



Instituto Politécnico Nacional

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

“ESTUDIO DE LA CORROSION ASISTIDA POR FLUJO
EN ZONAS DE CAMBIO DE DIRECCIÓN EN
TUBERIAS DE ACERO”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN INGENIERÍA METALURGICA PRESENTA:

ING. AARÓN SEBASTIAN GALVÁN LUIS

DIRECTORES DE TESIS:

DRA. MANUELA DÍAZ CRUZ

DR. MARCO ANTONIO DOMINGUEZ AGUILAR



MÉXICO D. F.,

AGOSTO 2015.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14-BIS

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 22 del mes de Junio del 2015 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

“Estudio de la corrosión asistida por flujo (FAC) en zonas de cambio de dirección en tuberías de acero”.

Presentada por el alumno:

GALVÁN

LUIS

AARÓN SEBASTIAN

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

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

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

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

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DRA. MANUELA DÍAZ CRUZ

DR. MARCO ANTONIO DOMÍNGUEZ AGUILAR

DR. JORGE LUIS GONZÁLEZ VELÁZQUEZ



DR. VÍCTOR MANUEL LÓPEZ HIRATA

DR. JESÚS GILBERTO GODÍNEZ SALCEDO

DR. JOSÉ FEDERICO CHÁVEZ ALCALÁ

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

M. EN E. DANTE REAL MIRANDA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 09 del mes de Julio del año 2015, el (la) que suscribe Ing. Aarón Sebastian Galván Luis alumno(a) del Programa de Maestría en ciencias en ingeniería metalúrgica, con número de registro A130062, adscrito(a) a la Sección de Estudios Superiores de Posgrado e Investigación-E.S.I.Q.I.E., manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los Drs; la Dra. Manuela Díaz Cruz y el Dr. Marco Antonio Domínguez Aguilar y cede los derechos del trabajo titulado “Estudio de la corrosión asistida por flujo (FAC) en zonas de cambio de dirección en tuberías de acero”, 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 (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones sebastin_a@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Aarón Sebastian Galván Luis

Nombre y firma del alumno(a)

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la vida y un propósito por el cual vivir y luchar.

A mi esposa María Teresa Fuentes Romero, por su impulso, amor, dedicación y abundante paciencia.

A mis dos familias por el apoyo brindado en todo este tiempo de estudio. Gracias Luciano, Valentín e Irma por ayudarme en la forma en que lo hicieron.

A la Dra. Manuela Díaz Cruz por la paciencia y dedicación que tiene con cada uno de nosotros, que además de ser nuestra guía profesional cuida cada detalle de nuestras personas para ser mejores cada día.

Al Dr. Arturo Cervantes Tobón por su transferencia de conocimiento y paciencia.

Al Instituto Politécnico Nacional, por abrir sus puertas y brindarme sus instalaciones y sobre todo por creer en mí, por eso ¡Soy politécnico!

Al CONACYT por su apoyo brindado en el programa de Maestría en Ciencias en Metalurgia y Materiales.

Al BEIFI por el apoyo en los proyectos.

Al Dr. Jorge Luis González Velázquez Director General del GAID por su apoyo.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por todo el apoyo brindado mediante instalaciones y recursos, por abrir sus puertas.

En especial al Dr Marco Antonio Domínguez por su valiosa participación en esta investigación, por todo el apoyo brindado.

ÍNDICE

Índice.....	i
Índice de Figuras	iv
Índice de Tablas	viii
RESUMEN.....	ix
ABSTRACT	xi
INTRODUCCIÓN.....	1
Capítulo 1	4
1.1 Definición de corrosión	4
1.2 Clasificación de la corrosión.....	5
1.3 Corrosión Asistida por Flujo (Flow Assisted Corrosion)	7
1.4 Antecedentes del FAC.....	7
1.5 FAC en codos de 90°	9
1.6 Factores que afectan la resistencia a la corrosión de un metal.....	11
Factores Metalúrgicos.....	12
Factores Ambientales	13
1.7 Tipos de Corrosión en el área de producción de gas y crudo.	14
1.8 Corrosión por H ₂ S	15
1.9 Inhibidores.....	16
1.10 Tipos de flujo.....	18
Flujo turbulento.....	18
Flujo laminar	19
1.11 Número de Reynolds.....	20
1.12 Esfuerzo Cortante	21
1.13 Relación esfuerzo cortante y velocidad de corrosión	22

1.14	Importancia de la simulación de procesos	23
1.15	Métodos electroquímicos para determinar la velocidad de corrosión. Resistencia a la polarización	24
1.16	Sistema de celda de impacto.....	26
	Capítulo 2	27
2.1	Equipo y Materiales.	28
2.1.1	Equipo experimental	28
2.1.1.1	Cámara de Pruebas.	29
2.1.1.2	Materiales	31
2.2	Preparación del Medio	32
2.3	Condiciones experimentales	33
2.4	Simulación numérica.....	34
2.4.1	Mallado del modelo.....	37
2.5	Técnica Electroquímica (Rp).....	38
2.6	Caracterización de los productos de corrosión.....	38
2.7	Limpieza de la superficie del acero	40
	Capítulo 3	41
3.1	Resultados de la caracterización inicial del acero.	41
3.3	Caracterización de los productos de corrosión.....	46
3.3.1	Clasificación de los Productos de corrosión.	46
3.3.2	Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido.....	46
3.3.3	MEB a un caudal de 8 l/min.	47
3.3.4	Análisis de los productos de corrosión por EDS.....	48
3.3.5	Mapeo de los elementos presentes en los productos de corrosión.	49
3.3.6	MEB para un caudal a 18 l/min	50
3.3.7	Análisis de los productos de corrosión por EDS.....	52
3.3.8	Resultados del análisis del mapeo de elementos químicos presentes en los productos de corrosión.	53
3.4	Difracción de rayos X (DRX)	54
3.5	Resultados del análisis de la relación entre el esfuerzo cortante y velocidad de corrosión.....	58
3.6	Resultados del análisis de la superficie de los cupones después de su limpieza.	61

3.7 Simulación Numérica	63
3.8 Comparación del modelo físico con la simulación numérica.	64
3.9 <i>Vectores de velocidad</i> para los caudales de 8 l/min y 18 l/min (1.05 m/s y 2.36m/s)..	66
3.10 Distribución del esfuerzo de corte para los caudales de 8 l/min y 18 l/min (1.05 m/s y 2.36m/s).....	68
3.11 Distribución de la energía cinética de turbulencia para los caudales de 8 l/min y 18 l/min (1.05 m/s y 2.36m/s).....	71
3.12 Evaluación del uso de inhibidor.....	73
3.13 Evaluación de la eficiencia del inhibidor utilizado	76
3.14 Caracterización de la superficie mediante MEB.	78
3.16 Resultados del análisis de la superficie de los cupones, después de su limpieza. ...	84
CONCLUSIONES	87
BIBLIOGRAFÍA.....	89
APENDICE	97
ARTÍCULO DERIVADO DE LA TESIS.....	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Leyenda	Página
1	Superficie sometida a FAC bajo flujo de una fase	8
2	Superficie sometida a FAC bajo flujo multifásico	8
3	Corrosión en el codo debido al cambio de 90° de la dirección de la velocidad del flujo	10
4	Mecanismo mediante el cual se lleva a cabo el FAC	10
5	Comparación de un flujo laminar (a) y flujo turbulento (b)	20
6	Diagrama esquemático del desarrollo experimental de esta investigación	27
7	Diagrama esquemático del equipo experimental	29
8	Geometría de la cámara de pruebas generada en Solidworks, para los 3 ángulos de inclinación	29
9	Cámara de pruebas fabricada en acrílico, y las placas de choque a las diferentes inclinaciones a)90°, b)60° y c)30°	30
10	Arreglo de las mangueras para la cámara de pruebas	30
11	Arreglo de los cupones de acero	31
12	Equipo y programa utilizado para la prueba de Resistencia a la Polarización Lineal	32
13	Diagrama del procedimiento para llevar a cabo la simulación numérica	35
14	Placa de choque a diferentes ángulos y acomodo de los cupones con respecto a cada ángulo de inclinación	36
15	Geometría generada en el Módulo de Diseño del modelo de Ansys	37
16	Mallado de la cámara de placa de choque a los 3 ángulos de inclinación	37
17	Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6300	39
18	Difractor de Rayos X Focus D8	39
19	Metalografías del acero API 5L X-70	41
20	Potencial de corrosión en los ángulos de contacto 30°, 60° y 90° y un caudal de 8 l/min (1.05 m/s) en función del tiempo	43

21	Velocidad de corrosión generada para los ángulos de 30°, 60° y 90° bajo un caudal de 8 l/min (1.05 m/s) en función del tiempo	44
22	Potencial de corrosión para los ángulos de contacto de 30°, 60° y 90° y un caudal de 18 l/min (2.36 m/s) a un tiempo de 8 h	45
23	Velocidad de corrosión para los ángulos de contacto de 30°, 60° y 90° a un caudal de 18 l/min (2.36 m/s) a un tiempo de 8 h	46
24	Productos de corrosión formados en la superficie de los cupones colocados a los ángulos de a)30°, b) 60° y c)90° del acero API 5L X-70 en salmuera + 10% queroseno + 1382.7 ppm H ₂ S para un caudal de 8 l/min (1.05 m/s) a 25 magnificaciones	47
25	Micrografías de los productos de corrosión (8 l/min) a 25 magnificaciones	48
26	Mapeo de elementos químicos en los cupones de acero API 5L X-70, colocados a 30°,60° y 90° a 8 l/min	50
27	Productos de corrosión formados en la superficie de los cupones colocados a los ángulos de a)30°, b) 60° y c)90° del acero API 5L X-70 en salmuera+ 10% Queroseno+1382.7 ppm H ₂ S para caudal de 18 l/min (2.36 m/s), a 25 magnificaciones	51
28	Micrografías de los productos de corrosión (18 l/min) a 1000 magnificaciones	51
29	Mapeo de elementos químicos en los cupones de Acero API 5L X-70, colocados a 30°,60° y 90° a 18 l/min	53
30	Patrón de difracción de rayos X para los productos de corrosión formados en un cupón de acero API 5L X-70 sometido a una prueba de inmersión por 24 h en salmuera + 10% queroseno + 1382.7 ppm H ₂ S	54
31	Patrones de difracción de rayos X para los productos de corrosión formados en los cupones para un caudal de 8 l/min (1.05 m/s)	56
32	Patrones de difracción de rayos X para los productos de corrosión formados en los cupones para un caudal de 18 l/min (2.36 m/s)	58
33	Comparación la velocidad de corrosión en cada ángulo respecto al esfuerzo cortante de la superficie, a un caudal de 8 l/min (1.05 m/s)	59

34	Comparación la velocidad de corrosión en cada ángulo respecto al esfuerzo cortante de la superficie, a un caudal de 18 l/min (2.36 m/s)	51
35	Comparación la velocidad de corrosión a los ángulos de 30°, 60° y 90° respecto al esfuerzo cortante de la superficie, a los caudales de 8 l/min y 18 l/min.	61
36	Micrografía de la superficie de los cupones de acero API 5L X-70 colocados a 30°,60° y 90° a un caudal de 8 l/min (1.05 m/s).	62
37	Micrografía de la superficie de los cupones de acero API 5L X-70 colocados a 30°,60° y 90° a un caudal de 18 l/min (2.36 m/s).	63
38	Semejanza entre la experimentación y la simulación numérica para la placa de choque colocada a los ángulos de 30°, 60° y 90° y un caudal de 18 l/min (2.36 m/s)	65
39	Distribución de los vectores de velocidad sobre la placa de choque a los caudales de 8 l/min (1.05m/s) y 18l/min (2.36 m/s) a los diferentes ángulos de inclinación	67
40	Distribución del esfuerzo cortante sobre la superficie de la placa de choque a las velocidades de 1.05m/s y 2.36 m/s a diferentes ángulos de inclinación	69
41	Placa de choque y las regiones de flujo.	70
42	Distribución de la turbulencia sobre la superficie de la placa de choque a las velocidad de 1.05 m/s y 2.36m/s a los diferentes ángulos de inclinación	72
43	Velocidad de corrosión generada para los ángulos de 30°, 60° y 90° bajo un caudal de 8 l/min (1.05m/s) cuando se aplica del inhibidor de corrosión, en función del tiempo.	73
44	Velocidad de corrosión para los ángulos de contacto de 30°, 60° y 90° a un caudal de 18 l/min (2.36 m/s), aplicando un inhibidor de corrosión, en un tiempo de 8 h.	75
45	Eficiencia del inhibidor para los ángulos de contacto de 30°, 60° y 90° a un caudal de 8 l/min (1.05 m/s), en un tiempo de 8 h	76
46	Eficiencia del inhibidor para los ángulos de contacto de 30°, 60° y 90°	77

	a un caudal de 18 l/min (2.36 m/s), en un tiempo de 8 h	
47	Superficie de los cupones colocados a los ángulos de a)30°, b) 60° y c) 90° del acero API 5L X-70 en salmuera + 10% queroseno + 1382.7 ppm H ₂ S para caudal de 8 l/min (1.05 m/s), a 25 magnificaciones, en un tiempo de 8 h	78
48	Superficie de los cupones colocados a los ángulos de a)30°, b) 60° y c)90° del acero API 5L X-70 en salmuera + 10% queroseno +1382.7 ppm H ₂ S para caudal de 8l/min (1.05 m/s), a 300 magnificaciones, en un tiempo de 8 h	79
49	Superficie de los cupones colocados a los ángulos de a) 30°, b) 60° y c) 90° del acero API 5L X-70 en salmuera + 10% queroseno +1382.7 ppm H ₂ S para caudal de 18 l/min (2.36 m/s), a 300 magnificaciones en un tiempo de 8 h.	79
50	Superficie de los cupones colocados a los ángulos de a) 30°, b) 60° y c) 90° del acero API 5L X-70 en salmuera + 10% queroseno +1382.7 ppm H ₂ S 200 ppm de inhibidor para un caudal de 18 l/min (2.36 m/s), a 300 magnificaciones en un tiempo de 8 h.	80
51	Patrones de difracción de rayos X para los productos de corrosión formados en los cupones para un caudal de 8 l/min (1.05 m/s), prueba del inhibidor.	81
52	Patrón de Difracción de rayos X para los productos de corrosión formados en los cupones para un caudal de 18 l/min (2.36 m/, prueba del inhibidor.	83
53	Micrografía de la superficie de los cupones de acero API 5L X-70 colocados a 30°, 60° y 90° a un caudal de 8l/min (1.05 m/s), cuando se adiciona un inhibidor.	85
54	Micrografía de la superficie de los cupones de acero API 5L X-70 colocados a 30°, 60° y 90° a un caudal de 18l/min (2.36 m/s), cuando se adiciona un inhibidor.	86

ÍNDICE DE TABLAS

Número	Título	Página
1	Régimen de flujo de acuerdo al número característico de Reynolds	21
2	Composición química del acero API 5L X-70	31
3	Salmuera elaborada de acuerdo con la Norma NACE-ID-196	32
4	Condiciones experimentales sin inhibidor	34
5	Condiciones experimentales con inhibidor	34
6	Porcentajes de perlita y ferrita en la superficie del acero, a) sección interna y b) sección externa.	42
7	Composición de los productos de corrosión distribuidos sobre la superficie de los cupones colocados a los diferentes ángulos, en % peso	49
8	Composición de los productos de corrosión distribuidos sobre la superficie del cupón colocado a los diferentes ángulos, en % peso	52
9	Eficiencia del inhibidor para ambos caudales durante el tiempo de prueba de 8 h	77
A	Valores promedio del esfuerzo cortante en la superficie a diferentes ángulos	97
B	Valores promedio de la energía cinética de turbulencia en la superficie a diferentes ángulos	97
C	Valores de Reynolds obtenidos para el modelo y para condiciones de campo	97

RESUMEN

Con la finalidad de estudiar la influencia que tiene el cambio de dirección en tubería sobre el Fenómeno de Corrosión Asistida por Flujo (FAC), se desarrolla el estudio correspondiente en una celda de flujo por impacto, variando el ángulo de inclinación de 30°, 60° y 90° con respecto a la superficie de la probeta, y simulando este comportamiento mediante un modelo físico. Se utiliza como medio corrosivo una salmuera saturada con H₂S con velocidades de flujo de 1.05 y 2.36 m/s.

Adicionalmente, se realizó la simulación numérica mediante el programa Ansys-Fluent para conocer la distribución de los vectores de velocidad y de los esfuerzos cortantes generados sobre la superficie de los cupones de acero.

Para llevar a cabo lo anterior, se evaluó la velocidad de corrosión en cupones fabricados de acero API 5L X-70 en ausencia y presencia de inhibidor, mediante la técnica electroquímica de Resistencia a la Polarización Lineal (Rp).

Los productos de corrosión formados se caracterizan por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB). Así mismo, las fases cristalinas formadas por los productos de corrosión y la superficie inhibida se caracterizan por medio de difracción de rayos X (DRX).

De los resultados se observa que a medida que se incrementa la velocidad de flujo, mayor es la velocidad de corrosión, debido al desprendimiento de los productos de corrosión constituidos básicamente por una mezcla de óxidos, sulfuros y sulfatos.

Para el caso de la presencia de un inhibidor, se observa que la velocidad de corrosión decrece de manera significativa debido a la alta eficiencia del mismo.

Finalmente, se observa que el cambio de dirección juega un papel importante en el FAC debido a que con el incremento del ángulo de impacto la velocidad de corrosión aumenta, es decir son directamente proporcionales.

ABSTRACT

In order to study the influence of the change of direction in pipes and pipelines on the Phenomenon of Flow Assisted Corrosion (FAC), the corresponding study takes place in a flow cell by impact, varying the angle of inclination from 30 °, 60 ° to 90° to the surface of the specimen, and this behavior by simulating a physical model. It is used as a corrosive medium a sour brine with H₂S at flow rates of 1.05 and 2.36 m/s.

In addition, the numerical simulation by Ansys-Fluent to know the distribution of the velocity vectors and the shear stress generated on the surface of the steel coupons was performed.

To accomplish the above, the corrosion rate was evaluated on steel coupons manufactured of API 5L X-70 in the absence and presence of inhibitor, by the electrochemical technique Linear Polarization Resistance (Rp).

Corrosion products formed are characterized by scanning electron microscopy (SEM). Also, the crystalline phases formed by corrosion products and inhibited surface are characterized by X-ray diffraction (XRD).

From the results it is seen that as the flow rate increases, the higher corrosion rate do too, due to the detachment of corrosion products consisting mainly of a mixture of oxides, sulfides and sulfates.

In the case of the presence of an inhibitor, it shows that the corrosion rate decreases significantly because of the high efficiency.

Finally, it is observed that the change direction plays an important role in the FAC because with increasing angle of impact increases the corrosion rate, ie they are directly proportional.

INTRODUCCIÓN

La Corrosión Asistida por Flujo (FAC por sus siglas en inglés) es un mecanismo de corrosión que se presenta en tuberías y ductos, el cual provoca la pérdida del material desde el interior por medio de la remoción de la capa protectora de los productos de corrosión y su posterior exposición del material, lo que produce un adelgazamiento de la pared, siendo esta situación un factor importante en la falla de tuberías.

Actualmente la FAC sigue siendo uno de los principales problemas de seguridad para el personal y la disponibilidad de las plantas, que afecta de manera importante el deterioro de las instalaciones. En estudios realizados [6, 7, 8, 22], se estima que la corrosión provoca pérdidas económicas debido a los paros que se tienen que realizar en planta, ya sea por accidentes catastróficos o mantenimiento correctivo^[1] para reemplazar tramos de ducto o conexiones. Por tal motivo es de suma importancia el estudio de los materiales seleccionados para este uso, es aquí donde se plantea la importancia de realizar simulaciones que pueda indicar el comportamiento del flujo dentro de los ductos o tuberías y conocer en qué zonas se puede estar presentando este tipo de corrosión debido a las velocidades y los cambios de dirección.

Dooley *et al.* ^[3,4], describen el daño hecho por FAC como la reducción del espesor de pared que ocurre en zonas donde existe alta turbulencia, típicamente en zonas donde haya cambios abruptos de dirección, mencionando la importancia de las propiedades hidrodinámicas del fluido y además presenta de manera esquemática la formación de óxidos como una capa protectora sobre la superficie.

Chakraborty *et al.* ^[8], mencionan a la corrosión asistida por flujo (FAC) como uno de los principales mecanismos de las fallas ocurridas en las refinerías de petróleo, se presenta la disolución de la capa protectora bajo el efecto combinado de la

corrosión y la velocidad de flujo, indicando las zonas más susceptibles de presentar condiciones de FAC, siendo aquellas donde existe un cambio de dirección en el trayecto del flujo y donde se genera mayor turbulencia, es decir, en curvaturas, reducciones, tees, entre otros.

Zhang *et al.* ^[20,21], basándose en la experimentación realizada por Xu *et al.*, realizaron la caracterización de la corrosión asistida por flujo en una cámara de impacto, mediante una simulación numérica de un acero API X-65 en un medio saturado con CO₂, variando el ángulo de impacto de 90°, 60° y 30°. Encontraron que existe una relación muy estrecha entre el ángulo de impacto con el esfuerzo de corte generado sobre la superficie. Mediante los resultados obtenidos de la simulación numérica determinaron la distribución de los vectores de velocidad y del esfuerzo de corte, encontrando que a menor ángulo se tiene un mayor esfuerzo de corte.

Por otro lado, Xu *et al.* ^[22], describen el efecto hidrodinámico del flujo en la corrosión asistida por flujo, en una aleación de aluminio, haciendo uso de CFD (Dinámica de Fluidos Computacional) y la cámara de impacto, mostrando que el flujo del fluido y el esfuerzo cortante tienen un efecto importante en la corrosión del aluminio. Para llevar a cabo la investigación, utilizaron cupones de aluminio para evaluar el efecto del flujo sobre su superficie.

Resulta evidente que existen pocos estudios acerca de la FAC para ductos o tuberías en donde existen cambios de dirección, en combinación con la presencia de medios que contienen H₂S y el posible efecto que pueden llegar a tener los productos de corrosión que se formen en la superficie de los aceros.

Debido al interés que ha generado el tema de la Corrosión Asistida por Flujo y la problemática que representa para la industria, actualmente se están realizando estudios de flujo de fluidos en combinación con una experimentación basada en modelos físicos y simulación numérica, los cuales resultan ser una herramienta útil que permite reproducir los fenómenos reales del proceso^[53].

Por lo anterior, el objetivo del presente trabajo es analizar el comportamiento de la corrosión asistida por flujo mediante el uso de un modelo físico que consiste en

una cámara de impacto, con un soporte graduable que permite ajustar el ángulo de impacto del flujo en jet sobre la probeta. Para llevar a cabo el estudio, se utiliza la técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal para determinar la velocidad de corrosión del acero en el medio corrosivo en condiciones dinámicas por medio del arreglo de tres electrodos, esto con la finalidad de evaluar el comportamiento del acero API 5L X-70^[5] en una cámara de impacto (jet impingement) a velocidades de flujo de 1.05 y 2.36 m/s. Adicionalmente se realiza una simulación numérica por CFD para determinar las velocidades y esfuerzos que se generan sobre la superficie metálica por la incidencia del flujo a diferentes ángulos.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1 Definición de corrosión

De manera general el fenómeno de corrosión se puede describir como la interacción de un metal con el medio que lo rodea, produciendo el consiguiente deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas. El fenómeno de corrosión se extiende a todos los materiales; para este trabajo solamente se considerará la corrosión metálica. Todos los metales pueden ser usados siempre que su velocidad de deterioro sea aceptablemente baja, es por esto que en la ciencia de la corrosión se estudia la velocidad con que se deteriora los metales y las formas en que dicha velocidad puede ser controlada. ^[1-2]

Los metales se corroen principalmente por un mecanismo electroquímico. La corrosión electroquímica ocurre en presencia de un electrolito ocasionando regiones plenamente identificadas, llamadas anódicas y catódicas. La región anódica es aquella en donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación en la cual se liberan electrones y se produce por consiguiente la disolución del metal, es decir es la región donde el metal sufre corrosión. La región catódica es aquella en donde se llevan a cabo las reacciones de reducción en las que los electrones son aceptados. Tanto la reacción anódica como catódica dan lugar a las corrientes del mismo nombre, respectivamente y la corriente total de ambos procesos es proporcional a la velocidad de corrosión. Puesto que la corrosión electroquímica involucra la liberación de iones al ambiente y el movimiento de electrones dentro del material, este mecanismo puede ocurrir cuando el ambiente contiene iones y si el material puede conducir electrones. En la corrosión metálica en soluciones acuosas, los átomos en la superficie del metal entran a la solución como iones metálicos y los

electrones migran a través del metal a un sitio donde se lleva a cabo la reacción y son consumidos por especies en contacto con el metal ⁽¹⁻²⁾.

1.2 Clasificación de la corrosión

La corrosión ocurre en muchas y muy variadas formas, pero su clasificación generalmente se basa en uno de los tres siguientes factores ^[1-2]:

1.- Naturaleza de la sustancia corrosiva. La corrosión puede ser clasificada como húmeda o seca, para la primera se requiere un líquido o humedad mientras que para la segunda, las reacciones se desarrollan con gases a alta temperatura.

2.- Mecanismo de corrosión. Este comprende las reacciones electroquímicas o bien, las reacciones químicas.

3.- Apariencia del metal corroído. La corrosión puede ser uniforme y entonces el metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie, o bien, puede ser localizada, en cuyo caso solamente resultan afectadas áreas pequeñas.

La clasificación por apariencia, generalizada o localizada, es muy importante para establecer la naturaleza del fenómeno y sus consecuencias, es por esto que a continuación se presenta una clasificación de acuerdo a la apariencia que tiene sobre el material:

Corrosión generalizada – En este tipo de corrosión podemos observar como el material presenta sobre toda su superficie un aspecto áspero y corroído debido a las reacciones electroquímicas que han ocurrido. También se le conoce como corrosión uniforme.

Corrosión localizada – A diferencia de la generalizada, la corrosión localizada ocurre en áreas o superficies perfectamente localizadas o ubicadas donde la corrosión se concentra en esos sitios.

Dentro de la Corrosión localizada se encuentran:

Corrosión Galvánica

Esta corrosión se presenta debido a que dos metales en contacto con diferente potencial electroquímico son expuestos a un medio ambiente corrosivo. Esto se debe principalmente a la relación entre el área del ánodo y del cátodo. Si la relación del área del ánodo es muy grande en relación al área del cátodo, se presentará un ataque corrosivo rápido, por el contrario si la relación del área del ánodo es pequeña en relación al área del cátodo, el ataque corrosivo se presentará en forma lenta.

Corrosión por picaduras/hendiduras

Este tipo de corrosión se encuentra en áreas específicas, esto es que el ataque se presenta sólo en ciertas zonas del material y produce hoyos o picaduras. Una de las principales causas por la que se presenta esta corrosión es que muchos de los materiales no son homogéneos en toda la superficie, lo que causa que ciertas zonas estén propensas a ser atacadas.

Corrosión por agrietamiento

Este tipo de corrosión puede presentarse en hendiduras y bajo superficies protegidas, donde pueden existir soluciones estancadas, tiene una reconocida importancia en ingeniería ya que su presencia es muy frecuente bajo juntas, remaches, pernos y tornillos, entre válvulas y sus asientos, bajo depósitos porosos y en muchos lugares similares.

Corrosión por erosión

Este tipo de corrosión se da cuando el movimiento de un agente corrosivo sobre una superficie de metal, lo cual acelera sus efectos destructivos debido al desgaste mecánico y a la corrosión. El papel de la erosión se atribuye generalmente a la eliminación de películas superficiales protectoras. La corrosión por erosión tiene generalmente el aspecto de pequeños hoyos lisos. La corrosión por erosión se presenta en condiciones de alta velocidad, turbulencia, choque, etc.

1.3 Corrosión Asistida por Flujo (Flow Assisted Corrosion)

La FAC puede ser definida como el resultado de una pérdida de material que se produce a través de la disolución repetitiva de la capa de óxido protector que normalmente se forma en la superficie de muchos materiales, seguido por la liberación de los cationes ferrosos cuando el metal de la superficie está sujeto a un flujo en una o dos fases ^[3-4].

Consiste en la pérdida de espesor de paredes de tuberías de acero debida a flujos rápidos y turbulentos de agua o vapor húmedo que desgastan la película protectora (capa de óxido) y llevan a la corrosión continúa del metal bajo la misma. No se incluyen las pérdidas de espesor debidas a cavitación, corrosión inducida por microorganismos, erosión del metal base o impacto de gotas (cavitación) sobre este último.

1.4 Antecedentes del FAC

Las fallas repentinas en tuberías de agua de alimentación de alta presión y alta temperatura, causadas por la corrosión asistida por el flujo (FAC), continúan costando vidas humanas en las plantas de servicios industriales, lo cual representa grandes pérdidas. ^[6-9]

La corrosión asistida por flujo FAC es un mecanismo de corrosión en el que normalmente una capa de óxido protectora (magnetita), en la superficie metálica se disuelve en el agua que fluye relativamente rápidamente (entre 10m/s y 40m/s). El metal subyacente se corroe para crear nuevamente la capa de óxido, continuando entonces la pérdida del metal. ^[8, 9, 10]

Es necesario diferenciar la FAC de la corrosión por erosión, porque el mecanismo fundamental en ambos tipos de corrosión es diferente.

La corrosión asistida por el flujo FAC no involucra el impacto de partículas, burbujas o cavitación, las cuales ocasionan un desgaste mecánico en la superficie (frecuentemente en forma de cráter). En contraste con la erosión mecánica, la FAC involucra la disolución de óxidos normalmente poco solubles, al combinar la electroquímica, la química del medio y los fenómenos de transferencia de masa. ^[8]

Los patrones que la FAC deja sobre la superficie con la que ha tenido contacto son:
En flujos de una sola fase: produce una apariencia similar a una piel de naranja, la cual se muestra en la Figura 1. Y en los flujos multifásicos: produce una apariencia similar a “rayas de tigre” o apariencia rayada^[15] como lo muestra la Figura 2.

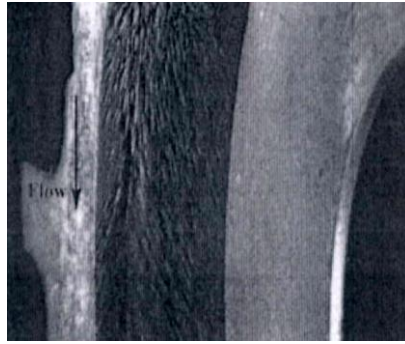


Figura 1. Superficie sometida a FAC bajo flujo de una fase.



Figura 2. Superficie sometida a FAC bajo flujo multifásico.

Los procesos de corrosión se representan a menudo como una combinación de una reacción de media celda anódica y una reacción de media celda catódica. La razón de esto es simplemente que la oxidación no puede ocurrir sin una reducción concurrente. Una característica inusual en la identificación de la FAC de hierro y del acero de bajo carbono, es que la capa de magnetita (Fe_3O_4), óxido de hierro, normalmente protectora, se disuelve por el medio que fluye. Es muy importante tener en cuenta que la eliminación de la magnetita se produce sólo por disolución química. El flujo del medio se encarga de transportar el hierro disuelto fuera de la magnetita. A diferencia del proceso de erosión y la corrosión, no hay evidencia de la eliminación de magnetita por la velocidad excesiva de abrasión de la capa de magnetita durante la FAC. ^[9, 13]

La FAC se sabe que ocurre bajo al menos dos condiciones de fase diferentes. En una sola fase se produce en sistemas que contienen agua. En dos fases la FAC se produce en sistemas que contienen agua y vapor. La aparición de la corrosión de acero al carbono difiere entre una fase y de dos fases. En la FAC de una sola fase donde el daño por corrosión ha sido alto, la apariencia típica de la superficie metálica es similar a una cáscara de naranja. Este aspecto es el resultado de la superposición de los hoyos en forma de herradura que típicamente están alineadas de modo que la parte cerrada de los puntos de herradura indica la dirección del flujo. En dos fases, la apariencia típica de la FAC es similar a las rayas de tigre (Fig. 2). El aspecto de rayas del tigre resulta de la zona corroída en color negro y de la capa de óxido que puede ser de color azul o rojo. Esta porción de color azul o rojo de la superficie normalmente está protegido por una película de óxido.^[13,15]

Los factores críticos que afectan a la FAC de acero al carbono incluyen la temperatura, velocidad de flujo, la velocidad crítica, pH, concentración de oxígeno y la metalurgia del sistema ^[6-9].

La FAC de metales se encuentra a menudo en zonas donde hay perturbaciones en el flujo que cambian la velocidad del fluido cerca de la superficie de la tubería o de otras superficies de contacto. Las áreas donde la FAC se encuentra comúnmente incluyen codos de tuberías, tubos tees, tuberías situadas inmediatamente bajo de las válvulas de control, orificios, medidores de flujo, toberas de alimentación de productos químicos, grifos de construcción, etc. , también se ha encontrado en los funcionamientos de tuberías rectas. No obstante, el FAC a menudo se encuentra en las perturbaciones del flujo que tienden a crear zonas locales de mayor turbulencia en la superficie del metal ^[10-12].

