



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN METALÚRGICA Y MATERIALES

SECCIÓN DE ESTUDIO DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

“MODELADO DEL CRECIMIENTO DE LA PROFUNDIDAD DE
DEFECTOS DE CORROSIÓN EN ACERO AL CARBONO BAJO
AMBIENTES SIMULADOS DE AGUAS CONGÉNITAS”.

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN
INGENIERÍA METALÚRGICA

PRESENTA:

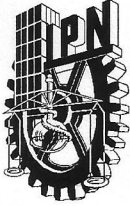
ING. JUAN CARLOS CRUZ RAMÍREZ

DIRECTORES DE TESIS: DR. JOSÉ MANUEL HALLEN LÓPEZ
DR. JULIO CÉSAR VELÁZQUEZ
ALTAMIRANO



CIUDAD DE MÉXICO

OCTUBRE DE 2018



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 13:00 horas del día 23 del mes de Octubre del 2018 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

"Modelado del crecimiento de la profundidad de defectos de corrosión en acero al carbono bajo ambientes simulados de aguas congénitas"

Presentada por el alumno:

CRUZ
Apellido paterno

RAMÍREZ
Apellido materno

JUAN CARLOS
Nombre(s)

Con registro:

B	0	9	1	7	0	8
---	---	---	---	---	---	---

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

DR. JOSÉ MANUEL HALLEN LÓPEZ

DR. JULIO CÉSAR VELÁZQUEZ ALTAMIRANO

DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

DR. ALBERTO GODÍNEZ SALCEDO

DR. TUTE MANH



PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES
INGENIERIA QUIMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN
DRA. GUADALUPE SILVA OLIVERA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 25 del mes Octubre del año 2018, el (la) que suscribe Ing. Juan Carlos Cruz Ramírez alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias con especialidad en Ingeniería Metalúrgica con número de registro B091708, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado de Investigación – E.S.I.Q.I.E., manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. José Manuel Hallen López y Dr. Julio César Velázquez Altamirano y cede los derechos del trabajo intitulado “Modelado del crecimiento de la profundidad de defectos de corrosión en acero al carbono bajo ambientes simulados de aguas congénitas”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección jjccr77_14@hotmail.com Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Juan Carlos Cruz Ramírez

Nombre y firma

RESUMEN

En esta investigación se propone un modelo empírico para estimar de forma predictiva las profundidades máximas de defectos de corrosión causados en ambientes de aguas congénitas sintéticas en aceros al carbono. Este modelo considera la composición química del agua congénita, la presión parcial del dióxido de carbono y otras características físicas. Las pruebas de inmersión fueron llevadas a cabo utilizando cupones de tubería de acero al carbono API 5L X60 bajo diferentes condiciones experimentales y diferentes periodos de tiempo. La profundidad máxima de picadura fue modelada en función del tiempo utilizando una ley de potencias, la cual fue exitosamente ajustada utilizando los datos experimentales mediante un análisis de regresión. El principal resultado de este análisis fue representado por un modelo holístico, el cual incluye las variables más importantes en el estudio de corrosión interna de ductos que transportan aguas congénitas.

ABSTRACT

A predictive model to estimate the maximum depth of localized corrosion defects caused under simulated produced water environments is proposed in this research. This model takes into consideration the chemical composition of the produced water, partial pressure of carbon dioxide and other physical characteristics. Immersion tests were conducted using coupons of an API 5L X60 pipeline steel under different experimental conditions and periods. The time dependence of the maximum pit depth was modeled as a power function of time, which was successfully fitted to the obtained experimental data using regression analysis. The main result of this analysis was represented by a holistic model which includes the most important variables involved in the pipeline internal corrosion process in produced waters.

ÍNDICE

Página

	Resumen.	
	Abstract.	
	Índice	
	Lista de Figuras.	
	Lista de Tablas.	
	Lista de símbolos.	
I	Introducción.	1
II	Antecedentes.	8
2.0	Antecedentes.	9
2.1	Importancia de transporte de hidrocarburos en México.	10
2.2	Corrosión.	11
2.3	Uso de la estadística en el estudio de la corrosión.	22
2.4	Aportaciones de la presente investigación.	24
III	Desarrollo Experimental	26
3.0	Desarrollo Experimental	27
3.1	Preparación de las probetas.	27
3.2	Banco de pruebas (Control de la temperatura).	30
3.3	Características físicas y químicas de las soluciones sintéticas de agua congénita.	31
3.4	Puesta de experimentación.	38
3.4.1	Preparativos Previos.	38
3.4.2	Monitoreo de la Temperatura.	38
3.4.3	Retiro de probetas, limpieza y medición de picaduras.	39

		Página
IV	Resultados Experimentales	45
4.0	Resultados experimentales.	46
4.1	Patrones de picadura observados.	46
4.2	Análisis preliminar de profundidad de picadura.	48
4.3	Análisis de regresión.	55
V	Discusión del Modelo.	59
5.0	Discusión del Modelo.	60
VI	Conclusiones.	67
	Apéndice A	69
	Apéndice B	77
	Bibliografía	81

Lista de Símbolos

Símbolo	Descripción
pKa	Logaritmo negativo de la constante de disociación ácida de un ácido débil.
y_{max}	Modelo empírico la penetración de los defectos de corrosión más profundos.
t	Función del tiempo.
b	Exponente o coeficiente de potencia.
a	Coeficiente de escala
%w	Por ciento peso.
mpy	Milésimas de pulgada por año.
TDS	Sólidos Totales Disueltos.
ppm	Partes por millón.
pH	Coeficiente que indica el grado de acidez o basicidad de una solución acuosa).
orp	Potential Redox
Ω	Conductividad
p_{CO_2}	Presión parcial de CO ₂
cac	Contenido de Carbonato
soc	Contenido de Sulfato
clc	Contenido de Cloruro
acc	Contenido de Ácido acético
T	Temperatura
X'	Valor normalizado de la variable.
X	Valor original de la variable.
X_{MIN}	Valores mínimos de la variable que está siendo normalizada.
X_{MAX}	Valores máximos de la variable que está siendo normalizada.
HPDE	Botella de polietileno de alta densidad.

Símbolo	Descripción
μ, σ y κ	Parámetros de localización, escala y forma.
ρ	coeficiente rho de Spearman.
E_h	Potencial redox.
E°	Potencial estándar.
F	Contante de Faraday.
n	Número de electrones transferidos en la celda.
m	Número de protones intercambiados.
<i>Ox</i>	Concentración del componente Oxidado.
<i>Red</i>	Concentración del componente reducido.
x_i	Variable independiente.
x_j	Variable independiente.
a_i	Coeficiente de regresión.
b_j	Coeficiente de regresión.
R^2	Coeficiente de correlación.
K-S	Prueba de Kolmogorv-Smirnov

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

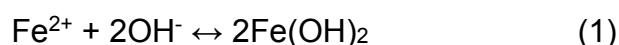
1.0 INTRODUCCIÓN

La corrosión por picadura es una de las principales amenazas a la integridad estructural a las tuberías y recipientes a presión en la industria petrolera. Por esta razón evaluar la confiabilidad estructural de estos equipos resulta de gran importancia para evitar accidentes, derrames e interrupciones en la operación. Un estudio publicado por la Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión de Estados Unidos (NACE) en el año 2016 titulado “Mediciones Internacionales de Prevención, Aplicación y Economía de las Tecnologías de Corrosión” ^[1] se indica que el costo de la corrosión puede alcanzar el 3.4 % del PIB mundial e indica que con la tecnología y conocimientos actuales es posible ahorrar hasta el 35% de este costo. En este estudio, NACE afirma que la industria del gas y petróleo es la que más invierte en mitigar el deterioro por este fenómeno. En esta industria, el transporte por ductos constituye un medio de envío de hidrocarburos más seguro, eficiente, además de ser de bajo costo. Estos ductos están en contacto con diferentes medios ambientes externos en diferentes ecosistemas, tales como el desierto, jungla, ártico, bosques, mares, etc. Conforme estudios realizados en México, las fallas debido a corrosión localizada representan la mayor proporción ^[2]. Por esta razón es importante modelar la evolución en el tiempo de los defectos de corrosión por picadura ^[3-8] y administrar de manera más efectiva la confiabilidad de los ductos.

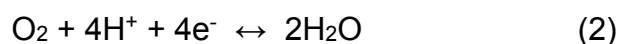
El presente trabajo está enfocado a modelar la evolución en el tiempo de la corrosión por picadura en ambiente de “aguas congénitas”. Las “aguas congénitas” son definidas como el agua obtenida de los pozos productores de petróleo, que contienen sal, ácidos orgánicos, dióxido de carbono y otros compuestos orgánicos ^[9-10]. Para alcanzar la máxima recuperación de un pozo, el agua congénita es reinyectada al yacimiento para ayudar al hidrocarburo a salir de la superficie. Para hacer esto, el agua congénita es transportada en tuberías de acero.

Como se indica en otros estudios realizados ^[2] una de las principales amenazas a la hermeticidad de tuberías son las picaduras que pueden provocar las aguas congénitas. Este tipo de fallas puede provocar contaminación de suelo, ríos, zonas lacustres y diferentes cuerpos de agua. Por lo tanto, la administración de la integridad en ductos que transportan aguas congénitas es un reto para las compañías que manejan este subproducto.

Para modelar exitosamente la corrosión localizada en ambientes de aguas congénitas es importante definir qué factores ejercen más influencia en la corrosión por aguas congénitas. La revisión bibliográfica de este tema indica que el pH, el contenido de sales, la conductividad, la presión parcial de dióxido de carbono, contenido de ácidos orgánicos y la temperatura son factores clave en este deterioro ^[10-21]. Es bien sabido que el pH juega un papel fundamental en la corrosión del acero. Este efecto es descrito principalmente por dos mecanismos electroquímicos. Por un lado, cuando el pH del electrolito es igual o mayor a 7 (pH neutro o alcalino), donde la formación de óxidos está gobernada por la siguiente ecuación ^[22]:



Por otro lado, en soluciones ácidas, el crecimiento parcial o total de una capa protectora en forma de óxidos o hidróxidos no es tan factible, esto debido a que se experimenta la reducción del ácido ^[22]:



En ambientes neutros o básicos, la reacción catódica puede ser expresada de la siguiente forma ^[22]:



O incluso bajo condiciones muy ácidas, es posible observar la formación de hidrógeno gaseoso.



Los aceros al carbono experimentan mayor deterioro por corrosión en medio ácido, en el caso de los ductos de acero que transportan aguas congénitas, además del nivel de acidez es necesario conocer la concentración de sales, la temperatura y en algunos casos la cantidad de dióxido de carbono y oxígeno disuelto en el fluido [23-29].

Los ácidos orgánicos también suelen encontrarse disueltos en el agua congénita, estos ácidos son débiles, pero pueden ser la principal fuente de hidrógeno en las aguas congénitas. Como referencia el ácido acético es más fuerte que el ácido carbónico (pKa 4.76 vs 6.35 a 25°C) y es capaz de formar acetato de hierro como película protectora; aunque esta película es fácilmente soluble [13].

Hay otras dos variables que son importantes estudiar para modelar el fenómeno de corrosión en ductos, tales como: la conductividad y la temperatura [11, 27]. La conductividad de un electrolito es una medida de la facilidad para transportar energía eléctrica a través del transporte iónico, por lo tanto, es un indicador indirecto del contenido iónico disuelto. La velocidad de corrosión tiende a aumentar a mayor conductividad. Estudiando el efecto de la temperatura, esta tiene un efecto directamente proporcional, es decir, a mayor temperatura se espera mayor efecto de corrosión. En algunos casos, la temperatura puede provocar la precipitación de ciertas sales, inhibiendo la velocidad de corrosión [11, 20]. A temperaturas mayores a 60°C, se disminuye la probabilidad de corrosión uniforme en aceros debido a la formación de películas protectoras, la formación de estas películas es influenciada por la formación de carbonatos y el pH del medio. Acorde a esto la temperatura podría tener dos efectos contrarios dependiendo de las características del fluido a estudiar.

La corrosión en ductos por CO₂ ha sido ampliamente estudiada desde mediados del Siglo XX [10, 11, 30]. En aguas congénitas, el CO₂ se encuentra a baja presión parcial (baja concentración). El estudio de corrosión por dióxido de carbono es bastante complejo ya que depende de otras variables [10, 11, 13]. Por ejemplo, el nomograma desarrollado por De Waard and Miliams en la década de 1970 [31, 32], la velocidad de corrosión es directamente proporcional a la presión parcial de

CO₂. Posteriormente, en la década de 1990, estos mismos autores modificaron este diagrama e incluyeron la temperatura y el pH inicial, debido a que observaron una alta influencia de estas variables en la corrosión por dióxido de carbono.

Es bien sabido que en sistemas CO₂-H₂O tienden a formar ácido carbónico y consecuentemente se provoca una reducción de pH en el medio ^[11]. Nešić et al. ^[33] y W. Li et al ^[34] han desarrollado modelos mecanísticos de corrosión por CO₂. Ellos concluyeron que es necesario tener umbrales de pH mayores a 6 para poder desarrollar una película protectora. Un estudio más profundo al respecto fue realizado por Nordsveen y colaboradores en 2003 ^[19-21], donde se describe que la corrosión uniforme no se presenta tan frecuentemente a pH altos, debido a las películas que se forman (se recomienda ver la Figura 11 de la Referencia ^[21] para complementar la explicación). Estos resultados fueron corroborados posteriormente por J.L. Crolet y colaboradores ^[35].

