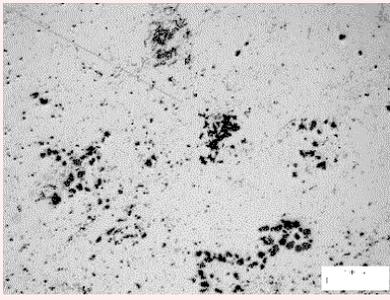
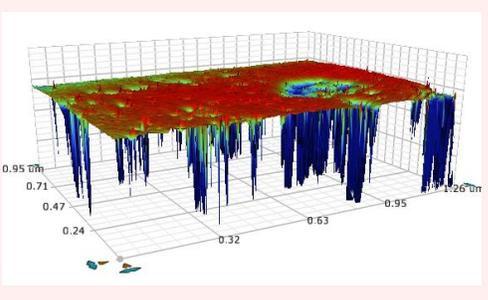
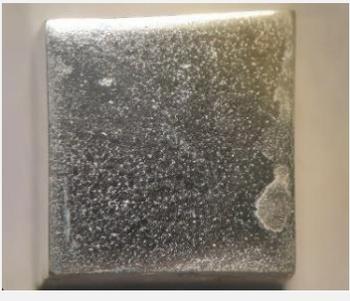
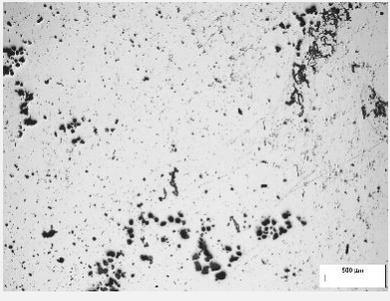
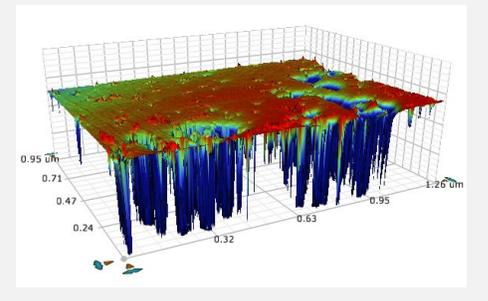
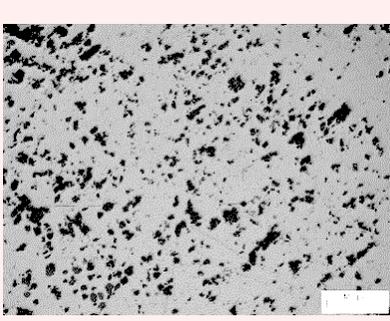
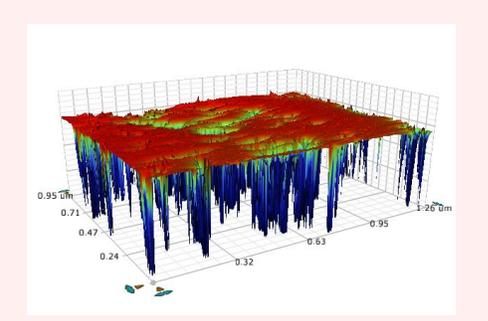
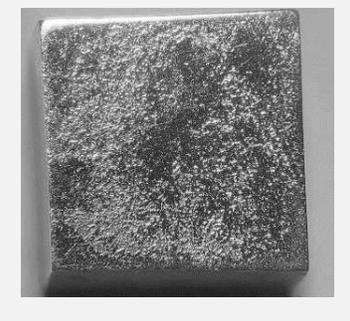
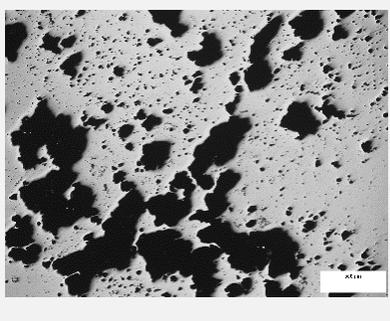
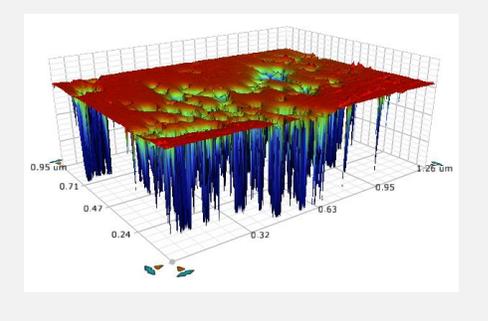
	Macro	Micro	Perfilometría
Acero base			
Tiempo de envejecido a 500 h			
Tiempo de envejecido a 1250 h			
Tiempo de envejecido a 1500 h			

Tabla 24. Daño superficial a 21 días de inmersión

	Macro	Micro	Perfilometría
Acero base			
Tiempo de envejecido a 500 h			
Tiempo de envejecido a 1250 h			
Tiempo de envejecido a 1500 h			

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 25. Daño superficial a 30 días de inmersión

	Macro	Micro	Perfilometría
Acero base			
Tiempo de envejecido a 500 h			
Tiempo de envejecido a 1250 h			
Tiempo de envejecido a 1500 h			

3.5 Análisis estadístico de crecimiento y generación de picaduras en acero envejecido artificialmente

En trabajos de investigación realizados con anterioridad [34,44-46] se ha demostrado la naturaleza aleatoria del crecimiento de picaduras. Sin embargo, resulta de interés conocer cuál es el comportamiento aleatorio de este fenómeno en un acero al carbono envejecido. Como se ha mencionado anteriormente, en el presente trabajo de investigación se utilizó un acero API 5L Grado B. Este acero fue envejecido isotérmicamente siguiendo el proceso ya descrito en capítulos anteriores y que fue utilizado por Vargas-Arista [41] y González-Arévalo [42].

Para investigar el comportamiento estocástico del crecimiento de picadura, se realizaron pruebas de inmersión en una solución que simula ambiente de aguas congénitas (ver composición de la solución en Tabla 5). Estas pruebas de inmersión se hicieron a diferentes tiempos: 1, 7, 14, 21 y 30 días. Posteriormente, la profundidad de las picaduras generadas fue medida mediante el uso de un perfilómetro óptico, como es descrito en el Capítulo de Desarrollo Experimental de esta tesis.

La primera característica que se estudió fue el promedio y la evolución de este para diferentes tiempos de inmersión. Esta evolución del crecimiento de las picaduras se muestra en la Figura 46. Se puede observar que a mayor tiempo de envejecido del acero, la profundidad de las picaduras se incrementa. Lo mismo sucede para el tiempo de inmersión, a mayor tiempo de inmersión la profundidad de las picaduras se incrementa.