1.5 FAC en codos de 90°

Como se ha mencionado, una de las conexiones de tubería que con mayor frecuencia es atacada por esta corrosión es el codo de 90°, como se muestra en la figura 3, debido al régimen turbulento que se genera por un cambio brusco de la dirección del flujo y a una velocidad excesiva generada en la curva.

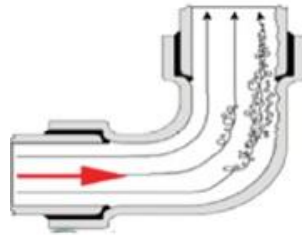


Figura 3.- Corrosión en el codo debido al cambio de 90° de la dirección de la velocidad del fluido ^[14].

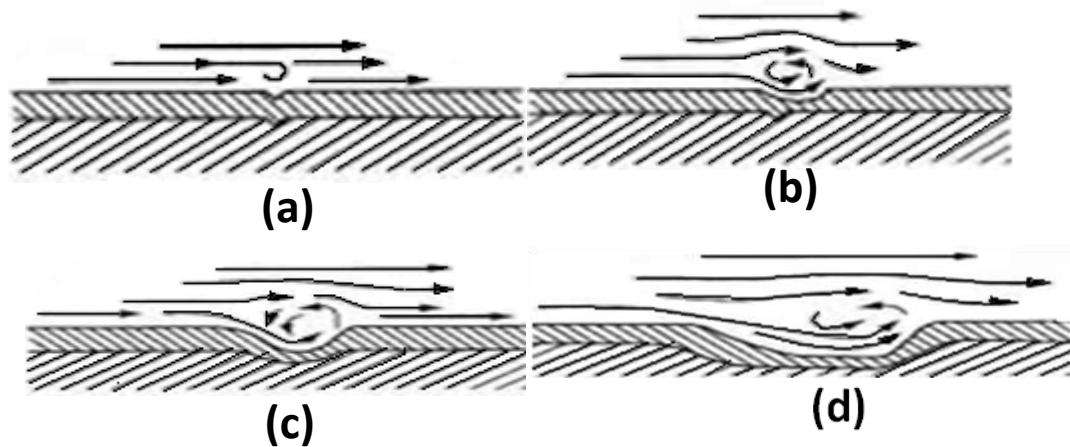


Figura 4.- Mecanismo mediante el cual se lleva a cabo el FAC.

La figura 4 muestra el mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la FAC, se describe como; a) el flujo tiene un comportamiento casi laminar hasta que encuentra imperfecciones superficiales, b) el flujo entra y comienza la transición en direcciones diferentes, formando pequeños remolinos, c) Se observa desprendimiento cíclica de la pared del material, el adelgazamiento de las paredes del material y d) la regeneración de la capa de protección, pero el desgaste es debido al flujo continuo, el cual es principalmente turbulento.

1.6 Factores que afectan la resistencia a la corrosión de un metal

La resistencia a la corrosión y la resistencia química dependen de muchos factores, pero los factores más importantes para el entendimiento y control de la corrosión son la termodinámica y la electroquímica. La naturaleza electroquímica de la corrosión se puede ilustrar por medio de la reacción de hierro con el oxígeno. Cuando el metal es oxidado se verifica una pérdida de electrones (ánodo), mientras, en otro lado del sistema se verificará una ganancia de electrones o mejor se reducirá (cátodo). Para esto se requerirá de un electrolito suficientemente conductivo para que se verifique la reacción y provea las especies oxidantes y un metal que proveerá la conductividad para el paso de los electrones y el material a oxidarse. Según Fontana ^[1] estos son los factores más importantes: los termodinámicos, electroquímicos, metalúrgicos y ambientales.

Factores Termodinámicos

La termodinámica ha sido aplicada a estudios de corrosión por muchos años. En corrosión, la termodinámica indica si una reacción puede ocurrir espontáneamente o no, pero como la termodinámica no toma en cuenta el factor tiempo, nada puede decir sobre la velocidad de la corrosión. Para ello se utiliza el concepto de Energía Libre de Gibbs y el de potencial de celda.

La energía libre de Gibbs es el cambio de energía de un sistema, es una medida directa de su capacidad de producir trabajo. Si el cambio de energía libre de un estado a otro es negativo, indica pérdida de energía libre en la dirección del sistema.

Factores Electroquímicos

Estos factores son los considerados fundamentales en el desarrollo del proceso de corrosión ya que al ser definido como un proceso electroquímico, involucra de manera esencial, la producción continúa de un flujo de electrones, siendo ese gobernado por factores del tipo electroquímico como:

Reacciones electroquímicas: son aquellas que producen o consumen electrones. Está compuesta por dos tipos de reacciones:

Reacciones anódicas o de oxidación: son aquellas que producen electrones y las especies aumentan su estado de oxidación.

Reacciones catódicas o de reducción: son aquellas que consumen electrones y las especies disminuyen su estado de oxidación. Durante los procesos de corrosión las reacciones anódicas o catódicas son reacciones simultáneas y dependen una de la otra; si se producen reacciones anódicas se producen también reacciones catódicas; por lo

tanto es posible reducir la corrosión si se reduce una de las dos reacciones. Mientras haya más reacciones catódicas o procesos que consuman electrones, la velocidad total será mayor.

Polarización: es el proceso mediante el cual dos materiales con potenciales diferentes con respecto al hidrogeno, al estar conectados comienzan un proceso de corrosión hasta alcanzar el equilibrio. Se pueden distinguir dos formas de polarización ^[29]:

1. Polarización por concentración o difusión: este proceso se encuentra sujeto a las leyes de transferencia de masa. Se presenta cuando el proceso corrosivo es controlado por la difusión de iones (H^+) desde la solución hasta el cátodo y la posterior absorción en el mismo de la burbuja de hidrógeno formada, restándole superficie de reacción. Este proceso es afectado directamente por la velocidad del fluido.

2. Polarización por activación: es el proceso electroquímico que está controlado por la secuencia de reacciones que ocurren en la interface entre la superficie del metal y el electrolito. Primero la especie a ser reducida en el cátodo debe ser adsorbida por la superficie antes de que cualquier reacción pueda suceder; después viene la transferencia del electrón a la especie, resultando en la reducción; luego de dos átomos de hidrógeno se combinan para formar una burbuja de hidrógeno molecular.

• Pasivación: es la pérdida de la reactividad química que experimentan algunos metales y aleaciones bajo ciertas condiciones particulares del medio ambiente. Esta propiedad favorece la disminución de las reacciones de corrosión, y considerando un caso particular de polarización por activación. Cuando se alcanza este estado de pasividad sobre la superficie del metal se forma una película protectora estable por encima de ciertas condiciones de oxidación y es destruida eventualmente al ser expuesta a un ambiente corrosivo severo ^[29]

FACTORES METALÚRGICOS

Tienen gran importancia sobre la velocidad de corrosión. En muchos casos la estructura metalúrgica de las aleaciones, puede ser controlada para reducir el ataque corrosivo. Este factor ha alcanzado una mayor importancia en los últimos años, siendo objeto de diversos estudios, considerándolos como un factor decisivo en el desarrollo de la corrosión. Entre los factores metalúrgicos que pueden afectar la resistencia a la corrosión se tiene:

• Microestructuras: es la que determina las propiedades mecánicas de los metales e indirectamente sus propiedades de resistencia a ambientes corrosivos. En el estudio de la

corrosión, se ha dado mucha importancia a este aspecto, observándose que varias muestras de un mismo material con diferentes microestructuras poseen diversos grados de resistencia a la corrosión.

Cuando el metal es solidificado y enfriado se crean bordes entre los granos del metal, estos límites de grano son aéreas de mucha energía y son los sitios más activos químicamente; es por lo anterior que son atacados más rápidamente que la misma cara del grano cuando son expuestos a ambientes corrosivos.

- Aleaciones: Son mezclas de dos o más metales que se utilizan para cambiar las propiedades mecánicas, físicas y de resistencia a la corrosión de un material. Se pueden distinguir dos tipos de aleaciones:

1. Aleaciones homogéneas: Son soluciones sólidas de componentes que son totalmente solubles entre ellos, y el metal tiene una sola fase o composición uniforme. Este tipo de aleaciones son más resistentes a la corrosión porque no existe acoplamiento galvánico entre los granos del metal; son dúctiles y tienen menos resistencia a los esfuerzos.

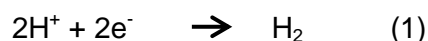
2. Aleaciones heterogéneas: Son soluciones sólidas que tienen una o más fases separadas y sus componentes no son completamente solubles. Este tipo de aleaciones son menos dúctiles y resistentes a la corrosión, debido a que se generan pares galvánicos entre los granos del material induciendo de esta manera al desarrollo del proceso de corrosión.

- Zonas de Imperfección: se manifiestan como interrupciones en las cadenas de átomos de carbono que forman el cristal. Aparecen por la presencia de un átomo impuro o por estar en el lugar equivocado. Estas zonas y los límites de grano del metal son los puntos más susceptibles a la corrosión.

FACTORES AMBIENTALES

Los factores ambientales tienen relación directa con las condiciones predominantes en el medio ambiente a que se encuentran expuestos los materiales. Se pueden mencionar los siguientes factores:

• Presencia de Oxígeno y Oxidantes: el efecto de la presencia de oxígeno y de oxidantes durante este proceso depende del medio y del metal involucrado en la reacción. Durante el proceso de corrosión las reacciones de oxidación se encuentran controladas por las reacciones de reducción, es decir, la producción y consumo de electrones son iguales. En general la presencia de estos elementos aumenta la velocidad de la reacción de corrosión, con excepción de aquellos metales que se encuentran en estado pasivo. Este principio permite explicar porque una solución ácida que contiene oxígeno disuelto es más corrosiva que la misma solución libre de oxígeno. En ausencia de oxígeno la reacción catódica es la siguiente:



En presencia de oxígeno la reacción catódica se expresa de la siguiente manera:



Se puede observar que en presencia de oxígeno, el ánodo tiene que reaccionar dos veces más para producir los electrones necesarios para la reacción de reducción, esto quiere decir que se incrementan las reacciones en el ánodo, el cual se deteriora más rápidamente aumentando las velocidades de corrosión. Este mismo efecto puede observarse en presencia de oxidantes.

• Temperatura: en la mayoría de los procesos de corrosión al igual que en casi todas las reacciones químicas, un aumento en la temperatura produce un incremento en las velocidades de reacción. Esta también tiene efectos secundarios mediante su influencia sobre la solución del aire, que es la sustancia oxidante más común que influye en la corrosión.

La temperatura provoca también efectos específicos cuando un cambio en ésta induce cambios de fase lo que produce una segunda fase corrosiva

1.7 Tipos de Corrosión en el área de producción de gas y crudo.

En el área de producción del gas y crudo existen tres tipos de corrosión que se producen en los oleoductos y tuberías petroleras:

La corrosión del acero en presencia de H_2S se conoce como corrosión amarga, la cual puede presentarse en condiciones de pH, neutro, alcalino o ácido.

1.8 Corrosión por H₂S

La corrosión del hierro y acero en soluciones que contienen sulfuro de hidrógeno (H₂S) ha sido estudiada extensivamente debido al efecto acelerador de la corrosión del H₂S en presencia de soluciones neutras y ácidas. Tales efectos de aceleración se atribuyen a la quimisorción y catálisis del H₂S. El proceso de corrosión generalmente está acompañado por la formación de una película de sulfuro, que es de gran importancia en la industria del petróleo y el gas ^[33-36]

Películas de corrosión por H₂S. Existen diferentes clases de sulfuros de hierro. Una forma amorfa de FeS y ocho formas cristalinas diferentes: mackinawita, pirrotita, piritita, marcasita, triolita, greigita, smitita y FeS cúbico. De estas formas cristalinas, solamente la piritita, marcasita y triolita existen en relación estequiométrica ^[33-36]

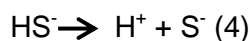
El producto de corrosión que se obtiene en los sistemas con H₂S es el sulfuro de hierro (FeS), éste durante su formación tiende a ubicarse preferencialmente en las regiones perlíticas y la corrosión o máximo deterioro se presenta en la zona ferrítica ^[25,50].

La corrosión amarga puede ocurrir muy rápidamente y puede terminar en una considerable pérdida metálica en muy poco tiempo.

El mecanismo bajo el cual opera se puede asumir en cuatro etapas:

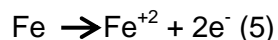
Etapa I

El sulfuro de hidrógeno gaseoso se disuelve en agua donde ocurre una doble disociación, como se muestra a continuación:



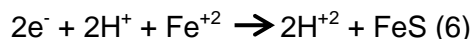
Etapa II

La disolución del hierro en la interface meta/ electrolito.



Etapa III

Los productos de las reacciones (Ec.3) y (Ec.5) se combinan para formar el sulfuro de hierro.



Un factor clave para en la FAC es la película de productos de corrosión en las superficies del acero, que se desarrolla como resultado de la corrosión y, al mismo tiempo, controla la velocidad de corrosión en su papel como una película protectora ^[13,36]. Es por esta razón que se caracterizan a gran detalle los productos de corrosión.

1.9 Inhibidores

En la industria de extracción y procesamiento del petróleo, los inhibidores siempre han sido considerados como la principal línea de defensa contra los problemas de corrosión. ^[38]. Aunque se debe señalar que, en algunos casos, un ambiente puede hacerse menos agresivo mediante el uso de otros métodos tales como la remoción del oxígeno presente o la modificación del pH. La Organización Internacional de Estándares, ISO, por sus siglas en inglés (ISO 8044-1999) definió un inhibidor como ^[47] una sustancia química que cuando está presente en el sistema de corrosión a una concentración adecuada disminuye la velocidad de corrosión, sin cambiar significativamente la concentración de cualquier agente corrosivo.

La literatura científica y técnica, posee una amplia lista de compuestos que exhiben propiedades de inhibición. De todos ellos solo unos cuantos son utilizados en la práctica. Esto es porque las propiedades deseables en un inhibidor usualmente se extienden más allá de las relacionadas a la protección de la superficie metálica. Consideraciones económicas, ambientales y de disponibilidad son las más importantes. Los inhibidores de corrosión comerciales se encuentran disponibles bajo ciertos nombres o marcas que usualmente no proporcionan ninguna información acerca de su composición química. Las formulaciones comerciales generalmente consisten de una sustancia activa (considerada

como inhibidor), algún tipo de solvente y otros aditivos tales como surfactantes, desemulsificantes, formadores de película, secuestrantes de oxígeno, etc.^[47, 48]

Describir el efecto de los inhibidores de corrosión no es una tarea fácil. Existe una infinidad de enfoques en la literatura abierta que van desde un simple inhibidor y determinación de su eficiencia, hasta la aplicación de complicadas técnicas de modelado molecular para describir las interacciones del inhibidor con la superficie metálica y/o productos de corrosión. Por ejemplo, un enfoque se basa en la suposición de que la protección contra la corrosión se lleva a cabo mediante la adsorción de moléculas de inhibidor en la superficie metálica, disminuyendo la velocidad de una o ambas reacciones electroquímicas involucradas en el proceso de corrosión. El grado de protección se asume que es directamente proporcional a la fracción de superficie cubierta por el inhibidor (θ). En este tipo de modelos es necesario establecer la relación entre la fracción de superficie cubierta (θ) y la concentración del inhibidor (C_{inh}) en el medio. Lo anterior se puede realizar mediante el uso de isothermas de adsorción.^[48]

Algunos compuestos orgánicos de bases nitrogenadas, tales como imidazolinas, amidas, amidoaminas, aminas y sus sales han sido utilizados exitosamente como inhibidores de corrosión. Las sustancias que contienen este tipo de compuestos, se utilizan comúnmente para proteger los ductos de transporte de gas y crudo de la corrosión asociada a la presencia de CO_2 .^[48]

Otro tipo de compuestos, como los fosfatos, son muy efectivos especialmente a temperaturas moderadas o en presencia de pequeñas trazas de oxígeno. Algunos compuestos orgánicos que contienen azufre, por ejemplo el ácido tioglicólico, ácidos mercaptoalquilcarboxílicos o tiosulfatos, en combinación con otros inhibidores de corrosión, se han utilizado exitosamente en aplicaciones donde se presentan altos esfuerzos de corte en la pared.^[48]

La efectividad de un compuesto orgánico utilizado como inhibidor de corrosión depende entre otras cosas de su composición química, estructura molecular, su afinidad por la superficie metálica y las condiciones reales bajo las cuales se aplica.

Algunos de los parámetros de campo más importantes que pueden afectar el desempeño de un inhibidor y que son importantes de considerar en la evaluación de un inhibidor son: temperatura, presión, presencia de diferentes fases en el fluido (relación gas/líquido o salmuera/hidrocarburo), régimen de flujo y propiedades de emulsión.

La selección de un producto para aplicación en campo usual, pero no exclusivamente, se basa en resultados de pruebas de laboratorio y campo. Idealmente las pruebas deben reproducir todos los parámetros relevantes de campo. En realidad, el tiempo, esfuerzo y costos requeridos para diseñar y efectuar una prueba que reproduzca todas las condiciones reales hace impráctico lo anterior. Una forma más práctica es determinar los factores críticos que determinen el desempeño de un inhibidor. ^[46]

La mayoría de los inhibidores utilizados en la industria del transporte de hidrocarburos son del tipo formadores de película. Su desempeño está intrínsecamente relacionado a su habilidad para adherirse a la superficie a proteger, resistiendo en cierta medida las condiciones agresivas del medio. Esta característica es lo que comúnmente se denomina “persistencia de película”. Diversos estudios ^[45] se han conducido para evaluar esta propiedad del inhibidor de corrosión mediante técnicas electroquímicas, utilizando diferentes sistemas de evaluación de laboratorio (circuitos de recirculación, EDR, ECR, jaula rotatoria, etc.). ^[43]

1.10 Tipos de flujo

El movimiento de los fluidos puede clasificarse de muchas maneras, según diferentes criterios y según sus diferentes características. A continuación se describen brevemente algunos tipos de flujo.

FLUJO TURBULENTO

Este tipo de flujo es el que más se presenta en la práctica de ingeniería. Existe a velocidades mayores que la crítica, cuando hay un movimiento irregular e indeterminado

de las partículas del fluido en direcciones transversales a la dirección principal de flujo. Es determinado cuando el número de Reynolds tiene valores mayores a 4000.

En este tipo de flujo, las partículas del fluido pueden tener tamaños que van desde muy pequeñas, del orden de unos cuantos millares de moléculas, hasta las muy grandes, del orden de millares de pies cúbicos en un gran remolino dentro de un río o en una ráfaga de viento.

Los factores que hacen que un flujo se torne turbulento son: la alta rugosidad superficial de la superficie de contacto con el flujo, sobre todo cerca del borde de ataque y a altas velocidades, lo cual irrumpe en la zona laminar de flujo y lo vuelve turbulento; alta turbulencia en el flujo de entrada, en particular para pruebas en túneles de viento; gradientes de presión adversos como los que se generan en cuerpos gruesos; y calentamiento de la superficie por el fluido, asociado y derivado del concepto de entropía, si la superficie de contacto está muy caliente, transmitirá esa energía al fluido y si esta transferencia es lo suficientemente grande se pasará a flujo turbulento.

FLUJO LAMINAR

El flujo laminar se caracteriza porque el movimiento de las partículas del fluido se produce siguiendo trayectorias bastante regulares, separadas y perfectamente definidas dando la impresión de que se tratara de láminas o capas más o menos paralelas entre sí, las cuales se deslizan suavemente unas sobre otras de manera ordenada, sin que exista mezcla macroscópica o intercambio transversal entre ellas. La ley de Newton de la viscosidad es la que rige el flujo laminar, establece la relación existente entre el esfuerzo cortante y la rapidez de deformación angular. La acción de la viscosidad puede amortiguar cualquier tendencia turbulenta que pueda ocurrir en el flujo laminar. Se determina que hay flujo laminar cuando el número de Reynolds es menor a 2000; este patrón de flujo existe a velocidades más bajas que la crítica.

En situaciones que involucren combinaciones de baja viscosidad, alta velocidad o grandes caudales, el flujo laminar no es estable, lo que hace que se transforme en flujo turbulento. La Figura 5 muestra la comparación entre el flujo laminar y turbulento.

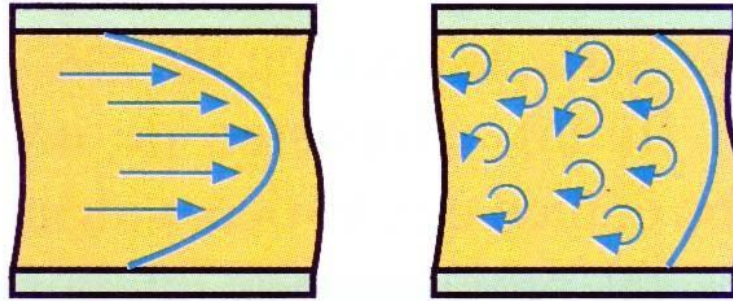


Figura 5. Comparación de un flujo laminar (a) flujo turbulento (b).

Flujo transicional. - También llamado flujo crítico, existe cuando el caudal se incrementa después de estar en flujo laminar hasta que las láminas comienzan a ondularse y romperse en forma brusca y difusa. Se determina cuando el número de Reynolds tiene valores entre 2000 y 4000.

1.11 Número de Reynolds

Relaciona la fuerza de inercia y fuerza de viscosidad. Para calcular el número de Reynolds tenemos que:

$$Re = \frac{\rho * D * v}{\mu} \quad (7)$$

Dónde:

- Re número de Reynolds.
- ρ Densidad (lb/ pie³)
- D Diámetro interno (ft)
- V Velocidad de flujo (pie/s).
- μ Viscosidad (lb/ft-s).

La Tabla 1 muestra los valores del Número de Reynolds así como el régimen al que pertenecen.

Tabla 1. Régimen de flujo de acuerdo al número característico de Reynolds

Régimen de flujo	Número de Reynolds
Laminar	$Re \leq 2100$
Transición laminar-turbulento	$2100 < Re < 4000$
Turbulento	$Re \geq 4,000$

1.12 Esfuerzo Cortante

El esfuerzo cortante es un parámetro importante en el fenómeno de FAC, se le atribuye la remoción del inhibidor o de la película de productos de corrosión de las paredes, entonces al aumentar el esfuerzo cortante incrementa la velocidad de corrosión ya que el metal queda expuesto al medio corrosivo. ^[49]

Los efectos del flujo dependen de la geometría del componente, como pueden ser codos, una expansión de la tubería y orificios.

Cabe resalta que el esfuerzo cortante es una medida directa de la pérdida de la energía viscosa, dentro de la capa límite de turbulencia y se relaciona con la intensidad de turbulencia en el fluido que actúa en la pared. El esfuerzo cortante aunado a la turbulencia debido a los vórtices y al impacto del flujo puede desprender el inhibidor e incrementar la velocidad de corrosión. El entender y analizar el esfuerzo cortante nos permite conocer o prever el posible desprendimiento de los productos de corrosión o de algún inhibidor, lo anterior ayuda en la selección adecuada de inhibidores o materiales idóneos.

La curvatura de los codos, es una zona de sumo interés para el análisis de la FAC, debido a que es una parte importante de la mayoría de las configuraciones de tubería importantes.

La transferencia de momento es la fuerza física dentro del fluido que actúa a través de la turbulencia en la superficie del material sólido, medido por T_w

El esfuerzo cortante en la superficie puede ser calculado mediante la siguiente ecuación:

$$\tau_{pared} = 0.5 \rho_m f v_m^2 \quad (8)$$

Donde

f	Factor de fricción de la pared $f = 0.046Re^{-0.2}$
ρ_m	Densidad del medio
v_m^2	Velocidad del medio

1.13 Relación esfuerzo cortante y velocidad de corrosión

Efird desarrolló una ecuación general para determinar la velocidad de corrosión en aceros al carbono expuestos a medios que simulan crudos tipo dulce bajo condiciones de turbulencia, esta ecuación relaciona la velocidad de corrosión con el esfuerzo de corte de la superficie ^[31] La ecuación propuesta por Efird es expresada de la siguiente manera:

$$R_{corr} = a \tau_w^b \quad (9)$$

Dónde:

R_{corr}	Velocidad de corrosión del acero al carbono en milímetros por año (mmpy (por sus siglas en inglés)) o [MPY].
τ_w	Esfuerzo cortante en la superficie en newton por metro cuadrado [N/m ²]
a y b	Constantes que relacionan el ambiente y la solución química.

Para un equipo de Jet impingement, las variables a y b son:

a	6.8 mm/y (299 mpy)
b	0.095

De la ecuación 9 se despeja el Esfuerzo cortante y se obtiene:

$$T_W = 0.095 \sqrt{\frac{R_{corr}}{299}} \dots \quad (10)$$

Este esfuerzo cortante, considera el efecto de la velocidad de corrosión, que como se mencionó antes puede incrementarse cuando los productos de corrosión o el inhibidor se desprende de la superficie de la pared del metal en cuestión.

Otro factor importante que aumenta la probabilidad de FAC es la turbulencia, la cual puede ser el resultado de cambios en la geometría de flujo (por ejemplo, válvulas, curvas, codos, tes) o cambios en las condiciones de superficie ^[9,49].

1.14 Importancia de la simulación de procesos

La simulación es una representación lógica y matemática de una hipótesis, la cual permite facilitar la solución de problemas complejos relacionados con condiciones reales en un sistema.

En la industria, esta técnica es la base fundamental de un proceso tecnológico de predicción, debido a que para comercializar algún producto o equipo, es necesario realizar experimentos, funcionamiento y comportamiento a ciertas condiciones.

Los procesos industriales necesitan de diversos experimentos para obtener resultados en cuanto a rendimientos de las máquinas con la cuales se trabajara, así mismo es de suma importancia conocer los riesgos a los cuales se puede someter el ducto o equipo.

La simulación es una herramienta multifuncional en la industria ya que no debe ser solo virtual sino matemática para expresar problemas o soluciones.

La versatilidad de los estudios hidrodinámicos permite realizar un análisis de las variables del sistema y contribuir a la solución de problemas de corrosión en sistemas complejos de tubería para una amplia gama de materiales y fluidos, por lo que su aplicación se puede extender en diferentes campos de la investigación y aplicaciones industriales, como es el caso de la industria del petróleo.

Por medio del uso de programas de dinámica de fluidos computacional CFD (Computational Fluid Dynamics) se puede encontrar información importante para validar el comportamiento del sistema por medio de experimentos en laboratorio.

La simulación numérica mediante los programas de Solidworks y Ansys-Fluent, permiten conocer el comportamiento del flujo en un proceso, así como observar la generación de esfuerzos cortantes, energía de turbulencia cinética, aportando información útil y necesaria para realizar evaluaciones como las que se están realizando en esta investigación.

1.15 Métodos electroquímicos para determinar la velocidad de corrosión. Resistencia a la polarización

Puede proveer potenciales de corrosión y medidas de resistencia a la polarización. La resistencia a la polarización (R_p) de un electrodo de corrosión se define a partir de la Ec. 11

$$R_p = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, dE/dt \rightarrow 0} \quad (11)$$

La densidad de corriente de corrosión i_{corr} , está relacionada con la R_p por el coeficiente de Stern Geary B:

$$i_{corr} = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad (12)$$

El coeficiente de Stern Geary, a su vez está relacionado con las pendientes de Tafel anódica (b_a) y catódica (b_c)

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (13)$$

Por consiguiente, la velocidad de corrosión (VC) o CR, (por sus siglas en inglés, corrosion rate) se obtiene de la Ec. 10

$$CR = 3.27 \times 10^{-3} \frac{i_{corr} EW}{\rho} \quad (14)$$

La técnica electroquímica, comúnmente referida como la técnica LPR o de Resistencia de Polarización Lineal, es el único método para el monitoreo de la corrosión que permite medir las velocidades de corrosión de forma directa y en tiempo real. Aunque está limitado su uso a medios conductivos líquidos, el tiempo de respuesta y la calidad de los datos que aporta esta técnica es claramente superior, donde sea aplicable, frente a todos los otros medios de monitoreo de la corrosión.

La técnica LPR (Linear Polarization Resistance) es particularmente útil como un método de rápida identificación de la velocidad de corrosión presente y el efecto de las acciones tomadas contra ésta, prolongando así la vida útil de la planta. Esta técnica es utilizada para un máximo efecto, cuando es instalada como un continuo sistema de monitoreo ^[29,30]

Esta técnica ha sido utilizada exitosamente por más de 30 años, en casi todos los tipos de ambientes corrosivos acuosos. Algunas de las aplicaciones más comunes son:

- Sistemas de agua de enfriamiento
- Sistemas secundarios de recuperación.
- Sistemas de tratamiento y distribución de agua potable.
- Aminas dulcificantes
- Sistemas de tratamiento de aguas residuales
- Procesos de extracción mineral
- Industrial papelera
- Producción de hidrocarburos con agua libre.

Principios de operación

Cuando un electrodo metálico o de aleación es inmerso en un líquido electrolíticamente conductivo con suficiente poder oxidante, éste se empezará a corroer a través de un fenómeno típico electroquímico.

Este proceso involucra dos reacciones simultáneas y complementarias. En la zona anódica, el metal molecular empezará a pasar a través de la superficie sólida hacia la solución adyacente, y de esta forma, deja un excedente de electrones en la superficie metálica. El exceso de electrones fluirá a las zonas cercanas adyacentes, designadas como áreas catódicas, las cuales serán oxidadas por los agentes oxidantes del líquido

corrosivo. Como ejemplo, se presenta un diagrama que ilustra el hierro disolviéndose en una solución ácida.

La corriente de corrosión (I_{CORR}), generada del flujo de electrones de la zona anódica a la catódica, puede ser usada para calcular la velocidad de corrosión, mediante la aplicación de una versión modificada de la Ley de Faraday:

$$C = (I_{CORR} E) / (A D) 128.67 \quad (15)$$

Dónde:

- C Velocidad de corrosión (mpy, milésimas de pulgada por año)
- E Peso equivalente del metal en corrosión (adimensional)
- A Área del electrodo en corrosión (cm^2)
- ρ Densidad del metal en corrosión (g/cm^3)

1.16 Sistema de celda de impacto

Dentro de los equipos de laboratorio más comunes para estudiar el efecto de la velocidad de fluido sobre la corrosión de las líneas de transporte en tubería, se encuentran, el electrodo de cilindro rotatorio, el flujo en tuberías, la celda de impacto (Jet impingement), entre otras ^[50]. De estos equipos, la celda de impacto puede simular las condiciones de alta turbulencia de forma fiable y repetible, requiere relativamente pequeños volúmenes del medio. La celda de impacto se puede estudiar con métodos electroquímicos como la técnica de resistencia a la polarización y así conocer la velocidad de corrosión. ^(20-21,50,55). Así mismo permite estudiar el efecto de los ángulos internos de conexiones como se presentan en codos, té y reducciones de sección de 90°.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con la finalidad de estudiar y evaluar el efecto del cambio de dirección en tuberías que se presentan en el fenómeno de Corrosión Asistida por Flujo, el desarrollo experimental de esta investigación se divide en dos partes, pruebas electroquímicas en laboratorio y simulación numérica. La Figura 6 muestra el diagrama del desarrollo de este trabajo.

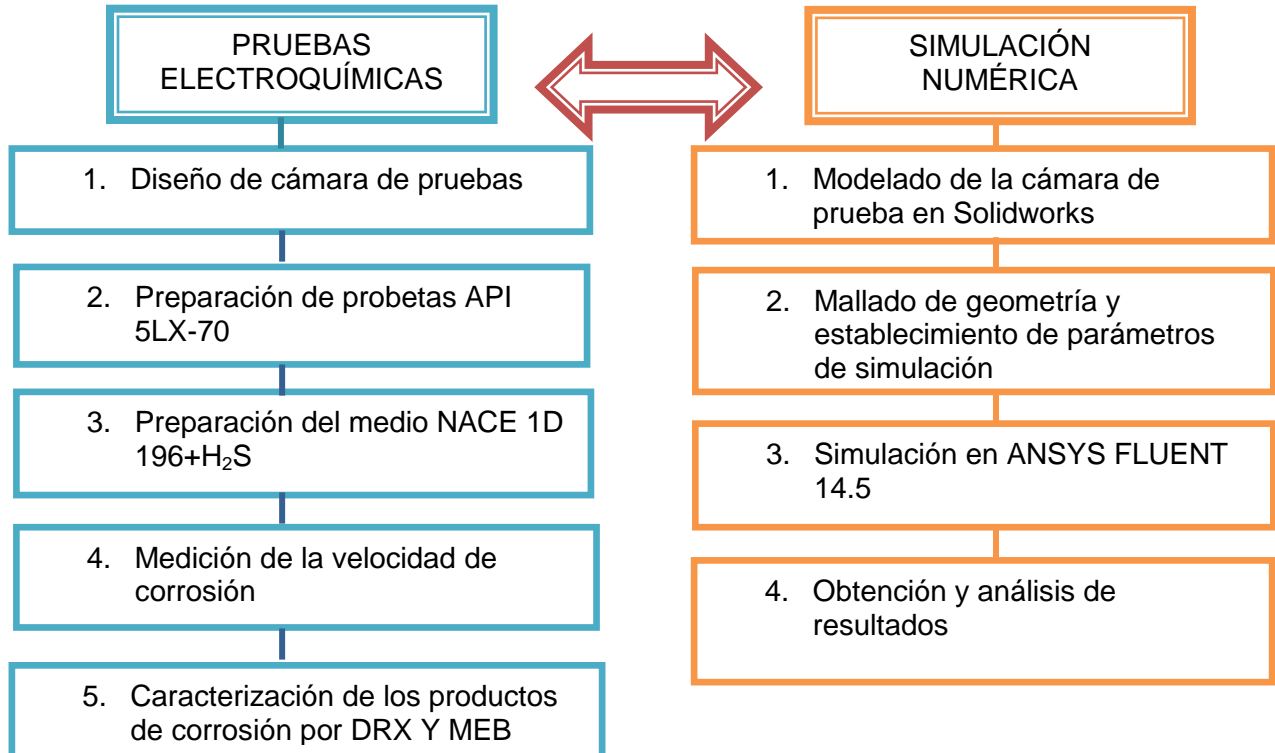


Figura 6. Diagrama esquemático del desarrollo experimental de esta investigación.