En el caso particular de la corrosión por picadura, está es causada por el rompimiento local de la película protectora. Según Nyborg and Dugstad ^[36-38] este daño es muy reducido a temperaturas mayores a 100°C, debido a la alta precipitación de películas de carbonato de hierro. Estos autores indican que a menores temperaturas puede ocurrir la nucleación y coalescencia de picaduras bajo la película de carbonato de hierro. En este sentido es importante mencionar que la remoción de las películas por fuerzas mecánicas (movimiento del fluido) es poco probable, tal como es descrito por W. Li y colaboradores ^[39] en 2016. Las velocidades de corrosión pueden ser de hasta 20 mm/ año a 80°C a una presión de 1.8 Bars y un pH de 5.8 ^[36-38].

Respecto a la modelación de crecimiento de defectos por corrosión, la ley de potencias en función del tiempo constituye el más utilizado y aceptado modelo empírico que describe la evolución en el tiempo de la degradación por corrosión en diferentes mecanismos, tales como corrosión uniforme ^[40], picadura ^[3, 40-42], corrosión por fatiga ^[43] o incluso en estimaciones de la mecánica de la fractura

[44]. La historia de la ley de potencias utilizada en el análisis de daños por corrosión data desde los años 1930's. Una de las primeras veces que fue utilizada esta ecuación fue en la década de 1950 por Romanoff [40] en el estudio de corrosión en suelos. Una aplicación de esta ley de potencias es descrita en la norma "Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion" publicada por ASTM, la cual es una guía para el cálculo del espesor remanente de estructuras metálicas y recipientes a presión [42]. Asimismo, esta ley de potencias ajusta adecuadamente en la evolución en el tiempo del crecimiento de defectos externos e internos [45]. En este modelo empírico la penetración de los defectos de corrosión más profundos (y_{max}) está expresada en función del tiempo [3, 40, 46-48]:

$$y_{max} = A(t - t_0)^b \quad (5)$$

Donde A es el factor de escala, t_0 es el tiempo de inicio del proceso de corrosión y b es el exponente.

Una ventaja de utilizar la ley de potencias es que puede ser ajustada por técnicas estadísticas tanto con datos de campo como de laboratorio, de esta manera es posible obtener los valores de A y b . Estos parámetros a su vez pueden ser modelados con una relación funcional respecto a las características físicas y químicas del medio. El éxito de esta aproximación es que ayuda a calcular la profundidad de los defectos de corrosión en cualquier tiempo futuro con solamente conocer las propiedades del medio ambiente.

A pesar del interés por desarrollar modelos electroquímicos para explicar el comportamiento de la corrosión en ambientes de aguas congénitas, la presente investigación está enfocada sobre el desarrollo de modelos empíricos los cuales descansan en un análisis estadístico de las variables y su interacción con el crecimiento de picaduras. Estos modelos explican una forma diferente de analizar

el fenómeno cuando hay muchas variables involucradas y la interacción entre ellas es muy compleja, además de que facilitan su uso a nivel industrial debido a su fácil entendimiento y aplicación. Estos modelos también son utilizados para conocer que variable ejerce mayor influencia sobre la corrosión interna de los ductos que transportan agua congénita; ayudando a los ingenieros encargados del mantenimiento de ductos a enfocarse en el control de las variables de mayor influencia. S. Nešić ^[13] describió las ventajas y desventajas de los modelos empíricos, enfatizando su gran utilidad cuando se utilizan en el rango apropiado.

La presente investigación propone el desarrollo de un modelo empírico basado en el uso de la ley de potencias para obtener una forma sencilla de expresar la evolución en el tiempo de la profundidad máxima de picadura en tuberías de acero al carbono en ambientes de aguas congénitas que pueden ser utilizados por los ingenieros de corrosión para desarrollar de una mejor manera los programas de mantenimiento.

La falta de datos experimentales que describen la corrosión localizada en estos ambientes y de modelos que describan el fenómeno motivó este trabajo. Basándose en el actual conocimiento respecto a los mecanismos de corrosión interna y el uso de datos experimentales obtenidos en laboratorio, la ley de potencias ya mencionada fue propuesta para describir el crecimiento de defectos de corrosión de un acero grado tubería en aguas congénitas; así como para determinar las variables de mayor influencia.

Aunque se reconoce que las picaduras tienen un crecimiento 3D, en esta investigación solamente se consideró estudiar la profundidad debido a que es la característica de mayor influencia en la evaluación de la confiabilidad de ductos [5-6, 49].

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2.0 ANTECEDENTES

El agua de producción o agua congénita, como también se le conoce, es aquella agua que se extrae junto con el petróleo y el gas proveniente de los yacimientos petrolíferos ^[10, 50]. La distribución de productos petrolíferos en los yacimientos es correspondiente a su densidad: en la parte superior se encuentran los gases, posteriormente los hidrocarburos líquidos y finalmente soluciones acuosas ^[51]. El agua congénita extraída de los yacimientos petrolíferos usualmente contiene una cantidad considerable de sales ^[51]. Numerosos estudios de la composición mineral de aguas congénitas muestra que pueden contener bromuros, cloruros, sodio, hierro, calcio y hasta vanadio ^[51].

La producción de petróleo se separa comúnmente en tres fases ^[52]:

1. Recuperación primaria: Es aquella donde los hidrocarburos son extraídos debido a la presión natural del yacimiento o mediante equipo de bombeo.
2. Recuperación secundaria: Emplea la inyección de agua y gas natural desplazando los hidrocarburos hacia la superficie.
3. Recuperación terciaria: Se emplea el dióxido de carbono y nitrógeno.

La recuperación secundaria emplea agua, se inyecta en el yacimiento a través de pozos de inyección ubicados en la roca que tengan comunicación de fluidos con los pozos productores. El propósito de la recuperación secundaria es mantener la presión del yacimiento y desplazar los hidrocarburos hacia el pozo. Las técnicas de recuperación secundaria más comunes son la inyección de gas y la inundación con agua. Normalmente, el gas se inyecta en el casquete de gas y el agua se inyecta en la zona de producción para barrer el petróleo del yacimiento. La etapa de recuperación secundaria alcanza su límite cuando el fluido inyectado (agua o gas) se produce en cantidades considerables de los pozos productores y la producción deja de ser económica. El uso sucesivo de la

recuperación primaria y la recuperación secundaria en un yacimiento de petróleo produce alrededor del 15% al 40% del petróleo original existente en el lugar ^[53].

La siguiente Figura 2.1 ilustra la recuperación secundaria de un pozo que utiliza agua y dióxido de carbono como fluido de recuperación:

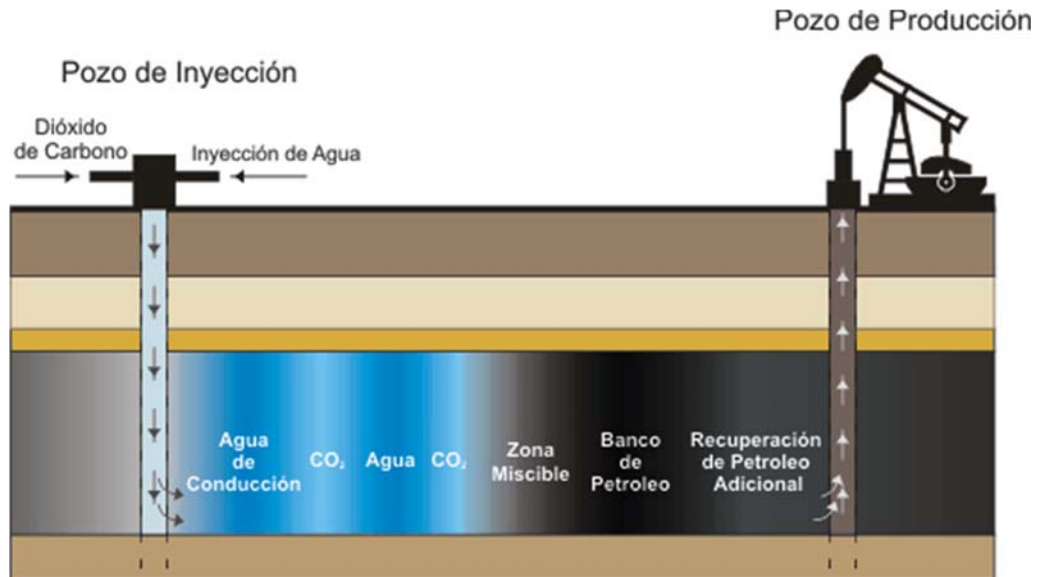


Figura 2.1. Recuperación Asistida con Inyección del CO₂.

2.1 Importancia de transporte de hidrocarburos en México.

En la actualidad, la forma más segura para el transporte de hidrocarburos es a través de ductos fabricados de acero al carbono ^[54], a lo largo del territorio nacional mexicano se mantiene en operación alrededor de 17 mil kilómetros de ductos terrestres, por donde se transporta gas natural, petróleo crudo, gas dulce, gas amargo, gasolina, diesel y otros productos refinados ^[55]. La Figura 2.2 muestra de forma esquemática como están distribuidas las instalaciones petroleras en México y los ductos principales. La antigüedad promedio de este sistema de transporte es de 30 años, a pesar del constante mantenimiento, inspección y patrullaje, se sigue presentando problemas relacionados con la

corrosión es sus diferentes formas, lo cual conlleva a pérdidas económicas, daños al medio ambiente y en casos extremos pérdidas humanas.



Figura 2.2. Ubicación de Instalaciones Petroleras y métodos de transporte de Hidrocarburos.

2.2 Corrosión

La corrosión es un proceso electroquímico, la cual se caracteriza por la formación de una diferencia de potencial del medio y de la parte metálica en contacto con éste, teniendo en cuenta que la pieza metálica no es completamente homogénea [34] porque existen inclusiones, diferentes fases, límites de grano, etc.). Por lo tanto, en la superficie de ésta existirán zonas preferenciales a la formación de celdas anódicas y catódicas, la Figura 2.3 muestra una clasificación de la corrosión [34].

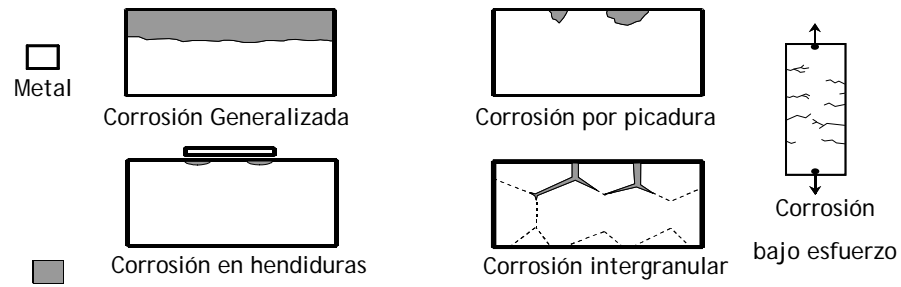


Figura 2.3. Clasificación de la corrosión, según el medio y según su forma.

Dentro de la clasificación de la corrosión se encuentra la corrosión por picadura, siendo esta un ataque acelerado en una posición superficial determinada, debido generalmente a la separación de las zonas anódica y catódica, originada por desigualdades de la estructura o composición del material que se corroe o por diferencias del medio. La Figura 2.4 muestra las morfologías más comunes que pueden desarrollar las picaduras en el metal.

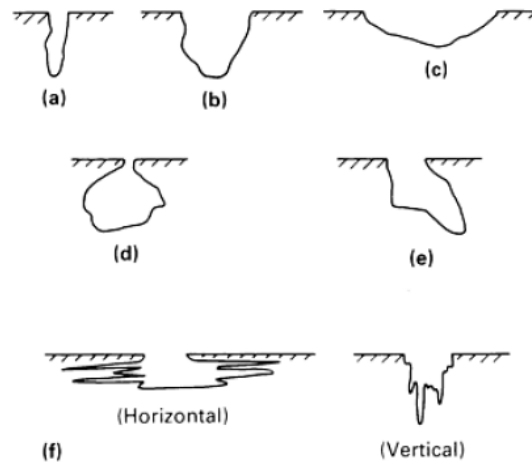


Figura 2.4. Variaciones de picaduras en un corte transversal. (a) estrecho y profundo. (b) elíptico. (c) ancho y poco profundo. (d) subsuperficie. (e) bajo corte. (f) formas determinadas por la orientación microestructural [34].

Este tipo de daño localizado es una de las mayores preocupaciones dentro de la industria petrolera, ya que con un porcentaje mínimo de pérdida de metal se llega al paro de producción en los ductos de transporte de hidrocarburos y puede provocar un gran daño al medio ambiente y a la población.

En el diseño de la tubería de acero al carbono se considera un espesor adicional en la pared de tubería ^[56], esto para soportar las condiciones de operación y las velocidades de corrosión extremas que se experimentan durante el servicio. Sin embargo, este espesor adicional está determinado para una corrosión generalizada y actualmente no existe ningún criterio normalizado en el diseño del ducto para anticipar el daño por picadura tanto en la parte externa como en la interna.