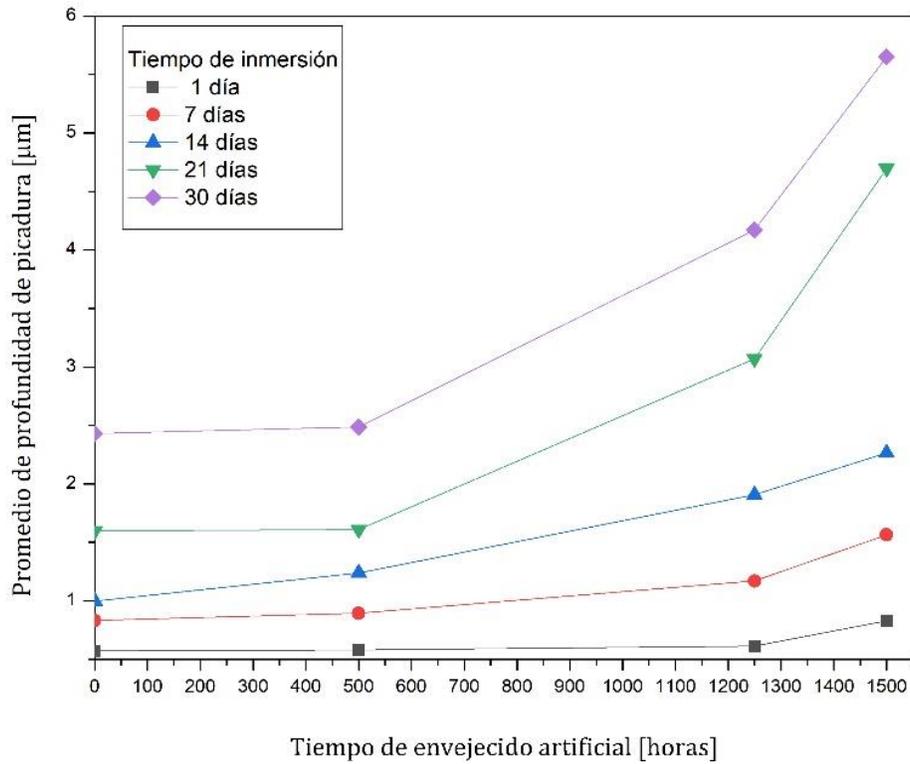


Figura 46. Evolución del promedio de profundidad de picadura para diferentes tiempos de inmersión

Otra característica que se analizó es el número de picaduras generadas conforme aumenta el tiempo de envejecido del acero para diferentes tiempos de inmersión, tal como se muestra en la Figura 47. Para este caso no se encontró una tendencia clara.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

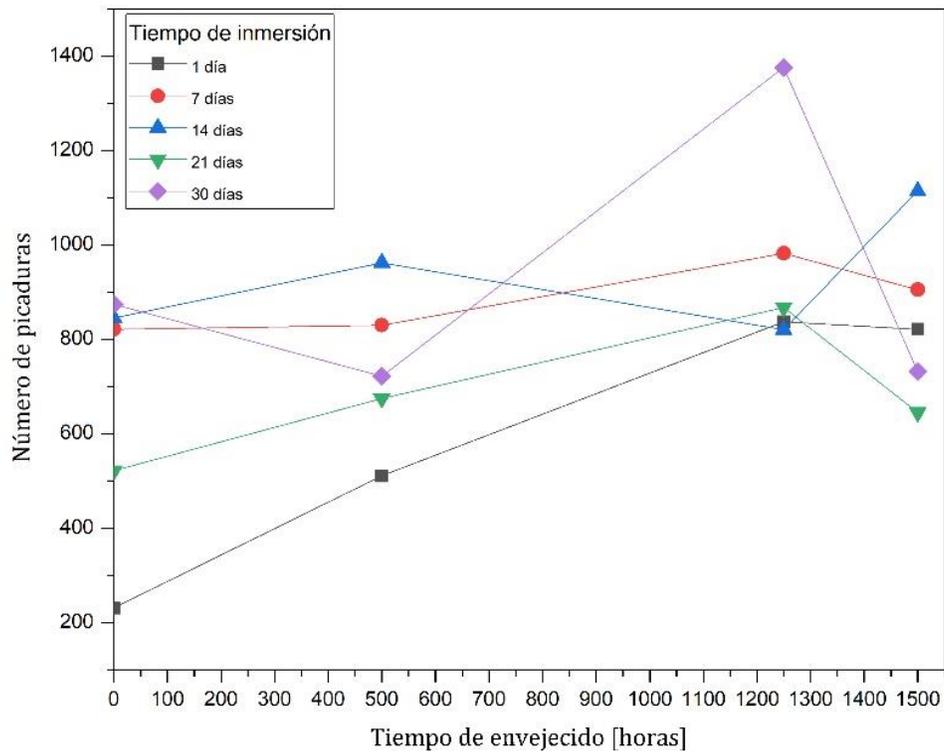


Figura 47. Evolución del promedio de profundidad de picadura para diferentes tiempos de inmersión.

El número de picaduras tienden a aumentar conforme aumenta el tiempo de envejecido, pero en tiempos de envejecido mayor (1500 h) tienden a disminuir ligeramente respecto a 1250 h. Esto se debe a que las picaduras pueden coalescer, por lo tanto, disminuyen en número, pero no en profundidad. Esto se ilustra en la Figura 48.

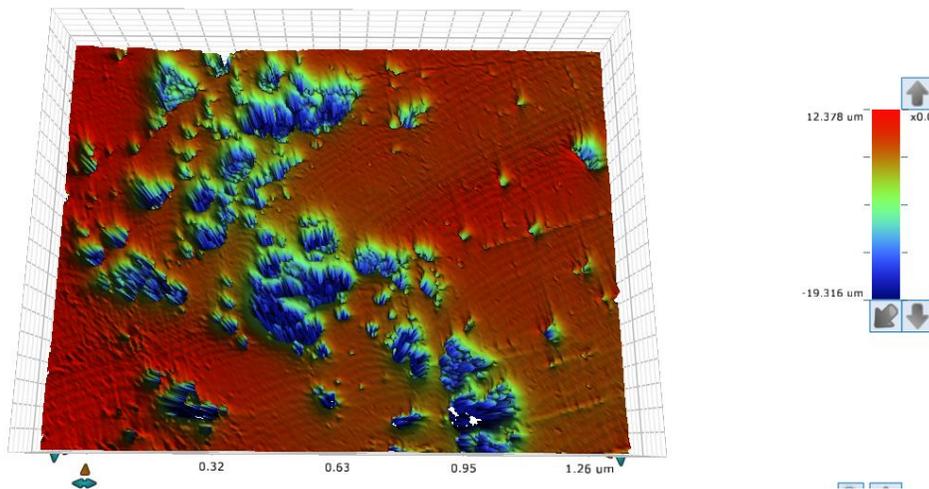


Figura 48. Picaduras coalesciendo a 1500 h de envejecido, 30 días de inmersión

Una característica importante es analizar la desviación estándar. Se puede decir que esta característica define la naturaleza estocástica de este fenómeno ya que es una representación de la dispersión de los datos observados. La Figura 49 esquematiza la evolución de la dispersión de profundidad de picadura conforme se incrementa el tiempo de envejecido del acero API 5L Grado B. Se puede observar que a mayor tiempo de envejecido hay mayor valor de la desviación estándar.