2.1 Equipo y Materiales.

2.1.1 Equipo experimental

El equipo experimental utilizado en la presente investigación se muestra en la Figura 7, el cual consiste de una cámara de pruebas fabricada en acrílico transparente con 5 mm de espesor. Se hace recircular un medio constituido por una salmuera preparada de acuerdo a la Norma NACE 1D-196 adicionada con 1382.7 ppm de H₂S, la cual es almacenada en un tanque de polietileno. Mediante el uso de un rotámetro se controlan los caudales del fluido. A la salida de la cámara se conectan tres mangueras para el drenaje del medio hacia el tanque. Se enlista a continuación el equipo utilizado.

- Cámara de pruebas.
- Tanque de almacenamiento de fluido.
- Bomba de 0.5 HP de potencia, que hace llegar el fluido por una tubería de pvc ced. 80.
- Medidor de flujo con capacidad de 35 LPM para regular la entrada de flujo.
- Potenciostato/Galvanostato PARSTAT 2263/ 263A, para realizar las pruebas electroquímicas.
- Laptop para recolección y análisis de datos mediante el programa Power Suite

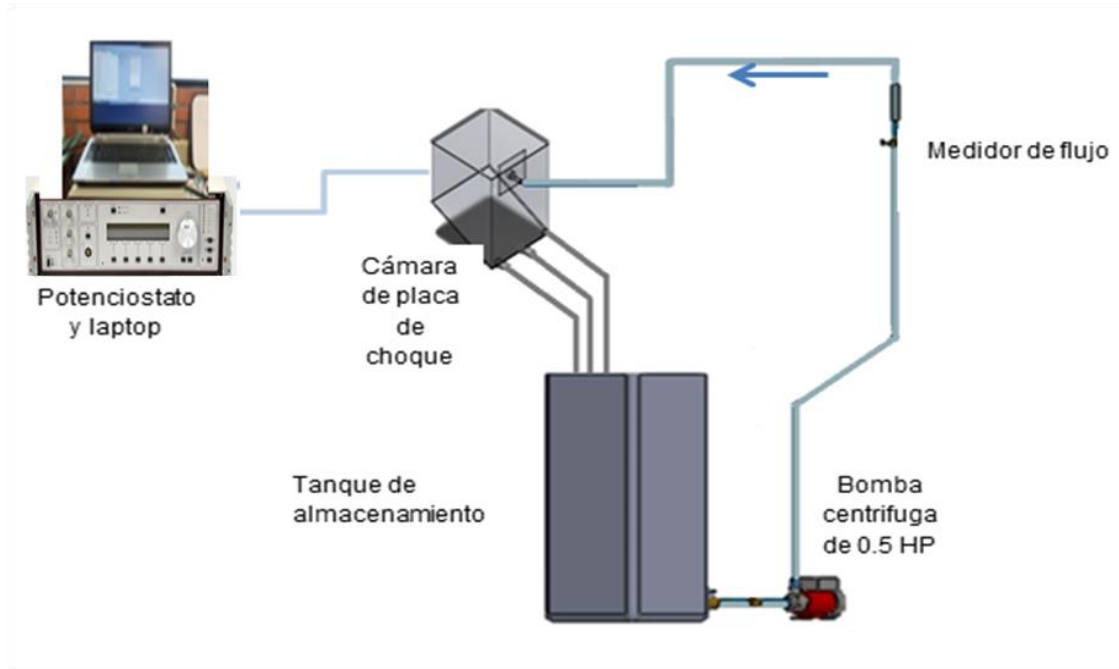


Figura 7. Diagrama esquemático del equipo experimental.

2.1.1.1 Cámara de Pruebas.

Para llevar a cabo la experimentación, se elabora la geometría de la cámara de pruebas conocida como cámara de placa de choque (celda de impacto) o “jet impingement system” mediante el programa de Solid Works, como lo muestra la Figura 8.

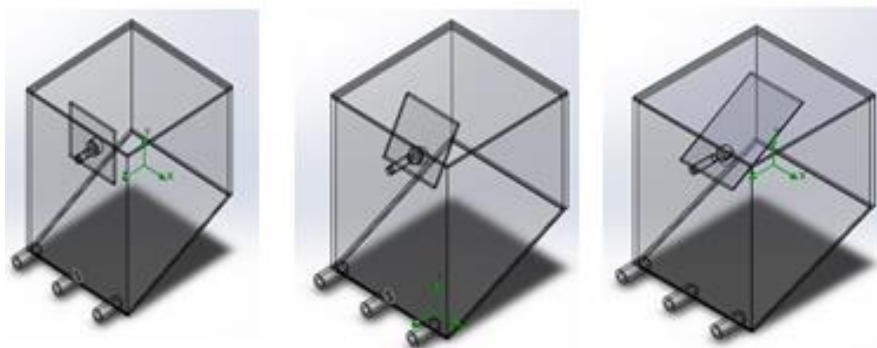


Figura 8. Geometría de la cámara de pruebas generada en Solidworks, para los 3 ángulos de inclinación.

La cámara de pruebas se fabrica en acrílico transparente de 5 mm de espesor, como se muestra en la Figura 9. De igual manera muestra el montaje de la placa de choque dentro de la cámara donde se colocan los cupones de acero API 5L X-70 a los ángulos de 30°, 60° y 90°. El medio se hace circular desde el tanque de almacenamiento hasta impactar sobre la superficie de los cupones. Los ángulos se plantearon a partir de las evaluaciones realizadas por distintos autores como Uchida.^[13,26]

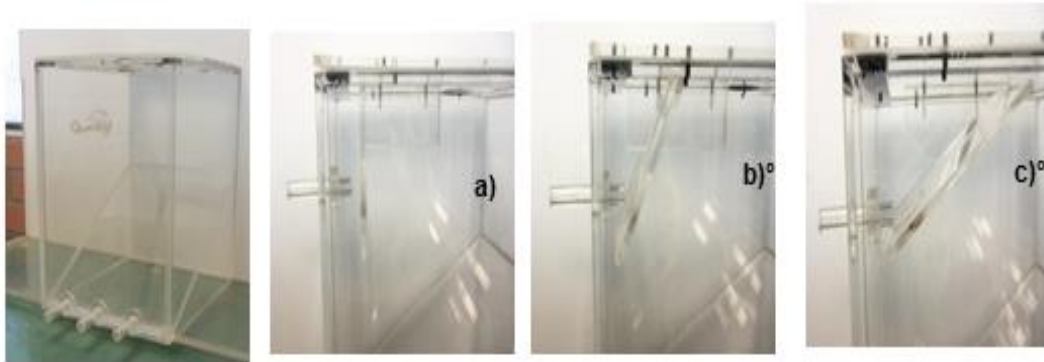


Figura 9. Cámara de pruebas fabricada en acrílico y las placas de choque a las diferentes inclinaciones a) 90°, b) 60° y c) 30°

Para llevar a cabo la circulación del medio en la cámara de pruebas, se conecta una manguera a la boquilla de entrada y para el correcto drenaje y posterior circulación, se conectan tres mangueras a la salida las cuales se muestran en la Figura 10.



Figura 10. Arreglo de las mangueras para la cámara de pruebas

2.1.1.2 Materiales

Los cupones de acero al carbono grado API 5L X-70, fueron maquinados con las siguientes dimensiones: 1 x 0.5 x 1 cm, con un área de exposición de 0.5 cm², con la técnica de chispa se obtuvo la composición química del acero, mostrada en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición química del acero API 5L X-70

C	Mn	Si	P	S	Cr	Cu	Ni	Fe
0.240	1.081	0.284	.019	.021	0.156	0.185	0.088	97.8

Probetas para las pruebas electroquímicas

En la placa de choque, se colocan las probetas electroquímicas para determinar mediante técnicas electroquímicas la velocidad de corrosión.

Se utiliza una probeta de tres electrodos con una configuración de pines lineal. La superficie expuesta se llevó hasta lija 600. Los cupones se montaron en resina epóxica con una conexión de cobre a fin de hacer contacto eléctrico con el Potenciostato/Galvanostato. La Figura 11 muestra el arreglo de los cupones montados en resina, en el cual, el mismo acero hace la función de Electrodo de Referencia (ER), de Trabajo (ET) y Auxiliar (EA).



Figura 11. Arreglo de los cupones de acero.

Equipo para pruebas electroquímicas

La Figura 12 muestra el equipo utilizado para realizar la prueba de Resistencia a la Polarización Lineal (Rp),

1. Laptop con interface para el Potenciostato/Galvanostato
2. Potenciostato/Galvanostato Marca Parstat Modelo 2263.
3. Programa Power Suite para obtener los datos de Velocidad de Corrosión y Potencial de corrosión.



Figura 12. Equipo y programa utilizado para la prueba de Resistencia a la Polarización Lineal

2.2 Preparación del Medio

Para evaluar la velocidad de corrosión en un sistema, el medio corrosivo a utilizar se compone de una salmuera saturada con 1382.7 ppm de H_2S , la cual estará en contacto con cupones de un acero API 5L X-70. La Tabla 3 muestra la concentración de la salmuera a utilizar:

Tabla 3.- Salmuera elaborada de acuerdo con la Norma NACE-ID-196

Compuesto	g/l
NaCl	106.57
CaCl ₂ *2H ₂ O	4.47
MgCl ₂ *6H ₂ O	2.06
Agua destilada	Aforar a un litro
pH	4

Se preparan 9 partes de salmuera, por una de queroseno (9:1). Posterior a esto, se agita por un periodo de 30 minutos aproximadamente. Para simular el efecto del H₂S se agregó CH₃-COOH y Na₂S·9H₂O en base a la norma NACE 1D-182.

2.3 Uso de inhibidores

Para evaluar el efecto que tiene la adición de un inhibidor a la experimentación realizada en una celda de impacto y la influencia que tiene la velocidad del medio así como el esfuerzo cortante sobre éste, se adicionan 200 ppm del inhibidor con nombre IMP-IC-IN-3A para medio amargo base imidazolina.

2.3 Condiciones experimentales

La Tablas 4 y 5 muestran las condiciones experimentales para la evaluación de las velocidades de corrosión con y sin inhibidor, respectivamente.

Tabla 4.- Condiciones experimentales sin inhibidor

Velocidad del medio	8 l/min (1.05 m/s) y 18 l/min (2.36 m/s)
Concentración H ₂ S	1 Bar (1382.7 ppm)
Ángulo de inclinación	30°, 60° y 90°
Tiempo	8 horas

Tabla 5.- Condiciones experimentales con inhibidor

Velocidad del medio	8 l/min (1.05 m/s) y 18 l/min (2.36 m/s)
Inhibidor	IMP-IC-IN-3A
Concentración del inhibidor	200 ppm
Ángulo de inclinación	30°, 60° y 90°
Tiempo	8 horas

2.4 Simulación numérica

Los objetivos de la simulación numérica son evaluar el comportamiento del campo de distribución de flujo, los esfuerzos de corte y la turbulencia que se generen sobre los cupones cuando se varían los ángulos de ataque, esto para conocer más sobre la corrosión asistida por flujo debido a las variaciones de velocidad, para esto, se utilizaron los programas SolidWorks 2013 y ANSYS Fluent 14.5. La figura 13 muestra el diagrama donde se describe el procedimiento que se lleva a cabo para las simulaciones de la cámara de pruebas

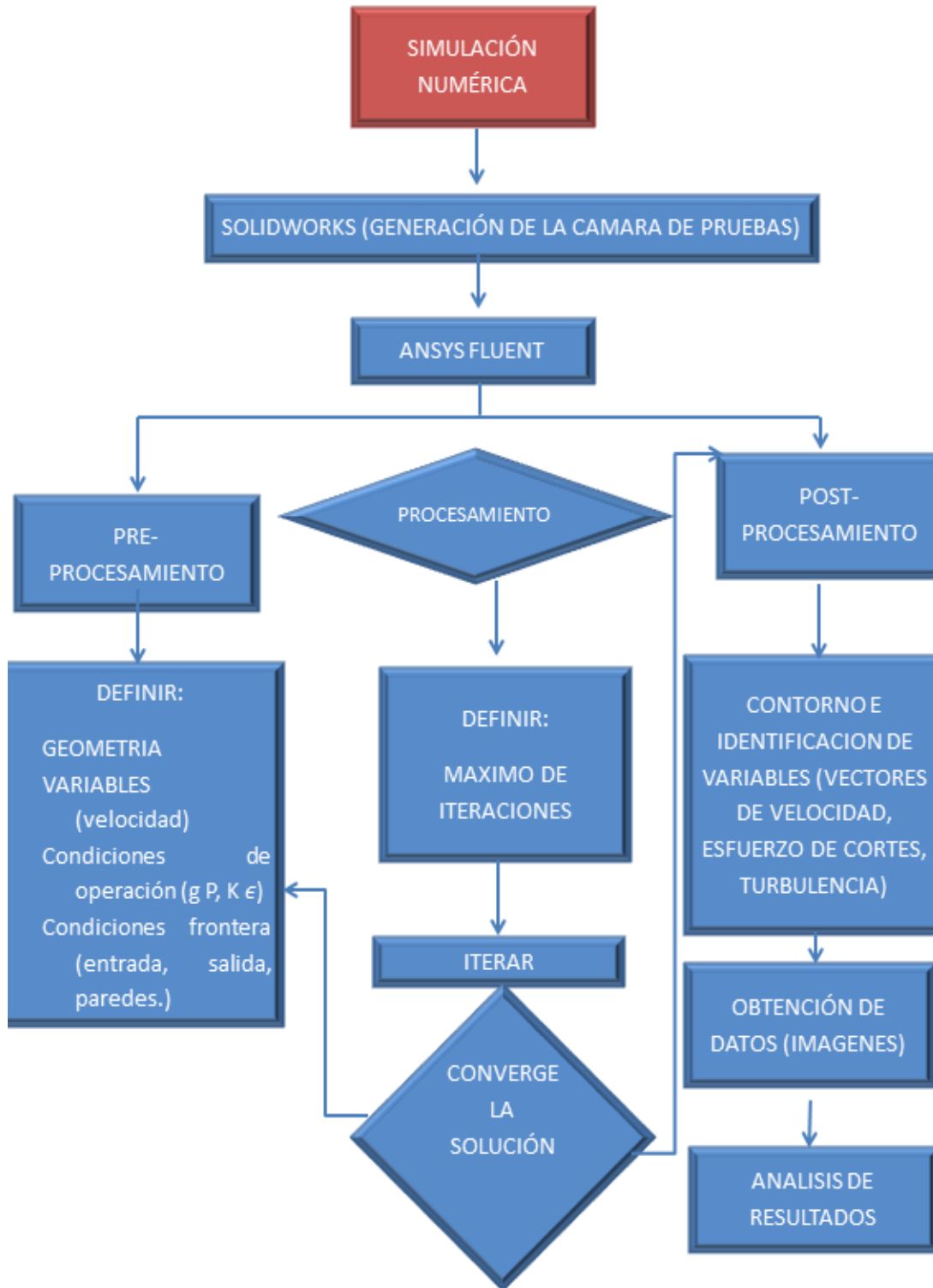


Figura 13 Diagrama del procedimiento para llevar a cabo la simulación numérica

Con el programa Solidworks 2013, se genera la geometría del interior de la cámara de pruebas con la placa colocada a los diferentes ángulos y se ubican los cupones en la placa como lo muestra la Figura 14.

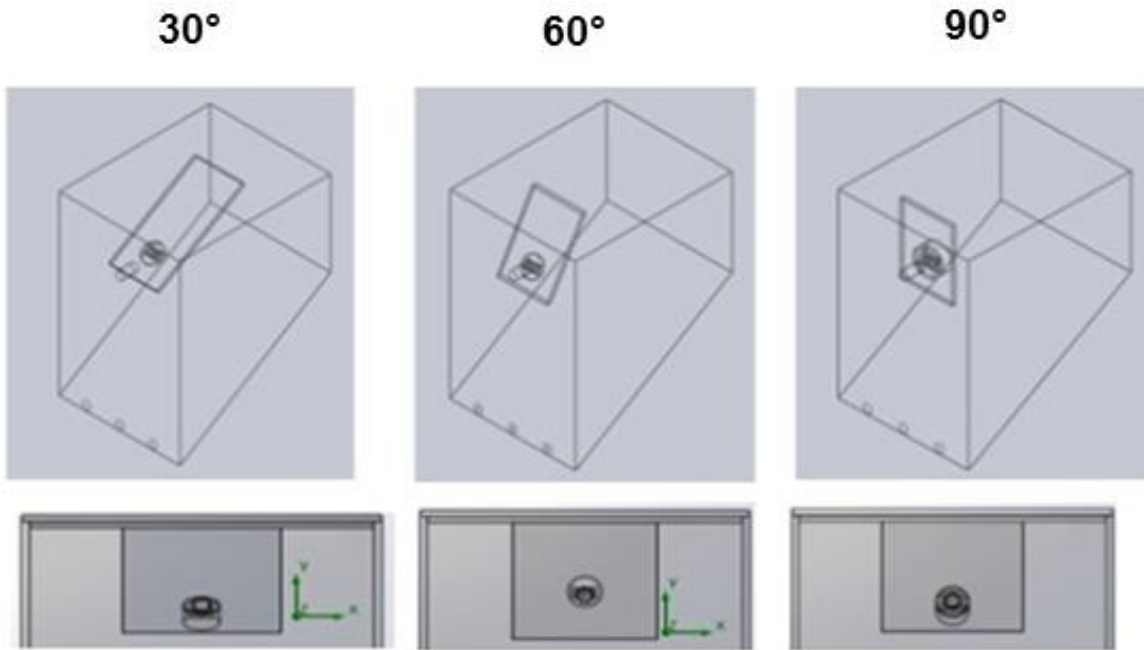


Figura 14. Placa de choque a diferentes ángulos y acomodo de los cupones con respecto a cada ángulo de inclinación.

Para el análisis mediante Ansys-Fluent, se importa la geometría de Solidworks al módulo de diseño de Ansys, en donde se genera nuevamente la geometría, como lo muestra la Figura 15.

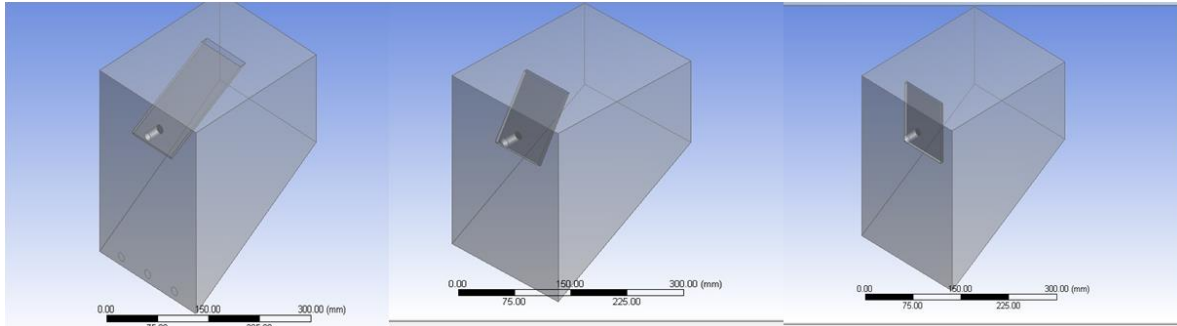


Figura 15.-Geometría generada en el Módulo de Diseño del modelo de Ansys

2.4.1 Mallado del modelo.

Se procede a mallar el modelo para la asignación de las condiciones de iniciales y límite así como nombrar la entrada del fluido, la placa de choque y cada cupón. El mallado se realiza a toda la cámara de pruebas con la finalidad de conocer el comportamiento del fluido dentro de toda la cámara, la Figura 16 muestra el mallado construida para la cámara con la placa colocada a los diferentes ángulos.

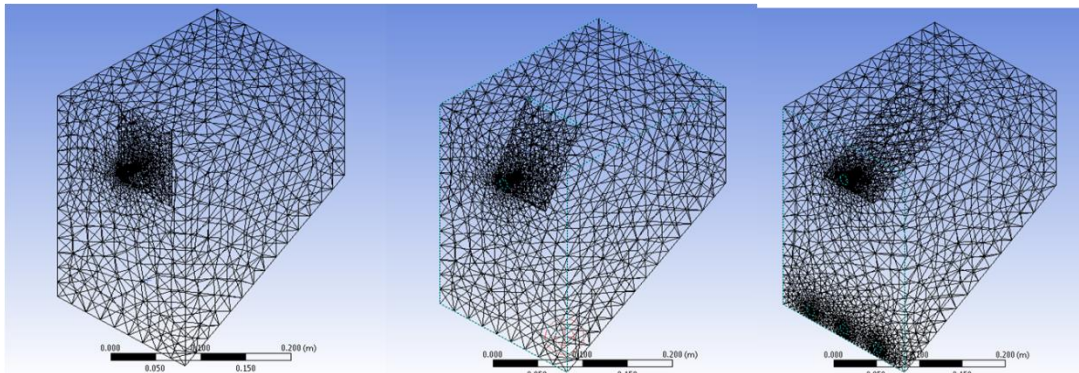


Figura 16.-Mallado de la cámara de placa de choque a los 3 ángulos de inclinación.

Para el análisis, se utilizó el modelo de turbulencia K- ϵ y se procedió a realizar la simulación con dos velocidades para el caso I es de 1.05 m/s (caudal de 8 l/m) y para el caso II es de 2.36 m/s (caudal de 18 l/min).}

Las condiciones iniciales y límite son:

Entrada: flujo con una velocidad de 1.05 m/s y 2.36m/s

Salida: Presión atmosférica de 101,325 Pa.

Tipo de flujo: Turbulento.

Re para 1.05m/s: 5553.63

Re para 2.36m/s: 12482.45

Para la placa colocada a 90° se utilizaron: 98691 nodos, 462507 elementos y el elemento fue triangular, Para 60° se utilizaron 53306 nodos, 195416 elementos triangulares y para 30° se utilizaron 77296 nodos y 280218 elementos triangulares; el número de nodos depende de la posición de las placas de choque o impingement.

2.5 Técnica Electroquímica (Rp)

Las velocidades de corrosión se determinan mediante la técnica de resistencia a la polarización lineal mediante el software PowerSuite Princeton Applied Research. Se utiliza una probeta de tres cupones con una configuración de pines lineal. Las pruebas se realizaron a +/- 20 mV por encima y por debajo del potencial de corrosión, con una velocidad de barrido de 0.16 mV/s. Se monitoreo la velocidad de corrosión durante 8 horas, tomando entre 3 y 5 lecturas para verificar la repetitividad y confiabilidad de la prueba.

2.6 Caracterización de los productos de corrosión

Posterior a las pruebas electroquímicas, los productos de corrosión formados en la superficie de los cupones se caracterizan mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB).

El equipo utilizado para este análisis es el Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL JSM-6300 que opera a 20kV, 220 μ A y con una distancia de trabajo de 39mm, el cual se muestra en la Figura 17.



Figura 17. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6300

La Figura 18 muestra el difractómetro marca Focus D8, el cual emplea radiación Cu $K\alpha$, a las condiciones de 35 kV, 25A, en un intervalo de 2θ 20-100°, con incrementos de 0.02° a temperatura ambiente.



Figura 18. Difractómetro de Rayos X D8 Focus

2.7 Limpieza de la superficie del acero

Posteriormente se llevó a cabo la limpieza de los productos de corrosión mediante el uso de una solución compuesta por HCl, agua destilada y el reactivo tetramina hexametileno^[34] el cual es utilizado en el análisis de fractura de superficie con la finalidad de observar la superficie y evaluar el daño que presente.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Resultados de la caracterización inicial del acero.

La caracterización del material utilizado en esta investigación se realiza mediante una metalografía con la finalidad de conocer su microestructura. La Figura 19 muestra que el acero API 5L X-70 está compuesto por perlita (fase oscura) y ferrita (fase clara), tanto en sus secciones longitudinal y transversal así como en la cara interna y externa. En ésta experimentación se hace uso de la cara interna de la tubería de acero debido a que es la que está expuesta al medio en condiciones de operación. De manera adicional se cuantifica el contenido de la fase perlita y ferrita así como el tamaño de grano presente; la Tabla 6 muestra los resultados de dicha cuantificación.

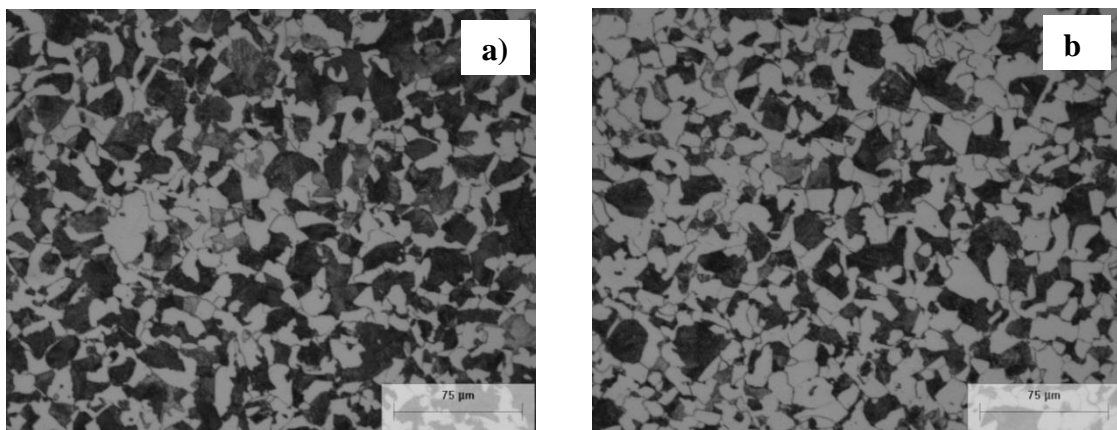


Figura 19.-Metalografías del acero API 5L X-70

Tabla 6.- Porcentajes de perlita y ferrita en la superficie del acero, a) sección interna y b) sección externa.

a) Sección interna		
% Ferrita	% Perlita	ASTM grano
50.22	49.78	10
b) Sección externa		
c) % Ferrita	% Perlita	ASTM grano
62.67	37.33	10

3.2 Resultados del potencial y velocidad de corrosión mediante la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal

Con la finalidad de evaluar el efecto del medio corrosivo, la velocidad del flujo y el ángulo de contacto sobre la superficie del material, se prepararon en una probeta de 3 cupones de un acero API 5L X-70, para los cuales se determina el potencial de equilibrio y se monitorea el potencial y la velocidad de corrosión mediante la técnica de RPL (resistencia a la polarización Lineal).

En la Figura 20 se muestra el potencial de corrosión en función del tiempo para los diferentes ángulos estudiados bajo un caudal de 8 l/min. Se observa que el cupón colocado a un ángulo de 30°, primeramente se torna activo, pero a partir de la quinta hora hasta el final de la prueba, la tendencia es a volverse ligeramente menos activo, atribuyendo esta particularidad a una continua formación de los productos de corrosión.

Sin embargo, para el cupón colocado a un ángulo de 60°, inicialmente tiende a hacerse menos activo, presentando una variación hacia una zona más activa, para posteriormente hacerse estable y menos activo, dicho comportamiento se atribuye al desprendimiento y formación de los productos de corrosión.

El cupón colocado a un ángulo 90°, desde el principio comienza a hacerse más activo manteniendo este comportamiento hasta el final de la prueba, esto se

atribuye a un posible desprendimiento pero al mismo tiempo a la formación de los productos de corrosión. [37]

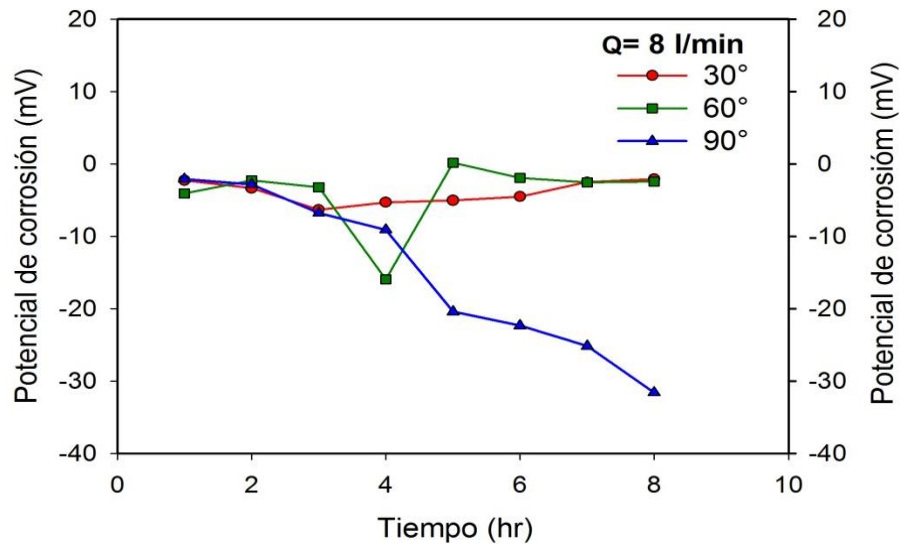


Figura 20. Potencial de corrosión en los ángulos de contacto 30°, 60° y 90° y un caudal de 8 l/min (1.05m/s) en función del tiempo.

La Figura 21 muestra la velocidad de corrosión en función del tiempo bajo las mismas condiciones experimentales. De manera general se observa que a 30° y 60° la velocidad de corrosión disminuye con respecto al tiempo. No obstante para el caso de 90°, la velocidad de corrosión se incrementa muy por encima de 30° y 60°. La disminución de la velocidad de corrosión se atribuye a la formación continua de los productos de corrosión y el aumento de la misma al desprendimiento de material por efecto de la corrosión asistida por flujo en combinación con un ángulo elevado de choque (90°). [6,37]

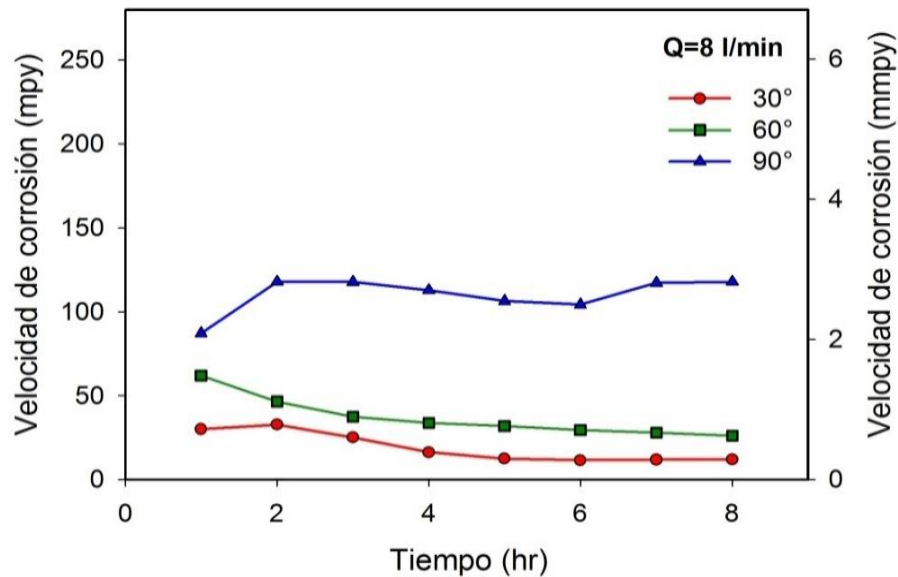


Figura 21. Velocidad de corrosión generada para los ángulos de 30°, 60° y 90° bajo un caudal de 8 l/min (1.05 m/s) en función del tiempo.

La Figura 22 muestra el potencial de corrosión en función del tiempo a un flujo de 18 l/min (2.36 m/s). Se observa como el potencial de corrosión para los ángulos de 90° y 30° es independiente del tiempo. No obstante el cupón colocado a 90° después de 6 h presenta una ligera tendencia a volverse más activo, pero al final de la prueba nuevamente tiende al comportamiento inicial. Este comportamiento puede atribuirse a la existencia de un desprendimiento de los productos de corrosión en su superficie.