Un estudio estadístico de incidentes en ductos en México realizado por el IPN para la empresa productiva del estado PEMEX EXPLORACIÓN Y PRODUCCIÓN (PEP) donde se analizó información de 1995 al año 2004 y fue publicado en el año 2008 por F. Caleyó y colaboradores ^[2] muestra que la segunda causa de fallas en ductos es la corrosión interna y en el 99% de los casos corresponde a la modalidad de fugas por picaduras o corrosión localizada. Por tal motivo, este mecanismo de falla fue seleccionado para estudiar y analizar en este trabajo.

Pratiksha Jain y colaboradores ^[57] informan que en la última década se han realizado más investigaciones respecto a las aguas congénitas, esto debido a la importancia de este subproducto que se ha vuelto relevante por su impacto ambiental. La siguiente Figura 2.5 ilustra el incremento de publicaciones científicas realizadas que involucran el estudio de aguas congénitas:

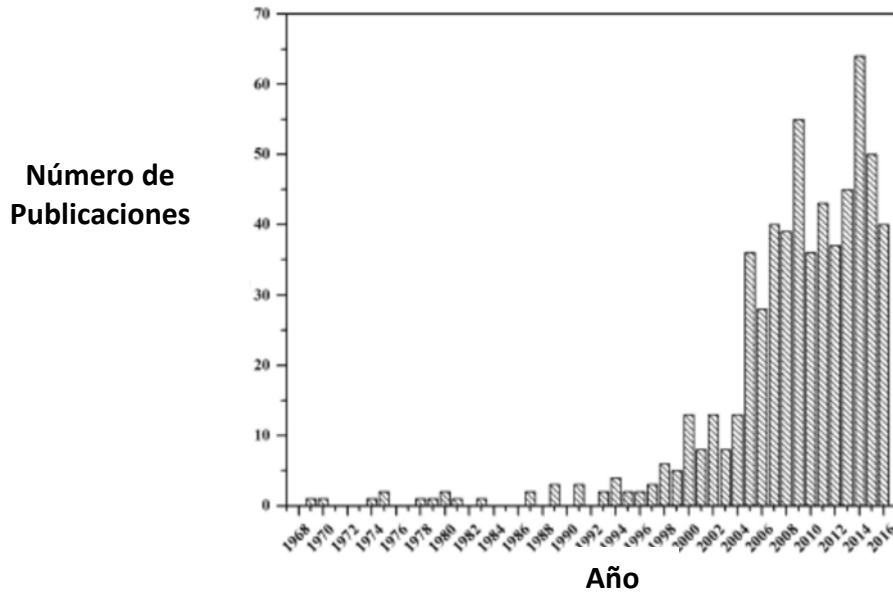


Figura 2.5. Artículos publicados respecto a aguas congénitas ^[57]

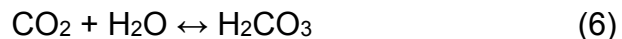
De acuerdo a información encontrada en la bibliografía ^[57-63] donde se ha dado a conocer las características físicas y químicas de aguas congénitas encontradas en diferentes partes del mundo. Dichas características encontradas algunas de ellas tienen una influencia importante en el desgaste de los ductos por corrosión, tales como el contenido de sales, la temperatura, el contenido de bióxido de carbono, acidez, etc.

A continuación, se mencionan la influencia de las variables estudiadas en el deterioro de corrosión localizada:

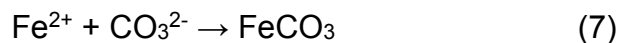
- pH (potencial de hidrógeno). El pH en el agua congénita es una medición de la acidez total de la actividad de los iones hidronio en el medio ^[13]. El pH interactúa con otros parámetros del proceso. En presencia de oxígeno disuelto y de altos niveles de salinidad incrementa la velocidad de corrosión en el rango medio de pH, y provocando un incremento severo en la velocidad de corrosión en los pH más bajos (más ácidos) ^[64].
- Contenido de carbonatos. La presencia de carbonatos intensifica la corrosión cuando se presenta asistida por esfuerzos. Las soluciones de

carbonato precipitan formando una barrera impermeable que disminuye la degradación de metal ^[13].

- Temperatura. La temperatura usualmente acelera todos los procesos relacionados con la corrosión: reacciones químicas y electroquímicas, transporte de masa, etc. ^[13]. Sin embargo, un incremento de temperatura aumenta la cinética de precipitación de carbonatos, la cual puede disminuir la velocidad de corrosión ^[13].
- Conductividad. Es la facilidad con la que se pueden transportar electrones a través de una solución e influye en la habilidad que tendrían los metales para deteriorarse ^[27].
- Contenido de CO₂ (presión parcial de CO₂). Un incremento de la Presión parcial de dióxido de carbono (CO₂) típicamente incrementa la velocidad de corrosión, esto debido a que el CO₂ en solución acuosa tiende a formar ácido carbónico, como se ilustra la siguiente reacción ^[13]:



Este ácido carbónico tiende a disminuir el pH del medio y por lo tanto a aumentar la velocidad de corrosión. Sin embargo, bajo ciertas condiciones como saturación de sales en el medio, un incremento de la presión parcial del CO₂ también favorece la formación de escamas (*scales*) y óxidos de carbonato de hierro (FeCO₃) ^[13]:



Cuando el carbonato de hierro precipita en la superficie del acero disminuye el proceso de corrosión por:

- a) Presenta una barrera de difusión para las especies involucradas en el proceso de corrosión.
- b) Cubre parcial o totalmente la superficie del acero.

Hay muchos factores que afectan la formación del carbonato de hierro, estos pueden ser la temperatura y la química del medio acuoso.

En términos generales se puede decir que el CO₂ tiene un efecto dual en la corrosión bajo ciertas condiciones puede favorecer el deterioro del material y bajo otras condiciones puede inhibirlo [13].

Efecto del contenido de sulfatos. Una concentración mayor al 1 %w de sulfatos no incrementa sustancialmente la velocidad de corrosión [29] y bajo ciertas condiciones puede incluso inhibirlo. Esto es explicado en las Figuras 1, 2 y 3 del trabajo publicado por S. Arzola y Colaboradores [29]. Sin embargo, no existen trabajos que estudien la interacción de los sulfatos con otras especies químicas y el efecto de esta interacción en la corrosión de acero al carbono.

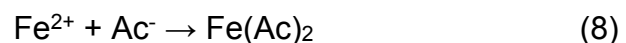
Efecto de contenido de cloruros. La corrosión por picadura es un proceso autocatalítico frecuentemente relacionado con el contenido de cloruros. Un metal M está siendo picado por una solución de cloruro de sodio aireado. La disolución ocurre dentro de la picadura, mientras que la reducción del oxígeno ocurre en zonas adyacentes. La disolución del material dentro de la picadura tiende a producir una alta densidad de cargas positivas en la zona, resultando en la migración de iones cloruro al interior de la picadura, mantenido así su neutralidad. Por lo tanto, dentro de la picadura hay una alta concentración de cloruros metálicos y una concentración de iones hidronio [27]. La siguiente Tabla 2.1 ejemplifica el efecto del contenido de cloruros con el crecimiento de picadura en acero al bajo carbono: [11]

Tabla 2.1. Efecto de la concentración del contenido de cloruro en la velocidad de crecimiento de picadura en el acero al carbono

Efecto de los cloruros	
Concentración de los cloruros (ppm)	Velocidad de crecimiento de la picadura (mpy)
<10,000	5
10,000 a <20,000	25
20,000 a <40,000	30
40,000 a <60,000	50
60,000 a <80,000	55
80,000 a <100,000	60
100,000 a <120,000	95
≥ 120,000	100

Potencial redox. El potencial redox es un indicador de condiciones de reducción u oxidación. Generalmente, el potencial redox refleja un balance entre la velocidad de oxígeno entrante y su consumo por procesos químicos y biológicos [22]. Es decir, mide la tendencia a adquirir electrones y por lo tanto a reducir una especie química.

Contenido de Ácido Acético. El ácido acético es un ácido orgánico débil, pero más fuerte que el ácido carbónico ($pK_a=4.76$ vs 6.35 a 25°C) y puede simular perfectamente el comportamiento de los ácidos orgánicos presentes en el crudo en el deterioro de las tuberías de acero al carbono. Este ácido puede ser disociado y reaccionar con iones hierro formando acetato de hierro [13]:



Sin embargo, la solubilidad del acetato de hierro que la del carbonato de hierro, lo cual hace que sea mucho menos protector. Hasta el momento, no se ha determinado con certeza el efecto del ácido acético a concentraciones bajas o moderadas. Si se han observado pérdidas de peso significativas a concentraciones de más de 1000 ppm a temperaturas de alrededor de 60°C [13].

Conductividad. La cantidad de especies iónicas, que a su vez determina la cantidad de iones disueltos y que se evalúa La conductividad está relacionada con los Sólidos Totales Disueltos (TDS) [64]. Para emplear este valor como una medida de la medición indirecta de la cantidad de Sólidos Totales Disueltos (TDS), expresados en partes por millón (ppm) se emplean relaciones empíricas de conversión. De manera aproximada un mS/cm es aproximadamente igual a 640 a 700 ppm de sólidos totales disueltos. Desafortunadamente este tipo de conversión puede dar únicamente una idea de la cantidad de TDS en las aguas de producción de la industria del petróleo, ya que éstas presentan composición química compleja y muy variable. La conductividad eléctrica está relacionada con la corrosividad de la fase acuosa, ya que al permitir el flujo de cargas permite que los procesos electroquímicos relacionados con los fenómenos de corrosión se aceleren.

La Figura 2.6 ilustra como el cambio en el contenido de iones hidronio afecta la corrosividad del medio ambiente.

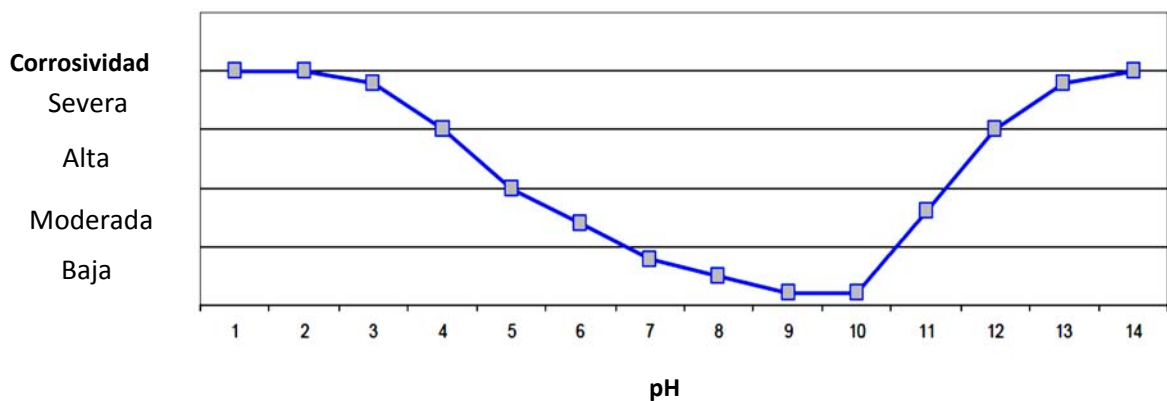


Figura 2.6. Relación entre el pH y la corrosividad de la fase acuosa [64].

2.4 Modelos de crecimiento de Picadura.

Debido a la complejidad de varios mecanismos que controlan la el mecanismo de corrosión, los modelos son construidos en el conservacionismo por lo tanto sobreestiman la velocidad de corrosión. El modelo de Waard y Milliams ^[24] es el más utilizado para estudios de corrosión por dióxido de carbono. La primera versión fue publicada en 1975 ^[24]. El modelo ha sido revisado muchas veces desde entonces y del orden como se va haciendo es menos conservador, porque va incluyendo nuevos conocimientos e información ^[25]. La original formula de Waard y Milliams tiene implícitas varias suposiciones las cuales necesita de un factor de corrección por la influencia de los parámetros del ambiente y por los productos de corrosión formados bajo varias condiciones.

La velocidad de corrosión calculada por la fórmula original con el factor de corrosión es independiente de la velocidad del líquido. A continuación, se presenta la ecuación de Waard y Milliams:

$$\log V_{\text{nomo}} = 5.8 - (1710/T) + 0.67 \log (p\text{CO}_2) \quad (9)$$

Donde:

T= Temperatura en K

pCO₂= %mol de CO₂ por la presión total P

Esta relación de la temperatura con el CO₂ se puede observar con el nomograma ^[24] de la Figura 2.7.

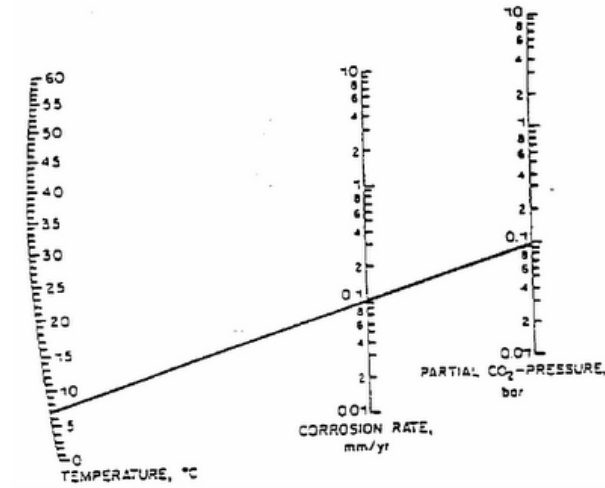


Figura 2.7. Nomograma propuesto por Waard y Milliams, el cual representa la tasa de corrosión con respecto a la temperatura y a la presión parcial del CO₂ [24]

El modelo de predicción propuesto posteriormente por Waard y Milliams [25] estima cualitativamente la probabilidad de ataque de la corrosión, el modelo toma la presión parcial de CO₂, en sitio el pH, la concentración de Ca⁺ y la cantidad de ácido acético en consideración, las predicciones se llevan de acuerdo a un riesgo bajo, medio y alto de ataque.