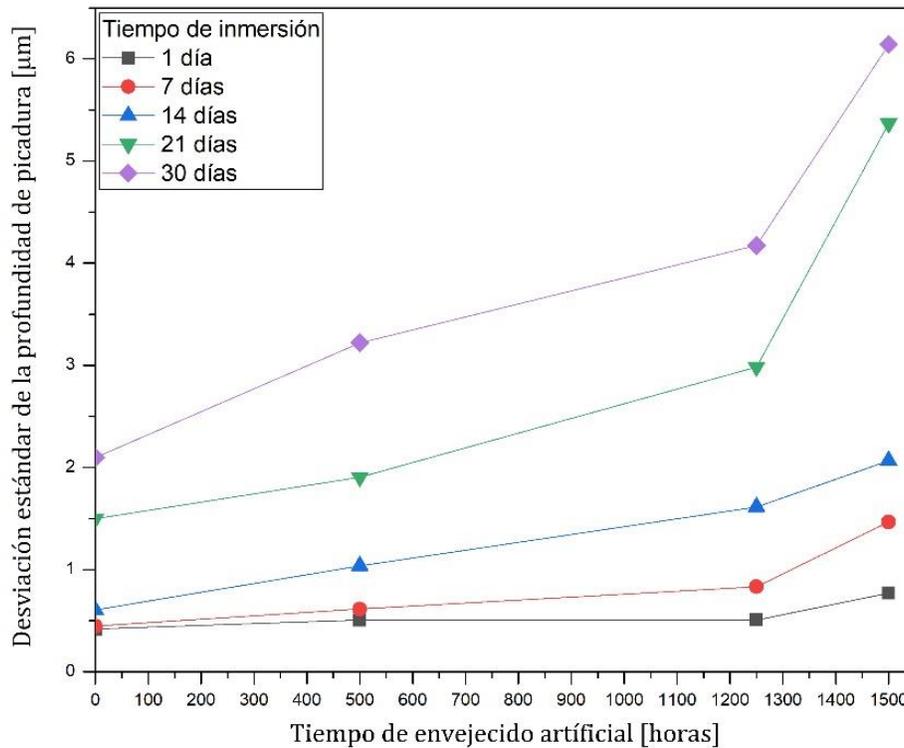


Figura 49. Evolución de la desviación estándar de la profundidad de picadura para diferentes tiempos de inmersión

También conforme aumenta el tiempo de inmersión la desviación estándar aumenta. La desviación estándar tiene la tendencia a incrementar debido a que las picaduras siguen creciendo, pero también se están generando nuevas picaduras como puede verse en la Figura 50.

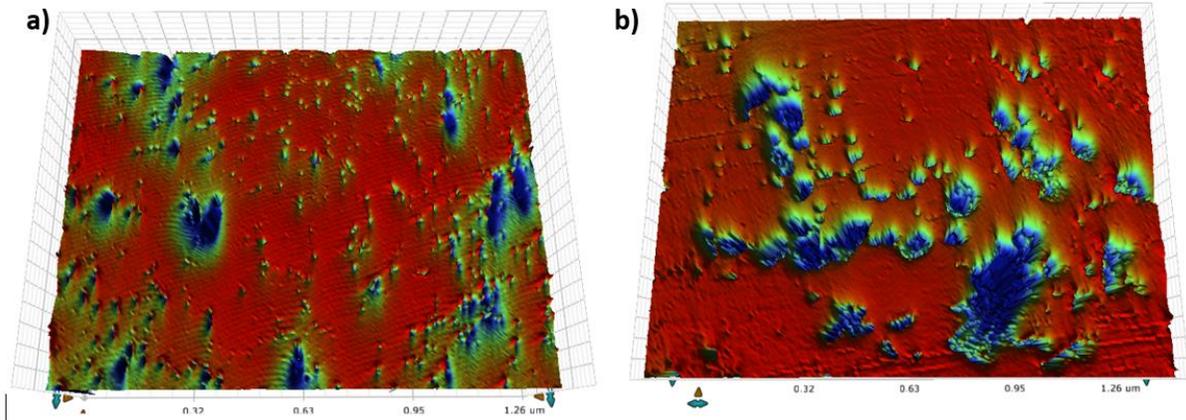


Figura 50. Tiempo de envejecido 1500 horas a) Tiempo de inmersión 21 días b) Tiempo de inmersión 30 días

Las profundidades máximas de picadura encontradas en cada tiempo también fueron graficadas en función del tiempo de envejecido para los diferentes tiempos de inmersión, como se muestra en la Figura 51. De esta figura se puede observar que las profundidades máximas se encontraron a mayor tiempo de envejecido del acero API 5L Grado B.

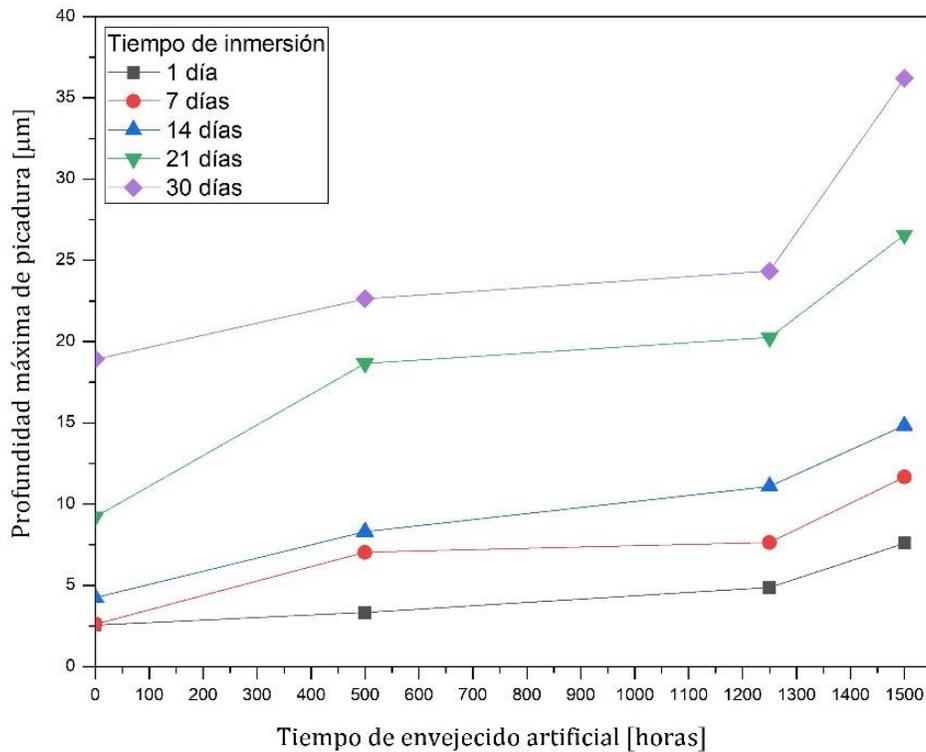


Figura 51 . Evolución del promedio de profundidad de picadura para diferentes tiempos de inmersión.

Resumiendo lo observado en las figuras anteriores se puede decir que los aceros envejecidos tienen mayor susceptibilidad al daño por picadura. Se tiende a aumentar ligeramente el número de picaduras y la profundidad de estas conforme el tiempo de envejecido se incrementa. Otra característica encontrada es que la dispersión de profundidad de picadura también tiende a aumentar conforme avanza el tiempo de envejecido del acero. Asimismo, se confirmó lo encontrado en la literatura ^[34,36] respecto a mayor tiempo de inmersión se tiene mayor profundidad promedio de los defectos y una mayor dispersión.

3.6 Ajuste a distribuciones de probabilidad del crecimiento de picaduras

Para analizar el comportamiento de la población de profundidades de picadura o aplicar este comportamiento en estudios de confiabilidad de estructuras y recipientes a presión es necesario conocer qué funciones de densidad de probabilidad se ajustan mejor. Para analizar este punto, es necesario utilizar los datos de profundidad de picadura observados en cada tiempo que se envejeció el acero y por cada periodo de inmersión.

Las funciones de distribuciones de probabilidad que generalmente se han utilizado para estudiar el fenómeno de corrosión son las siguientes:

- Distribución Gamma de tres parámetros (Gamma 3P).

Esta distribución ha sido utilizada para analizar el fenómeno de corrosión por picaduras por su versatilidad ^[47]. Esto debido a que la distribución Gamma puede comportarse como una distribución LogNormal o Weibull. Ha sido utilizada por Katano^[47], S. Kuniewski^[48], M. Mahmoodian y A. Alani ^[49]. La ecuación que representa la función de distribución de probabilidad es la Ec. (7):

$$f(x) = \frac{(x-\gamma)^{\alpha-1}}{\beta^{\alpha}\Gamma(\alpha)} \exp(-(x-\gamma)/\beta) \quad \dots(7)$$

- α Parámetro de forma
- β Parámetro de escala
- γ Parámetro de localización

- Distribución Gamma de 4 parámetros (Gamma 4P).