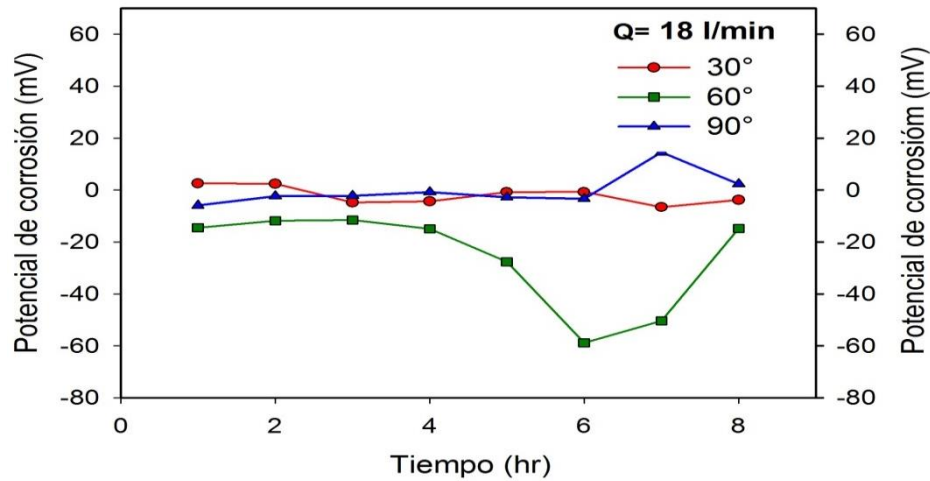


Figura 22. Potencial de corrosión para los ángulos de contacto de 30°, 60° y 90° y un caudal de 18 l/min (2.36 m/s) a un tiempo de 8 h

En la Figura 23, se observa la variación de la velocidad de corrosión en función del tiempo para un flujo de 18 l/min (2.36 m/s) para 30°, 60° y 90°. En general la velocidad de corrosión tiende a disminuir conforme se incrementa el tiempo; las velocidades de corrosión más bajas se presentan para un ángulo de 60° debido a que los productos de corrosión que se forman podrían ser más estables. Por otro lado cuando se trabaja con un ángulo de 90° la velocidad de corrosión presenta un comportamiento de tipo parabólico es decir, primeramente presenta un incremento muy marcado acompañado de una disminución continua de la misma. Esta disminución se atribuye a la continua formación de los productos de corrosión.

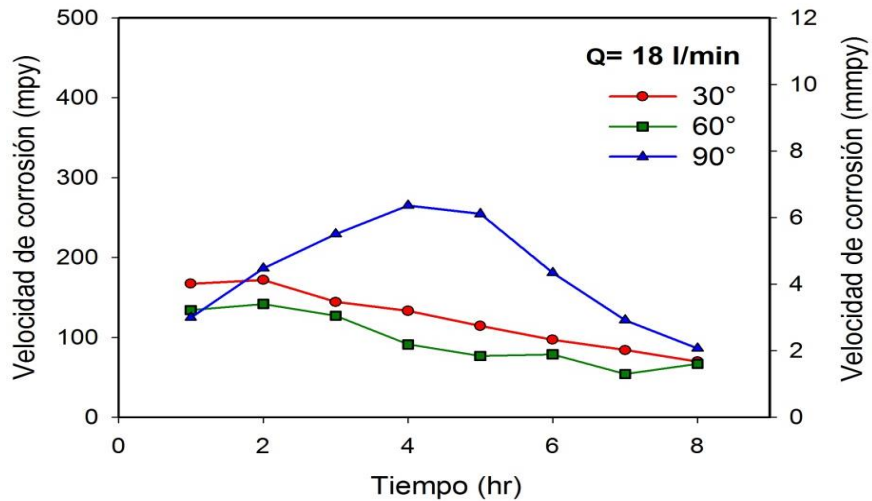


Figura 23 Velocidad de corrosión para los ángulos de contacto de 30°, 60° y 90° a un caudal de 18 l/min (2.36 m/s) a un tiempo de 8 h.

3.3 Caracterización de los productos de corrosión

3.3.1 Clasificación de los Productos de corrosión.

De acuerdo a Seal y colaboradores ^[32] existen tres tipos o formas para clasificar los productos de corrosión, los cuales se clasifican de la siguiente manera:

- 1.-Tipo o forma de cactus
- 2.- Tipo o forma de capullo de rosa
- 3.- Tipo o forma dentado (forma irregular).

3.3.2 Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

La caracterización de los productos de corrosión formados en la superficie de los cupones del acero API 5L X-70 se realiza mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), con el objetivo de identificar el tipo y el efecto que puede tener el flujo sobre los mismos.

3.3.3 MEB a un caudal de 8 l/min.

La Figura 24 muestra las superficies de los cupones después de cada prueba, donde se observa que debido al ángulo de contacto del fluido y al flujo se genera una remoción de los productos de corrosión, ésta se presenta en menor grado sobre la superficie del cupón a 30° y se incrementa conforme aumenta el ángulo. La dirección de choque de flujo se indica con la flecha amarilla para cada imagen. La menor remoción de productos de corrosión a 30° se atribuye a la presencia de cristales de NaCl en la superficie debido a la precipitación de los mismos por su concentración en el medio de prueba^[34] y a la menor resistencia de la superficie al paso del fluido.

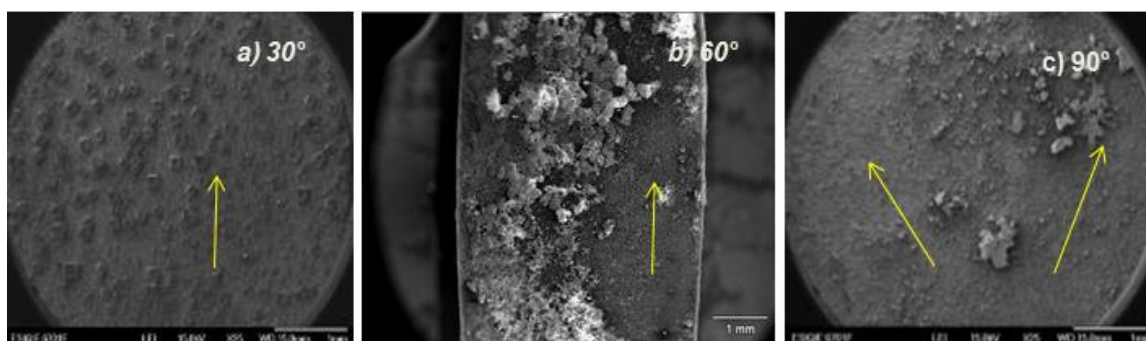


Figura 24 Productos de corrosión formados en la superficie de los cupones colocados a los ángulos de a) 30°, b) 60° y c) 90° del acero API 5L X-70 en salmuera + 10% queroseno + 1382.7 ppm H₂S para un caudal de 8 l/min (1.05 m/s), a 25 magnificaciones.

De la Figura 25 los productos de corrosión observados se pueden clasificar como del tipo dentado debido a que no presentan una forma definida. En las superficies se observa la formación de una primera capa conocida como mackinawita (FeS) y posteriormente un crecimiento de otras capas constituidas por una mezcla de óxidos y sulfuros, y en algunos casos con la presencia de un sulfato. Se nota una mayor presencia de productos de corrosión en el cupón colocado a 90° y menor en el cupón de 30°. Este comportamiento se asocia con la mayor velocidad de corrosión a 90° y en consecuencia con la mayor cantidad de productos de

corrosión acumulados para éste ángulo de choque como se observa en la Figura 23.

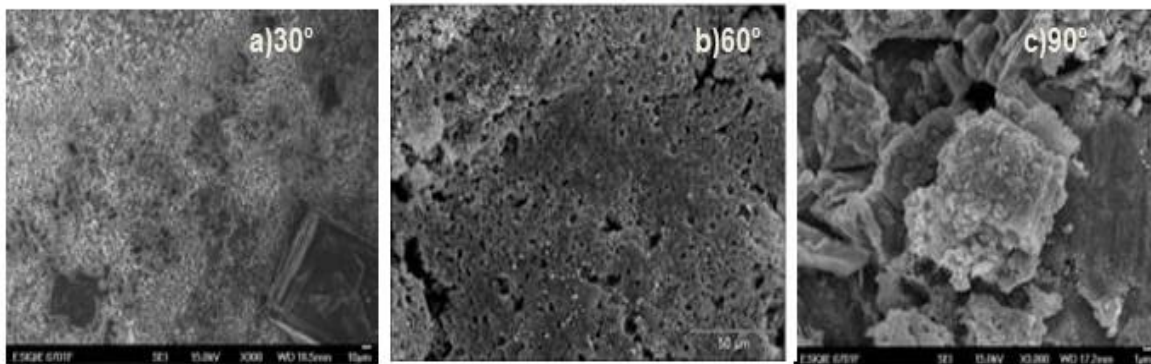


Figura 25. Micrografías de los productos de corrosión (8 l/min) a 25 magnificaciones.

3.3.4 Análisis de los productos de corrosión por EDS.

Mediante el EDS, se busca conocer la constitución de los productos de corrosión que se forman en la superficie de los cupones del acero API 5L X-70, bajo un caudal de 8 l/min (1.05 m/s). La Tabla 7 muestra el contenido en % peso de los elementos que constituyen a dichos productos de corrosión a diferentes ángulos; en donde, el hierro (Fe) se puede combinar con el azufre (S) para la formación de sulfuros y con el oxígeno (O) para la formación de óxidos, y a su vez con el cloro (Cl) para la posible formación de cloruros de hierro y el sodio (Na) con el cloro (Cl) para formar cloruros de sodio. La confirmación de la presencia de estos compuestos se realiza mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX).

Tabla 7. Composición de los productos de corrosión distribuidos sobre la superficie de los cupones colocados a los diferentes ángulos, en % peso.

Ángulo de inclinación	8 l/min		
	30°	60°	90°
Elemento	Peso %	Peso %	Peso %
C	15	23.02	0
O	16.38	5.74	10.87
Na	10.96	16.54	1.35
Mg	2.71	0.29	0
Si	0.75	2.05	0
S	9.89	1.57	13.99
Cl	9.51	20.15	3.7
Ca	1.16	1.05	0.72
Fe	33.64	19.59	70.71
Total	100	100	100

3.3.5 Mapeo de los elementos presentes en los productos de corrosión.

La Figura 26 muestran la distribución de los elementos identificados y su relación con la formación de los productos de corrosión sobre la superficie de los cupones colocados a los diferentes ángulos. De acuerdo a los colores se observa que el hierro (Fe) se encuentra distribuido sobre la mayor parte de la superficie al igual que el oxígeno (O) y el azufre (S). El sodio y el cloro (Cl) solo se presentan en ciertas zonas.

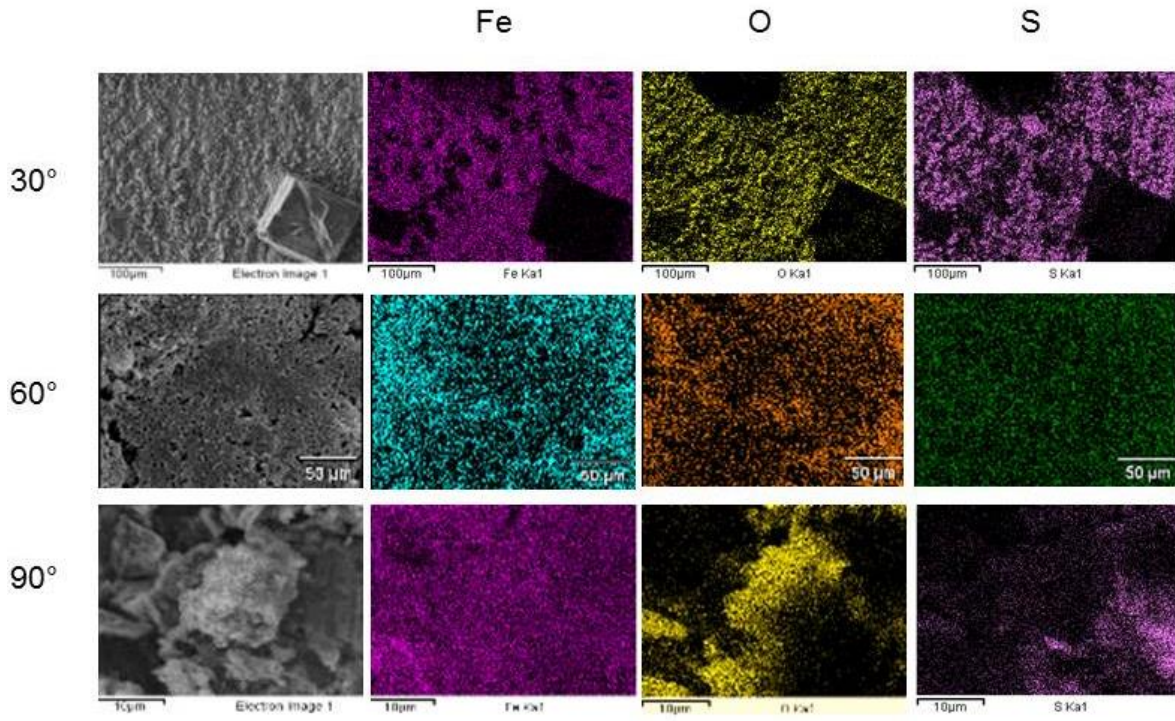


Figura 26. Mapeo de elementos químicos en los cupones de acero API 5L X-70, colocados a 30°, 60° y 90° a 8 l/min.

3.3.6 MEB para un caudal a 18 l/min

La Figura 27 muestra las superficies de los cupones después de la realización de la prueba para un caudal de 18 l/min (2.36 m/s). Se observa que debido al ángulo y al flujo se genera una remoción de los productos de corrosión, además de presentar un agrietamiento en la capa precursora de los productos. El desprendimiento se incrementa conforme aumenta el ángulo de 30° a 90°. La dirección de flujo se indica con las flechas en color amarillo.

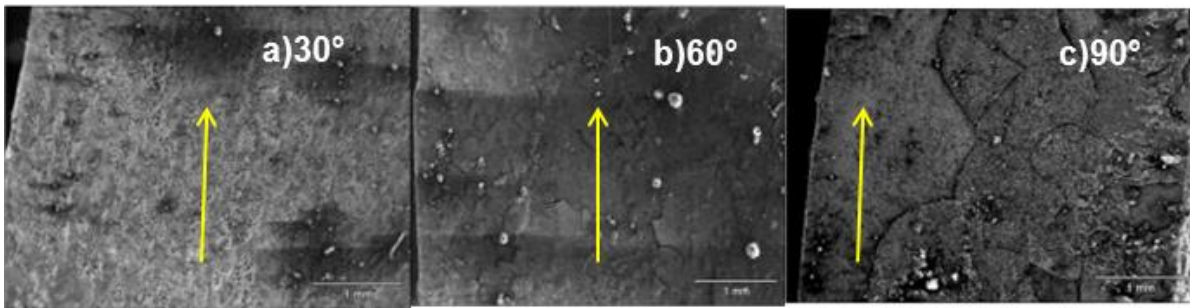


Figura 27. Productos de corrosión formados en la superficie de los cupones colocados a los ángulos de a)30°, b) 60° y c)90° del acero API 5L X-70 en salmuera+ 10% queroseno+1382.7 ppm H_2S para caudal de 18 l/min (2.36 m/s), a 25 magnificaciones .

Los productos de corrosión de la Figura 28, se clasifican dentro del tipo dentado y en los cuales se observa una superficie porosa, especialmente para los cupones de 30° y 90° mientras que la superficie del cupón colocado a 60° se observa una mayor aglomeración de los productos de corrosión que se forman así como una mayor rugosidad. En las tres superficies se observa un crecimiento de los productos de corrosión por capas, este comportamiento se puede observar mejor en el cupón de 90°, la remoción de los productos de corrosión se le adjudica al efecto del flujo sobre la superficie de los cupones cuando se utilizan los diferentes ángulos.

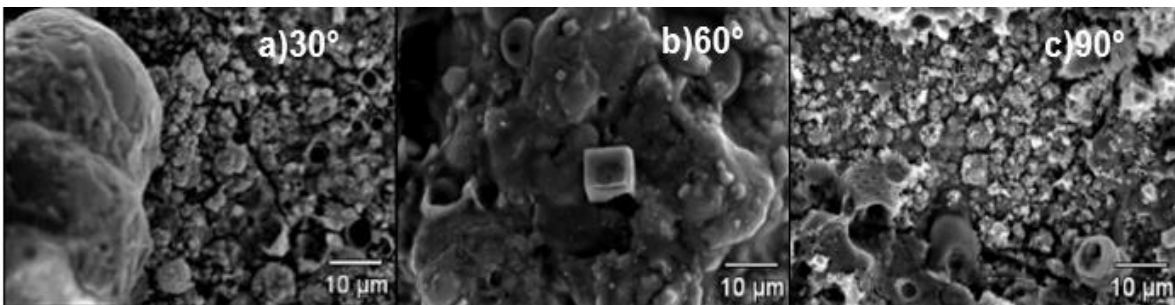


Figura 28. Micrografías de los productos de corrosión (18 l/min) a 1000 X.

3.3.7 Análisis de los productos de corrosión por EDS.

Mediante el EDS, se busca conocer de que están constituidos los productos de corrosión que se forman en la superficie de los cupones del acero API 5L X-70, a un caudal de 18 l/min (2.36 m/s).

La Tabla 8 muestra el contenido en % peso de los elementos que constituyen los productos de corrosión formados sobre la superficie del cupones de acero colocado a diferentes ángulos en donde se observa que el hierro (Fe) se puede combinar con el azufre (S) para la formación de sulfuros y con el oxígeno (O) para la formación de óxidos, también se puede combinar con el cloro (Cl) para la posible formación de un cloruro de hierro, así como la combinación del sodio (Na) con el cloro (Cl) para formar el cloruro de sodio. La confirmación de la presencia de estos compuestos se realiza nuevamente mediante la técnica de DRX.

Tabla 8. Composición de los productos de corrosión distribuidos sobre la superficie del cupón colocado a los diferentes ángulos, en % peso

Ángulo de inclinación	18 l/min		
	30°	60°	90°
<i>Elemento</i>	<i>Peso %</i>	<i>Peso %</i>	<i>Peso %</i>
C	16.87	61.15	21.16
O	29.89	11.93	25.68
Na	4.62	4.62	3.58
Mg	0.18	0.1	0.42
Si	1.56	0.81	0.48
S	3.65	3.18	3.08
Cl	4.38	4.24	2.45
Ca	0.68	0.59	9.43
Fe	38.17	13.39	33.72
Total	100	100	100

3.3.8 Resultados del análisis del mapeo de elementos químicos presentes en los productos de corrosión.

La Figura 29 muestra la distribución de los elementos identificados y su relación con la formación de los productos de corrosión sobre la superficie de los cupones colocados a los diferentes ángulos. De acuerdo a los colores se observa el hierro (Fe) distribuido sobre la mayor parte de la superficie al igual que el oxígeno (O) y el azufre (S). El sodio y el cloro (Cl) solo se presentan en ciertas zonas.

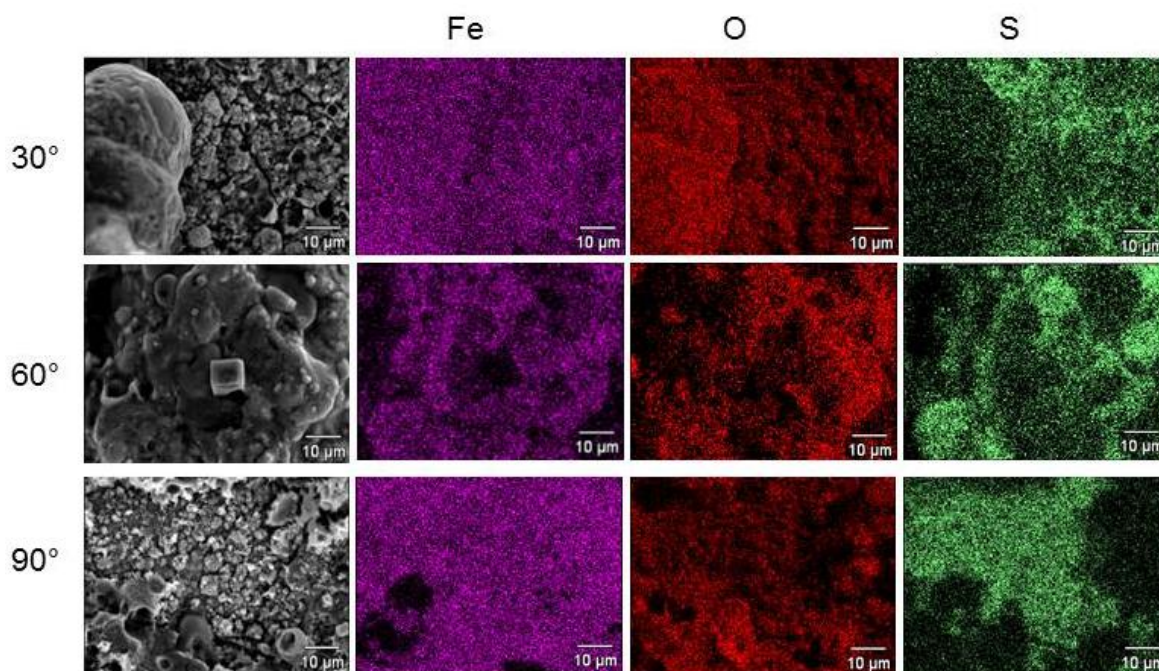


Figura 29. Mapeo de elementos químicos en los cupones de Acero API 5L X-70, colocados a 30°, 60° y 90° a 18 l/min.

Se observa que a 18 l/min se presenta un incremento del contenido de oxígeno y una disminución de azufre en la superficie de los cupones. Este efecto se corrobora con la técnica de difracción de rayos-X, en donde se observa una mayor cantidad de óxidos con respecto a la presencia los sulfuros debido a la acción del flujo.

3.4 Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización por Difracción de Rayos X se realiza con un difractómetro D8 Focus, el cual emplea una radiación de $\text{Cu K}\alpha$, con condiciones de 35 kV, 25 A, en un intervalo de 2θ de 20° a 100° , con incrementos de 0.02° a temperatura ambiente.

Con la finalidad de determinar la presencia de los productos de corrosión en las muestras del acero API 5L X-70, se procedió a realizar una prueba de inmersión durante 24 horas en el medio antes mencionado. La Figura 30, muestra el patrón de difracción, en el cual se observa la presencia de la mackinawita (FeS) como base precursora^[31], así como el crecimiento por capas de los productos de corrosión, tales como: hematita rombohedral (Fe_2O_3), hematita tetragonal (Fe_2O_3), magemita cúbica (Fe_2O_3), magemita ortorrómbica (Fe_3O_4), magnetita cúbica (Fe_3O_4), marcasita ortorrómbica (FeS_2) y pirita cúbica (FeS_2). Estos productos se equiparan con los sulfuros de hierro reportados por Ning *et al.*^[33] donde destaca la importancia del polimorfismo de estas fases, las cuales coinciden con la identificación realizada por A. Cervantes^[34].

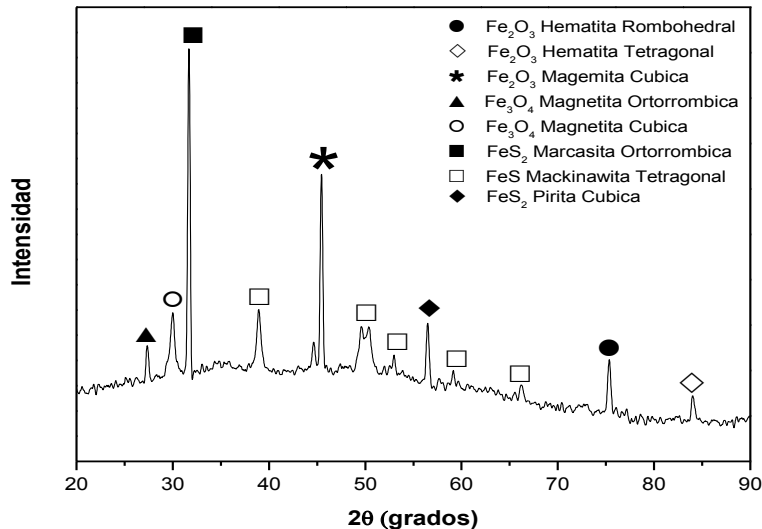
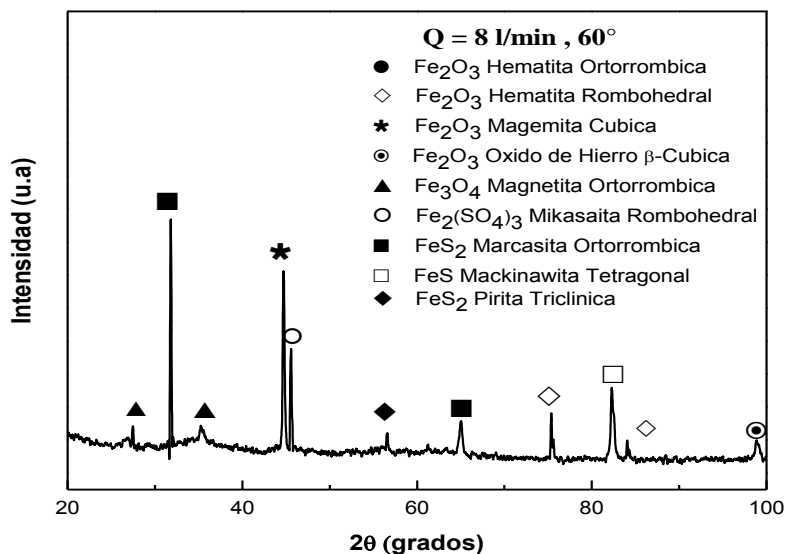
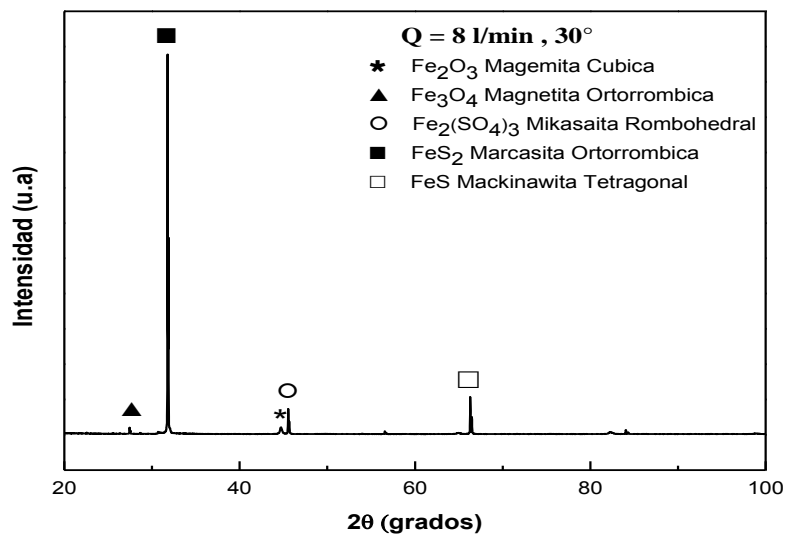


Figura 30. Patrón de difracción de rayos X para los productos de corrosión formados en un cupón de Acero API 5L X-70 sometido a una prueba de inmersión a 24 h en Salmuera + 10% queroseno + 1382.7 ppm H_2S .

En la Figura 31 se presentan los patrones de difracción que se obtuvieron de los cupones sometidos a las condiciones de prueba de salmuera +10% queroseno +1382.7 ppm H₂S, a un caudal de 8 l/min (1.05 m/s) colocados a ángulos de inclinación de 30°, 60° y 90°, respectivamente.



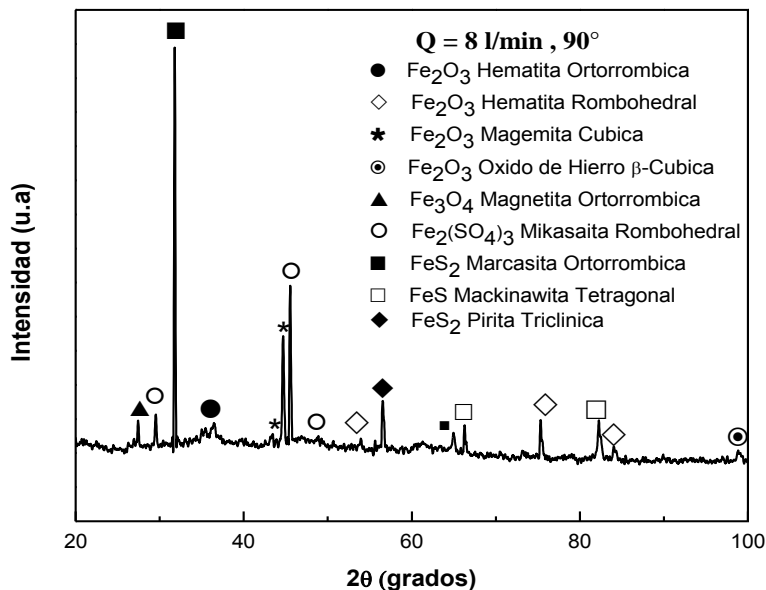
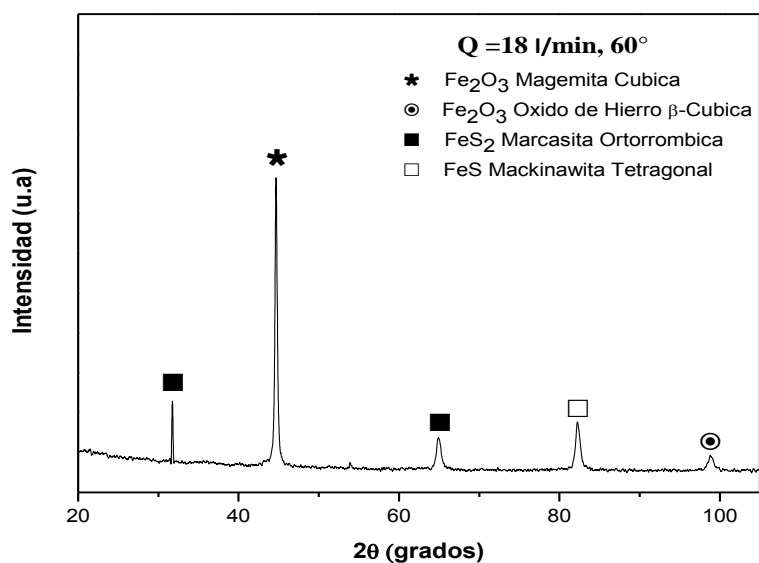
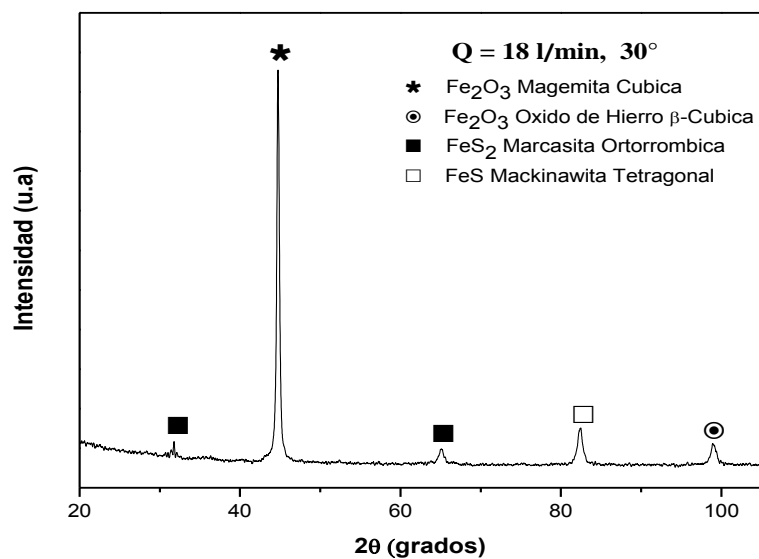


Figura 31 Patrones de difracción de rayos X para los productos de corrosión formados en los cupones para un caudal de 8 l/min (1.05 m/s).

Las fases que se presentan para los tres ángulos son: la mackinawita tetragonal (FeS), magnetita ortorrómbica (Fe_3O_4), magemita cúbica (Fe_2O_3), marcasita ortorrómbica (FeS_2) y el sulfato de hierro mikasaita romboedral ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). La mackinawita se conoce por ser la base precursora ^[32] donde crecen los productos de corrosión, la marcasita se asume como un producto de corrosión coadyuvante en el control de la velocidad de corrosión ^[33]. Al incrementar el ángulo de inclinación de los cupones de 30° a 90° se aumenta la gama de productos, siendo predominante la cantidad de óxidos en los ángulos de 60° y 90° en comparación con el ángulo de 30° . La marcasita ortorrómbica presenta una disminución en su pico al inclinar la placa a los ángulos de 30° y 90° mientras que a 60° su pico es intermedio al de los dos ángulos mencionados, este comportamiento se adjudica al efecto del esfuerzo cortante sobre la superficie del cupón; por otro lado la mikasaita presenta un incremento conforme aumenta el ángulo utilizado. La hematita romboedral, el óxido de hierro β -cúbica y la pirita triclinica se observan únicamente en los ángulos de 60° y 90° debido al desprendimiento generado y crecimiento de nuevas capas. Los productos de corrosión descritos, concuerdan

con los encontrados en la prueba de inmersión, cabe mencionar que la mikasaita ha sido identificada por algunos autores. [34-36]

La Figura 32 muestra los patrones de difracción que se obtuvieron de los cupones sometidos a un caudal de 18 l/min (2.36 m/s).