La ventaja de estos modelos, es tener una estimación rápida de la velocidad de corrosión interior conociendo pocos parámetros y no considera otros factores que intervienen en el mecanismo de corrosión, como las concentraciones de otras especies en el sistema, etc.

Otros autores han relacionado más parámetros que intervienen en el proceso de corrosión por picaduras en ductos de transporte de hidrocarburos. Dentro de los parámetros que intervienen están los siguientes; presión total del sistema, presión parcial de CO₂, presión parcial de H₂S, tipo de flujo, temperatura, pH, composición de la química del agua, etc. Un modelo propuesto por Papavinasam y colaboradores [16], determinan los parámetros que influyen en la corrosión por picadura en tres secciones: parámetros de construcción (tipo de acero, orientación de la tubería y espesor), operacionales (contenido de aceite, agua,

sólidos, temperatura y flujo) y computables (parámetros de construcción y parámetros operacionales), todas estas variables fueron consideradas para la realización del siguiente modelo (10), en donde el resultado obtenido es la velocidad de la pérdida de metal en el fondo de la picadura (tasa de corrosión por picadura):

Velocidad de corrosión por picadura

$$\begin{aligned}
 (\mu\text{in./year}) = & ((\Sigma(-0.33\theta+55) + (0.51W+12,13) + (0.19W_{ss}+64) + \\
 & (50+25R_{\text{solid}})+0.57T+20)+(-0.081P_{\text{total}}+88)+(-0.54P_{\text{H}_2\text{S}}+67)+(- \\
 & .013C_{\text{sulfate}}+57)+(-0.63P_{\text{CO}_2}+74)+(-0.014C_{\text{bicarbonate}}+81) +(0.0007C_{\text{chloride}}+9,2) \\
 & +C.R.\text{general}))/12 *1/t \qquad \qquad \qquad (10)
 \end{aligned}$$

Dónde:

θ = ángulo de contacto del aceite en agua en el ambiente.

$W = (100 \times \text{producción total de agua} / \text{total de agua} + \text{producción total de aceite})$

W_{ss} = esfuerzo de corte en la pared.

$R_{\text{solid}} = 1$ si hay presencia de sólidos en la tasa de producción de la tubería o 0 si no hay producción de sólidos.

T = temperatura °C.

P_{total} = presión total, psi.

$P_{\text{H}_2\text{S}}$ = presión parcial del H_2S , psi.

P_{CO_2} = presión parcial del CO_2 , psi.

C_{sulfate} = concentración de sulfatos, ppm.

$C_{\text{bicarbonate}}$ = concentración de bicarbonatos, ppm.

C_{chloride} = concentración de cloruro, ppm.

$C.R._{general}$ = el promedio de la tasa de crecimiento de picaduras por aceite, agua, flujo, sólidos, temperatura, presión total, presión parcial del H_2S y CO_2 , y cloruros.

t = constante dependiente en el tiempo.

La ventaja de este modelo es el estudio completo de los parámetros que intervienen en la corrosión interna, sin embargo, tiene una desventaja considerable y es la estructura del mismo modelo, al ser un promedio de todas las variables estaría representando la velocidad de corrosión por picadura, como una velocidad lineal en el tiempo.

S. Nesic et al. Describe los modelos mecanísticos de la corrosión por CO_2 con las películas protectoras [33-34] observación de que a valores altos de pH, el carbonato de hierro ($FeCO_3$) la formación de cal podría ser predominante. La escala de carbonato de hierro es una película muy protectora y reduce significativamente la velocidad de corrosión. Este resultado se detalla en otros tres trabajos publicados por S. Nešić y compañeros de trabajo en el año 2003 [33-34], donde la velocidad de corrosión disminuye a pH más alto de la solución [33-34]. Este resultado también fue corroborado en otro artículo [37]. Después de esta revisión, se puede concluir que el pH de la solución tiene una gran influencia en los mecanismos químicos y electroquímicos, que pueden provocar resultados diferentes. A valores de pH más bajos ($pH < 6$), un grupo de reacciones electroquímicas aumenta la velocidad de corrosión. Por otra parte, a valores de pH más alto que 6, otro grupo de reacciones electroquímicas disminuye la velocidad de corrosión debido a la formación de protección escala $FeCO_3$.

2.3 Uso de la estadística en el estudio de la corrosión.

La pérdida de metal es una de las mayores causas de falla de ductos. Por ejemplo, las estadísticas de falla reunidas por el departamento de transporte de Estados Unidos indica que el 17% de las fallas reportadas en gasoductos y el 27% de las fallas reportadas en ductos que transportan hidrocarburos líquidos se

deben a la corrosión ^[65]. En la provincia de Alberta en Canadá se reporta que el 40% de los daños causados en las tuberías se deben a daños por corrosión. En México el daño por corrosión externa e interna en ductos puede representar hasta el 80% del total ^[2].

El riesgo (R) de que un ducto falle por corrosión, este puede ser definido como el resultado de multiplicar la probabilidad de ocurrencia de falla por corrosión, P, por las consecuencias de la falla ($R = P \times C$).

Los ingenieros e investigadores en corrosión a menudo se preguntan cómo estimar la velocidad de corrosión de un material específico en un medio específico, para predecir el tiempo de vida útil. Para obtener la respuesta adecuada a ello, los especialistas consultan todos los datos disponibles.

Los datos sobre corrosión localizada son limitados y pueden ser utilizados para tomar decisiones sobre el uso de un material en un medio específico. Para sistemas que experimentan el daño por corrosión localizada, la velocidad de corrosión no puede ser utilizada para estimar la vida útil. Para estos casos se ha inventado el concepto de probabilidad de corrosión, el cual permite conocer con cierta “probabilidad” la vida útil de una estructura.

Los conceptos probabilistas son esenciales para control de calidad, para asegurar alta calidad en los productos; así como en ingeniería de confiabilidad, que es la base en los sistemas de producción altamente eficientes.

Los ingenieros de corrosión podrían ganar un mayor nivel de confianza si el concepto de probabilidad de corrosión fuera ampliamente utilizado para estimar la vida útil de una estructura. Estándares como el ASTM G16 ^[41] es una herramienta útil para ello. Además, es necesario consultar la literatura de probabilidad y estadística para tener una mejor formación al respecto.

2.4 Aportaciones de la presente investigación.

En este contexto, es necesario cuantificar tanto el efecto y la influencia de cada mencionada variable sobre el daño por corrosión. Por esa razón, es importante para modelar la evolución del comportamiento de corrosión localizada en tuberías de agua producidas con el fin de determinar las variables que ejercen una mayor influencia en los procesos de corrosión. Para modelar este tipo de procesos de corrosión también ayuda a la estimación de la vida útil remanente de las tuberías, lo que reduce el daño ambiental y entender más acerca de cómo todas estas variables funcionan de forma sinérgica para deteriorar el acero al carbono. Por lo tanto, esta tesis se centra en ayudar a resolver estas necesidades.

La ecuación de la ley de potencia es un modelo bien reconocido que describe el fenómeno de corrosión, incluyendo el crecimiento picaduras ^[3] y en la presente investigación, la profundidad máxima defecto corrosión localizada (Y_{max}) como una función del tiempo (t) se describe en la siguiente expresión matemática:

$$Y_{max} = at^b \quad (11)$$

Donde **a** es el coeficiente de escala y **b** es el coeficiente de potencia. Una de las ventajas de la utilización de este modelo (ley de potencia) es que es compatible mediante técnicas estadísticas y la obtención de a y b como una constante de los parámetros de regresión.

Otros investigadores han demostrado antes ^[46-47] que es factible para relacionar los coeficientes a y b de la ley de potencia con los factores ambientales, que están asociados a los procesos de corrosión.

A pesar del gran interés por desarrollar modelos mecanísticos y electroquímicos para corrosión en ambientes de aguas congénitas, hasta ahora no se ha

desarrollado un modelo que tome en cuenta de forma sinérgica las principales variables involucradas. El uso de modelos empíricos estadísticos ayuda a determinar que de forma práctica que variables ejercen más influencia sobre la corrosión. Esto es útil para los ingenieros de mantenimiento que tienden a tomar decisiones respecto a la inversión. S. Nešić discutió en la ref ^[13] la importancia de modelos empíricos destacando su confiabilidad si se utiliza en el rango apropiado. Debido a ello, el presente trabajo está enfocado a auxiliar a los ingenieros en corrosión a plantear mejores programas de mantenimiento y a ayudar a tomar las mejores decisiones.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La experimentación, parte de realizar una modelación del fenómeno de corrosión interna por picadura con el mayor número de variables posibles que intervienen en el proceso, utilizando un modelo matemático no lineal. Para ello se prepararon 342 probetas de acero grado API-5L-X60 (cupones), tiempos de permanencia de cada experimento de 2, 5, 10, 15 y 30 días (30 experimentos por cada tiempo).

La secuencia del preparado de la experimentación se describe a continuación de cada apartado.

3.1 Preparación de las probetas.

Para modelar la evolución de la profundidad del defecto corrosión localizada, se fabricaron 342 cupones (preparando alrededor de 600 superficies) a partir de un tubo de acero al carbono API 5L X60. Las dimensiones de los cupones son de aproximadamente 1 cm por lado (teniendo la forma de cubos), los cuales se montaron en resina epóxica, para una fácil manipulación en la preparación de la superficie. Los cupones y el montaje se muestran en la siguiente Figura 3.1 de manera esquemática.

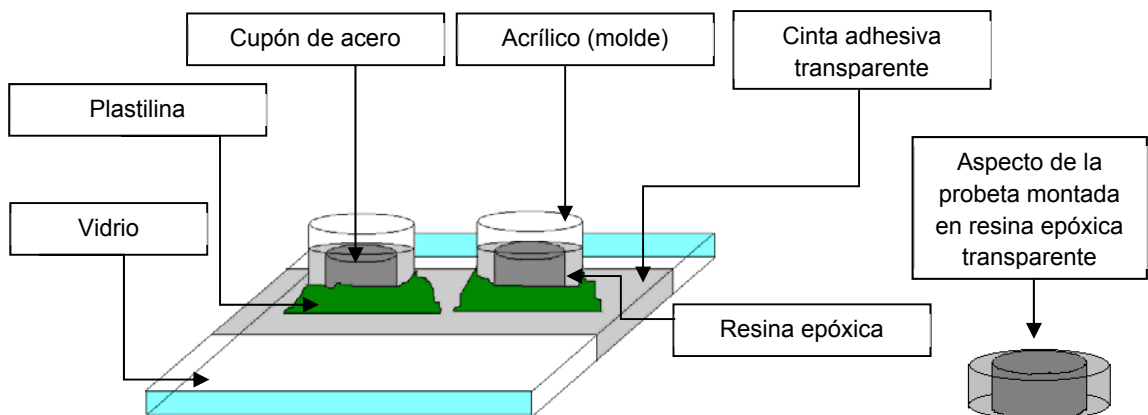


Figura 3.1. Material utilizado en el montaje de cupones.

Este montaje permite a las dos caras opuestas (cara superior y cara inferior) de los cupones de ser descubierto por la resina, estas dos caras con dimensiones de 1 x 1 cm se prepararon con el mismo proceso que se lleva a cabo para el análisis metalográfico, utilizando lijas de carburo de silicio (tamaños 120, 220, 400, 600, 800, 1000), como se muestra en la siguiente Figura 3.2.

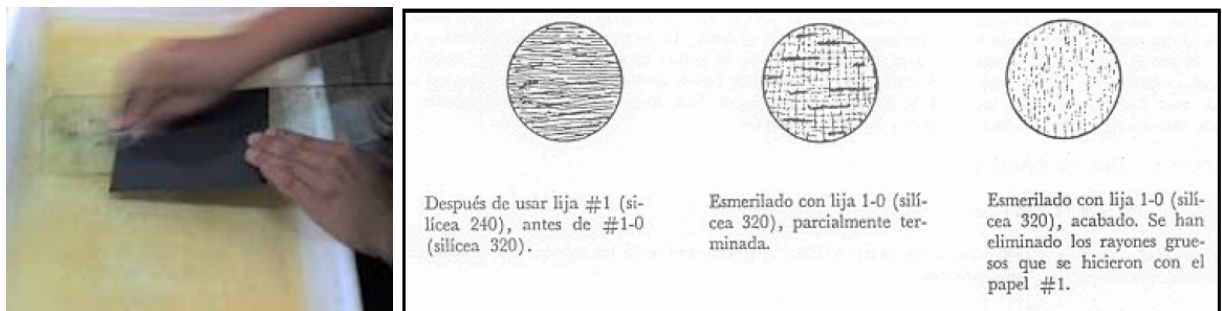
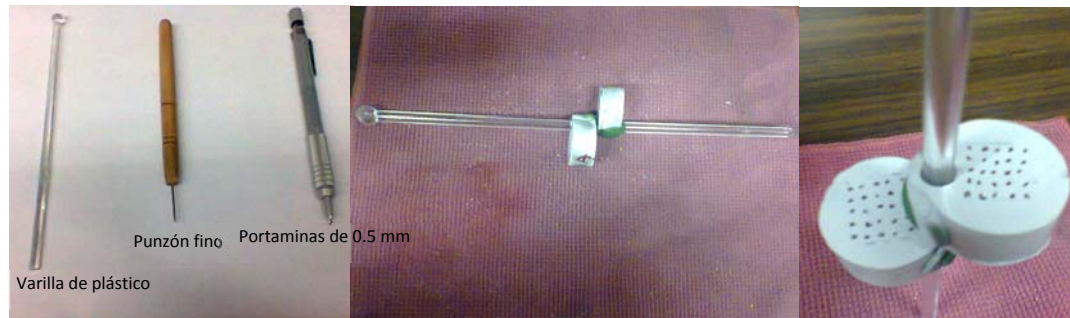


Figura 3.2. Desbaste de probetas (A), forma esquemática de la eliminación de rayas de las probetas a través de lijas (B).