Esta distribución es aún más flexible que la distribución Gamma 3P, debido a que tiene como casos especiales la distribución Gamma 3P, Exponencial, LogNormal y Weibull [50]. Ha sido utilizado para representar la corrosión intergranular [51]. El modelo matemático que representa esta distribución está dado por la Ec. (8):

$$f(x) = \frac{k(x-\gamma)^{k\alpha-1}}{\beta^{k\alpha}\Gamma(\alpha)} \exp\left(-((x-\gamma)/\beta)^k\right) \quad \dots(8)$$

- k Parámetro de forma
- α Parámetro de forma
- β Parámetro de escala
- γ Parámetro de localización

- Distribución Generalizada de Valores Extremos (GEV).

Esta distribución también es muy flexible porque puede representar como casos especiales la distribución de Gumbel, Weibull y Fréchet [52]. Por otro lado, ha sido ampliamente utilizada para representar la profundidad de las picaduras [34,44, 53] y está dada por la Ec. (9):

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sigma} \exp\left(- (1+kz)^{-\frac{1}{k}}\right) (1+kz)^{-1-\frac{1}{k}} & k \neq 0 \\ \frac{1}{\sigma} \exp(-z - \exp(-z)) & k = 0 \end{cases}$$

$$z \equiv \frac{x-\mu}{\sigma} \quad \dots(9)$$

Donde:

- k Parámetro de forma
- σ Parámetro de escala
- μ Parámetro de localización

- Distribución de Burr.

Este tipo de distribución no ha sido utilizado para este tipo de análisis, sin embargo, en otros estudios destacan que se puede utilizar de forma precisa para la confiabilidad a partir de esta distribución [55].

La distribución de Burr puede ajustar fenómenos en condiciones extremas [54], como el caso de las picaduras generadas por corrosión. Hay que recordar que este ataque localizado genera una pérdida de metal extrema. Esta distribución ha sido utilizada para representar mediante una distribución que represente los coeficientes de Tafel en corrosión de acero utilizado en construcciones [56]. El modelo matemático que representa esta distribución es la siguiente:

$$f(x) = \frac{\alpha k \left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha-1\alpha}}{\beta \left(1 + \left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha}\right)^{k+1}} \quad \dots(10)$$

Donde:

k Parámetro de forma

α Parámetro de forma

β Parámetro de escala

3.6.1 Parámetros de las distribuciones de probabilidad

Estas cuatro funciones de densidad de probabilidad descritas en la subsección anterior fueron utilizadas para ajustar las poblaciones de profundidad de picaduras observadas. Las Tablas 24-28 muestran los parámetros obtenidos mediante el método de estimación de máxima verosimilitud (MLE) [57] para cada función de distribución de probabilidad estudiada en este trabajo de investigación (Gamma 3P, Gamma 4P, GEV y Burr).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 26. Parámetros obtenidos mediante ajuste para distribuciones de probabilidad usado datos de pruebas de inmersión a 1 día

Distribución	0 horas				500 horas			
	Parámetros				Parámetros			
Gamma 3P	$\alpha = 1.47$	$\beta = 0.34$	$\gamma = 0.07$		$\alpha = 0.97$	$\beta = 0.50$	$\gamma = 0.09$	
Gamma 4P	$\alpha = 1.65$	$\beta = 0.28$	$\gamma = 0.06$	$k = 0.93$	$\alpha = 0.94$	$\beta = 0.52$	$\gamma = 0.09$	$k = 0.99$
GEV	$\mu = 0.37$	$\sigma = 0.26$	$k = 0.16$		$\mu = 0.33$	$\sigma = 0.26$	$k = 0.27$	
Burr	$k = 1.87$	$\alpha = 2.01$	$\beta = 0.70$		$k = 0.99$	$\alpha = 2.15$	$\beta = 0.41$	
Distribución	1250 horas				1500 horas			
	Parámetros				Parámetros			
Gamma 3P	$\alpha = 1.00$	$\beta = 0.51$	$\gamma = 0.10$		$\alpha = 1.53$	$\beta = 0.46$	$\gamma = 0.11$	
Gamma 4P	$\alpha = 0.79$	$\beta = 0.66$	$\gamma = 0.1$		$\alpha = 11.96$	$\beta = 4E-4$	$\gamma = 0.11$	
GEV	$\mu = 0.37$	$\sigma = 0.28$	$k = 0.22$		$\mu = 0.50$	$\sigma = 0.29$	$k = 0.36$	
Burr	$k = 1.40$	$\alpha = 1.99$	$\beta = 0.59$		$k = 0.635$	$\alpha = 0.32$	$\beta = 0.50$	

Tabla 27. Parámetros obtenidos mediante ajuste para distribuciones de probabilidad usado datos de pruebas de inmersión a 7 días

Distribución	0 horas				500 horas			
	Parámetros				Parámetros			
Gamma 3P	$\alpha = 3.02$	$\beta = 0.26$	$\gamma = 0.03$		$\alpha = 1.87$	$\beta = 0.43$	$\gamma = 0.08$	
Gamma 4P	$\alpha = 0.94$	$\beta = 0.85$	$\gamma = 0.10$	$k = 1.74$	$\alpha = 1.86$	$\beta = 0.44$	$\gamma = 0.08$	$k = 1.00$
GEV	$\mu = 0.63$	$\sigma = 0.36$	$k = -0.01$		$\mu = 0.61$	$\sigma = 0.40$	$k = 0.11$	
Burr	$k = 5.21$	$\alpha = 2.21$	$\beta = 1.85$		$k = 2.32$	$\alpha = 2.10$	$\beta = 1.26$	
Distribución	1250 horas				1500 horas			
	Parámetros				Parámetros			
Gamma 3P	$\alpha = 2.28$	$\beta = 0.43$	$\gamma = 0.17$		$\alpha = 1.30$	$\beta = 1.11$	$\gamma = 0.10$	
Gamma 4P	$\alpha = 14.62$	$\beta = 2e-3$	$\gamma = 0.05$	$k = 0.45$	$\alpha = 6.08$	$\beta = 0.02$	$\gamma = 0.07$	$k = 0.45$
GEV	$\mu = 0.81$	$\sigma = 0.38$	$k = 0.26$		$\mu = 0.88$	$\sigma = 0.67$	$k = 0.31$	
Burr	$k = 0.76$	$\alpha = 3.76$	$\beta = 0.87$		$k = 1.26$	$\alpha = 1.98$	$\beta = 1.33$	

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 28. Parámetros obtenidos mediante ajuste para distribuciones de probabilidad usado datos de pruebas de inmersión a 14 días