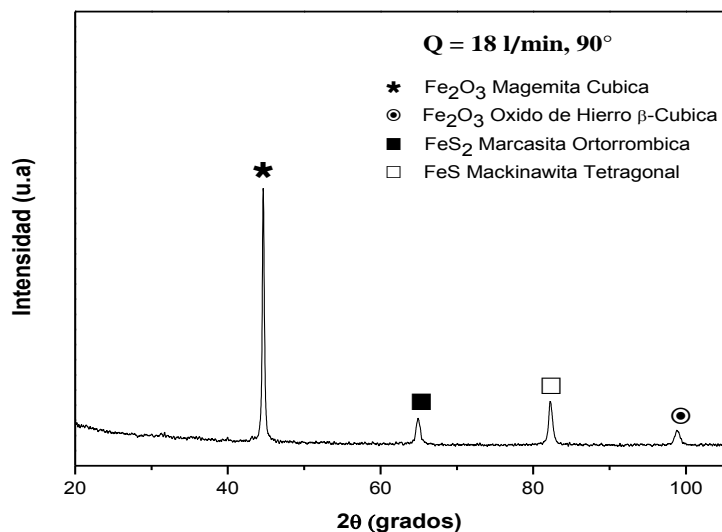


Figura 32. Patrón de difracción de rayos X para los productos de corrosión formados en los cupones para un caudal de 18 l/min (2.36 m/s)

Las fases que se presentan en los patrones de difracción de los tres ángulos son: la mackinawita tetragonal (FeS), magemita cúbica (Fe₂O₃), marcasita ortorrómbica (FeS₂) y el óxido de hierro β-cúbica (Fe₂O₃), la presencia de la marcasita explica el comportamiento de las bajas velocidades de corrosión en los ángulos de inclinación de 30° y 60° y en el cupón de 90° ya que se le conoce como un producto de corrosión estable y coadyuvante en el control de la velocidad de corrosión debido a su estructura cristalina^[34]. La magemita cúbica presenta una disminución en su pico conforme se incrementa el ángulo, de igual forma lo hace el óxido de hierro β-cúbica, mientras que la marcasita, en los ángulos de 30° y 60° presenta dos picos y en el ángulo de 90° solo uno. En este caso es una mezcla de óxidos y sulfuros estables, los cuales concuerdan con los encontrados en la prueba de inmersión.

3.5 Resultados del análisis de la relación entre el esfuerzo cortante y velocidad de corrosión.

A partir de la ecuación de Effird^[31] descrita brevemente en el Capítulo 1, se obtienen en las Figuras 33 y 34, el logaritmo de la velocidad de corrosión con

respecto al logaritmo del esfuerzo de corte, la cual muestra un comportamiento directamente proporcional entre ambas variables y un incremento con respecto al ángulo utilizado. Dicho comportamiento se presenta en el caso de 8 l/min mientras que en el caso de 18 l/min, el ángulo de 30° presentan esfuerzos cortantes y velocidades de corrosión superiores a los del ángulo de 60°. Para los 3 ángulos, se observa un comportamiento proporcional entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corrosión con respecto al caudal, como se observa en la Figura 35. Es posible observar que para ambos caudales, la velocidad de corrosión es mayor para el ángulo de 90°, derivado del choque frontal del fluido con la superficie. Al aumentar el caudal de flujo de 8 l/m a 18 l/m se presenta un cambio en el orden de rango de velocidad de corrosión, obteniéndose una mayor velocidad de corrosión a 60° que a 30°. Esta situación concuerda con los valores de los esfuerzos de corte generados.

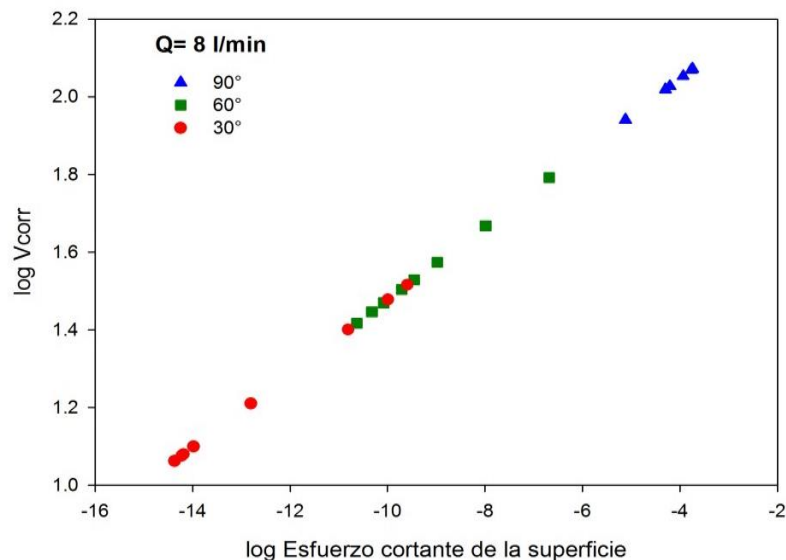


Figura 33. Comparación de la velocidad de corrosión en cada ángulo respecto al esfuerzo cortante de la superficie, a un caudal de 8 l/min (1.05 m/s)

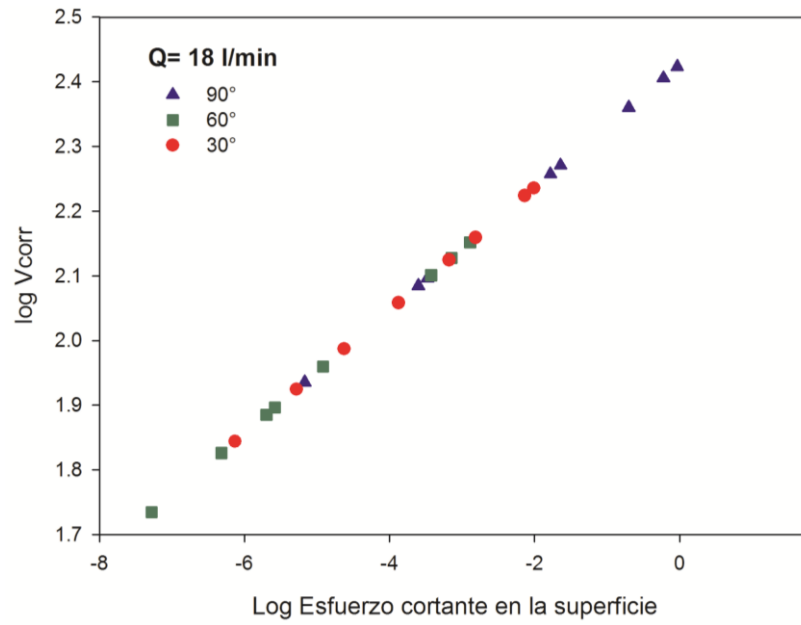
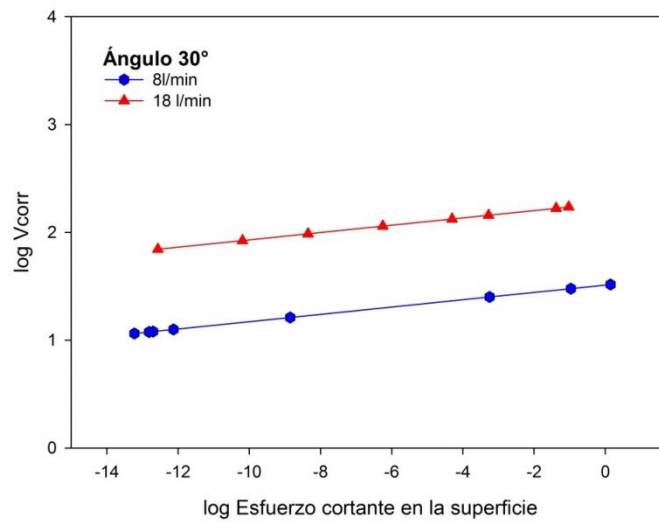


Figura 34 Comparación de la velocidad de corrosión en cada ángulo respecto al esfuerzo cortante de la superficie, a un caudal de 18 l/min (2.36 m/s)



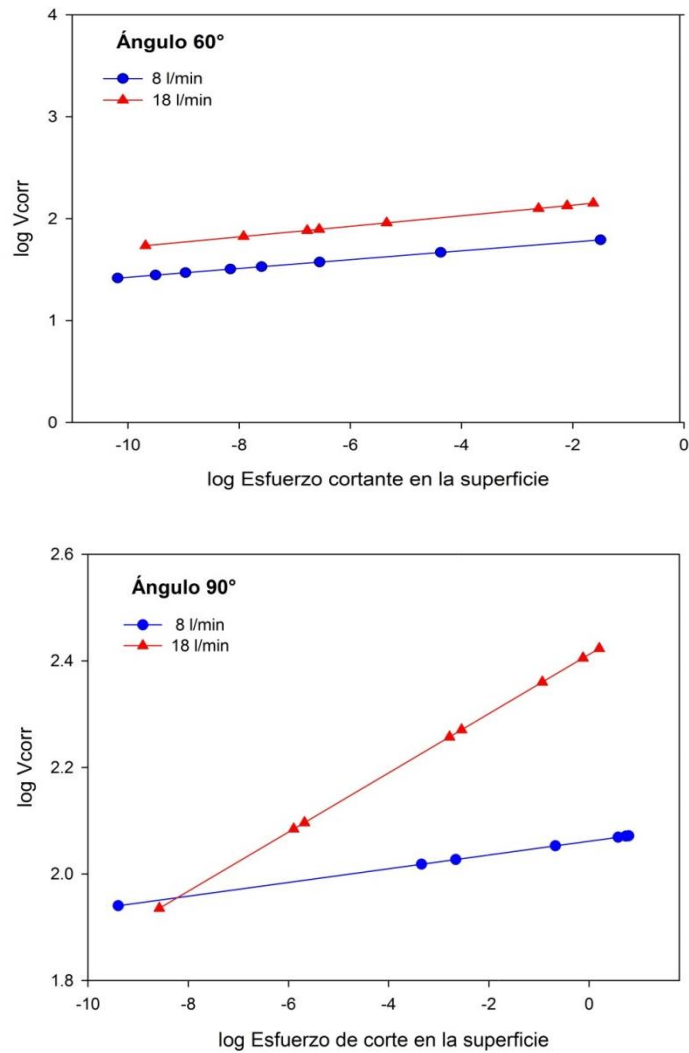


Figura 35. Comparación de la velocidad de corrosión a los ángulos de 30°, 60° y 90° respecto al esfuerzo cortante de la superficie, a los caudales de 8 l/min y 18 l/min.

3.6 Resultados del análisis de la superficie de los cupones después de su limpieza.

Después de someter los cupones a una remoción de los productos de corrosión mediante el uso del reactivo hexametilen-tetramina, el cual se ha utilizado con éxito como reactivo de limpieza [34]. Se realizó la caracterización de la superficie de los cupones mediante el microscopía electrónica de barrido (MEB) con la finalidad de analizar el tipo de ataque generado en la superficie. La Figura 36 muestra las superficies de los cupones para un caudal de 8 l/m, las cuales presentan un

ataque generalizado (25X); el cupón de 90° además del ataque, presenta remanentes de los productos de corrosión. A 300 magnificaciones se observa corrosión general y eventos de corrosión localizada. Para una magnificación de 1500X, se observa la disolución de la fase ferrita debido a la formación de los productos de corrosión debidos al H₂S como lo menciona Ender ^[56]

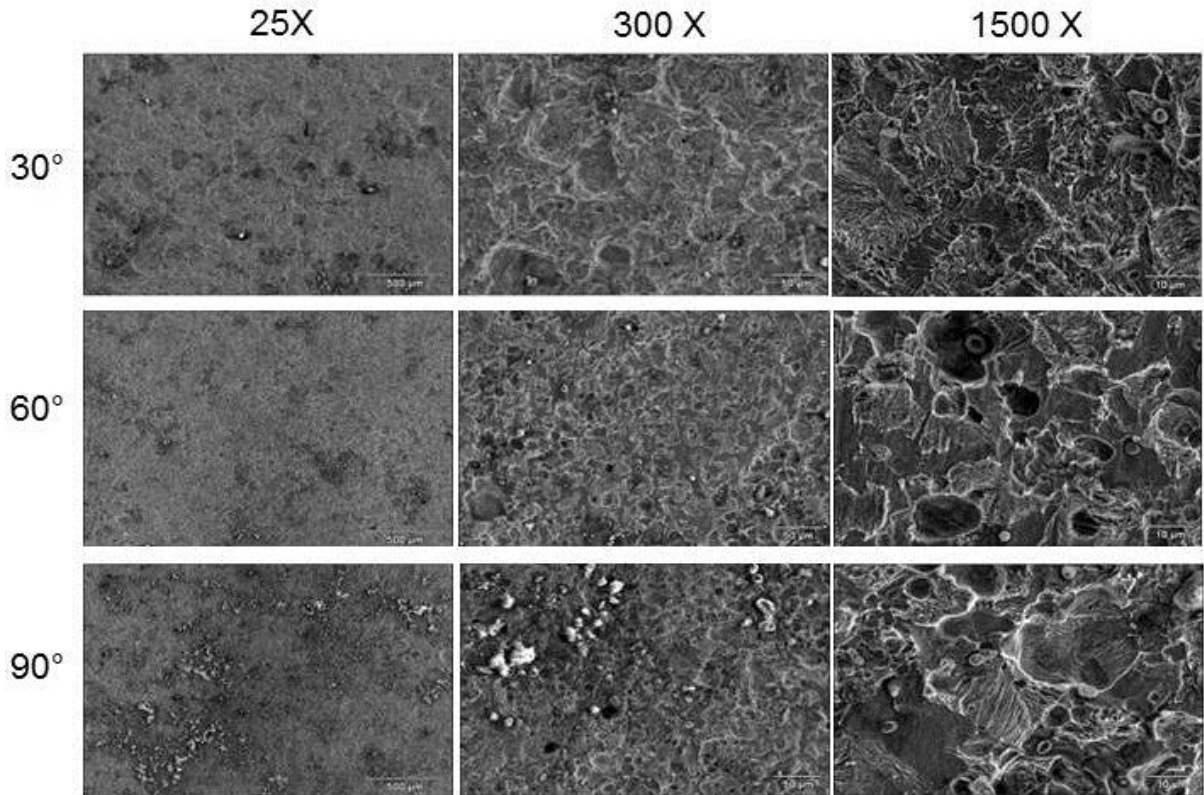


Figura 36. Micrografía de la superficie de los cupones de Acero API 5L X-70 colocados a 30°, 60° y 90° a un caudal de 8 l/min (1.05 m/s).

La Figura 37 muestra las superficies que estuvieron sometidas a un caudal de 18 l/min, después de la remoción de los productos de corrosión. Mediante MEB se analiza la superficie de los cupones para evaluar el ataque generado en ésta. A 25 magnificaciones, se observa un ataque generalizado sobre ellas, se presentan remanentes de los productos de corrosión. A 300 magnificaciones, se observa a mayor detalle el ataque sobre la superficie. A 1500 magnificaciones se observa la disolución de la fase ferrita. Adicionalmente, para los tres ángulos de contacto se

puede observar una destrucción más severa de la superficie a un mayor flujo; a 18 l/min la microestructura presenta una mayor densidad de disolución de los granos que a 8 l/min, derivado posiblemente por la generación de un mayor esfuerzo cortante.

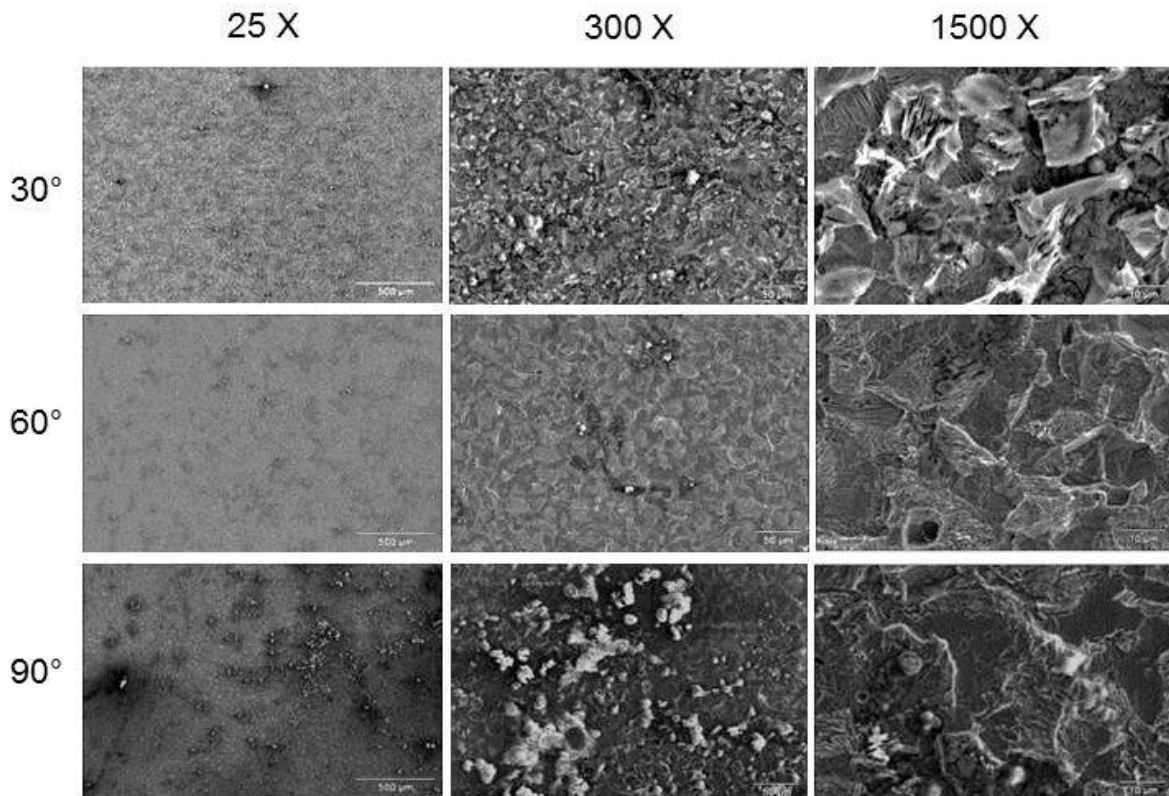


Figura 37. Micrografía de la superficie de los cupones de acero API 5L X-70 colocados a 30°, 60° y 90° a un caudal de 18 l/min (2.36 m/s).

3.7 Simulación Numérica

Un modelo matemático consiste en una serie de ecuaciones algebraicas o diferenciales, las cuales representan cuantitativamente un proceso o algunos aspectos de éste. Estos modelos en general se han convertido en una herramienta muy útil debido a que permiten reproducir procesos en condiciones reales o simuladas y obtener resultados confiables si se utilizan las condiciones geométricas, de frontera, de operación, modelos matemáticos y métodos numéricos adecuados.^[53]

Las simulaciones de la Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) se llevan a cabo mediante el uso del programa ANSYS-FLUENT 14.5, para esta investigación, las variables a considerar son: la velocidad de flujo, el ángulo de inclinación de la placa de choque (en la cual se colocan los cupones de acero), las propiedades del fluido tales como: densidad y viscosidad (mezcla salmuera + H₂S). Lo anterior con la finalidad de conocer el comportamiento de la superficie sometida al impacto del flujo, para lo anterior, se obtiene la distribución de los vectores de velocidad sobre la superficie de la placa de choque, así como el esfuerzo de corte y la energía cinética de turbulencia.

3.8 Comparación del modelo físico con la simulación numérica.

La Figura 38 muestra la comparación entre los resultados obtenidos de las pruebas experimentales y de la simulación numérica, obteniéndose en ambos casos el mismo patrón de flujo cuando la placa es colocada a los diferentes ángulos de inclinación para un caudal de 18 l/min (2.36 m/s).

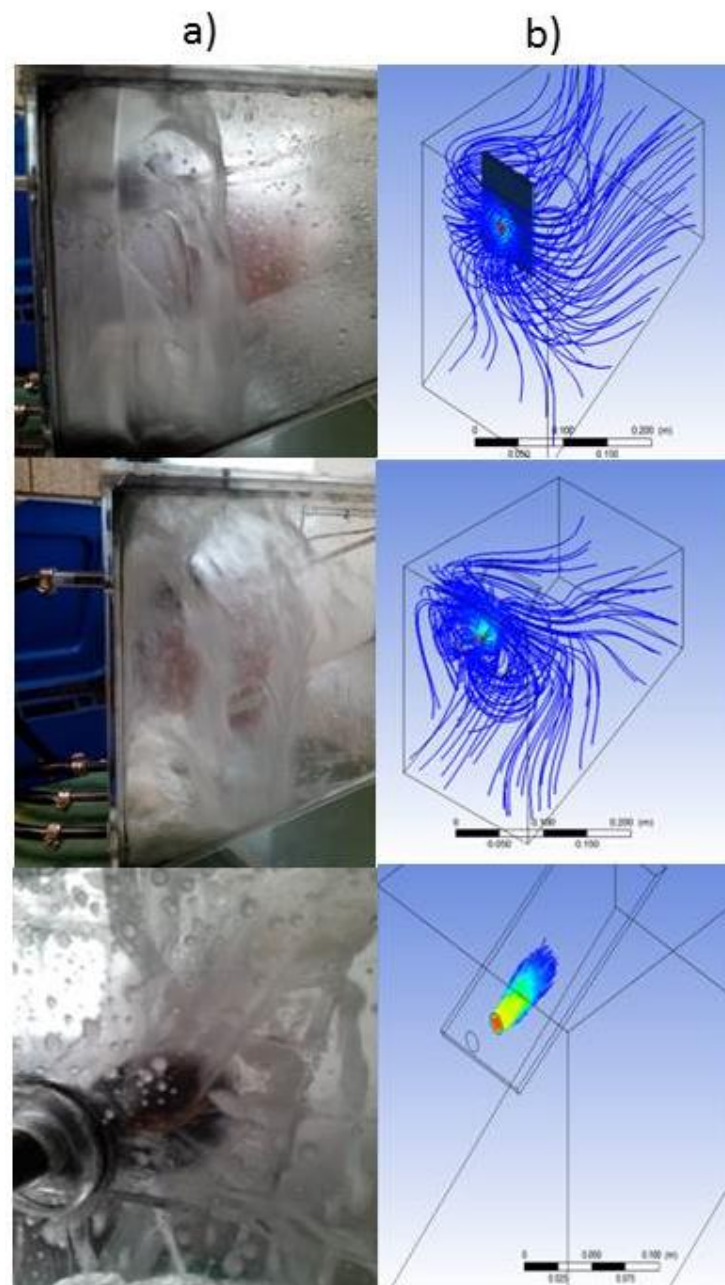


Figura 38. Semejanza entre la experimentación y la simulación numérica para la placa de choque colocada a los ángulos de 30° , 60° y 90° y un caudal de 18 l/min (2.36 m/s).

3.9 Vectores de velocidad para los caudales de 8 l/min y 18 l/min (1.05 m/s y 2.36m/s).

La Figura 39 muestra la vista lateral de la placa de choque y los cupones, en donde se observa la distribución de los vectores de velocidad, al momento en que el fluido interactúa con la superficie de la placa de choque a los diferentes ángulos de inclinación. Se observa que la distribución de los vectores de velocidad sobre la superficie de los cupones montados en la placa es asimétrica para los casos de 30° y 60°, debido a que éstos se distribuyen de la parte inferior a la superior de la placa, mientras que para el ángulo de impacto de 90° esta distribución es simétrica y se ubica al centro de los cupones interactuando en la mayor parte de la superficie. Este mismo comportamiento ha sido reportado por Zhang ^[21].

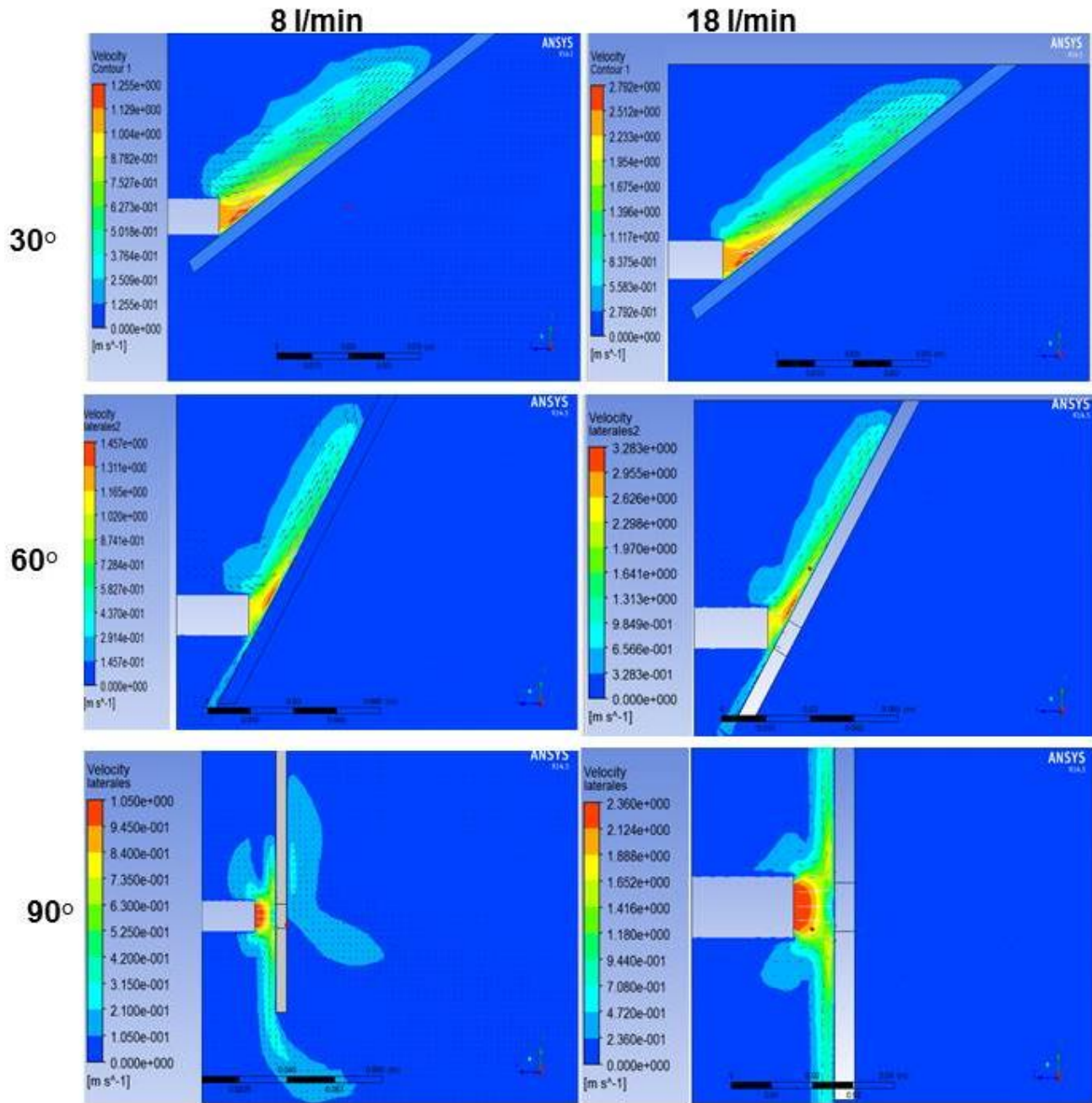


Figura 39. Distribución de los vectores de velocidad sobre la placa de choque a los caudales de 8 l/min (1.05m/s) y 18 l/min (2.36m/s) a los diferentes ángulos de inclinación.

En general la distribución de los vectores de velocidad permite identificar las zonas donde se puede evaluar la velocidad de corrosión que se presenta a los dos caudales estudiados. Los vectores muestran la trayectoria que sigue el flujo al

momento de incidir sobre la superficie de la placa, esta acción propicia la remoción de la capa protectora que forman los productos de corrosión y por ende el incremento de la velocidad de corrosión.

3.10 Distribución del esfuerzo de corte para los caudales de 8 l/min y 18 l/min (1.05 m/s y 2.36m/s).

La Figura 40 muestra la vista frontal de los cupones y la placa de choque cuando es colocada a los diferentes ángulos de impacto y para los dos caudales utilizados. De manera general, la distribución del esfuerzo cortante sobre la superficie de los cupones en los ángulos de 30° y 60° es de manera asimétrica, ya que los valores de éste no son los mismos sobre toda la superficie sino que varían. Mientras que para el ángulo de 90° el esfuerzo se distribuye de forma simétrica sobre el cupón de trabajo concordando con lo encontrado por Zhang ^[21] Xu^[55] y Yapici^[54].

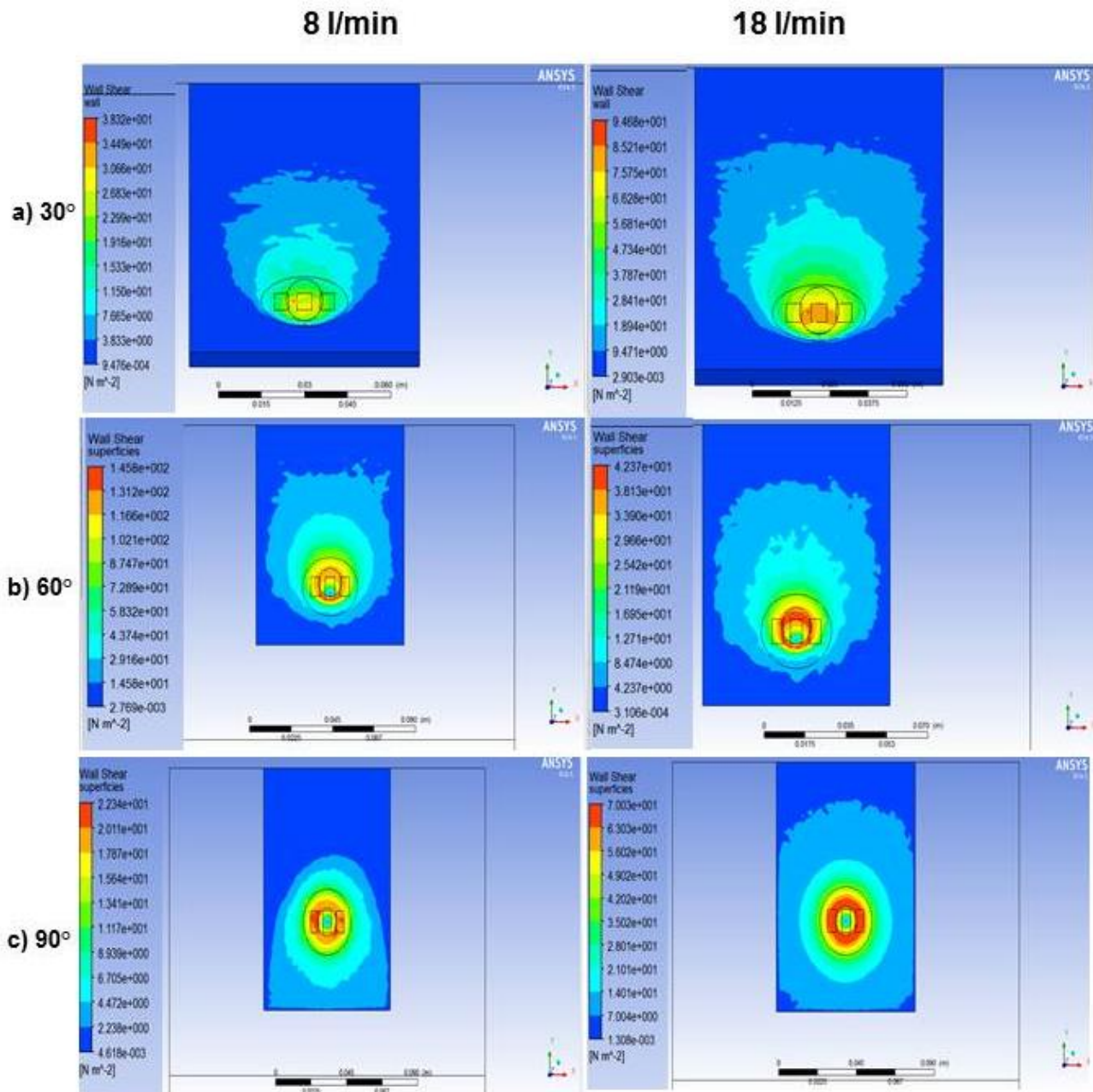


Figura 40. Distribución del esfuerzo cortante sobre la superficie de la placa de choque a las velocidades de 1.05 m/s y 2.36 m/s a diferentes ángulos de inclinación.

El esfuerzo de corte tiene una función importante en el fenómeno de corrosión asistida por flujo ⁽⁴⁹⁾ ya que a éste esfuerzo, en conjunto con la energía cinética de turbulencia, promueven la remoción de los productos de corrosión que se forman

en la superficie del material, incrementando así la velocidad de corrosión. De los resultados de la simulación numérica, el valor más alto del esfuerzo de corte se encuentra en el ángulo de 30° para ambos gastos volumétricos y disminuye para los ángulos de 60° y 90° , sin embargo, al incrementar la velocidad del fluido, los esfuerzos de corte presentan un incremento. La disminución del esfuerzo de corte conforme decrece el ángulo de inclinación, concuerda con lo observado por Zhang y colaboradores.^[21] Lo anterior se atribuye a la interacción que tiene el fluido sobre la superficie la placa de impacto, tal como lo muestra la Figura 41 ya que la zona de estancamiento ubica al centro de los cupones, generando un impacto frontal y teniendo un bajo esfuerzo de corte, no así para los ángulos de 60 y 30 donde de acuerdo con la simulación se incrementa dicho esfuerzo.