Tanto la cara superior como la cara inferior de cada cupón se pintaron utilizando una pintura de aerosol de Poliéster (RUST-OLEUM). Antes de la pintura los cupones son limpiados con acetona para eliminar cualquier residuo y mantener completamente seco la superficie, el secado de la pintura se llevó de un día completo (24 Hr), veinticinco "pequeños defectos" se hicieron en cada cara de las muestras con el fin de simular el proceso de corrosión localizada. Estos "pequeños defectos" son de aproximadamente 1 mm de diámetro, el montaje y terminado de las probetas se muestra en la siguiente Figura 3.3.



(A)

(B)

(C)

Figura 3.3. Material utilizado para la creación de los orificios en la superficie de la probeta con recubrimiento (A), aspecto de las probetas terminadas y montadas en la varilla (B) y (C).

Con el propósito de ilustrar la microestructura del acero API-5L-X60 utilizado, la Figura 3.4 muestra cómo se distribuye el tamaño de grano conforme su dirección. Asimismo, la Tabla 3.1 muestra la composición química de este acero.

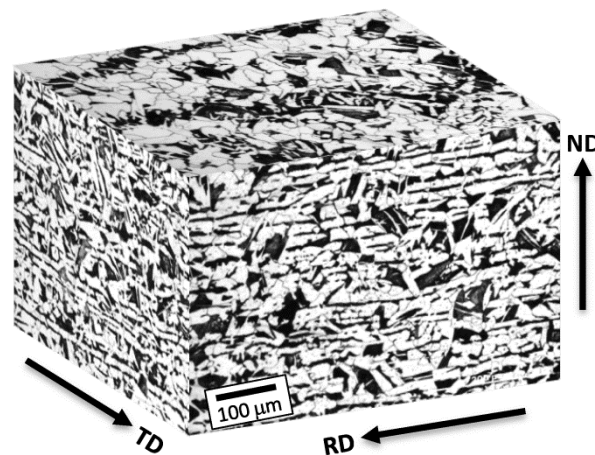


Figura 3.4. Microestructura de los cupones de acero API-5L-X60. Se indican la dirección de rolado, transversal y normal.

Tabla 3.1. Composición química (% peso) del acero grado tubería (API-5L-X60) estudiado.

C	Mn	S	P	Si	Cu	Cr	Fe
0.230	1.270	0.024	0.018	0.070	0.036	0.012	Balance

3.2 Banco de pruebas (Control de la temperatura).

De las variables estudiadas en la presente investigación es la temperatura, para ello se desarrolló dos bancos de resistencias (resistencias de alambre de 25W con valores de, 2.2, 5, 5.6, 10, 20, 56, 100 y 120 Ω) la corriente para cada banco es suministrada por una fuente de energía (planta de soldar), cada uno de estos bancos tiene la capacidad de controlar la temperatura de 30 experimentos.

La combinación de resistencias, nos da una salida de amperaje conocido para alimentar otra resistencia eléctrica de calentamiento, la cual será utilizada para llegar a una temperatura deseada en un pequeño reactor. Esta calibración de amperaje contra temperatura se llevó a cabo previo con una pequeña fuente que regulaba la salida de amperaje que alimentaba a la resistencia eléctrica de calentamiento y a cada incremento de amperaje se obtenía una temperatura diferente y así obtener un perfil de temperaturas a diferentes amperajes, un pequeño ejemplo de cómo combinar las resistencias eléctricas para obtener una temperatura deseada se menciona a continuación:

Ejemplo: Se necesita una temperatura de 31° C, para lograr esta temperatura se necesita una resistencia de 94 Ω , para llegar a este valor es necesario hacer combinaciones con las resistencias que contamos (1, 2.2, 5, 5.6, 10, 20, 56, 100 y 120 Ω) y sin exceder un área de tres resistencias en serie, una combinación cercana a ese valor sería conectar en serie dos resistencias de 20 Ω y una de 56 Ω , la sumatoria nos daría 96 Ω . Este valor es comprobado con el multímetro (Figura 3.5).



A

B

C

Figura 3.5. Comprobación de los valores de resistencias (A), Conexión de 3 resistencias en serie (B) y Plantas de soldar mega force (izquierda) y Craftsman (derecha) (C).

Otra forma de obtener un valor más cercano sería tomar dos resistencias de 100Ω y conectarlas en paralelo, el valor resultante sería una resistencia de 50Ω , y solo se colocarían dos de 20Ω , conectadas en serie junto con las de 100Ω y como resultado obtendríamos una de 90Ω .

3.3 Características físicas y químicas de las soluciones sintéticas de agua congénita.

Las variables físicas y químicas a ser utilizadas en cada prueba de inmersión se seleccionaron conforme las características de 41 muestras tomadas en ductos que transportan aguas congénitas en el sur de México.

Para preparar las soluciones con características similares a las aguas congénitas, se utilizó agua bidestilada y se prepararon soluciones con los siguientes compuestos químicos:

- Cloruro de sodio (NaCl)
- Carbonato de sodio (Na_2CO_3)

- Sulfato de sodio (Na_2SO_4)
- Ácido acético (H-Ac)
- Dioxido de Carbono (CO_2)

Respecto a las variables físicas involucradas en este estudio que solamente fueron medidas y no controladas son las siguientes:

- pH
- Potencial Redox
- Conductividad

Para obtener el contenido de Cl^- , CO_3^{3-} , SO_4^{4-} , H-Ac⁻, la temperatura, las presiones parciales de CO_2 y el tiempo de inmersión a utilizar; se generaron números aleatorios entre los rangos mínimo y máximo que fueron obtenidos de muestras de aguas congénitas analizadas. Los rangos utilizados en este experimento se presentan en la Tabla 3.2. Los valores del potencial de hidrógeno (pH) solamente fueron medidos al inicio y al final del experimento.

Tabla 3.2. Variables a ser utilizadas en la modelación de defectos causados por corrosión localizada y su rango de estudio.

Variable	Símbolo	Unidades	mín	máx
pH	<i>pH</i>	–		
Potencial Redox	<i>orp</i>	mV		
Conductividad	Ω	mS/cm		
Presión parcial de CO_2	<i>pco</i>	bar	0.2	2

Variable	Símbolo	Unidades	mín	máx
Contenido de Carbonato	<i>cac</i>	wppm	10	10000
Contenido de Sulfato	<i>soc</i>	wppm	10	10000
Contenido de Cloruro	<i>clc</i>	wppm	10	10000
Contenido de Ácido acético	<i>acc</i>	mL	100	2000
Temperatura	<i>T</i>	°C	30	80
Tiempo	<i>t</i>	días	1	30

Con el propósito de ilustrar, La Figura 3.6, muestra el diagrama de caja de los datos de los pH obtenidos en campo y los datos de los pH obtenidos de forma sintética. Para la interpretación del diagrama de caja, se deben obtener la mediana de la mediana y la media de los datos, las cuales se representan con una línea y un pequeño cuadro dentro de la caja. El cuadro mayor o caja representa los datos del cuartil 25% al 75% (rango intercuartílico). Los bigotes son las líneas que se extienden desde la caja hasta los valores máximos y mínimos ^[66].

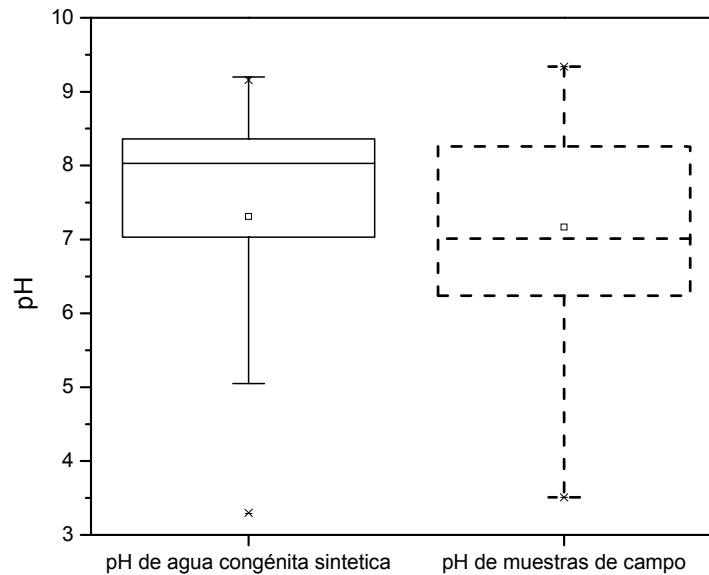


Figura 3.6. Diagrama de caja de datos de pH obtenidos en campo (línea discontinua) y valores de pH de aguas congénita sintética (línea continua). El pequeño recuadro y línea dentro de la caja representan la media y la mediana respectivamente.

Después de generar los números aleatorios correspondientes a cada experimento, se crearon 171 condiciones posibles de agua congénita sintética. La Tabla 3.3 muestra las características promedio de los 171 experimentos de cada una de las variables utilizadas en el estudio y el correspondiente coeficiente de variación. Los 171 datos del experimento están incluidos en el Apéndice A de esta tesis.

Es importante mencionar que en cada solución de agua congénita sintética se sometieron a pruebas de inmersión dos cupones de acero grado tubería, cada cupón tenía la superficie superior e inferior en contacto con la solución. Para obtener el valor de la profundidad máxima, se promediaron los valores máximos de cada superficie. Esto se describe con mayor detenimiento en el siguiente capítulo.

Table 3.3. Descripción no paramétrica de la distribución de las variables y periodos de exposición utilizados para llevar a cabo las pruebas de inmersión en ambientes de aguas congénitas sintéticas.

	<i>pH</i>	<i>orp</i> (mV)	Ω (mS/cm)	<i>pco</i> (bar)	<i>cac</i> (wppm)	<i>soc</i> (wppm)	<i>clc</i> (wppm)	<i>acc</i> (mL)	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (días)
Promedio	7.39	111	30.4	1.28	3631	4356	5246	0.99	47.2	13.9
COV ^a	0.22	0.47	0.37	0.36	0.79	0.76	0.55	0.53	0.28	0.67

^a Coeficiente de variación.

La Figura 3.7 muestra el diagrama de caja normalizando las variables independientes (características físicas y químicas) de la solución en la que se llevará a cabo las pruebas de inmersión en soluciones de agua congénita sintética. La simbología utilizada es la misma que en la Figura 3.6 está descrita en la Tabla 3.2. Para normalizar los datos presentados en la Figura 3.7 fue necesario reescalar las características y llevar todos los valores entre 0 y 1. La siguiente ecuación explica este cálculo:

$$X' = \frac{X - X_{MIN}}{X_{MAX} - X_{MIN}} \quad (12)$$

Donde:

X' es el valor normalizado de la variable, X es el valor original de la variable, X_{MIN} y X_{MAX} son los valores mínimos y máximos de la variable que está siendo normalizada.

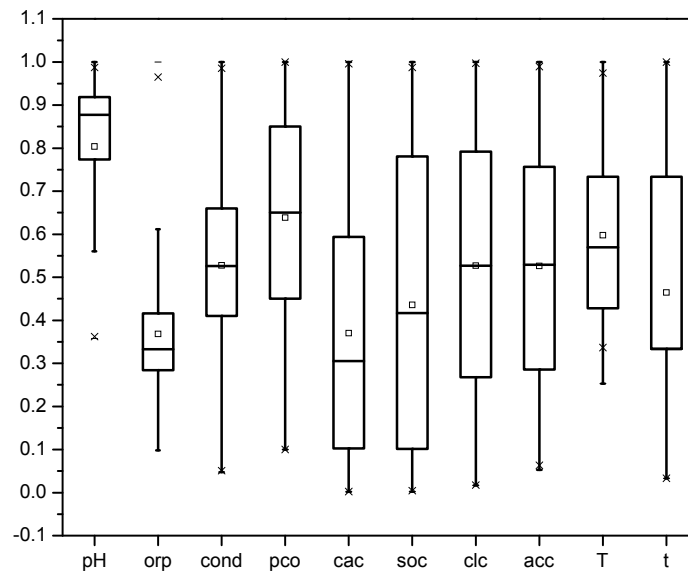


Figura 3.7. Diagramas de caja normalizados de las variables a utilizar en la modelación de crecimiento de defectos de corrosión localizados en aguas congénitas.

Las pruebas de inmersión se llevaron a cabo en periodos de 1, 2, 5, 10, 15, 22 y 30 días utilizando dos cupones (4 superficies expuestas) por cada solución de prueba. El sistema experimental utilizado en cada prueba se ilustra en la Figura 3.8.