Distribución	0 horas				500 horas			
	Parámetros				Parámetros			
Gamma 3P	$\alpha = 2.47$	$\beta = 0.37$	$\gamma = 0.06$		$\alpha = 1.60$	$\beta = 0.70$	$\gamma = 0.10$	
Gamma 4P	$\alpha = 4.83$	$\beta = 0.11$	$\gamma = 0.02$	$k = 0.74$	$\alpha = 7.83$	$\beta = 0.01$	$\gamma = 0.07$	$k = 0.45$
GEV	$\mu = 0.71$	$\sigma = 0.42$	$k = 0.08$		$\mu = 0.77$	$\sigma = 0.51$	$k = 0.25$	
Burr	$k = 2.1$	$\alpha = 2.37$	$\beta = 1.30$		$k = 1.28$	$\alpha = 2.28$	$\beta = 1.13$	
Distribución	1250 horas				1500 horas			
	Parámetros				Parámetros			
Gamma 3P	$\alpha = 1.75$	$\beta = 1.02$	$\gamma = 0.11$		$\alpha = 1.47$	$\beta = 1.46$	$\gamma = 0.10$	
Gamma 4P	$\alpha = 11.47$	$\beta = 3.2e-3$	$\gamma = 0.04$	$k = 0.39$	$\alpha = 7.45$	$\beta = 0.02$	$\gamma = 0.05$	$k = 0.43$
GEV	$\mu = 1.15$	$\sigma = 0.68$	$k = 0.35$		$\mu = 1.30$	$\sigma = 0.96$	$k = 0.30$	
Burr	$k = 0.66$	$\alpha = 3.10$	$\beta = 1.16$		$k = 1.07$	$\alpha = 2.14$	$\beta = 1.72$	

Tabla 29. Parámetros obtenidos mediante ajuste para distribuciones de probabilidad usado datos de pruebas de inmersión a 21 días

Distribución	0 horas				500 horas			
	Parámetros				Parámetros			
Gamma 3P	$\alpha = 1.24$	$\beta = 1.19$	$\gamma = 0.11$		$\alpha = 0.76$	$\beta = 2.02$	$\gamma = 0.10$	
Gamma 4P	$\alpha = 7.00$	$\beta = 0.01$	$\gamma = 0.07$	$k = 0.42$	$\alpha = 1.73$	$\beta = 0.48$	$\gamma = 0.10$	$k = 0.61$
GEV	$\mu = 0.90$	$\sigma = 0.67$	$k = 0.32$		$\mu = 0.73$	$\sigma = 0.75$	$k = 0.38$	
Burr	$k = 1.19$	$\alpha = 2.03$	$\beta = 1.31$		$k = 1.24$	$\alpha = 1.50$	$\beta = 1.16$	
Distribución	1250 horas				1500 horas			
	Parámetros				Parámetros			
Gamma 3P	$\alpha = 1.16$	$\beta = 2.54$	$\gamma = 0.10$		$\alpha = 0.99$	$\beta = 4.63$	$\gamma = 0.10$	
Gamma 4P	$\alpha = 1.71$	$\beta = 1.42$	$\gamma = 0.09$	$k = 0.81$	$\alpha = 8.59$	$\beta = 5.3E-3$	$\gamma = 2E-4$	$k = 0.33$
GEV	$\mu = 1.70$	$\sigma = 1.45$	$k = 0.28$		$\mu = 2.14$	$\sigma = 1.95$	$k = 0.42$	
Burr	$k = 2.43$	$\alpha = 1.51$	$\beta = 4.69$		$k = 0.86$	$\alpha = 1.85$	$\beta = 2.47$	

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 30. Parámetros obtenidos mediante ajuste para distribuciones de probabilidad usado datos de pruebas de inmersión a 30 días

Distribución	0 horas				500 horas			
	Parámetros				Parámetros			
Gamma 3P	$\alpha = 2.03$	$\beta = 1.12$	$\gamma = 0.14$		$\alpha = 0.75$	$\beta = 3.26$	$\gamma = 0.10$	
Gamma 4P	$\alpha = 11.88$	$\beta = 6E-3$	$\gamma = 0.03$	$k = 0.43$	$\alpha = 1.41$	$\beta = 1.12$	$\gamma = 0.10$	$k = 0.64$
GEV	$\mu = 1.50$	$\sigma = 0.82$	$k = 0.35$		$\mu = 1.02$	$\sigma = 1.14$	$k = 0.42$	
Burr	$k = 0.47$	$\alpha = 4.01$	$\beta = 1.31$		$k = 1.24$	$\alpha = 1.50$	$\beta = 1.16$	
Distribución	1250 horas				1500 horas			
	Parámetros				Parámetros			
Gamma 3P	$\alpha = 0.98$	$\beta = 4.11$	$\gamma = 0.11$		$\alpha = 0.94$	$\beta = 6.22$	$\gamma = 0.25$	
Gamma 4P	$\alpha = 1.84$	$\beta = 1.43$	$\gamma = 0.10$	$k = 0.68$	$\alpha = 5.64$	$\beta = 0.04$	$\gamma = 0.22$	$k = 0.37$
GEV	$\mu = 2.09$	$\sigma = 2.19$	$k = 0.27$		$\mu = 2.80$	$\sigma = 2.89$	$k = 0.35$	
Burr	$k = 2.43$	$\alpha = 1.51$	$\beta = 4.69$		$k = 0.86$	$\alpha = 1.85$	$\beta = 2.47$	

Una vez obtenidos estos parámetros para cada una de las distribuciones de probabilidad se evaluó la aceptación o rechazo del ajuste. Es decir, es necesario saber que tanto se ajustan a los datos observados en las funciones de probabilidad teóricas con los parámetros encontrados. Para ello se utilizaron 2 pruebas: Kolmogorov-Smirnov y Anderson-Darling [56]. Ambas pruebas con un nivel de significancia de 0.05.

En las Tablas 29-33 se muestran que distribuciones de probabilidad cumplen con el criterio de ser aceptadas con un nivel de significancia de 0.05. Las distribuciones con el símbolo (✓) son aceptadas, mientras que las distribuciones con el símbolo (X) son rechazadas.

Tabla 31. Aceptación o rechazo de ajuste de los datos de profundidad de picadura obtenidas a 1 día de inmersión para diferentes distribuciones de probabilidad con un nivel de significancia de 0.05 ($\alpha = 0.05$)

Distribución	Acero base		500 horas		1250 horas		1500 horas	
	K-S	A-D	K-S	A-D	K-S	A-D	K-S	A-D
Gamma 3P	✓	✓	✓	✓	✓	✓	X	X
Gamma 4P	✓	✓	✓	X	✓	X	✓	✓
GEV	✓	✓	✓	✓	✓	X	✓	✓
Burr	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 32. Aceptación o rechazo de ajuste de los datos de profundidad de picadura obtenidas a 7 días de inmersión para diferentes distribuciones de probabilidad con un nivel de significancia de 0.05 ($\alpha = 0.05$)

Distribución	0 horas		500 horas		1250 horas		1500 horas	
	K-S	A-D	K-S	A-D	K-S	A-D	K-S	A-D
Gamma 3P	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Gamma 4P	✓	✓	✓	✓	X	X	✓	✓
GEV	✓	✓	✓	✓	X	X	X	X
Burr	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Tabla 33. Aceptación o rechazo de ajuste de los datos de profundidad de picadura obtenidas a 14 días de inmersión para diferentes distribuciones de probabilidad con un nivel de significancia de 0.05 ($\alpha = 0.05$)

Distribución	0 horas		500 horas		1250 horas		1500 horas	
	K-S	A-D	K-S	A-D	K-S	A-D	K-S	A-D
Gamma 3P	✓	✓	X	X	X	X	X	X
Gamma 4P	✓	✓	✓	✓	X	X	X	X
GEV	✓	✓	✓	✓	X	X	✓	✓
Burr	✓	✓	✓	✓	✓	X	✓	✓

Tabla 34. Aceptación o rechazo de ajuste de los datos de profundidad de picadura obtenidas a 21 días de inmersión para diferentes distribuciones de probabilidad con un nivel de significancia de 0.05 ($\alpha = 0.05$)

Distribución	0 horas		500 horas		1250 horas		1500 horas	
	K-S	A-D	K-S	A-D	K-S	A-D	K-S	A-D
Gamma 3P	X	X	X	X	X	X	X	X
Gamma 4P	X	X	✓	X	✓	X	X	X
GEV	✓	✓	X	X	✓	✓	X	X
Burr	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	X

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 35. Aceptación o rechazo de ajuste de los datos de profundidad de picadura obtenidas a 30 días de inmersión para diferentes distribuciones de probabilidad con un nivel de significancia de 0.05 ($\alpha = 0.05$)

Distribución	0 horas		500 horas		1250 horas		1500 horas	
	K-S	A-D	K-S	A-D	K-S	A-D	K-S	A-D
Gamma 3P	X	X	X	X	X	X	X	X
Gamma 4P	X	X	✓	X	✓	X	X	X
GEV	✓	✓	X	X	X	X	X	X
Burr	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	X

En las Figuras 52-54 se muestran los resultados del ajuste de las profundidades de picadura en base a las funciones de densidad de probabilidad teóricas.