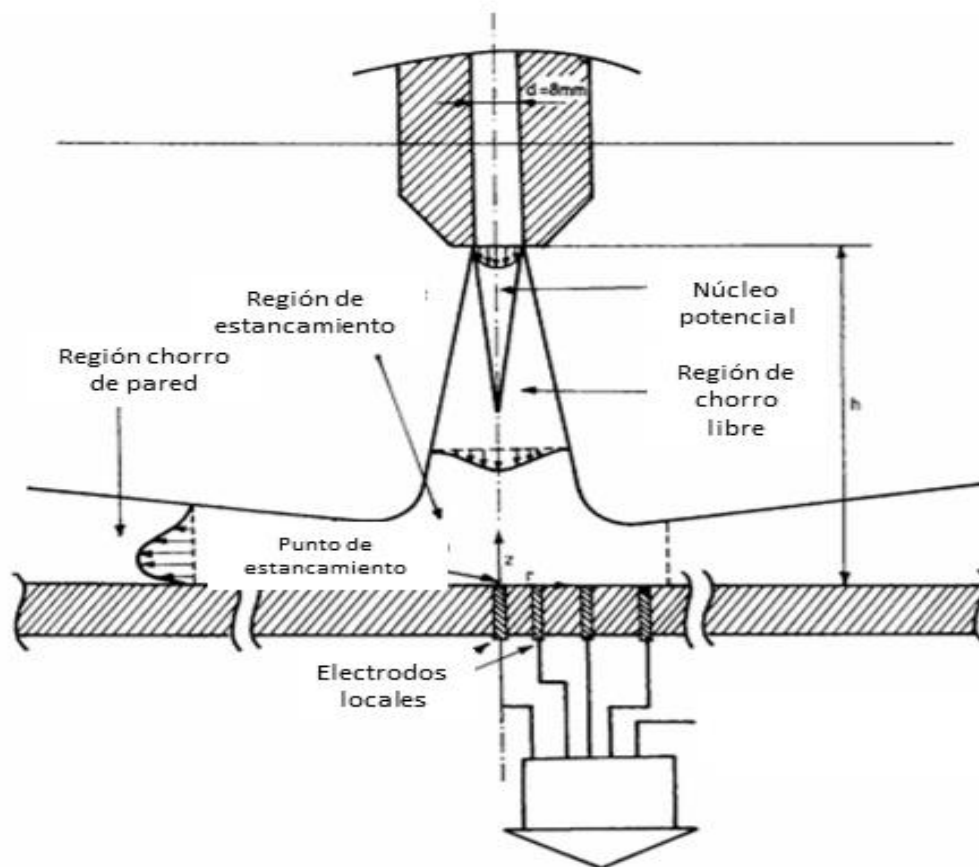


Figura 41. Placa de choque y las regiones de flujo.

3.11 Distribución de la energía cinética de turbulencia para los caudales de 8 l/min y 18 l/min (1.05 m/s y 2.36m/s).

La Figura 42 muestra la vista frontal de los cupones para los dos caudales utilizados y a los diferentes ángulos de impacto, de manera general se observa una distribución asimétrica sobre los cupones en los ángulos de 30° y 60°, debido a que la mayor parte de la energía cinética de turbulencia se ubica en la parte inferior de los cupones, para el ángulo de 60° éste se desplaza hacia la parte superior, para el ángulo de 90° la distribución de ésta energía, es simétrica sobre la superficie de los cupones, concentrándose sobre el cupón de trabajo. La energía cinética de turbulencia está relacionada de manera directa con el esfuerzo de corte. ^[49] ya que al colocar la placa a 90° el esfuerzo de corte es bajo y la energía de turbulencia aumenta, debido a que el fluido tiene un cambio de dirección drástico, además de que el esfuerzo cortante es una variable dinámica con la turbulencia.

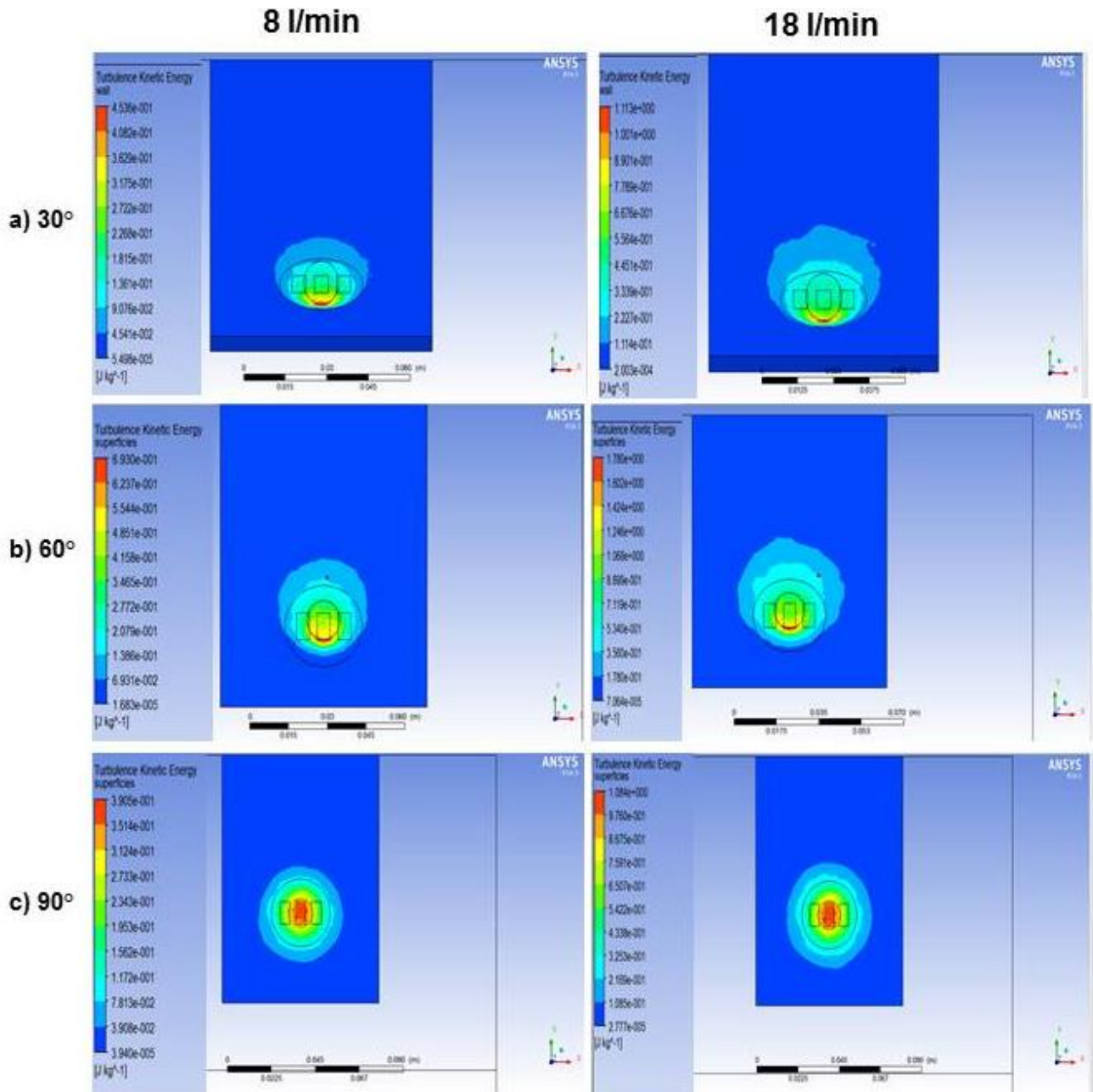


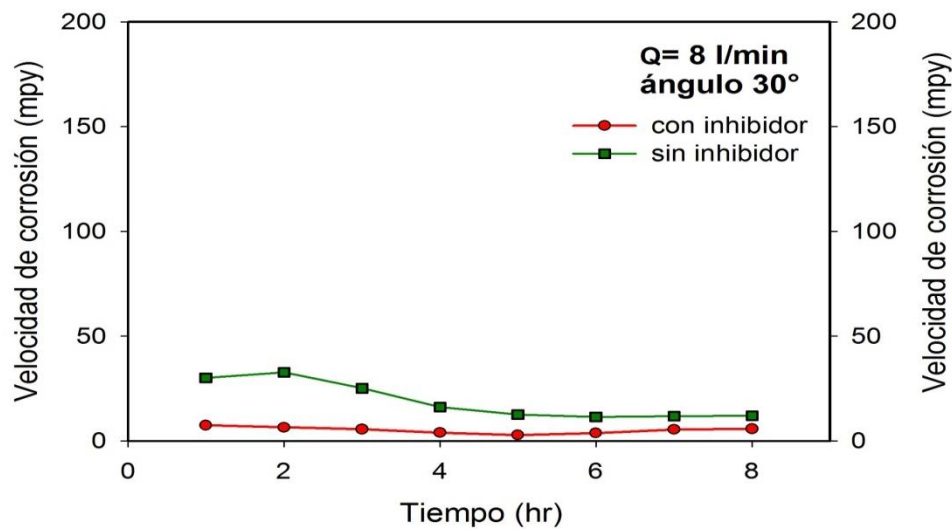
Figura 42. Distribución de la turbulencia sobre la superficie de la placa de choque a las velocidad de 1.05 m/s y 2.36 m/s a los diferentes ángulos de inclinación.

De acuerdo a Peng y colaboradores ^[49] el esfuerzo de corte está relacionado con la intensidad de la turbulencia del fluido que actúa sobre una pared. ^[47, 55] Este parámetro juega un papel importante en la remoción de la capa de productos de

corrosión, debido a que al incrementarse ambas variables desprenden con mayor facilidad la capa protectora y por ende se tiene un incremento de la velocidad de corrosión.

3.12 Evaluación del uso de inhibidor.

La Figura 43, muestra el efecto del inhibidor sobre la velocidad de corrosión para un caudal de 8 l/min y a los ángulos de impacto de 30°, 60° y 90°. De manera general se observa una disminución de la velocidad de corrosión (ver tabla 11 de eficiencias) debido al efecto del inhibidor, obteniendo un mejor comportamiento para el ángulo de 90°.



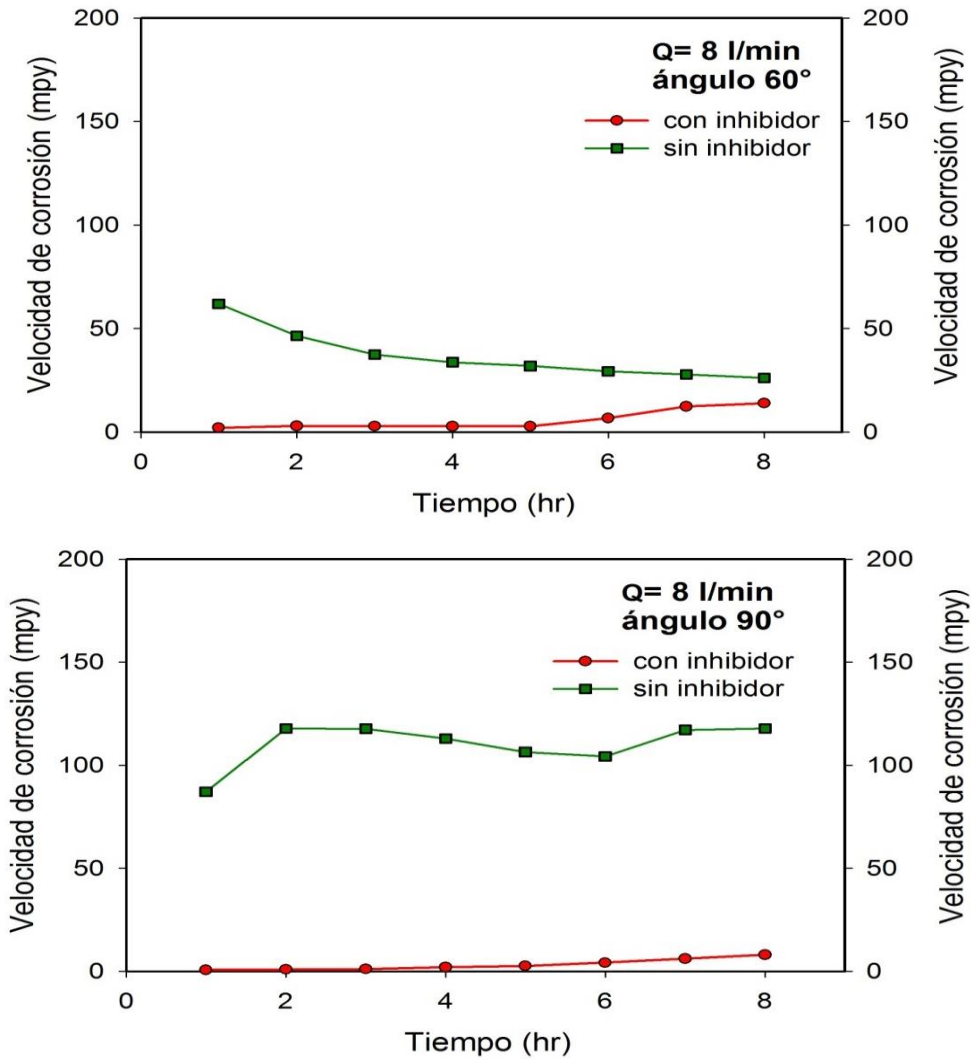


Figura 43. Velocidad de corrosión generada para los ángulos de 30°, 60° y 90° bajo un caudal de 8 l/min (1.05 m/s) cuando se aplica del inhibidor de corrosión, en función del tiempo.

La Figura 44, muestra la velocidad de corrosión en función del tiempo bajo el caudal de 18 l/min y a los ángulos de 30°,60° y 90°. Para la prueba sin inhibidor, las velocidades más altas se encuentran en la placa colocada a 90°, para la placa a 60° la velocidad disminuye y para la placa a 30°, la velocidad de corrosión presenta un ligero incremento con respecto a 60°. Cuando se adiciona el inhibidor, se observa que realiza nuevamente su función de manera correcta, es decir abate las velocidades de corrosión llevándolas por debajo de las 40 mpy.

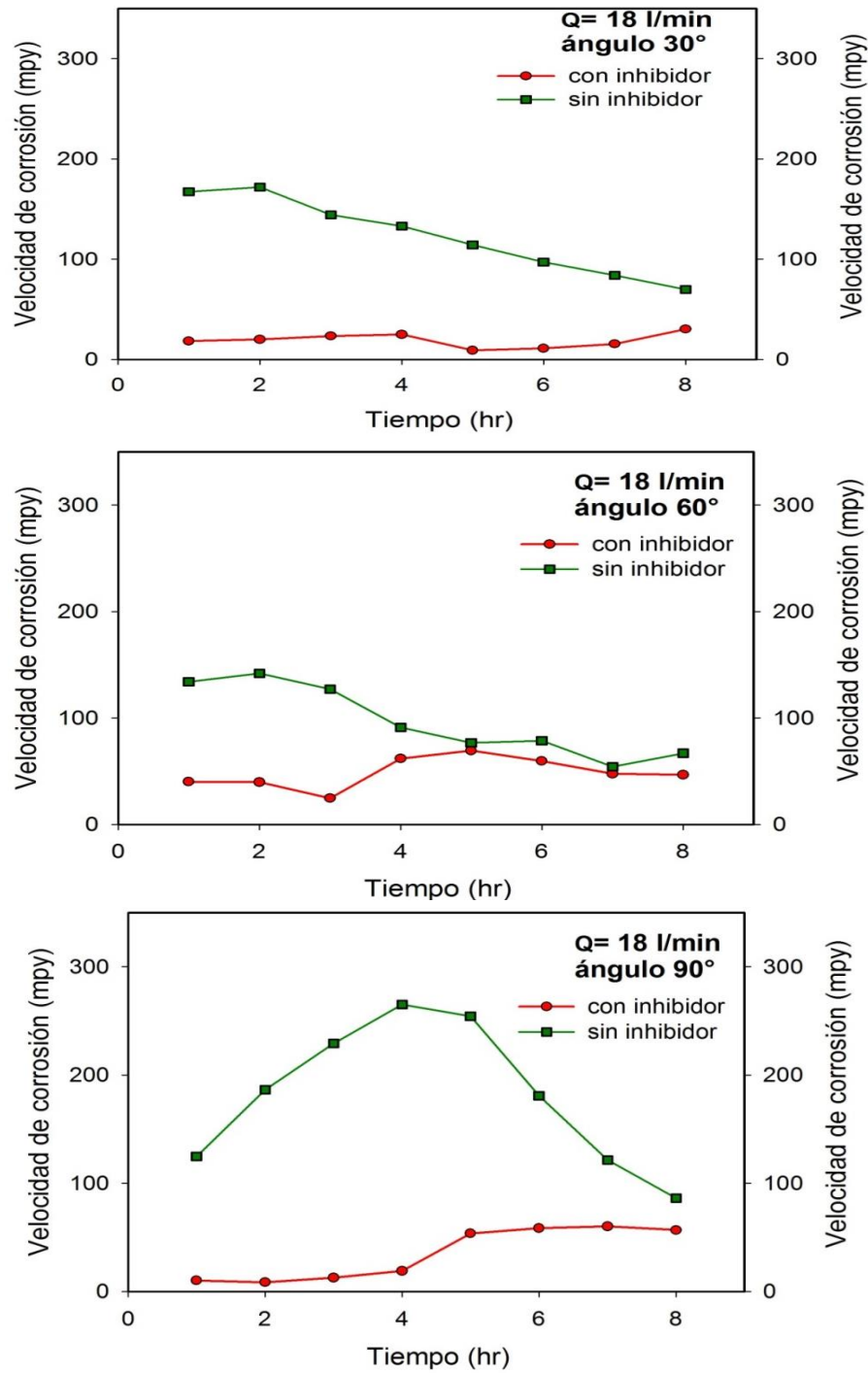


Figura 44. Velocidad de corrosión para los ángulos de contacto de 30°, 60° y 90° a un caudal de 18 l/min (2.36 m/s), aplicando un inhibidor de corrosión, en un tiempo de 8 h.

3.13 Evaluación de la eficiencia del inhibidor utilizado

La Figura 45 muestra la eficiencia del inhibidor IMP-IC-IN-3A para un caudal de 8 l/min. En general se observa una eficiencia por encima del 40%. De acuerdo a la norma NRF-005-PEMEX-2005 un inhibidor debe cumplir con un mínimo del 97% de eficiencia, siendo el ángulo de 90° el que cumple con este requisito.

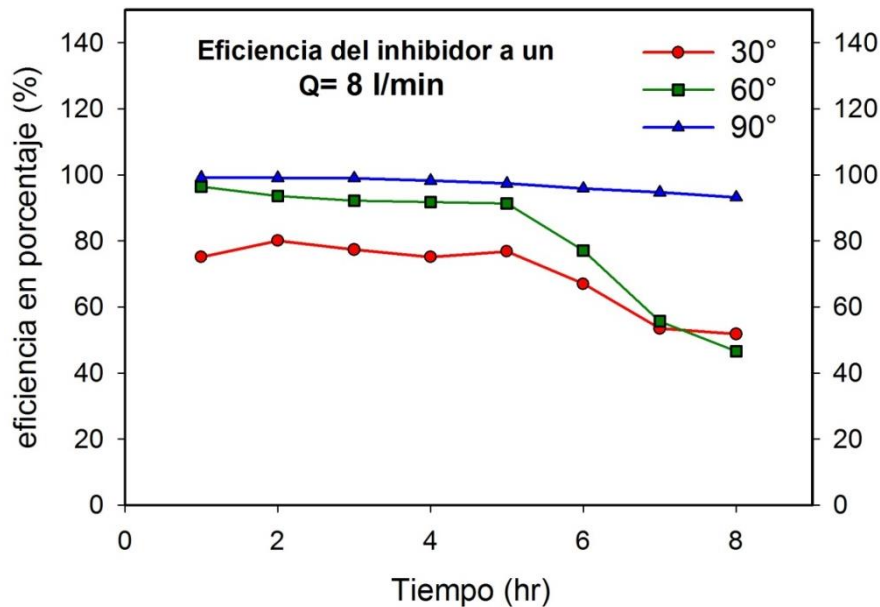


Figura 45. Eficiencia del inhibidor para los ángulos de contacto de 30°, 60° y 90° a un caudal de 8 l/min (1.05 m/s), en un tiempo de 8 h.

La Figura 46 muestra la eficiencia del inhibidor IMP-IC-IN-3A para un caudal de 18 l/min. En general se observa que el inhibidor presenta eficiencias por encima del 10% resultando ser muy baja en comparación cuando se trabaja con un caudal de 8 l/min. Este comportamiento es debido a que tanto el esfuerzo de corte así como la energía cinética de turbulencia se incrementan y por ende provocan un desprendimiento del inhibidor de la superficie del cupón. El mejor desempeño se presenta para un ángulo de trabajo de 30°. Al presentarse un decremento en la eficiencia del inhibidor es recomendable realizar nuevas adiciones del mismo, para un mejor desempeño.

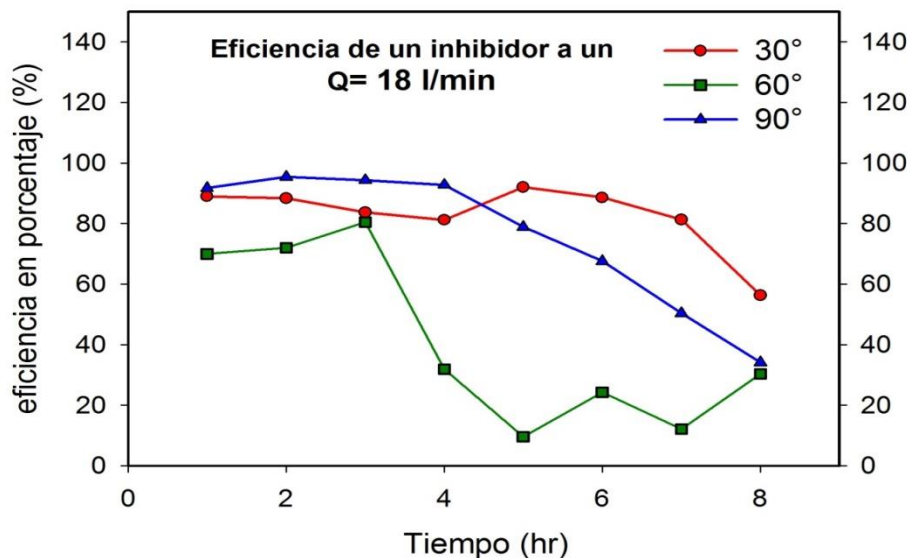


Figura 46. Eficiencia del inhibidor para los ángulos de contacto de 30°, 60° y 90° a un caudal de 18 l/min (2.36 m/s), en un tiempo de 8 h.

La Tabla 9 muestra en forma resumida las eficiencias del inhibidor de corrosión para los gastos experimentales.

Tabla 9. Eficiencia del inhibidor para ambos caudales durante el tiempo de prueba de 8 h.

% Eficiencia del inhibidor para 8 l/min y 8 h				% Eficiencia del inhibidor para 18 l/min y 8 h			
Tiempo (h)	30°	60°	90°	Tiempo (h)	30°	60°	90°
1	75.2	96.4	99.2	1	88.9	69.9	92.0
2	80.1	93.6	99.1	2	88.3	71.9	94.6
3	77.3	92.2	98.9	3	83.7	80.4	93.3
4	75.1	91.7	98.2	4	81.2	31.8	92.1
5	76.8	91.3	97.4	5	92.0	9.6	69.6
6	67.0	77.1	95.9	6	88.5	24.2	60.2
7	53.5	55.7	94.7	7	81.3	12.1	50.3
8	51.8	46.5	93.2	8	56.2	30.3	34.1

3.14 Caracterización de la superficie mediante MEB.

3.14.1 MEB a un caudal de 8 l/min.

La Figura 47 muestra las superficies de los cupones después de la experimentación, en donde se observa una formación homogénea de productos de corrosión sobre la capa formada por el efecto del inhibidor ^[52], posterior a esta formación, el inhibidor permite que se forme otra capa de productos de corrosión debido a la adsorción de éste ^[52]. Este comportamiento se presenta en menor grado sobre la superficie del cupón a 30° y se incrementa conforme aumenta el ángulo hasta los 90°.

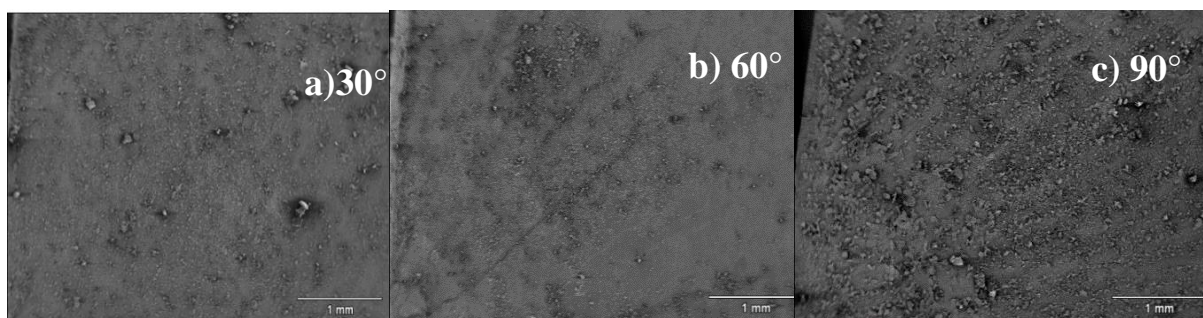


Figura 47. Superficie de los cupones colocados a los ángulos de a) 30°, b) 60° y c) 90° del acero API 5L X-70 en salmuera + 10% queroseno + 1382.7 ppm H₂S + 200 ppm de inhibidor para un caudal de 8 l/min (1.05 m/s), a 25 magnificaciones, en un tiempo de 8 h.

En la Figura 48 muestra la capa formada por el inhibidor sobre la superficie del acero a mayores magnificaciones. De manera general se observa, como el inhibidor permite el crecimiento por capas de los productos de corrosión ^[52], además de un aumento en la cantidad de los mismos sobre la superficie conforme se incrementa el ángulo de inclinación de 30° a 90°, lo cual se corrobora mediante la técnica de difracción de rayos X. La morfología de los productos de corrosión tiende a redondearse en comparación con los productos encontrados en la prueba sin inhibidor, ésta última formación es catalogada como botón de rosa. ^[32]

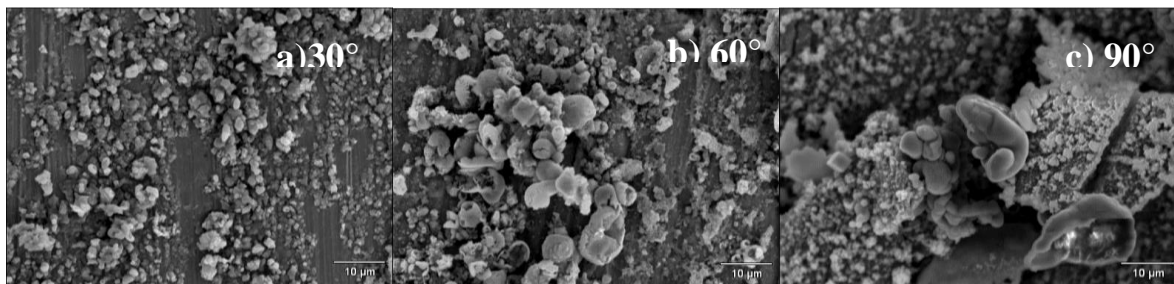


Figura 48. Superficie de los cupones colocados a los ángulos de a) 30°, b) 60° y c) 90° del acero API 5L X-70 en salmuera + 10% queroseno + 1382.7 ppm H_2S + 200 ppm de inhibidor para un caudal de 8 l/min (1.05 m/s), a 300 magnificaciones, en un tiempo de 8 h.

3.14.2 MEB a un caudal de 18 l/min.

La Figura 49 muestra las superficies de los cupones, en donde se observa un comportamiento similar a cuando se trabaja a 8 l/min, sin embargo existe una mayor aglomeración de los productos de corrosión, siendo esto más notorio a 30° y 90°. Este comportamiento se observa de manera más detallada a mayores magnificaciones en la Figura 50.

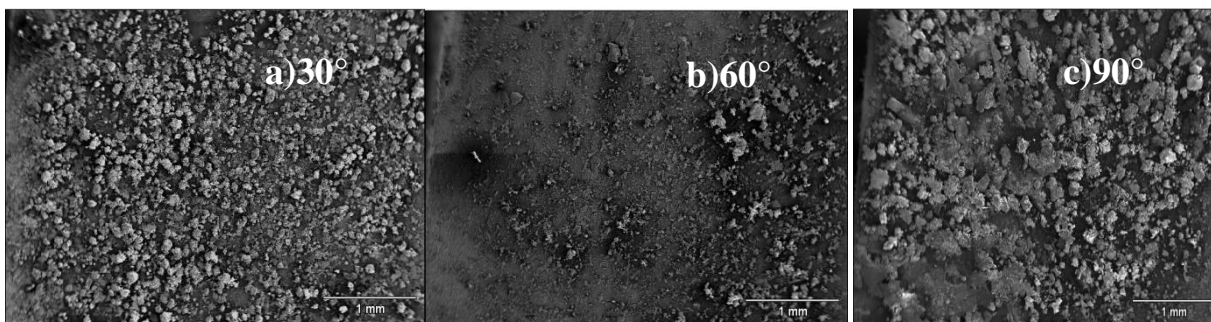


Figura 49. Superficie de los cupones colocados a los ángulos de a) 30°, b) 60° y c) 90° del acero API 5L X-70 en salmuera + 10% queroseno + 1382.7 ppm H_2S para caudal de 18 l/min (2.36 m/s), a 300 X en un tiempo de 8 h.

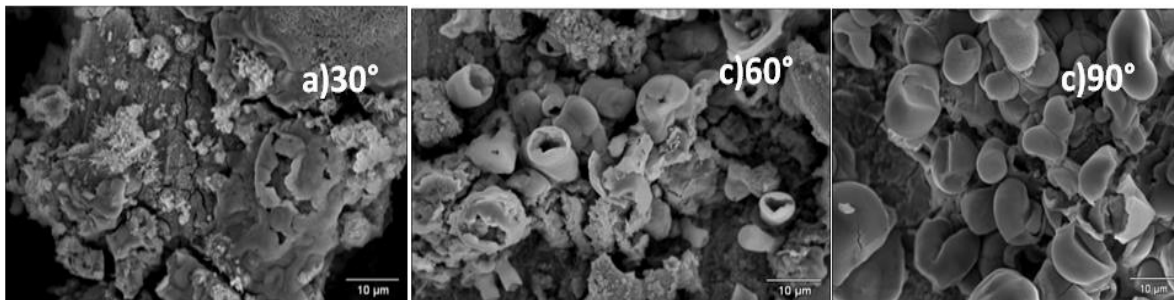


Figura 50. Superficie de los cupones colocados a los ángulos de a) 30°, b) 60° y c) 90° del acero API 5L X-70 en salmuera + 10% queroseno + 1382.7 ppm H₂S para caudal de 18 l/min (2.36 m/s), a 1500 X en un tiempo de 8 h.

3.15 Caracterización mediante Difracción de Rayos X

Las fases que se presentan para un caudal de 8 l/min para los tres ángulos, consiste de una mezcla de óxidos y sulfuros, los cuales son: la mackinawita tetragonal (FeS), magemita cubica (Fe₂O₃), marcasita ortorrómbica (FeS₂) y el sulfato de hierro mikasaita romboedral (Fe₂(SO₄)₃) y óxido de hierro β-cúbica (Fe₂O₃). En la Figura 51 se observa que al incrementar el ángulo de inclinación de los cupones de 30° a 90° hay un aumento en la gama de 4 a 5 productos de corrosión, apareciendo únicamente a 90° la mikasaita (sulfato de hierro). La magemita cúbica presenta un incremento en su pico de 30° y 60°, mientras que los demás productos solo se incrementan en una pequeña proporción. A 90°, la marcasita ortorrómbica incrementa su pico con respecto a los dos anteriores, apareciendo en este ángulo la mikasaita romboedral (sulfato de hierro). Los productos de corrosión descritos, concuerdan con los encontrados en la prueba de inmersión. Por lo anterior, se concluye que el inhibidor permite el crecimiento de los productos de corrosión, esto ocurre en el momento que hay un desprendimiento de la película del inhibidor ^[52], y de esta manera trabajar en conjunto para disminuir la velocidad de corrosión.