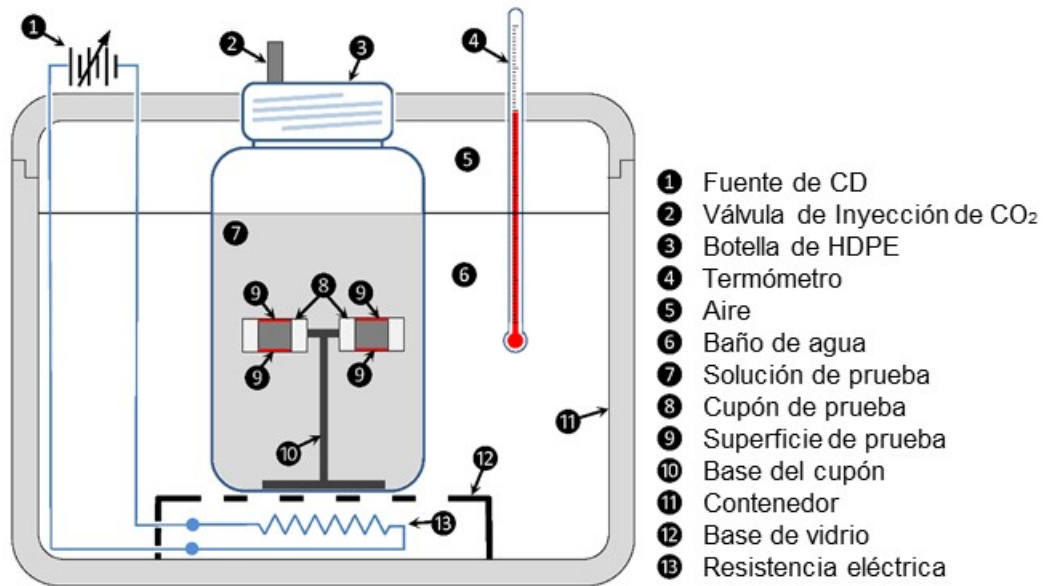


Figura 3.8. Sistema experimental utilizado para conducir cada prueba de inmersión.

Cada solución y sus cupones de prueba fueron inmersos en una botella de polietileno de alta densidad (HPDE) con capacidad para contener un litro de solución. Esta botella de boca ancha fue sellada perfectamente para reducir al mínimo el escape de CO₂. La botella utilizada fue calentada mediante un baño de agua donde la temperatura fue controlada mediante un baño de agua (“baño maría”). La temperatura del baño de agua fue controlada mediante el paso de corriente utilizando resistencias eléctricas localizadas debajo del contenedor del baño maría. La temperatura se calibra en función de la resistencia eléctrica. El tiempo de prueba comenzó a contar a partir de que la solución alcanzó la temperatura deseada. La temperatura fue controlada cada 12 horas para evitar el impacto en las fluctuaciones ambientales dentro de un rango de más o menos 5°C de la temperatura objetivo. El nivel del baño de agua también fue verificado cada 12 horas y fue ajustado en caso de ser necesario (debido a que se tiende a evaporar el agua debido a la temperatura). Asimismo, en cada tapa de cada botella se instaló una válvula de neumático para inyectar y controlar la presión parcial de CO₂ dentro de la botella. La presión de CO₂ también era ajustada cada

12 horas dentro de un rango de más o menos 0.2 Bars respecto a la presión parcial objetivo. El rango de los valores de temperatura y presión parcial de CO₂ utilizados. Este procedimiento experimental se detalla en la siguiente sección.

3.4 Puesta de experimentación.

Para la puesta de la experimentación se utilizó el siguiente material:

1. Botellas de HPDE.
2. Soluciones preparadas.
3. Tanque de oxígeno.
4. Tanque de CO₂.
5. Probetas montadas en las varillas.
6. Termómetros digitales.

3.4.1 Preparativos Previos.

Todas las botellas de HPDE son enjuagadas con agua destilada, después son llenadas con 600 ml de la solución preparada, se realiza un burbujeo de la solución de 5 a 7 minutos con O₂. Se introduce la varilla con las probetas y se procede a cerrar la botella con la tapa hasta el tope, cada botella es represionada con CO₂ según aplique el experimento que se lleva a cabo (rango de 0.2 a 2.0 Bar) esto se logra a través de la válvula que se encuentra instalada en la parte superior de la tapas de las botellas, una vez realizada esta operación se introduce la botella en el reactor que le corresponda, estos pasos son realizados para cada una de las experimentos.

3.4.2 Monitoreo de la Temperatura.

El monitoreo de la temperatura se realizó en cada reactor 2 veces al día, llevando llevar un registro de cada una de ellas. El agua de los reactores se monitoreo cada dos días para mantenerla al nivel deseado.

La inyección de CO₂, se llevó a cabo cada 12 horas para mantener alimentado la cantidad de este gas en cada experimento la cantidad es acorde a cada prueba.

En la Figura 3.9 se muestra de manera de manera esquemática, el resumen del seguimiento efectuado en este experimento.



Figura 3.9. Burbujeo de O_2 a las soluciones preparadas (A), tanque de CO_2 con manómetro para controlar la presión de salida (B), inyección de CO_2 a una botella de polietileno de alta densidad a través de la válvula que está en la tapa (C).

3.4.3 Retiro de probetas, limpieza y medición de picaduras.

Para este siguiente paso de la experimentación se utilizó el siguiente material:

1. Espátula.
2. Solución de limpieza según norma ASTM G-1 (Ácido clorhídrico HCl (1000 ml), cloruro estanoso $SnCl$ (50 g) y trióxido de antimonio Sb_2O_3 (20 g)).
3. Bolsas de plástico de 7 x 11 cm.
4. Ultramet cleaning solution.
5. Pinzas mecánicas.
6. Cepillo de cerdas de bronce.
7. Agua destilada.
8. Piseta.
9. 2 vasos de precipitados de 50 ml y una tapa para este.
10. Marcador de tinta permanente.
11. Peachimetro Hanna.

12. Medidor de conductividad Hatch.
13. Microscopio óptico.
14. Calibrador de hojas o lainas.
15. Formato de profundidad máxima de picaduras.
16. Guantes de latex.
17. Mascara antigases.
18. Baño ultrasónico.

Secado de la probeta

Al término de cada tiempo la experimentación se procedió con el retiro de las probetas de cada botella de polipropileno de alta densidad, estas se deben de despresurizar de la válvula y luego retirar la tapa, con las pinzas se extrajo la varilla que sostiene a las probetas montadas. Se retiran las probetas de la varilla utilizando las pinzas, con la espátula se retiró la pintura y productos de corrosión formados en las superficies de la probeta evitando rayar las superficies de las probetas.

Una vez teniendo las probetas desmontadas y libres de los excesos de los productos de corrosión, fueron identificadas con el número de experimento que le corresponde (ejemplo: 33 A y 33 B) usando el marcador de tinta permanente y guardadas en bolsas de plástico marcadas con la misma numeración que las probetas.

Las probetas son embebidas en la solución de limpieza (Ácido clorhídrico HCl (1000 ml), cloruro estanoso SnCl (50 g) y trióxido de antimonio Sb₂O₃ (20 g)), y a su vez el vaso que contiene la solución con la probeta es puesta en el baño ultrasónico, dando un tiempo de 2 a 5 minutos en este y revisar las probetas (no pasar del tiempo establecido en la norma ASTM G1), terminado el baño de limpieza fueron sacadas las probetas y enjuagadas con agua corriente.

En el segundo baño de limpieza es utilizado el cepillo con cerdas de bronce y embebidas en la solución "ultramet cleaning solution", enjuagando las probetas con agua destilada usando la piseta y secándolas en el secador de aire caliente,

guardando cada probeta en bolsas de plástico limpias y rotuladas con el número de prueba que le corresponda, colocarlas dentro de un desecador.

Para la medición de la profundidad de cada picadura se utilizó un microscopio de marca Olympus GX51, como primer paso se calibra este utilizando un calibrador de laines, se tomaron dos laines, las cuales se empalman entre ellas deslizando una de ellas hasta la mitad de la otra, se colocan sobre la platina del microscopio, con el lente de menor aumentos (5X), se enfoca con los tornillos del microscopio (macrométrico y micrométrico) la unión de las dos laines, en el microscopio solo se podrá apreciar una de ellas con el enfoque, la segunda de ellas será necesario enfocar de nuevo para poderla apreciar, la distancia de enfocar una u otra laina es conocida ya que las laines tienen especificado el espesor de estas.

En forma de ejemplo se menciona los pasos seguidos para la calibración del microscopio:

- Se toma una laina de un espesor conocido de 0.051 mm (0.002 plg), con el objetivo de encontrar cuantos desplazamientos con el micrométrico del microscopio equivalen a 0.051 mm para un aumento de 5X.
- Se logra a partir de colocar la laina de 0.051 mm sobre la platina del microscopio, es necesario que al observar a través de los oculares solo se aprecie la mitad de la laina, la otra mitad será cubierta por otra superficie plana (puede ser otra laina, que servirá de fondo) la cual estará empalmada sobre la laina de interés.
- El tornillo macrométrico cuenta marcas a cada 45°, el tornillo micrométrico cuenta con una graduación en la periferia de este que va de 0 a 99. De preferencia se utiliza colocar el revólver de enfoque grueso a las 12:00 hrs, simulando la marca de un reloj, esta es la posición de referencia para ver los desplazamientos realizados con el micrométrico.

En resumen, se obtienen las siguientes lecturas como se muestran en la siguiente Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Ejemplificación de registro de desplazamientos

No.	Desplazamiento inicial	Desplazamiento final	Diferencia
1	88	231	143
2	70	234	164
3	15	217	202
4	95	212	117
5	19	207	188
6	97	209	112
7	96	230	134
8	86	222	136
9	31	215	184
10	89	230	141
total			1521
promedio			152.1

El desplazamiento inicial, es el resultado de enfocar la superficie de la lana de interés con el micrométrico, la lectura que se lee es la que queda en la muesca del macrométrico (muesca a las 12:00 Hrs), ejemplo; el valor 88 que aparece en la tabla en la Fila No. 1, es el número que marco.

A hora, para el desplazamiento final se trata de enfocar la superficie de la lana que sirve de fondo, partiendo de la lectura inicial es de donde se va a contabilizar (88), al girar el micrométrico en sentido contrario de las manecillas del reloj, se irá enfocando el fondo de la otra superficie, entonces el avance seria de 88, 89, 90, ..., etc, al llegar a 0 se tomara como cien y seguirá la cuenta 101, 102.....etc, así sucesivamente hasta llegar al desplazamiento 143, que es donde se logró hacer el enfoque de la superficie de la otra lana.

Estos pasos a seguir se tienen que hacer mínimo diez veces, sacando la diferencia entre los desplazamientos iniciales y los finales, para poder sumarlos y promediarlos. Al tener el promedio es el valor que equivale al espesor de la lana 0.051 mm. Después de esto, se puede concluir que 0.051 mm es aproximadamente igual a 152.1 desplazamientos.

Posteriormente sólo falta determinar la equivalencia de un desplazamiento en mm; esto se logra dividiendo 0.051 mm entre el No. De desplazamientos (152.1). Así se obtiene que cada desplazamiento es igual a 3.35×10^{-5} mm (3.35×10^{-2} μ m) Este valor es factor de conversión para todas las lecturas de profundidad que se realicen a aumentos de 5X.

Es necesario realizar estos pasos para los siguientes aumentos (10X, 20X, 30X y 50X), ya que a mayores aumentos disminuye el error de medición y para poder observar mejor las picaduras en las probetas es recomendable hacerlo de 10X en adelante, el microscopio y las partes a utilizar se muestran en la Figura 3.10.

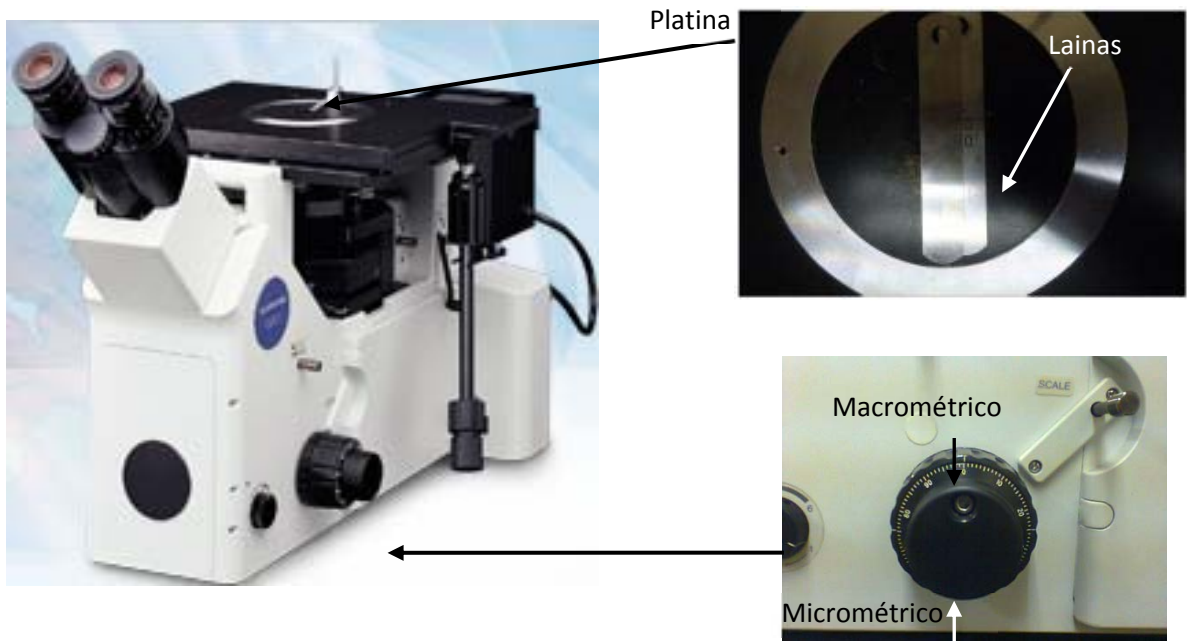


Figura 3.10. Esquematación del microscopio óptico utilizado y sus partes.