En la Figura 52 se muestra el histograma de las profundidades de picadura observadas para un día de inmersión para el acero base. En este caso y según lo mostrado en la Tabla 29 todas las distribuciones se ajustan de manera adecuada para un nivel de significancia de 0.05.

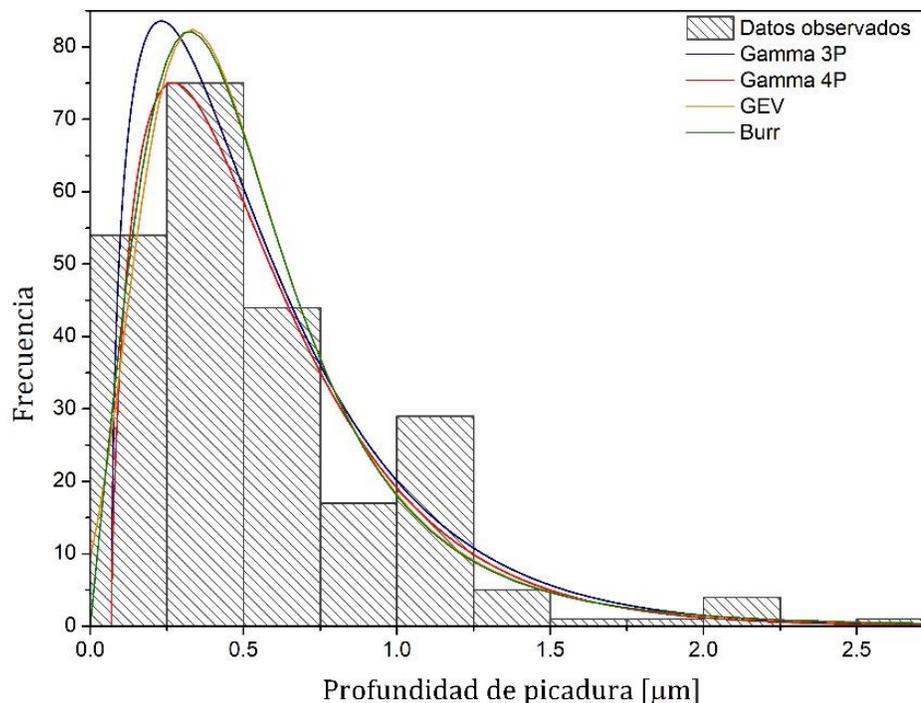


Figura 52. Histograma de profundidades de picadura observadas a 1 día de inmersión para un acero base y las funciones de distribución de probabilidad ajustadas a los datos observados

La Figura 53 muestra las profundidades de picadura generadas para un tiempo de envejecido de 1250 horas y a 7 días de inmersión. Con la información mostrada en la Tabla 30, se puede determinar que no fueron aceptados con un nivel de significancia de 0.05 las distribuciones Gamma 4P y GEV.

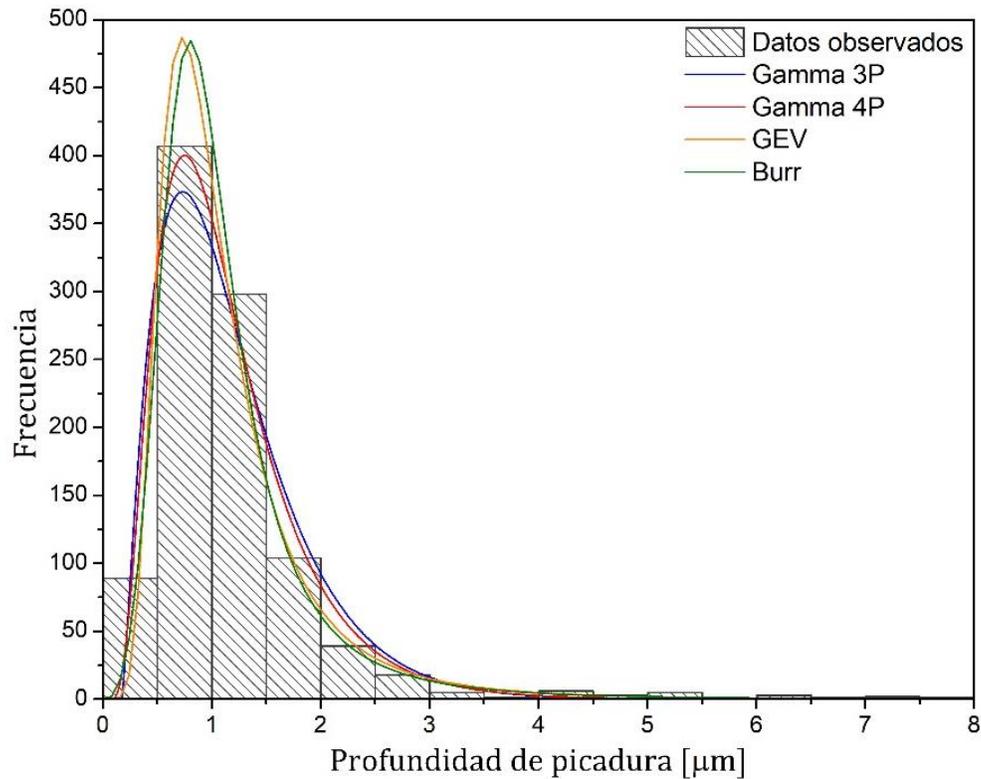


Figura 53. Histograma de profundidades de picadura observadas a 7 días de inmersión en un acero envejecido 1250 horas y las funciones de distribución de probabilidad ajustadas a los datos observados

La Figura 54 muestra el histograma para profundidades de picaduras generadas a 30 días de inmersión para un tiempo de envejecido de 1500 horas. De acuerdo con los datos de la Tabla 33, solamente la distribución de Burr puede ser aceptada como representativa con un nivel de significancia de 0.05.