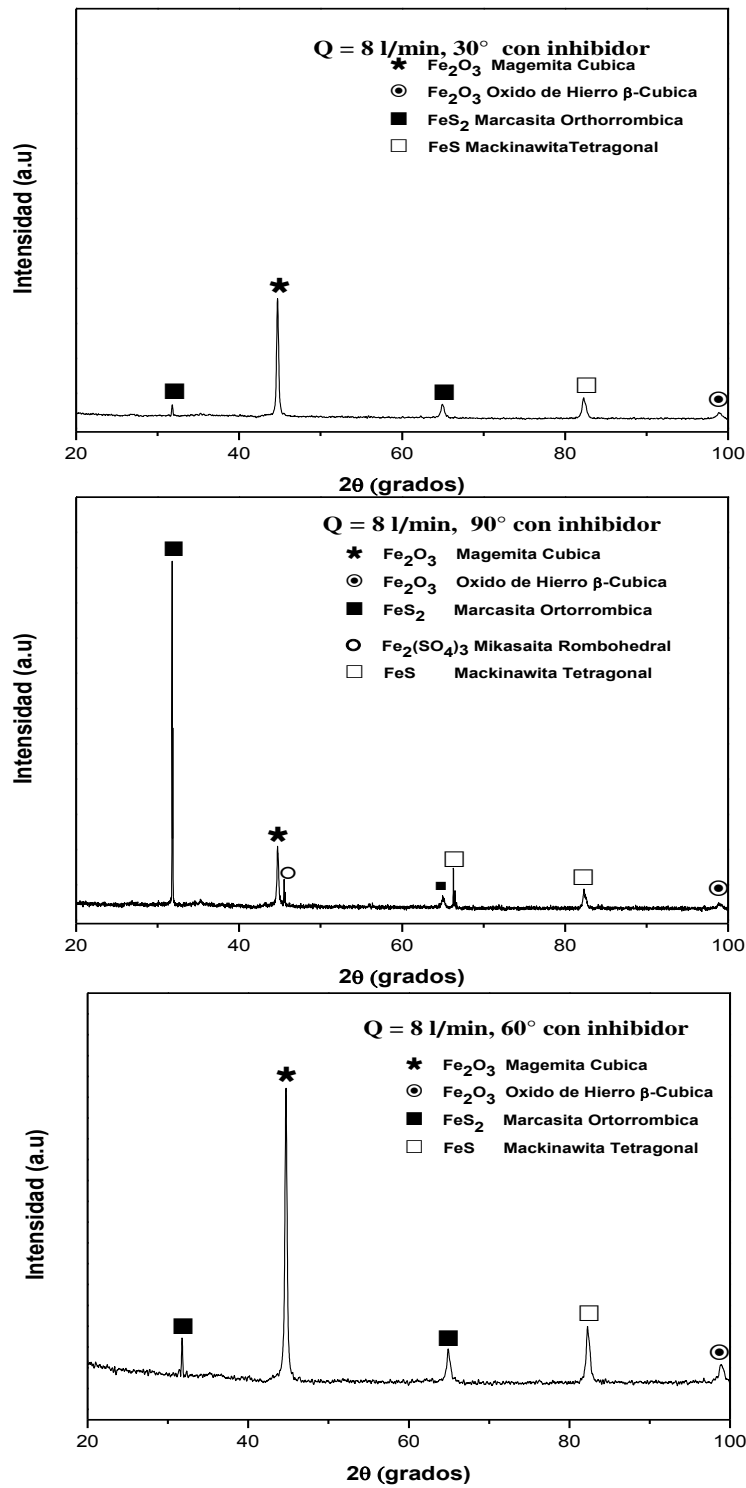


Figura 51. Patrones de difracción de rayos X para los productos de corrosión formados en los cupones para un caudal de 8 l/min (1.05 m/s), prueba del inhibidor.

Las fases que se presentan para un caudal de 18 l/min consiste nuevamente en una mezcla de óxidos y sulfuros, a los tres ángulos, los cuales son: magemita cúbica (Fe_2O_3), óxido de hierro β -cúbica (Fe_2O_3), marcasita ortorrómbica (FeS_2), la mackinawita tetragonal (FeS). Adicionalmente para el ángulo de 90° se presentan magnetita cúbica (Fe_3O_4), pirita triclínica (FeS_2) y la mikasaita romboedra ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). En la Figura 52 se observa que la gama de los productos de corrosión son los mismos para 30° y 60° . Sin embargo para 90° , se incrementan la gama de los productos de corrosión presentándose nuevamente la mikasaita romboedra.

[37]

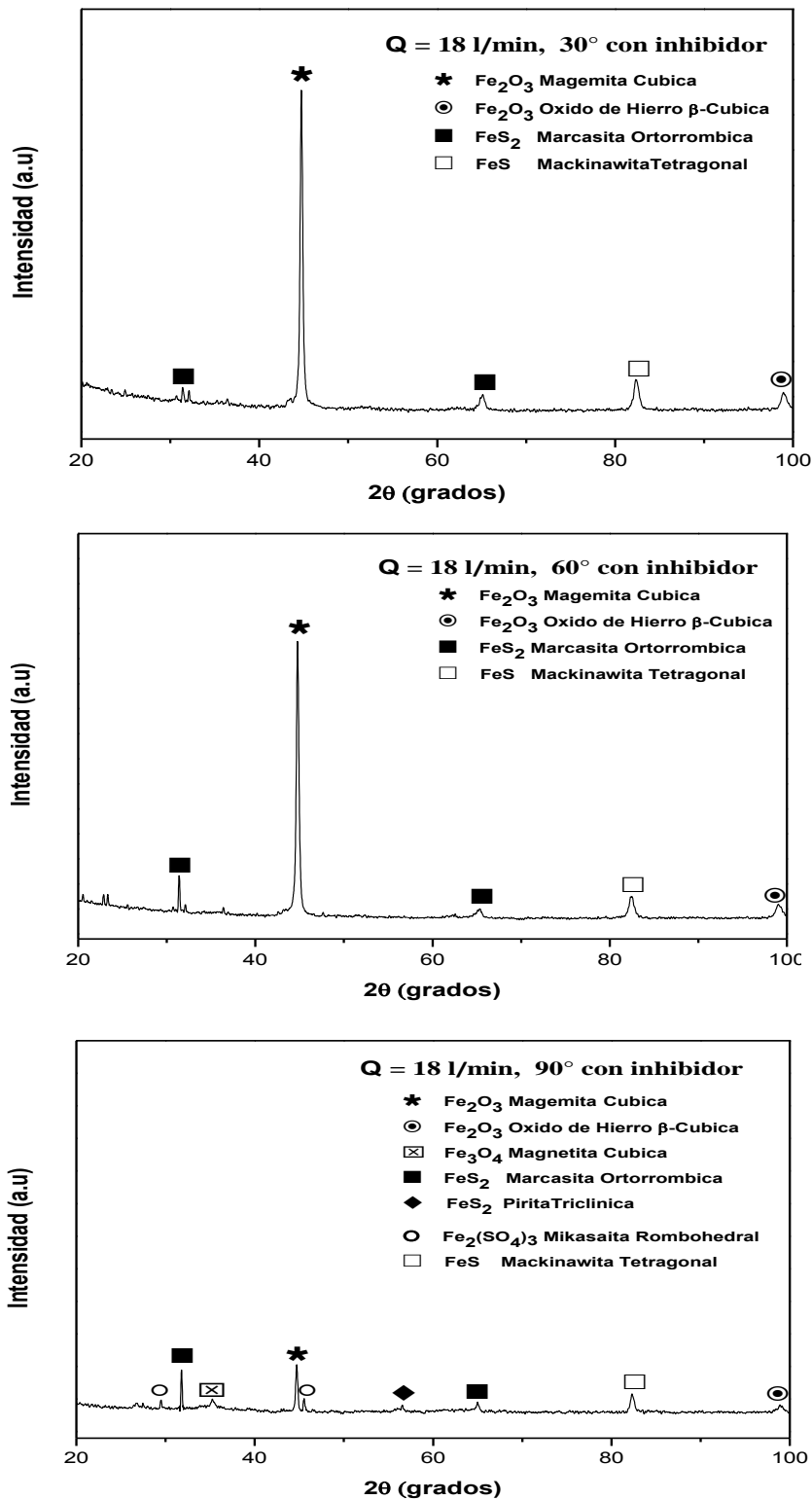


Figura 52. Patrón de Difracción de rayos X para los productos de corrosión formados en los cupones para un caudal de 18 l/min (2.36 m/s), prueba del inhibidor.

3.16 Resultados del análisis de la superficie de los cupones, después de su limpieza.

Después de someter los cupones a una limpieza con el procedimiento descrito en el apartado 2, de los productos de corrosión y del inhibidor, se realiza la caracterización de la superficie de los mismos mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con la finalidad de observar si existe un daño sobre la superficie, el cual se muestra en las Figuras 53 y 54. A 25 magnificaciones para los tres ángulos se observa una película distribuida sobre la superficie de los cupones aún después de realizar la limpieza; a 90° se observa claramente el patrón de flujo ocasionado por el medio utilizado en ausencia eventos de corrosión localizada, como en el caso sin inhibidor. A 300 magnificaciones se aprecian productos remanentes sobre el cupón, a 1500 magnificaciones se observa la buena adherencia del inhibidor a la superficie, con la disolución de la ferrita a 60° y 90°.

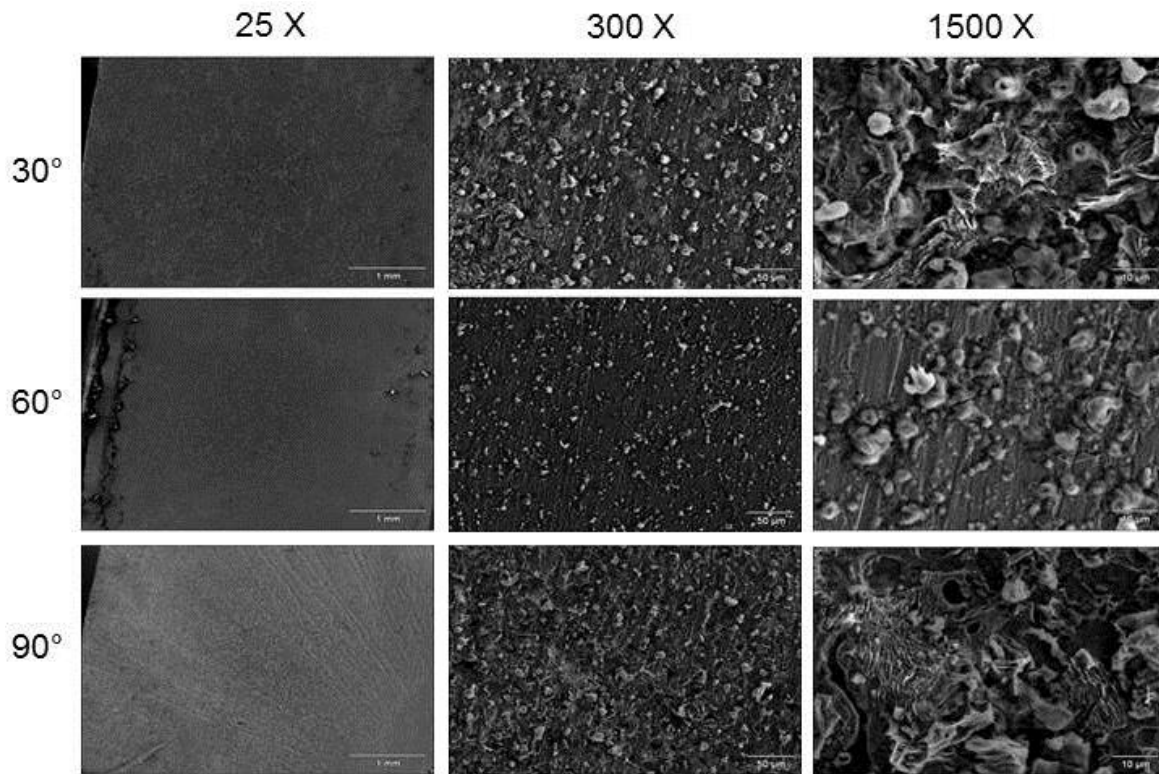


Figura 53. Micrografía de la superficie de los cupones de acero API 5L X-70 colocados a 30°, 60° y 90° a un caudal de 8 l/min (1.05 m/s), cuando se adiciona un inhibidor.

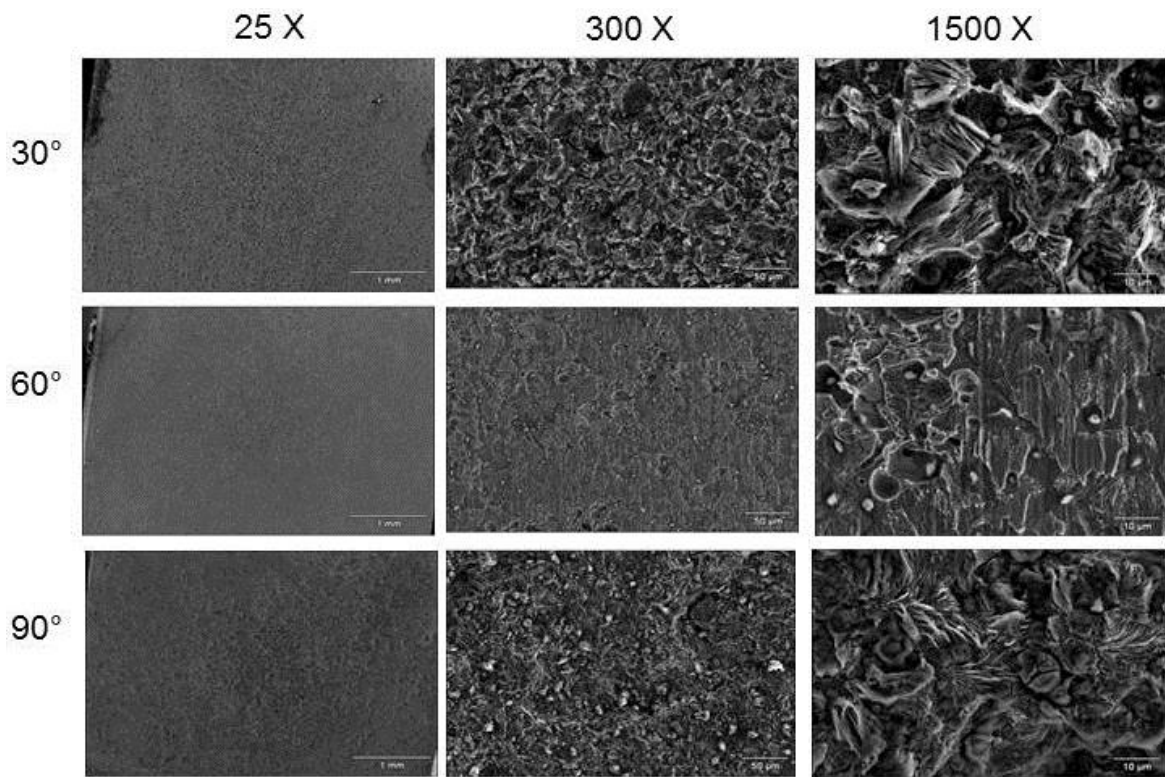


Figura 54. Micrografía de la superficie de los cupones de acero API 5L X-70 colocados a 30°, 60° y 90° a un caudal de 18 l/min (2.36 m/s), cuando se adiciona un

CONCLUSIONES

1. Las variaciones del caudal del fluido y el ángulo de impacto afectan de manera directa en la gama de productos de corrosión que se forman en la superficie del acero; a mayor velocidad de flujo se forma una menor gama de productos, mientras que a menor velocidad se generan una mayor gama de productos de corrosión, independientemente del ángulo de impacto.
2. El esfuerzo cortante influye en la remoción de los productos de corrosión que se forman en la superficie del acero. La relación entre el cambio de dirección (variación del ángulo), el esfuerzo cortante de la simulación matemática y los productos de corrosión indican que el ángulo juega un papel determinante en la magnitud de la velocidad de corrosión.
3. Los productos de corrosión caracterizados mediante DRX en la superficie del acero, resultan ser una protección para el mismo, ya que primeramente se forma la makinawita como base precursora y el subsecuente crecimiento de una mezcla de productos (óxidos y sulfuros). Dentro de estos productos caracterizados, se encuentra la mikasaita considerándose como uno producto importante en la disminución de la velocidad de corrosión y pocas veces reportado.
4. De manera general, el inhibidor IMP-IN-IC-3A tiene una eficiencia cercana al 90% para los dos caudales teniendo un efecto más

significativo para el ángulo de 90. Sin embargo, a periodos prolongados (mayores de 6 h) se requiere una adición del inhibidor.

5. Este estudio corrobora la presencia de pirita cúbica para el ángulo de 90° para ambos caudales y en la prueba con inhibidor, considerándose como la fase más estable.

6. De la simulación numérica se corrobora que a medida que se incrementa el esfuerzo de corte mayor será el desprendimiento de los productos de corrosión y por ende un incremento de la velocidad de corrosión.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) M. Fontana "Corrosion Engineering". Mc Graw Hill, 1986
- (2) E.E. Buchanan, R.A. Stansbury Fundamentals of electrochemical corrosion. [ed.] ASM International. The materials information society. Ohio: Department of Materials Science and Engineering, 2000.
- (3) V.K. Chexal, J. Horowitz, RB Dooley, EPRI TR-106611R1, July 1998.
- (4) R.B. Dooley, V.K. Chexal, "Flow-Accelerated Corrosion of Pressure Vessels in Fossil Plants", International Journal of Pressure Vessels and Piping 77 (2000) 85-90.
- (5) G. Arámburo-Pérez, S. Garcia, R. Pérez, J.A. Juárez "Impacto tecnológico de aceros grado API 5L X-70 para la fabricación de ductos de 36" de diámetro resistentes al gas amargo" Revista Ingeniería. Investigación y Tecnología, vol. V, 2004, pp. 17-26.
- (6) J. M. Pietralik "The role of Flow Accelerated Corrosion under Nuclear Power Plant Conditions". E- Journal of Advanced Maintenance. Vol. 4 No. 2, Japan Society of Maintenance. 2012. pp. 63-78.
- (7) Li Xiao-yan, L. Tao. "Analysis of corrosion failure of petrochemical pipe elbow". Cent South Univ. Technol. Journal Vol. 12. 2005. pp 119-123.
- (8) P. L Chakraborty, M. Y. Bhave "Flow Accelerated Corrosion Failures in Refineries". Hydrocarbon Asia, 2010, pp. 40-46.

- (9) J. O. Robinson, T. Drews. "Resolving Flow-Accelerated Corrosion problems in the industrial steam plant". Corrosion 99, Paper No. 346. 1999.
- (10) B. Singh, K. Krishnathasan, "Pragmatic effects of flow on corrosion prediction" Paper 09275, NACE 2009. Atlanta Georgia.
- (11) R. H. Hausler, Guenter Schmitt, Hydrodynamic and flow effects on corrosion inhibition Paper No. 04402, NACE 2004. Houston, Texas
- (12) E. Heitz (1991) Chemo-Mechanical Effects of Flow on Corrosion. Corrosion: February 1991, Vol. 47, No. 2, pp. 135-145.
- (13) S. Uchida, S. Naitoh, M. Okada, H. Uehara, K. Seiichi, "Evaluation of flow accelerated corrosion by couple analysis of corrosion and flow dynamics. Relationship of oxide film thickness, hematite/magnetite ratio, ECP and wall thinning rate". Nuclear Engineering and Design. 241. 2011. pp. 4585-4593.
- (14) Hot Water Recirculating System", IS 97-02; Canadian Copper & Brass Development Association, coppercanada@onramp.ca.
- (15) "B. Villien, Y. Zheng and D.H. Lister. "The Scalloping Phenomenon and its Significance in Flow-Assisted Corrosion". Twenty Sixth Annual CNS-CNA Student Conference. June, 2001.
- (16) B Bozzini, M. E. Ricotti, M. Boniardi, C. Mele. "Evaluation of erosion-corrosion in multiphase flow via CFD and experiment analysis. Wear Journal. Vol. 255. pp. 237-245. 2003.
- (17) B. C. Galicia Amaro. "Efecto del flujo del ácido Sulhídrico en el comportamiento electroquímico del proceso de corrosión de un acero 1018 en salmueras saturadas con CO₂", Tesis de Maestría UNAM 2013.

- (18) C. A. Melgarejo, L. Muñoz, S. Cepeda, C. Vázquez, D. Peña. "Estudio de la velocidad de corrosión de un acero AISI-SAE 1020 en un sistema salmuera-aceite refinado-CO₂-H₂S por medio de un electrodo de cilindro rotatorio (ECR) y un simulador de flujo". *Revista Scientia et Technica* Año XIII, No 36, 2007, pp 151-156.
- (19) Y. M. Ferng, Yin-Pang Ma, Kuo-Tong Ma, Nien-Mien Chung. "A physical model to predict wear sites engendered by flow-assisted corrosion". *American Nuclear Society* 1999, vol. 126, No. 3, pp. 319-330.
- (20) G.A. Zhang, L Zeng, H.L. Huang, X.P. Guo. "A study of flow accelerated corrosion at elbow of carbon steel pipeline by array electrode and computational fluid dynamics simulation" *Corrosion Science Journal*, vol 77, 2013, pp 334-341.
- (21) GA. Zhang, Y.F Cheng "Electrochemical characterization and computational fluid dynamics simulation of flow-accelerated corrosion of X-65 steel in a CO₂-saturated oilfield formation". *Corrosion Science Journal* Vol. 52, 2010, pp. 2716-2724.
- (22) L.Y. Xu, Y.F. Cheng. "Effect of fluid hydrodynamics on flow-assisted corrosion of aluminium alloy in ethylene glycol-water solution studied by microelectrode technique". *Corrosion Science Journal* Vol. 51. 2010, pp 2330-2335.
- (23) V. Kain, S. Roychowdhury, P. Ahmedabadi, D.K. Barua. "Flow Accelerated Corrosion: Experience from examination of component from nuclear power plants". *Engineering Failure Analysis Journal*, Vol. 18, 2011 pp. 2028-2041.
- (24) 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”. Engineering and Design Journal. Vol. 240. 2010, pp 1589-1598.
- (25) M. Kondo, T Muroga, A. Sagara, T. Valentyn, A. Susuki, T. Terai, M. Takahashi, N. Fujii, Y. Yokoyama, H. Miyamoto, E. nakamura. “Flow accelerated corrosion and erosion –corrosion of RAFM steel in liquid breeders”. Fusion Engineering and Design Journal. Vol. 36, pp 2500-2503. 2011.
- (26) M. Naitoh, S. Koshizuka, S. Uchida, H. Okada, Y. Uehara, D. Lister. “Evaluation of Flow Accelerated Corrosion of PWR Secondary Piping by Coupling Analysis of Corrosion and Flow Dynamics”. NACE International Corrosion Conference and Expo paper. 09468. 2009.
- (27) Y. M. Ferg, B. H. Lin. “Predicting the wall thinning engendered by erosion-corrosion using CFD methodology”. Nuclear Engineering Design Journal 240. 2010. pp.2836-2841.
- (28) API Standard RP-14E, API Recommended practice for design and installation of offshore production platform piping systems, American Petroleum Institute, Washington D.C.
- (29) F. Almeraya, Técnicas electroquímicas. Memorias II Congreso Internacional de Materiales y VI Congreso Nacional de Corrosión y Protección, CITEMA-UIS, Bucaramanga, Agosto, 2003.
- (30) M. Stern, A. L. Geary, “Electrochemical polarization: I. A Theoretical analysis of the shape of polarization curves” J. of the Electrochemical Society, Vol. 104, No. 1, 56- 63, 1957.

- (31) K. D. Eford, E.J. Wright, J.A. Boros, and T.G. Haley "Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet Impingement and Rotating Cylinder Tests". Corrosion Engineering. Vol 49, No. 12. 1993.
- (32) S. Seal, K. Sapre, A. Kale, V. Desai, M. Gopal, P. Jepson, "Effect of multiphase flow on corrosion of C-steel in presence of inhibitor: a surface morphological and chemical study", Corrosion Science, Vol 42, 2000, pp 1623-1634.
- (33) J. Ning, Y. Zheng, D. Young, B. Brown, S. Netic, A Thermodynamic Study of Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel, NACE international, 2013. Houston, Texas.
- (34) A. Cervantes, Corrosión acelerada por flujo en aceros para ductos y equipos que transportan hidrocarburos. Tesis doctoral ESIQIE-IPN, 2015.
- (35) D. Ricard, G. Luther, "Chemistry of Iron sulfides", Chemical Reviews; Vol. 107, pp. 514-562, 2007
- (36) J.S. Smith and J.D.A. Miller "Nature of Sulphides and their corrosive effect on ferrous metals: a Review. Corrosion Journal. Vol 10, No. 3. 1975.
- (37) A. Cervantes-Tobón, M. Diaz-Cruz, J.L. González-Velazquez, J.G. Godínez-Salcedo. "Effect of Corrosion Products Formed and Flow Rate Over the Surface of Steels API 5L X-52 and X-70 on the Rate of Corrosion in Brine Added with Kerosene and H₂S. Journal Electrochemical Science Vol. 9, 2014.
- (38) P.R. Roberge. Handbook of Corrosion Engineering. Ed. McGraw-Hill; 2000.

- (39) L.L. Shreir, R.A. Jarman, G. T. Burstein. "Corrosion Control". Editorial Butterworth Heinemann. Vol. 2, 3a Ed., 1994.
- (40) R.W. Revie. Uhlig's "Corrosion Handbook". Editorial John Wiley & Sons Inc., 2a. Ed., 2000
- (41) S. Netic. "Key Issues Related to Modeling of Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines-A review". Corrosion Science. 2007; 49: 4308-38.
- (42) V. Jovancicevic, S. Ramachandran, P. Prince. "Inhibition of CO₂ Corrosion of Mild Steel by Imidazolines and Their Precursors". Corrosion. NACE International. 1998; San Diego, California.
- (43) B. Outlaw, V. Jovancicevic, S. Ramachandran, S. Campbell "Mechanism CO₂ Corrosion Inhibition by Phosphate Esters". Corrosion. NACE International. 1999; 99037, San Antonio, Texas.
- (44) V. Jovancicevic, YS. Ahn, J. Dougherty, B. Alink. "CO₂ Corrosion Inhibition by Sulfur Containing Organic Compounds". Corrosion. NACE International. 2000; 7.
- (45) S.D. Kapusta. "Corrosion Inhibitor Testing and Selection for E&P: A user's perspective. Corrosion". NACE International. 1999; 16.
- (46) H.J. Choi, R.L. Cepulis. "Inhibitor Film Persistence Measurements in Carbon Dioxide Materials Performance", March 1989: 87-9
- (47) P. Altoe, G. Pimenta, C.F. Moulin, S.L. Diaz, O.R. Mattos OR. "Evaluation of oilfield corrosion inhibitors in CO₂ containing media: a kinetic study". Electrochimica Acta. 41 (1996), 1165-72.

- (48) M.E. Olvera-Martínez, J. Mendoza-Flores, "Efecto del flujo turbulento sobre el proceso de corrosión por CO₂ y la determinación de la eficiencia de inhibidores corrosión", *OmniaScience Monographs*, Norteamérica, 0, jul. 2013.
- (49) D. J. Peng, S Vahendi, T Wood, Flow Assurance, INTECSEA (UK) Ltd, UK "CFD Wall shear stress benchmark in stratified-to-annular transitional flow regime". Pp 229-254, 2013
- (50) D. Y. Peña, M. T. Suárez, "Evaluación de la corrosión en un sistema O₂-salmuera-acero AISI 102 por medio de la celda de impacto" Artículo revista Facultad de ingeniería Universidad de Antioquia, Julio, número 037, Colombia pp. 141-154. 2006
- (51) A. Hernández Espejel, "Efecto de los productos de corrosión en la cinética del proceso de corrosión del acero API X-52 en medios amargos", Tesis Doctoral, México, 2010
- (52) J. Zhang, J. Liu, W. Yu. Y. Yan, L. You, L. Liu "Molecular modeling of the inhibitor mechanism of 1-(2-aminoethyl)-2-alkyl-imidazoline" *Corrosion Science*. No. 52, pp. 2059-2065, 2010.
- (53) M.C. González Videgaray, "Modelos y simulación" primera edición, Universidad Nacional Autónoma de México, CU, México, D.F, 1996, pp 7-8.
- (54) S. Yapici, S. Kuslu, C. Ozmetin, H. Ersahan, T. Pekdemir. "Surface shear stress for a submerged jet impingement using electrochemical technique. *Journal of applied electrochemistry*. No. 29, pp.185-190, 1999.

- (55)L.Y. Xu, Y.F. Cheng “Electrochemical characterization and CFD simulation of flow-assisted corrosion of aluminium alloy in ethylene glycol-water solution. Corrosion Science. No. 50, pp 2094-2100. 2008.
- (56)J. E. Padilla Pineda. Evaluación de la corrosión interna generada por el Sistema H₂O-CO₂-H₂O en gasoductos. Tesis de Maestría, Colombia, 2012.

APENDICE

Tabla A. Valores promedio del esfuerzo cortante en la superficie a diferentes ángulos

Ángulo de impacto	30°	60°	90°
Esfuerzo cortante promedio en N/m². Para 1.05 m/s	26.83	22.05	10.61
Esfuerzo cortante promedio en N/m². Para 2.36 m/s	85.21	77.74	31.41

Tabla B. Valores promedio de la energía cinética de turbulencia en la superficie a diferentes ángulos

Ángulo de impacto	30°	60°	90°
Energía cinética de Turbulencia J/kg. Para 1.05 m/s	1.81×10^{-1}	4.50×10^{-1}	3.9×10^{-1}
Energía cinética de Turbulencia J/kg. Para 2.36 m/s	3.33×10^{-1}	1.24	1.08

Tabla C. Valores de Reynolds obtenidos para el modelo y para condiciones de campo

Datos	Modelo	Condiciones de campo Crudo Olmeca
Re a 1.05 m/s	5553.63	13201.65
Re a 2.36 m/s	12482.45	29672.3

ARTÍCULO DERIVADO DE LA TESIS

Int. J. Electrochem. Sci., 10 (2015) xx - yy

**International Journal of
ELECTROCHEMICAL
SCIENCE**

www.electrochemsci.org

Flow Assisted Corrosion of API 5L X-70 in Sour Brine induced by Pipe Flow Changes in a Jet Impingement Chamber

A. S. Galván-Luis,¹ M. A. Domínguez-Aguilar,² J. L. González-Velázquez,¹
M. Díaz-Cruz,^{1,*} A. Cervantes-Tobón,¹ B. Castro-Domínguez.³

¹ Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, IPN-ESIQIE, U.P. Adolfo López Mateos, Zacatenco, C.P. 07738, México, D.F., México.

² Instituto Mexicano del Petróleo, Laboratorio de Producción de Hidrocarburos y Control de la Corrosión, Eje Central Norte Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, C.P. 07730, México D.F., México.

³ Worcester Polytechnic Institute, Center for Inorganic Membrane Studies, Department of Chemical Engineering, Worcester Massachusetts, WA 01609, US.

*E-mail: mdiazc@ipn.mx

Received: 27 February 2015 / Accepted: 1 xxx 2015 / Published: 1 xxx 2015

The corrosion behavior of API 5L X-70 pipe steel was studied in a jet impingement chamber, which attempted to simulate the effect of flow and contact angle on pipe accessories such as bends and elbows. Experiments were carried out in sour brine with kerosene and corrosion rates were determined by linear polarization resistance. Corrosion products were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction to identify crystalline phases on surface. Parameters under study included flow rate (1.05, 2.36 m/s) and contact angles (30°, 60°, 90°). High flow rate was associated to higher corrosion rates due to corrosion product detachment on which prevailed that of oxide type, whilst moderate flow rate and static conditions led to a larger number of phases on which sulfides predominated over oxides. Impingement angle affected nature and number of phases only at moderate flow rate on which mackinawite is generally formed. 90° impingement angle induced the highest corrosion rates.

Keywords: Flow assisted corrosion, jet impingement, API 5L X-70 steel.

1. INTRODUCTION

Flow assisted corrosion, also called flow accelerated corrosion (FAC), is related to the metal loss caused by an electrochemical process of dissolution of protective film followed by the release of metallic ions when the metal surface is subjected to a single or two phase flow [1,2]. FAC is a process whereby the normally protective oxide layer on carbon or low-alloy steel is dissolved into a stream of water or water-steam mixtures. The oxide layer becomes thinner and less protective, and the corrosion rate increases. Eventually a steady state is reached when the corrosion and dissolution rates are equal so stable corrosion rates are maintained. In some areas, oxide layer may be so thin as to expose an apparently bare metal surface. More commonly, however, the corroded surface exhibits a black color commonly identified as magnetite [3]. Damage caused by flow-accelerated corrosion can be characterized as a general reduction of wall thickness rather than a local attack, such as pitting or cracking.

Several studies [4-6] have demonstrated that FAC is increasingly important because of the damage caused to power, nuclear and fossil plants as well as pipeline transmission systems. Metallic failures owed to FAC have derived in a large number of fatalities along with the great cost involved in corrective maintenance and replacements due to plant shutdowns and loss of production. Likewise, FAC has caused catastrophic accidents derived from thickness reduction in the oil & gas pipeline systems, as flow conditions affect mass transfer and remove corrosion products, which adversely reduce its ability to contain fluid pressure.

Flow transmission in pipeline involve complex flow patterns depending on location that give rise to shear stresses and corrosion so pipe configuration is an important feature to study. Changes in directions occurring in elbows, bends and expansion curves seems to be the places where serious damage occurred. Flow incidence and rate along with the shear stress level and general corrosion as thickness thinning can be characterized by changing jet impingement angles. Such studies may be valuable in the material selection process after determining flow conditions and spotting susceptible areas to FAC so as to provide design parameters to help in corrosion rate control.