Para poder medir la profundidad máxima de una picadura de una de las caras de las probetas, es necesario que la superficie de la resina no contenga algunos residuos de la plastilina epóxica que impida que la superficie de la probeta quede al ras de la platina del microscopio, esto con el fin de evitar lecturas erróneas. Teniendo en cuenta esta consideración, el observador realiza barridos verticales u horizontales a los aumentos necesarios que él pueda observar las picaduras de manera clara para poder descartar las profundidades menos profundas, a través de desplazamientos de enfoque con el micrométrico.

Una vez que se excluyeron las picaduras con profundidades mínimas, se procede a medir las máximas detectadas. Es necesario enfocar una superficie plana dentro de la probeta (la más cercana posible a la picadura de interés) y posteriormente desplazar la probeta a la picadura y observar el fondo de está tomando en cuenta los desplazamientos realizados con el micrométrico.

Los valores obtenidos de las mediciones de profundidad máxima de cada probeta fueron registrados en un formato como se muestra en la siguiente Figura 3.11.

No. de experimento	Probeta 1	Aumento (X)	Desplazamiento inicial	Desplazamiento final	Diferencia	profundidad (mm)	profundidad (micras)	Probeta 2	Aumento (X)	Desplazamiento inicial	Desplazamiento final	Diferencia
1	Cara 1	20X	57	160	103	0.085414634	85.41463415	Cara 1	20X	14	111	97
	Cara 2	20X	58	157	99	0.082097561	82.09756098	Cara 2	20X	36	132	96
2	Cara 1	20X	48	309	261	0.216439024	216.4390244	Cara 1	20X	40	265	225
	Cara 2	20X	55	355	300	0.248780488	248.7804878	Cara 2	20X	59	314	255
3	Cara 1	20X	60	140	80	0.066341463	66.34146341	Cara 1	20X	30	131	101
	Cara 2	20X	29	119	90	0.074634146	74.63414634	Cara 2	20X	32	145	113
4	Cara 1	20X	22	126	104	0.086243902	86.24390244	Cara 1	20X	29	184	155
	Cara 2	20X	93	183	90	0.074634146	74.63414634	Cara 2	20X	48	125	77
5	Cara 1	20X	11	183	172	0.142634146	142.6341463	Cara 1	20X	7	124	117
	Cara 2	20X	16	148	132	0.109463415	109.4634146	Cara 2	20X	94	176	82
6	Cara 1	20X	20	81	61	0.050585366	50.58536585	Cara 1	20X	5	105	100
	Cara 2	20X	16	73	57	0.047268293	47.26829268	Cara 2	20X	17	110	93
7	Cara 1	20X	62	118	56	0.046439024	46.43902439	Cara 1	20X	97	148	51
	Cara 2	20X	94	152	58	0.048097561	48.09756098	Cara 2	20X	98	152	54
8	Cara 1	20X	29	170	141	0.116926829	116.9268293	Cara 1	20X	30	140	110
	Cara 2	20X	95	196	101	0.083756098	83.75609756	Cara 2	20X	94	248	154
9	Cara 1	20X	3	450	447	0.370682927	370.6829268	Cara 1	20X	6	246	240
	Cara 2	20X	50	525	475	0.393902439	393.902439	Cara 2	20X	3	448	445

Figura 3.11. Formato de registro de profundidad de picadura.

Todas estas mediciones de profundidad fueron transformadas a milímetros y registradas en un nuevo formato junto con las características físicas y químicas de las soluciones de prueba y el tiempo de exposición.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV RESULTADOS EXPERIMENTALES

Una vez realizadas las mediciones de al menos 25 picaduras localizadas, es tomada la profundidad máxima de cada una de las caras de las probetas. El análisis estadístico de los histogramas obtenidos de los valores de profundidad máxima de picadura fue llevado a cabo utilizando el software Easy Fit Professional Versión 5.5, indicado en la Referencia [67], así mismo se utilizó el Mathematica Versión 10.0 para complementar dicho análisis [68-69]. La regresión multivariable es utilizada para explorar la dependencia entre las profundidades observadas y las variables independientes consideradas en este estudio, para esto fue utilizado el paquete de computo Statistical Package for Social Science (SPSS) [70-71].

4.1 Patrones de picadura observados.

La Figura 4.1 ilustra cuatro patrones típicos de corrosión localizada observados en los cupones de prueba sujetos a inmersión y después de su correspondiente limpieza. Estos patrones incluyen corrosión localizada en todas las superficies expuestas donde el recubrimiento ha sido removido (Figura 4.1 a), corrosión generalizada (Figura 4.1 b), corrosión por picadura superficial (*shallow pits*) mostrado en la Figura 4.1 c y picaduras nacientes sobre las superficies expuestas junto con corrosión generalizada Figura 4.1 d.

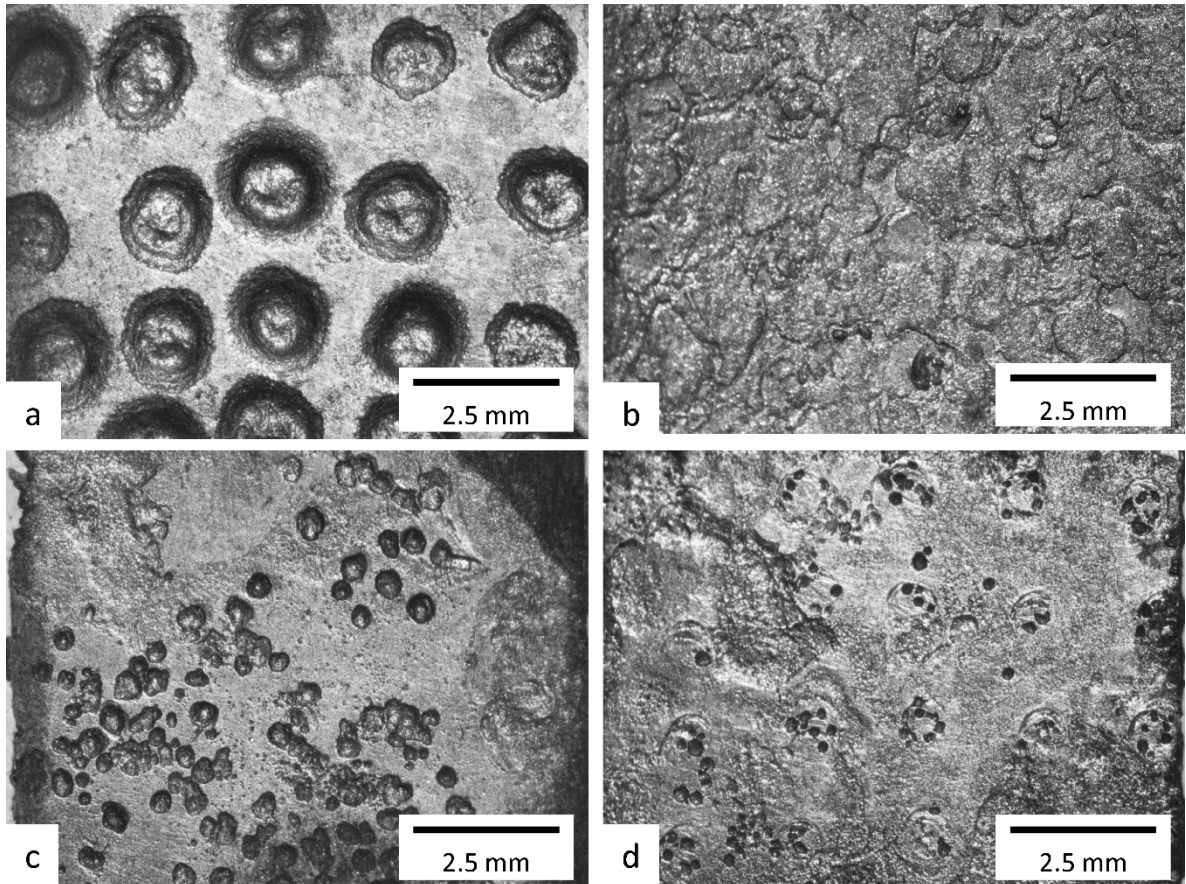


Figura 4.1. Micrografías de cuatro cupones de prueba mostrando los patrones típicos de corrosión después de las pruebas de inmersión.

Las mediciones de profundidad de defectos de corrosión fueron consideradas solamente en aquellos donde se ajusta a la definición de corrosión por picadura. Por lo tanto, las profundidades de pérdida de metal generalizada no fueron consideradas en este estudio. Cualitativamente, no fueron encontradas diferencias importantes entre los patrones de corrosión encontrados en las superficies de los cupones, sin importar si es la cara superior o la inferior del cupón. Aunque las profundidades de todas las picaduras detectadas fueron medidas, para este estudio solamente se tomaron en cuenta las picaduras de profundidad máxima. De acuerdo a resultados obtenidos por N. Laycock y colaboradores [72], así como por D. Rivas y colaboradores [73], es posible afirmar que el comportamiento de la picadura más profunda resume el comportamiento

de todas las picaduras presentes. D. Rivas y N. Laycock observaron que la interacción entre picaduras vecinas favorece la competencia de recursos, lo cual puede provocar la mitigación del crecimiento de picaduras. Sin embargo, se considera que la picadura más profunda toma la delantera en dicha competencia de recursos, inhibiendo el crecimiento de las picaduras más pequeñas circunvecinas [72-73].

4.2 Análisis preeliminar de profundidad de picadura.

El primer paso en el análisis estadístico de los valores de profundidad máxima de picadura fue estudiar las distribuciones de probabilidad de las profundidades de picadura en superficies de la superficie superior y de la superficie inferior. Esto fue necesario para saber si podrían ser tratadas estadísticamente de la misma forma. Para hacer esto se utilizó la prueba de Kolmogorov-Smirnov (K-S) la cual es descrita más detalladamente en el Apéndice B de este trabajo. Es esta prueba basadas en hipótesis nulas no tuvieron distinción entre la población de profundidad de picadura encontradas en las superficies de las probetas colocadas boca arriba y las colocadas boca abajo. El valor p obtenido en la prueba (K-S) fue de 0.23. Por lo tanto, no se encontraron razones para rechazar la hipótesis nula de que estas dos distribuciones vienen de la misma población y ambos datos fueron juntados y utilizados en este trabajo de investigación. Posteriormente, la distribución Generalizada de Valores Extremos fue utilizada para ajustar el conjunto de datos [74]. La Figura 4.2 ilustra lo descrito con anterioridad. Esta distribución tiene la siguiente forma matemática cuando se estudia de forma acumulativa:

$$G(x|\mu, \sigma, \kappa) = \begin{cases} \exp\left(-\left(1 + \frac{\kappa(x-\mu)}{\sigma}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\right) & \text{si } \kappa \neq 0 \\ \exp\left(-\exp\left(-\frac{x-\mu}{\sigma}\right)\right) & \text{si } \kappa = 0 \end{cases} \quad (13)$$

Donde μ , σ y κ se refieren a los parámetros de localización, escala y forma respectivamente de la distribución generalizada de valores extremos.

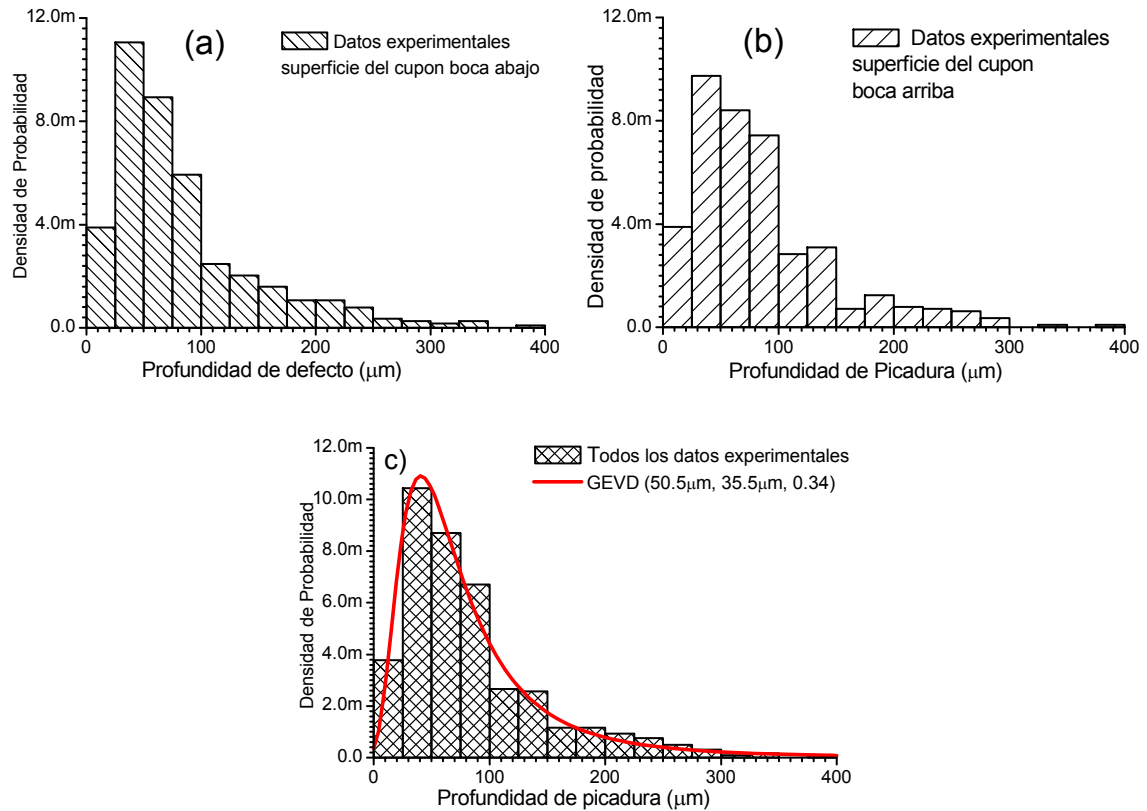


Figura 4.2. Distribuciones de profundidad de picadura observadas en superficie de la probeta boca abajo (a) y boca arriba (b). Datos de ambas distribuciones y el correspondiente ajuste a una distribución generalizada de valores extremos (c).