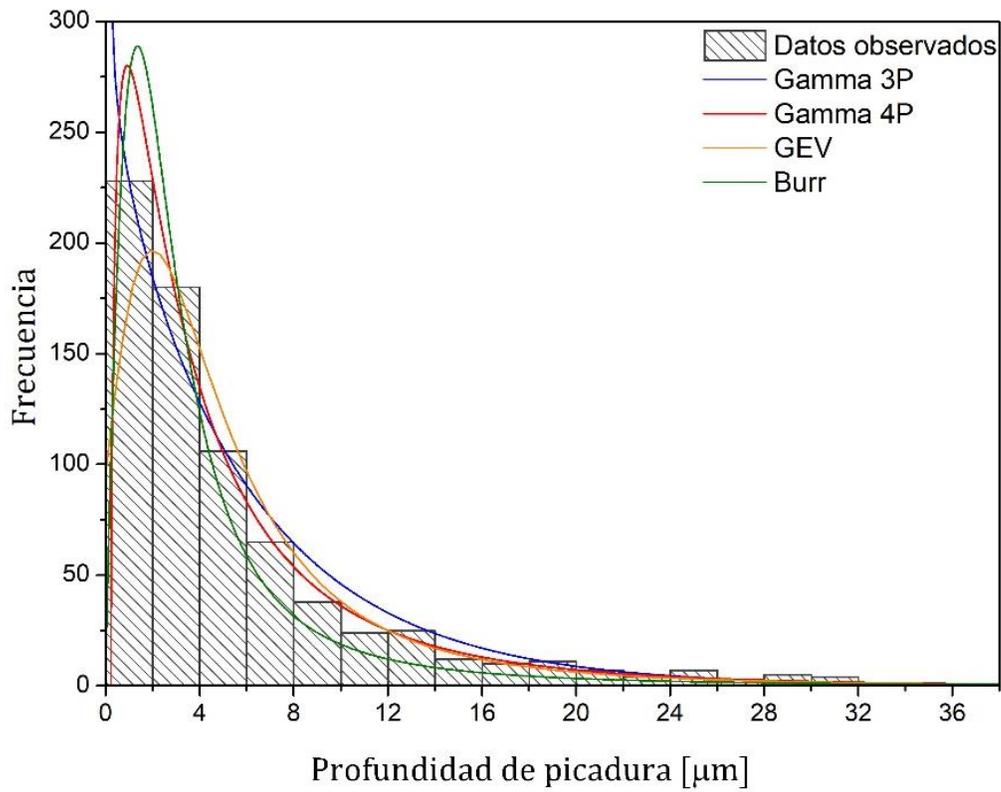


Figura 54. Histograma de profundidades de picadura observadas a 30 días de inmersión en un acero envejecido 1500 horas y las funciones de distribución de probabilidad ajustadas a los datos observados

Conclusiones

Se estudió el comportamiento electroquímico del acero a diferentes tiempos de envejecido mediante pruebas de potencial a circuito abierto, curvas potenciodinámicas y resistencia a la polarización, además se realizó un estudio estadístico del daño superficial causado por picaduras mediante perfilometría óptica. De acuerdo a los resultados obtenidos durante las pruebas, se puede concluir lo siguiente:

1. El tratamiento térmico de envejecido provocó un cambio importante sobre la microestructura, observándose un incremento en el tamaño de grano a medida que se incrementa el tiempo de envejecido. Así mismo, se presenta un cambio en el % de fases (incremento en el % de fase ferrita y disminución en el % de perlita).
2. La velocidad de corrosión tiene una tendencia a incrementar conforme el tiempo de envejecido se incrementa tanto en una solución de aguas congénitas sintéticas (corrosión interna) como en una solución acuosa ácida (corrosión externa). Esto puede atribuirse al incremento del tamaño de grano y al comportamiento de los iones cloruro en la solución utilizada para las pruebas electroquímicas. Esta tendencia confirma lo encontrado en la literatura.
3. Los principales productos de corrosión que se forman son Siderita (FeCO_3) y Cementita (Fe_3C), los cuales tienden a adherirse en la fase perlítica, sin embargo, la disminución en el % de fase perlítica debido al envejecido, no permite la formación una capa protectora estable en el acero y por ende exista un incremento sobre la velocidad de corrosión.
4. La media y la desviación estándar de las profundidades de picadura generadas por pruebas de inmersión aumentan conforme se incrementa el tiempo de envejecimiento del acero. Específicamente, el Acero API 5L Grado B, tiende a generar picaduras más profundas y con mayor dispersión conforme se va envejeciendo.
5. Las funciones de densidad de probabilidad teóricas utilizadas: Gamma 3P, Gamma 4P, GEV y Burr) para ajustar los valores observados de profundidad

de picaduras están sesgadas hacia valores pequeños, es decir hacia la izquierda. Esto significa que el fenómeno de crecimiento de picadura en aceros envejecidos NO puede ser representado por una distribución simétrica como una Normal.

6. La única función de densidad de probabilidad que ajustó correctamente en todas pruebas de inmersión con un nivel de significancia de 0.05 en todos los casos es la distribución de Burr.

7. Analizando el parámetro de forma de la distribución GEV (k), se puede observar que en todos los casos tiene un valor mayor a cero. Esto indica que la distribución de Fréchet, que es un caso especial de la distribución GEV, también puede ser representativa de este fenómeno.

8. Los resultados obtenidos de las pruebas electroquímicas y del análisis estadístico del conteo de picaduras obtenido por la técnica de perfilometría; indican que el deterioro por corrosión del acero API 5L Grado B se incrementa conforme se envejece.

Bibliografía

1. M. El-Gammal, H. Mazhar, J.S. Cotton, C. Shefski, J. Pietralik, C.Y. Ching. The hydrodynamic effects of single-phase flow on flow accelerated corrosion in a 90-degree elbow. *Nuclear Engineering and Design*, 1589-1598.
2. Wahel H., A., Mufatiu M, B., Meamer, E., & Abdelsalam , A. (2012). Flow and mass transfer downstream of an orifice under flow accelerated corrosion conditions. *Nuclear Engineering and Design*, 52-67.
3. Dooley, R., & V.K, C. (2000). Flow accelerated corrosion of pressure vessels in fossil plants. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 85-90.
4. R.S, R. (1993). Tratamientos de agua residuales. *Reverte*
5. Shercliff H.R, Ashby, M. F. A process model for age hardening of aluminium alloys. *Acta meta, mater.* Vol. 38 N.10,1803-1802.
6. Trethewey, K., & Almeraya, R. (2000). Corrosion. *Instituto Tecnológico de Chihuahua*.
7. Salazar Jimenez, J. A. (2015). Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales. *Tecnología en marcha*, 127-136.
8. Yuan, X.X., Pandey, M.D., Bickel, G.A., 2008. *Nuclear Engineering and Design* 238,16–24.
9. Mehdi, j., Reza, C., & Shima, B. (2019). Investigation on the efficiency of corrosion inhibitor in CO₂ corrosion of carbon steel in the presence of iron carbonate scale. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 197-205.
10. Asphahani, A.I., Sulence W.L. (1987) Pitting Corrosion, *Metals Handbook Vol.13 Corrosion* A.S.M International.
11. Vivekanand, K. (2014). Flow accelerated corrosion: Forms, Mechanisms and Case studies. *Procedia Engineering*, 576-588.
12. Zhang, G., & Cheng, Y. (2010). Electrochemical characterization and computational fluid dynamics simulation of flow-accelerated corrosion of X65 steel in a CO₂-saturated oilfield formation water. *Corrosion Science*, 2716-2724.
13. Avner, S. H. (1988). *Introducción a la metalurgia física* . McGraw-Hill.
14. Revie, R. (2000). *Corrosion Handbook*. Editorial John Wiley & Sons Inc, 2a Ed.
15. R.W. Manuel, *Corrosion* 3, 9 (1947): p 197.