In this paper, FAC was studied in carbon steel samples, testing was carried out in a jet impingement chamber provided with a movable plate where samples were placed at different impact angles to simulate changes in flow direction. Coupons of pipe steel API 5L

X-70 were subjected to a sour brine flow at different angles of incidence (30°, 60°, 90°) under jet flow conditions of 8 L/min (1.05 m/s) and 18 L/min (2.36 m/s). Corrosion rate determinations along with corrosion products characterization aided by experimental techniques were evaluated to provide some insight into the FAC corrosion mechanism in acid saline environment.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 Materials and equipment

Carbon steel API 5L-X70 was taken from pipe steel, coupons were cut and machined with dimensions of 1 cm x 0.5 cm x 1 cm providing a working area of 0.5 cm². Three samples of similar dimensions were wet abraded and corner softened before resin mounting; isolated electric wire was welded to each metallic coupons to complete circuit for electrical connection to electrochemical equipment. Coupons were fitted into the impingement chamber to avoid any displacement and cables to move out from chamber.

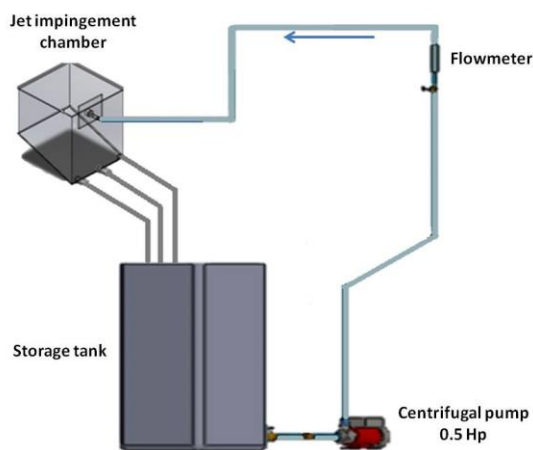


Figure 1. Schematic diagram of the experimental setup.

The experimental equipment used in this investigation is shown in Figure 1, it consists of a test chamber in clear acrylic 5 mm thick. This was made to recirculate a medium consisting of brine prepared according to the NACE standard 1D-196 [7], which was stored in a polyethylene tank with capacity of 100 L. Flow rate is controlled by the adjustment of a rotameter device. The impingement chamber exit consisted of three hoses,

which are connected to assist the drain located in the middle of the tank. The equipment pieces used in the present research is listed in more detail below.

2.1.1 Jet impingement chamber

To carry out the experiment, the geometry of the jet impingement chamber or strike plate chamber was developed by using Solid Works software program (Fig. 2). The test chamber, whose design is shown in Figure 3, consisted of an empty space of 14-liter capacity with a tilted plate at the bottom for rapid fluid drain.

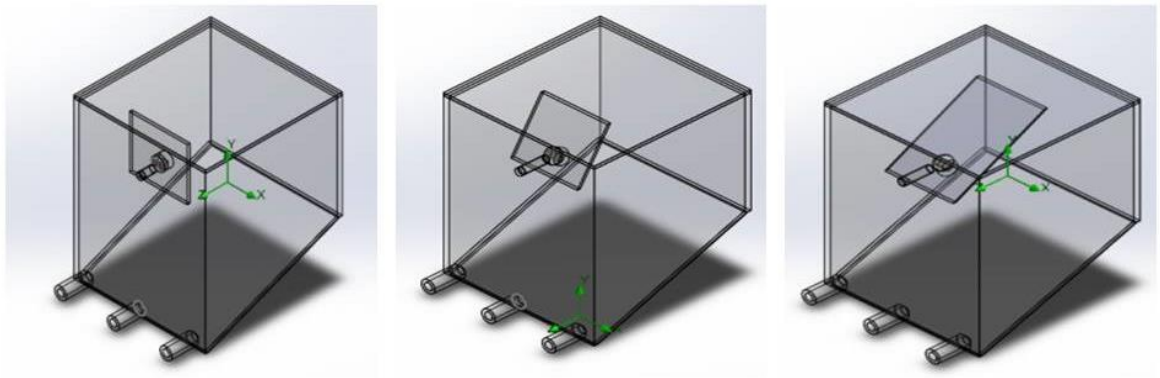


Figure 2. Geometry generated by Solidworks software for the 3 impingement angles on use.



Figure 3. Test chamber in acrylic material.

Figure 4 provides an image displaying the inlet and outlet connections as well as the movable plates. It shows the assembly of the striking plate in the test chamber where

metallic coupons were placed at impingement angles of 30°, 60° and 90°; these were selected from evaluations carried out on short and long size elbows from fluid mechanics information. Fluid was fed opposite to the entrance and into the front plate at the middle section to be recirculated from the storage tank to the chamber and from there to the metallic coupon surfaces.



Figure 4. Shock plates positioned at different impingement angles of inclination (a) 30°, (b) 60° and (c) 90°.

2.2. Corrosion rate measurements

Linear polarization resistance measurements were performed according to ASTM standards G59 and G102 [8] on previously resin mounted steel samples during jet impingement tests. Experimental tests were controlled by means of the POWER SUIT commercial software in a potentiostat-galvanostat, Princeton Applied Research model 263A. The polarization scans were performed at ± 20 mV vs. the open circuit potential at a rate of 0.166 mVs^{-1} . Corrosion rate was obtained from polarization resistance as a function of flow rate (8-18 L/min) and testing time (8 hours) in a sour brine containing 10% of kerosene and 1383 ppm of H_2S . To ensure the reliability of results three runs were recorded for each period of time after the system stabilized at a roughly constant open circuit potential of about 60 minutes.

2.3. Characterization of corrosion products by SEM and XRD

The surface morphology and composition of the corrosion products formed on the electrode surface were characterized in a JEOL 6300 SEM microscope coupled to EDX detector. X-ray diffraction (XRD) was used to determine the nature of iron phases in pipe steel API 5L X-70; scanning was performed within the range of 20° to 90° with a step width of 0.02° in a D8 Focus Bruker diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation; further analyses of XRD spectra were carried out with a CreaFit 2.2 DRXW software program.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Chemical analysis and metallography.

The chemical composition (wt. %) of the steel employed in the present study was determined by means an optical emission analysis with a bow and spark spectrometer (BELEC), results are shown in Table 1.

Table 1. Chemical composition of the API 5L X-70 steel (wt. %).

C	Mn	Si	P	S	Cr	Cu	Ni	Fe
0.240	1.081	0.284	.019	.021	0.156	0.185	0.088	97.8

Microstructure of API 5L X-70 steel was developed by nital etching and it is shown in Figure 5; a dactillar pearlite (dark contrast) along with colonies distributed over a ferrite matrix (light contrast) is observed in a uniform distribution, which is in agreement with carbon steel microstructures obtained by others researchers [9-11].

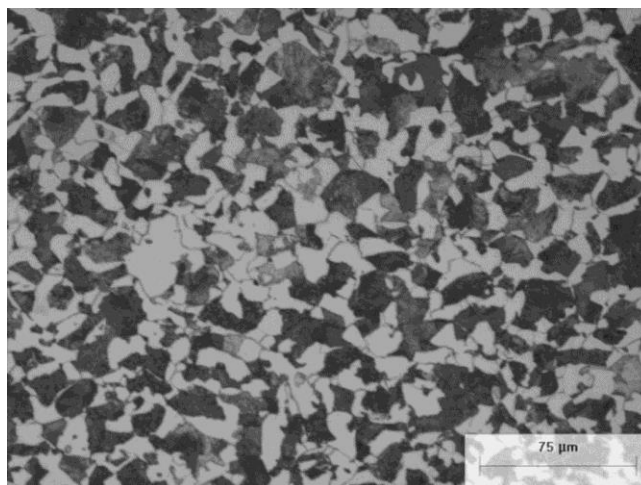


Figure 5. Microstructure of API 5L X-70 steel etched in 5% nital (500X).

3.2 Linear polarization studies

3.2.1 The corrosion rates as function of different inclination angle and flow rate = 8 L/min for steel

API 5L X70 in sour brine.

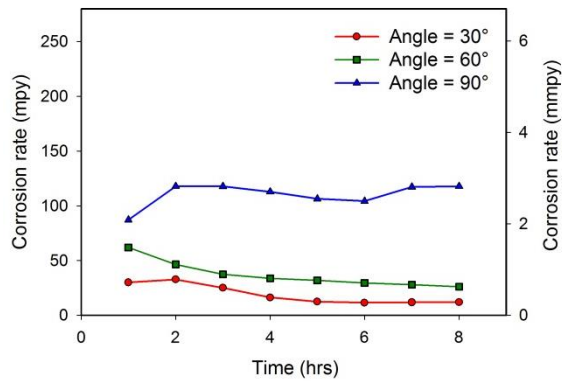


Figure 6. Corrosion rate time dependent after immersion of X-70 in sour brine with kerosene at a flow rate of 8 L/min for impingement angles of 30, 60 and 90°.

Figure 6 shows the corrosion rate as a function of time for the different angles used in this work. At 30° and 60°, the corrosion rate decreased with time though in the case of flow impingement at 90°, the corrosion rate increased above those for 30° and 60°. The decrease in corrosion rate was attributed to the persistence of corrosion products, which is more likely because stress seems to be lower. In contrast, at 90° the increase in corrosion rate is derived from the detachment of corrosion products formed due to the flow assisted action in combination with a high impact angle (90°).

3.2.2 The corrosion rates as function of inclination angle and flow rate = 18 L/min for steel API 5L X70 in sour brine

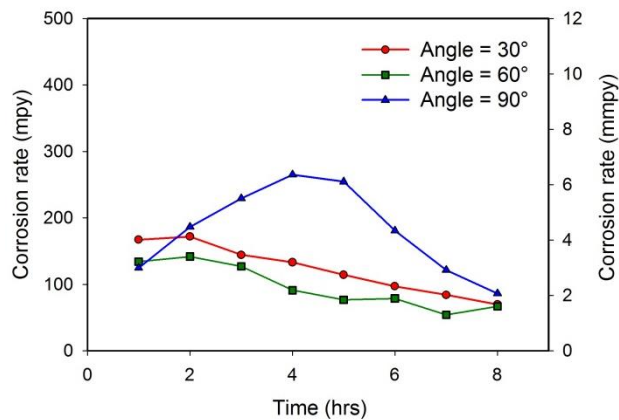


Figure 7. Corrosion rate time dependent after immersion of X-70 in sour brine with kerosene at a flow rate of 18 L/min for impingement angles of 30, 60 and 90°.

In Figure 7, the change in corrosion rate time dependent for a flow of 18 L/min (2.36 m/s) at 30°, 60° and 90° is observed. Corrosion rate tends to decrease as time is increased; the lowest corrosion rates occurred at an angle of 60°, apparently because the corrosion products formed may seem to be more stable and less soluble. On working at an angle of 90°, the corrosion rate shows a parabolic behavior; where a marked increment in corrosion rate is accompanied by its continuous decrease with time, this decay in corrosion rate was attributed to the continuous formation of corrosion products. At angle of 90° is displayed the highest initial and final corrosion rates with 8 L/min, while at 18 L/min only the highest final corrosion rate; it appears that the normal stresses developed turns to be higher than those shear stresses formed at lower angles (60-30°), though this matter requires further experimental work (Table 2). The final corrosion rates might show the apparent higher resistance of corrosion products formed at lower angles (60-30°) due to inherent crystalline phase compositions.

Table 2. Average corrosion rates at the testing flows

Flow rate	Corrosion rate (mpy)		Flow rate	Corrosion rate (mpy)	
8 L/min	V_i (mpy)	V_f (mpy)	18 L/min	V_i (mpy)	V_f (mpy)
30°	30	12	30°	165	70
60°	60	20	60°	135	70
90°	90	120	90°	125	80

3.3 SEM surface characterization

3.3.1 SEM surface characterization for a flow rate = 8 L/min

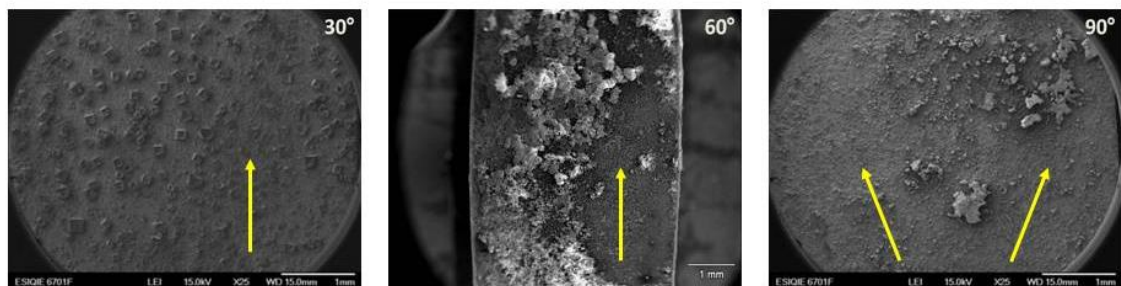


Figure 8. Micrographs of removal of corrosion products at the impingement angles indicated and a flow rate of 8 L/min.

Figure 8 shows the metallic surfaces after testing at the impingement angles indicated. The three surfaces displayed a partial removal of the corrosion products, which displayed different patterns as a result of flow and contact angle; removal is presented in a lesser degree on the coupon surface of 30° but it increased as the angle did. The impact direction of flow is indicated by the yellow arrow in each image. The lower removal of corrosion products at 30° is attributed to the presence of NaCl crystals deposited on the surface due to the precipitation of these in the middle [12] and lower surface resistance to the passage of fluid.

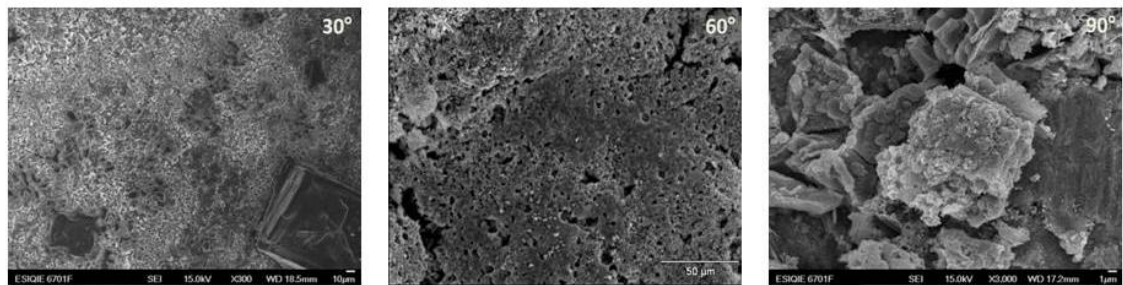


Figure 9. Micrographs of corrosion products deposited on the metallic coupons at the impingement angles indicated and a flow rate of 8 L/min

Figure 9 observed the corrosion products formed on testing, which can be classified as toothed type as it does not have a definite shape. On the surfaces, it was observed a first layer called mackinawite and subsequently the growth of other layers consisting of a mixture of oxides and sulfides, and in some cases the presence of sulfate was observed. The relative higher content of corrosion products on the coupon placed at 90° and less on the coupon at 30° was ascribed to the effect of flow.

3.3.2 SEM surface characterization for a flow rate = 18 L/min

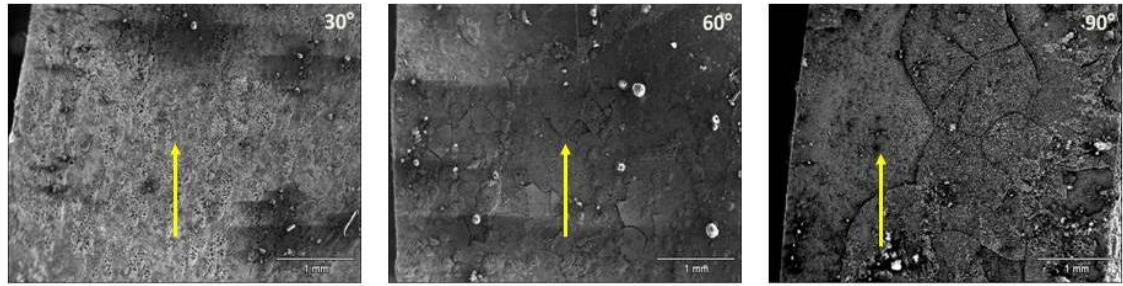


Figure 10. Micrographs of corrosion products deposited on the metallic coupons at the impingement angles indicated and a flow rate of 18 L/min

Figure 10 shows the surfaces of the coupons after conducting the test at a flow rate of 18 L/min (2.36 m/s). It is noticed that flow rate contributed to corrosion product removal and induced cracking in the precursor layer of the formed products. The degree of detachment increased with increasing the angle from 30 to 90°. The flow direction is indicated with arrows in yellow.

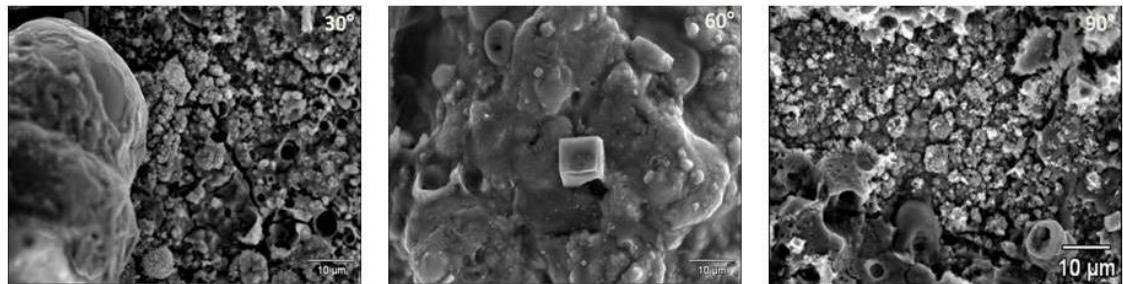


Figure 11. Micrographs of corrosion products deposited on the metallic coupons at the impingement angles indicated and a flow rate of 18 L/min

Corrosion products in Figure 11 are classified within the toothed type in a porous surface, which is more evident for coupons at 30° and 90°; while on the surface of the coupon placed at 60° a relative greater amount of deposits is observed. The corrosion products formed displayed an increase in the density of agglomerates as the impact angle was increased from 30 to 90°. In the three surfaces, the growth of corrosion products is observed to be developed in layers, this behavior can be better observed in the coupon at 90°. The removal of the corrosion products is not only derived from the flow effect on

surface but also from the nature of crystalline layers, which are more or less susceptible to cracking.

3.4 XRD Characterization of corrosion products

To characterize the corrosion products in the samples of API 5L X-70 steel, immersion test for 24 hours were carried out in the testing environment.

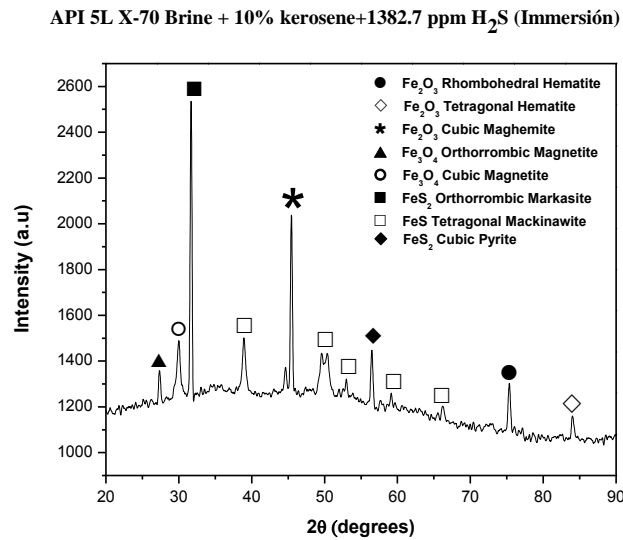
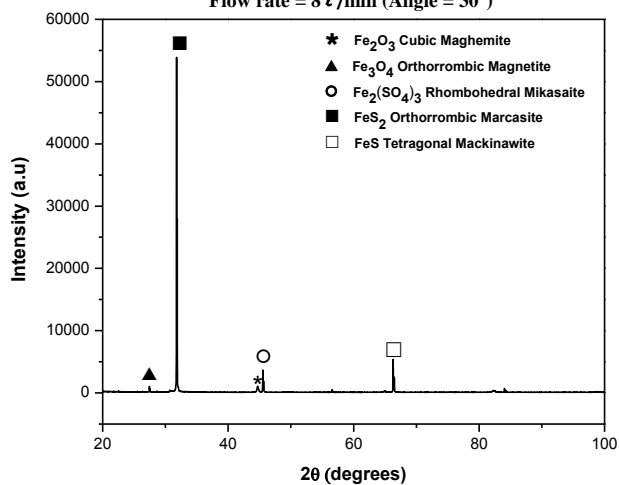


Figure 12. XRD analysis of corrosion products in API 5L X-70 after immersion test for 24 hours in sour brine.

Figure 12 shows the diffraction pattern in static condition with the feature that sulfides predominated over oxides. The presence of mackinawite (FeS) as a base precursor [13] and the growth of layers of corrosion products is observed. Layers consisted of rhombohedral hematite (Fe₂O₃), tetragonal hematite (Fe₂O₃), cubic maghemite (γ -Fe₂O₃), orthorhombic magnetite (Fe₃O₄), cubic magnetite (Fe₃O₄), orthorhombic marcasite (FeS₂) and cubic pyrite (FeS₂). These products are equivalent to the iron sulfides reported by Ning *et al.* [13], where it is emphasized the importance of polymorphism of crystalline phases on film mechanical properties, which coincided with the identification made by Cervantes *et al.* [14].

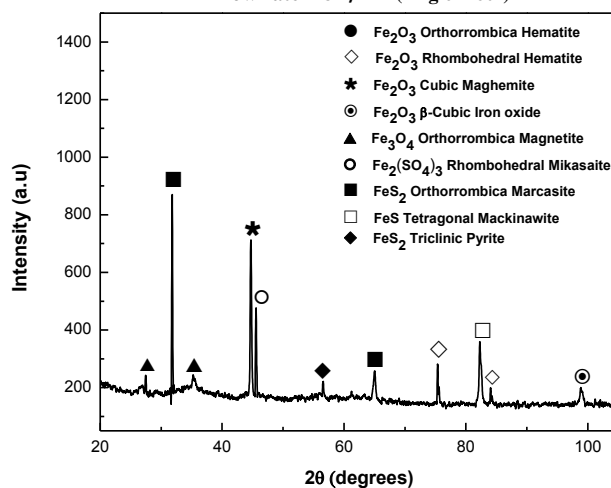
(a) API 5L X70 Brine + 10% kerosene + 1382.7 ppm H₂S

Flow rate = 8 l/min (Angle = 30°)



(b) API 5L X-70 Brine + 10% kerosene + 1382.7 ppm H₂S

Flow rate = 8 l/min (Angle = 60°)



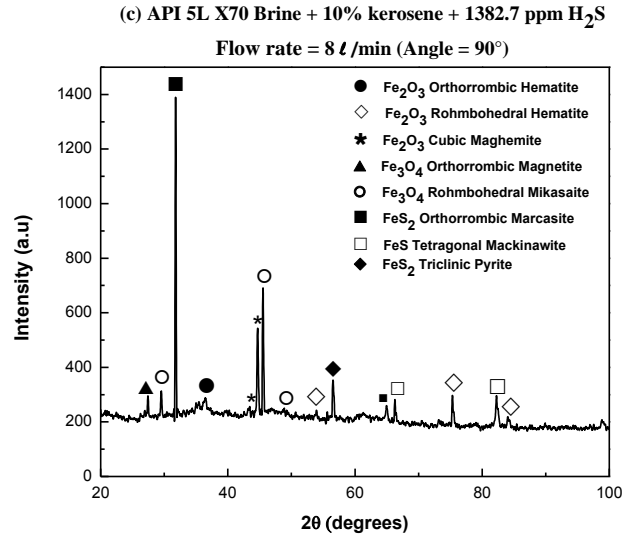
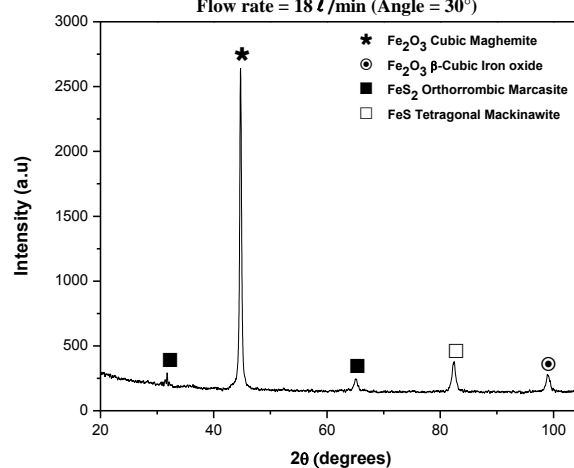


Figure 13. X-ray diffraction analysis (XRD) of corrosion products in API 5L X-70 steel surface in sour brine (a) 30°, (b) 60° and (c) 90° and flow rate of 8 L/min.

Figure 13 shows the diffraction patterns obtained for the coupons under the test conditions at a flow rate of 8 L/min (1.05 m/s) at 30, 60 and 90°, respectively. The phases presented for the three angles are tetragonal mackinawite (FeS), orthorhombic magnetite (Fe₃O₄), cubic maghemite (Fe₂O₃), orthorhombic marcasite (FeS₂) and iron sulfate, known as rhombohedral mikasaite (Fe₂(SO₄)₃). Qualitatively sulfides predominated over oxides for the three-impingement angles; with the additional feature, that triclinic pyrite is observed at 60° and 90°. FeS₂ was the predominant phase appearing on the surfaces subjected to the three impingement angles. Crystalline orthorhombic marcasite appeared where the corrosion products grew and it is assumed that aided in the mitigation of corrosion rate [14].

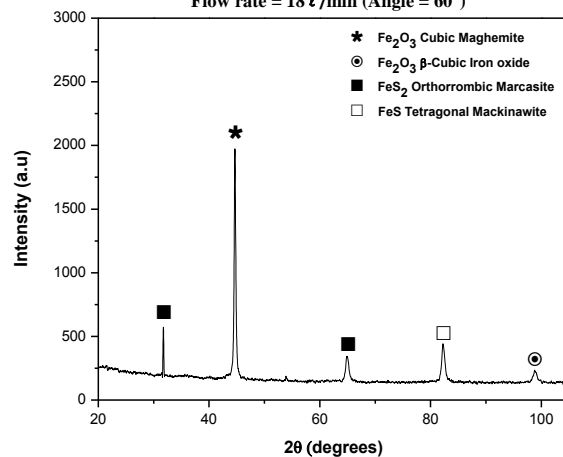
(a) API 5L X70 Brine + 10% kerosene + 1382.7 ppm H₂S

Flow rate = 18 l/min (Angle = 30°)



(b) API 5L X70 Brine + 10% kerosene + 1382.7 ppm H₂S

Flow rate = 18 l/min (Angle = 60°)



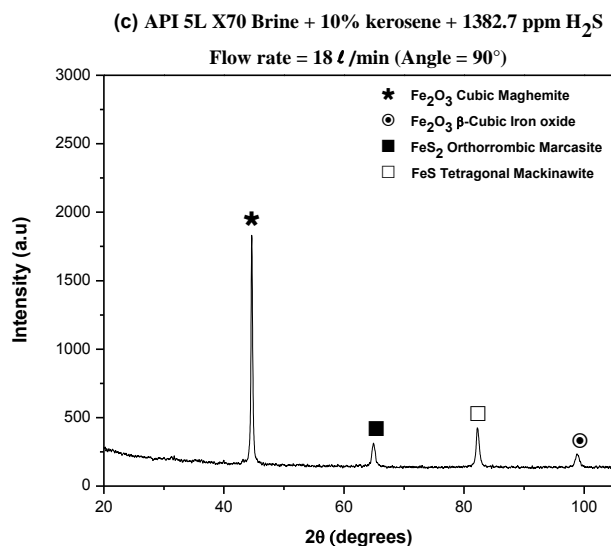


Figure 14. X-ray diffraction analysis (XRD) of corrosion products in API 5L X-70 steel surface in sour brine at (a) 30°, (b) 60° and (c) 90° and a flow rate of 18 L/min.

The phases that appeared in the diffraction patterns at a flow rate of 18 L/min are basically the same for the three angles of impingement: tetragonal mackinawite (FeS), cubic maghemite (Fe₂O₃), orthorhombic marcasite (FeS₂) and β-cubic iron oxide (Fe₂O₃). The presence of marcasite might explain the low corrosion rates at the angles of inclination of 30°-90°, as it is known as a stable corrosion product that contributed to decrease corrosion rate because the adherence of crystal lattice on steel surface [15]. The cubic maghemite shows a decrease in its peak as the angle increased, just as it did the iron oxide-cubic β, while marcasite displayed two peaks (30°, 60°) but only one at 90°. In this case, the corrosion products formed are the same, with the feature that now oxides predominated over sulfides; it appears that the high flow rate allowed only the formation of a lower number of phases but of high stability as fluid rate did not provide sufficient time for chemical reaction to occur.

4. CONCLUSIONS

Flow rate and impingement angle affected the nature and number of crystalline phases formed as corrosion products on pipe steel X-70. Under static conditions the presence of sulfides predominated (marcasite, mackinawite and pyrite) over oxide phases (maghemite, hematite and magnetite). Also at 8 L/min sulfides such as marcasite (30°); marcasite, mikasaite, mackinawite and pyrite (60°); and marcasite, mackinawite and pyrite

(90°) were preferentially formed over oxides. In contrast, at 18 L/min oxides predominated at all impingement angles, which led to higher corrosion rates and implied that oxides films are less corrosion resistant than sulfides. Likewise, immersion test lead to eight different compounds on film, while at 18 L/min four compounds were formed so when flow rate is increased the number of crystalline phases on deposition decreased and corrosion rate increased. Impingement angle affected nature and number of phases only at moderate flow rate on which mackinawite is generally formed.

At angle of 90° and 8 L/min is displayed the highest initial and final corrosion rates (90,120 mpy), while at 90° and 18 L/min only the highest final corrosion rate (80 mpy). It appears that the normal stresses developed at 90° turns to be higher than those shear stresses formed at lower angles (60-30°), though this remained to be proved. The final corrosion rates at 18 L/min (70 mpy) might show the apparent higher resistance of corrosion products formed at lower angles (60-30°) due to inherent crystalline phase compositions.

The distribution, morphology and growth of corrosion products formed on pipe steel samples in sour brine suggested that the corrosion process occurred by the formation of consecutive film layers, which seems to be haphazardly arranged in patches one on the other, as indicated by the appearance of the corrosion products detected in microscopy.

The corrosion rate was determined by the interaction of the environment with the steel surface, which is reduced after the corrosion products are formed. Crystalline phases appears to be affected by flow mass, flow rate and impingement angle, although the major parameter in controlling corrosion rate seems to be ascribed to the composition and coherence of such phases on steel surface and on other previously formed phases.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank The Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), the Instituto Politécnico Nacional (IPN) and the Grupo de Integridad de Ductos (GAID) for the grant awarded to Mr. Galván-Luis. Acknowledgments are also due to the Instituto Mexicano del Petróleo for partial sponsorship.

References

1. S. Nasrazadani, R.K. Nakka, D. Hopkins, J. Stevens, *International Journal of Pressure Vessel and Piping*, 86 (2005) 845-852.
2. V.K. Chexal, J. Horowitz, RB Dooley, *EPRI TR-106611R1*, July 1998.
3. R.B. Dooley, V.K. Chexal, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 77 (2000) 85-90.
4. J. M. Pietralik, *E-Journal of Advanced Maintenance (EJAM)*, Vol.4, No.2 (2012) 63-78.
5. Li Xiao-yan, Lü Tao, *Technol. Journal*, Vol. 12 (2005) 119-123.
6. K. Vivekanand, S. Roychowdhury, P. Ahmedabadi, D.K. Barua, *Engineering Failure Analysis*, Vol. 18 (2011) 2028-2041.
7. NACE 1D-196: "Laboratory Test Methods for Evaluating Oilfield Corrosion Inhibitors" (Houston TX: NACE, 1996).
8. ASTM G59-97 (Reapproved 2003), "Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements". ASTM G102-89 (Reapproved 2010), Calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. ASTM international, West Conshohocken PA, United States.
9. R. Dong, I. Sun, Z. Liu, X. Wang and Q. Liu, *Journal of Iron and Steel Research International*, 15 (2008) 71.
10. D. Clover, B. Kinsella, B. Pejicic and R. De Marco, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 (2005) 139.
11. C.W. Du, X.G. Li, P. Liang, Z.Y. Liu, G.F. Jia and Y.F. Cheng, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 18 (2009) 216.
12. D. Ricard, G. Luther, *Chemical Reviews*, Vol. 107 (2007) 514-562.
13. J. Ning, Y. Zheng, D. Young, B. Brown, S. Nesic, A Thermodynamic Study of Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel, NACE international, 2013, paper 2462.
14. A. Cervantes-Tobón, M. Díaz-Cruz, J.L. González-Velázquez, J.G. Godínez-Salcedo, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 2254-2265.
15. J.S. Smith, J.D.A. Miller, *Corrosion Journal*, 10(3) (1975) 136.

© 2015 The Authors. Published by ESG (www.electrochemsci.org). This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).