16. C.A. Palacios, J.R. Shadley, *Corrosion* 47, 2 (1991): p 122.
17. R.H. Hausler, D.W. Stegman, "CO₂ Corrosion and Its Prevention by Chemical Inhibition in Oil and Gas Production," *CORROSION/88*, paper no. 363 (Houston, TX: NACE, 1988)
18. K. Gao, F. Yu, X. Pang, G. Zhang, L. Qiao, W. Chu, M. Lu, Mechanical properties of CO₂ corrosion product scales and their relationship to corrosion rates, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2796–2803.
19.] A. Dugstad, The Importance of FeCO₃ Supersaturation on the CO₂ Corrosion of Carbon Steels, *CORROSION/92*, Paper No. 92, NACE, Houston, TX, 1992
20. Clover D. Kinsella B. Pejic, B. and Marcor DE " The influence of microstructure on the corrosion rate of various carbon steels " *Journal of Applied Electrochemistry* Vol. 35(2005) pp. 139–149.
21. Boyer H.E. and Kubbs J.J. ASM, Metals Park, "Heat Treaters Guide: Standard Practice and Procedure for Steel ", eds. P.M.Unterweiser," Ohio, (1982).
22. Yun Soo Lim Joung Soo Kim Se Jin Ahn Hyuk Sang Kwon Yasuyuki Katada " The influences of microstructure and nitrogen alloying on pitting corrosion of type 316L and 20 wt.% Mn-substituted type 316L stainless steels" *Corrosion Science*, Vol. 43 (2001), pp. 53-68.
23. Fontana, M. (1986). *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill.
24. A. Cinitha et al., *KSCE Journal of Civil Engineering* 18, 6 (2014), 1735-1744
25. *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*, E. E. Stansbury, R. A. Buchanan, 2000, ASM International
26. Klinessmith, E. Dawn, McCuen, H, Richard, and Pedro, A. (2007). "Effect of environmental conditions on corrosion rates." *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 19, No. 2, pp. 121-129
27. Petia Mijaylova, N., Birkle, P., & Ramirez Camperos, E. (s.f.). Tratamiento de agua de la desalacion del petrole para su aprovechamiento en inyeccion al subsuelo . *Instituto Mexicano de tecnologia del agua*.
28. Area Waste Management Plan for Drilling and Production Operations, CT Stilwell, Arco Oil and Gas Co. Midland, Texas. Presented at the First International Symposium on Oil and Gas Exploration and Production Waster Managment Practices, Septemeber 10-13 1990, New Orleans, Lousiana. EPA.

29. Components of Produced Water: A compilation of results form several industrial studies,MT Steverson, Texaco Inc. SPE Paper 23313. Presented at the First international congerence on health safery and enviromente held in the hague Nethelands.
30. Standards and enforcemente for Air and Water pollution control,US enviromental protection Agency, March 1973.Washington.DC.20460.
31. Bard, J., & Faulkener, L. (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and applicattions* . U.S.A: John Wiley and Sons.
32. Austalian Transport Safewry Bureau (2007). How old is too old? The impact of ageing aircraft on aviation safery. Sidney.
33. Cuniberti A. Tolley A., Giovachini R., Castro Riglos, V, (2006). Influencia del envejecimiento natural sobre la precipitación y las propiedades mecánicas de una aleación Al-Mg-Si. En IX Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales.
34. Velazquez, J., Cruz Ramirez, J., A., V., Venegas, V., & Caleyó, F. (2017). Modeling localized corrosion of pipeline sttel in oilfield produced water enviroments. *Engineering Failure Analysis*, 216-231
35. Zhao, J., Xiong, D., Zeng, Q., & Tian, B. (2019). A comparative study on the corrosion behaviors of X100 steel in simulated oilfield brines undes static and dynamic conditions. *Journal of Petroleum and Engineering*, 1109-1120.
36. Velázquez, J., Caleyó, F., Valor, A., & Hallen, J. (2009). Predictive Model for Pitting Corrosion in Buried Oil and Gas Pipelines. *Corrosion Engineering Seccion*, 332-345.
37. Abdelbaki, B., Ahmed Gomaa, T., Mustafa, N., Ibelwaleed, H., & Okonkwo, P. (2018). Effect of temperature and fluid speed on the corrosion behavior of carbon steel pipeline in Qatari oilfield produced water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 218-227.
38. Fuente, D., Alcantara, J., & Chico, B. (2016). Characterization of rust surfaces form on mild steel exposed to marine atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman techniques. *National Centre for Metallurgical Research* , 110.
39. Chen, D., Ke-wei, G., & Chang-feng, C. (2009). Effect of Ca²⁺ on CO₂ corrosion properties of X65 pipeline steel . *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* , 661.
40. Vera, R., Binciguerra, F., & Bagnara, M. (2015). Comparative Study of the Behavior of API 5L-X65 Grade Steel. *International Journal of Electrochemical Science*, 6187 - 6198.
41. I. Al-rubaiey, S., A, Anoon, E., & M. Hanoon, M. (2013). The Influence of Microstructure on the Corrosion. *Eng. &Tech. Journal*, 1825-1836.

42. Arévalo, N. G. (2020). Influence of aging steel on pipeline burst pressure production and its impact on failure probability estimation. *Engineering Failure Analysis*, Vol 120, 2021, No. 104950
43. V.C, I., & J.E, O. (2013). Investigation into the Effects of Microstructure on the Corrosion. *The International Journal Of Engineering And Science* , 011-26.
44. Caleyó, F., Velázquez, J., & Hallen, J. (2009). Probability distribution of pitting corrosion depth and rate in underground pipelines. *Corrosion Science*, 1925-1934.
45. Caleyó, F., Velázquez, J., Valor, A., & Hallen, J. (2009). Modelling of pitting corrosion in underground pipelines. *Corrosion Science*, 2197-2207.
46. Velázquez, J., Van Der Weide, J., Hernández, E., & Herrera Hernández, H. (2014). Statistical modeling of pitting corrosion: extrapolation of the maximum pit depth-growth. *International Journal of Electrochemical Science*, 4129-4143.
47. Katano, Y., Miyata, K., Shimizu, H., & Isogai, T. (2009). Predictive model for pitting corrosion in buried oil and gas pipelines. *Corrosion Science*, 155-161.
48. P. Kuniewski, S., A.M Van der Weide, J., & M. van Noortwijk, J. (2009). Sampling, inspection for the evaluation of time-dependent reliability of deteriorating reliability of deteriorating systems under imperfect defect detection. *Reliability Engineering & System Safety*, 1480-1490.
49. Mahmoodian, M., & A, A. (2014). Modeling deterioration in concrete pipes as a stochastic gamma process for time-dependent reliability analysis. *Journal of pipeline systems engineering*.
50. González Camacho, J., Pérez-Rodríguez, P., & Ruelle, P. (2011). Estimación de índices normalizados de lluvia mediante la distribución gamma generalizada extendida. *Tecnología y ciencias del agua*, 65-76.
51. Zhang, W., Ruan, S., Wolfe, D., & Frankel, G. (2003). Statistical model for intergranular corrosion growth kinetics. *Corrosion Science*, 353-370
52. Castillo, E. (1988). Extreme value theory in engineering. *Academic press*.
53. Rivas, D., Caleyó, F., Valor, R., & Hallen, J. (2008). Extreme value analysis applied to pitting corrosion experiments in low carbon steel: comparison of block maximum and peak over threshold approaches. *Corrosion science*, 3193-3204.
54. R Dasgupta, & Sankhya B. (2011). On the distribution of burr with applications. *Sankhya*.
55. F Duprat, T de Larrard, NT Vu. (2019). Quantification of tafel coefficients according to passive/active state of steel carbonation-induced corrosion in concrete. *Materials and corrosion*, 1934-1963.
56. [FM Dekking](#), [C Kraaikamp](#), [HP Lopuhaä](#), LE Meester (2005). A Modern Introduction to Probability and Statistics: Understanding Why and How. Springer-Verlag