Los valores de los parámetros de la distribución generalizada de valores extremos son mostrados en la Figura 4.2 (c). De acuerdo al resultado de la prueba de Kolmogorov-Smirnov (K-S) del ajuste a todo el conjunto de datos, el valor p es de 0.85. Es decir, que hay poca probabilidad de equivocarse si se selecciona esta distribución como representativa de los datos de todas las máximas profundidades de picadura.

Con el propósito de tener la mayor cantidad y calidad de datos se hizo un estudio de detección de valores espurios. Para esto se utilizaron tres técnicas: residual estandarizado, la distancia de Cook y el método de la matriz sombrero (*hat matrix*) [75]. Los datos detectados como espurios en al menos 2 de los tres métodos fueron descartados de la lista para el análisis. Afortunadamente, solamente dos datos cumplieron con este requisito.

La profundidad máxima observada de cada picadura de cada cupón es graficada como se muestra en la Figura 4.3 como una función del tiempo de exposición para todos los cupones probados. El promedio de estas observaciones en cada tiempo de exposición es mostrado en esta figura junto con la ley de potencias (Ecuación (5)) que relaciona el promedio de la profundidad máxima con el tiempo. Es posible observar que la media y la variabilidad o incertidumbre aumentan conforme aumenta el tiempo de inmersión, lo cual es consistente con lo encontrado en la literatura [3-8]. Esto indica una correlación positiva entre profundidad de picadura y el tiempo de exposición; así mismo se revela la naturaleza estocástica y aleatoria del proceso de corrosión. El hecho es que la ley de potencias utilizada describe adecuadamente la evolución en el tiempo de la profundidad máxima de picadura promedio ($R^2 = 0.97$) e indica que el modelo propuesto es adecuado.

En las pruebas de inmersión llevadas a cabo, se observó que el pH de la solución disminuye como una consecuencia de la inyección de CO_2 dentro de la botella contenedora. El dióxido de carbono reacciona con el agua y forma ácido carbónico, el cual provoca una disminución del pH respecto a su valor inicial. Con el propósito de ilustrar, La Figura 4.4 muestra la relación entre pH inicial y pH final para todas las pruebas de inmersión. La figura también muestra una línea ajustada que relaciona los datos del pH final con el pH inicial, junto con los límites de 90% de confianza del modelo ajustado a una línea recta. El análisis de este cambio en valores de pH durante el tiempo de exposición es necesario dado que

el análisis de regresión indica que el pH es una variable importante en el proceso de corrosión.

Un análisis de correlación fue llevado a cabo para determinar si hay dependencia estadística significativa entre las variables independientes consideradas en este estudio. El análisis de correlación está basado en el uso del coeficiente de correlación de Spearman, el cual sirve para evaluar la idoneidad de una función monótonica que describe la dependencia estadística entre dos variables [75]. La Tabla 4.1 muestra los valores del coeficiente rho de Spearman (ρ) para las variables independientes listadas. La última columna indica el grado de correlación de las variables independientes respecto a la profundidad máxima (variable dependiente).

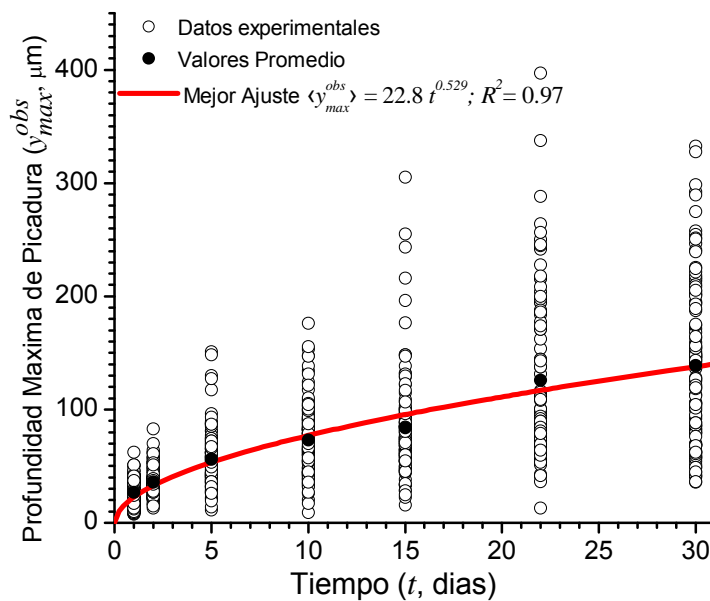


Figura 4.3. Profundidades máximas de picadura observadas y su relación con el tiempo de inmersión. La ley de potencias (línea roja) fue ajustada al promedio de los valores de profundidad máxima. También se muestra la expresión matemática resultante del ajuste.

Tabla 4.1 Coeficientes de correlación de Spearman entre las variables estudiadas.

	<i>orp</i>	Ω	<i>pco</i>	<i>cac</i>	<i>soc</i>	<i>clc</i>	<i>acc</i>	<i>T</i>	<i>t</i>	y_{max}^a
pH_i	-0.76	0.50	-0.10	0.80	0.37	0.16	-0.19	0.16	0.06	-0.30
<i>orp</i>		-0.39	-0.23	-0.56	-0.18	-0.09	0.27	-0.15	0.06	0.28
Ω			0.19	0.64	0.50	0.69	0.04	0.02	0.15	0.10
<i>pco</i>				0.23	0.23	0.07	-0.06	0.11	-0.16	-0.19
<i>cac</i>					0.48	0.08	0.10	0.01	0.19	-0.24
<i>soc</i>						-0.05	0.09	-0.07	0.12	-0.19
<i>clc</i>							-0.05	-0.06	0.01	0.03
<i>acc</i>								0.02	0.12	0.13
<i>T</i>									-0.12	0.24
<i>t</i>										0.56

^a Se refiere al promedio de las cuatro profundidades máximas de picadura en los dos cupones inmersos en cada solución.

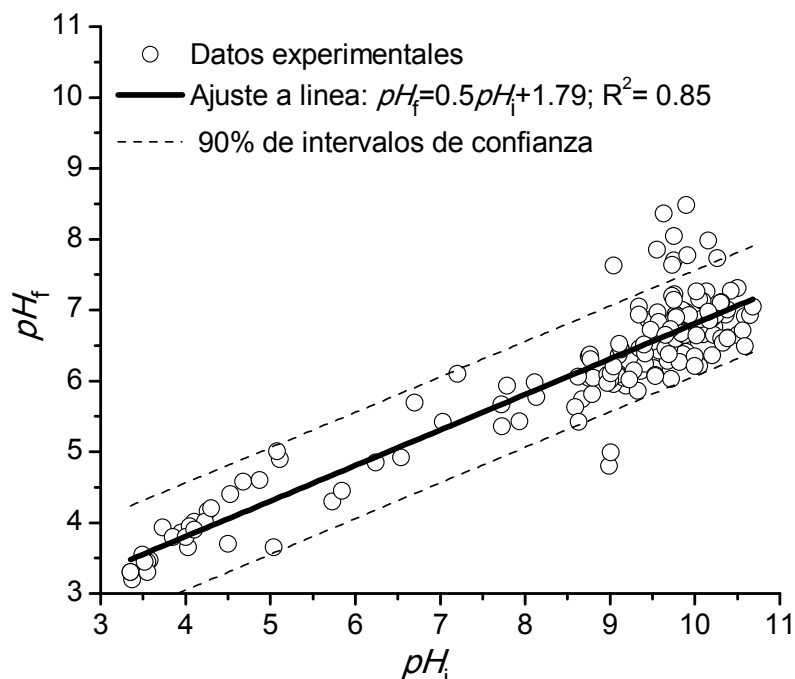


Figura 4.4. Relación entre los valores de pH inicial y pH final para todas las soluciones de prueba.

Es posible observar que las variables independientes con mayor correlación $|\rho \geq 0.5|$ son: pH vs potencial redox, pH vs conductividad, pH vs contenido de iones carbonato, potencial redox vs contenido de iones carbonato; así como la conductividad vs contenido de iones carbonato, sulfato y cloruro. Es importante hacer notar, que en esta investigación la conductividad y el potencial redox no son variables impuestas, estas son el resultado del comportamiento de otras variables, tales como: pH, concentraciones iónicas y temperatura. Sin embargo, estas características fueron incluidas en el estudio para determinar su influencia en el proceso de degradación y también porque son variables comúnmente estudiadas en el fenómeno de corrosión. Para dar una explicación más profunda de la alta correlación entre variables independientes se citan los siguientes puntos:

- pH inicial vs potencial redox. El potencial redox está generalmente relacionado a la actividad termodinámica (concentración de iones hidronio) utilizando la ecuación de Nerst [76-81]. Esta relación es explicada mediante la siguiente ecuación:

$$E_h = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{Red}{Ox} \right] - \frac{mRT}{nF} \ln[H^+] \quad (14)$$

Donde: E_h es el potencial redox, E° es el potencial estándar, F es la constante de Faraday, n es el número de electrones transferidos en la celda, m es el número de protones intercambiados, T es la temperatura, Ox es la concentración del componente Oxidado, Red es la concentración del componente reducido y H^+ es la concentración de iones hidronio. De esta Ecuación (14), se distingue que el

potencial redox aumenta conforme aumenta la actividad iónica del hidronio (aumenta o disminuye el pH). En soluciones químicas, la corriente eléctrica es transportada por aniones y cationes [82-83].

- pH vs contenido de carbonato. La concentración del ion carbonato influye en el pH debido a su equilibrio con el ácido carbónico y el dióxido de carbono disuelto [77-82].
- pH y conductividad. En las soluciones químicas, la corriente eléctrica es llevada por aniones y cationes. La conductividad eléctrica depende de la concentración de los iones presentes en la solución. A mayor concentración mayor conductividad. Cada ion contribuye de forma diferente a la conductividad, esto debido a que cada ión tiene diferente movilidad relativa. El ion H^+ tiene la movilidad relativa más alta respecto a otros cationes [81-83]. Por lo tanto, si el pH es una medida de la concentración de iones H^+ , es posible concluir la estrecha relación entre el pH y la conductividad.
- Potencial redox vs contenido de carbonato. El contenido de carbonato también está relacionado al pH, como se comentó anteriormente. Asimismo, ya se mencionó que el pH está estrechamente relacionado al potencial redox. En este sentido es posible inferir la relación entre potencial redox y el contenido de ion carbonato. Parte del ion carbonato proviene de disociaciones del ácido carbónico (H_2CO_3) están directamente relacionadas a las concentraciones de iones hidronio (H^+) [27] y al mismo tiempo influye en el potencial redox, como la ecuación de Nerst lo indica. Por otro lado, se establece que el contenido del ion bicarbonato en soluciones acuosas afecta los valores de potencial redox. En la Referencia [78] se explica que el doble efecto del bicarbonato, por un lado ayuda a incrementar el valor del pH y también restringe la solubilidad del ion ferroso. Por lo tanto, un cambio en el pH junto con la presencia de iones bicarbonato puede producir grandes cambios en la relación ion ferrico - ion ferroso, resultando en un cambio en el valor de potencial redox.
- Conductividad vs contenido iónico de carbonatos, sulfatos y cloruros. Las soluciones preparadas en este trabajo de investigación pueden ser

clasificadas como electrolitos (soluciones con alta conductividad eléctrica). Estas sustancias se forman cuando las sales son disueltas en un solvente polar, como lo es el agua, los componentes individuales se disocian debido a interacciones termodinámicas entre el solvente y las moléculas del soluto, en un proceso llamado solvatación. Generalmente, las sales iónicas disueltas en agua son llamadas electrolitos fuertes. Por esta razón, a mayor concentración de sales, mayor conductividad eléctrica de la solución. La conductividad es una medida indirecta de la concentración iónica.

El análisis realizado muestra que las variables independientes que ejercen mayor influencia sobre la profundidad máxima de picadura son el tiempo, pH, potencial redox, contenido de iones carbonato y temperatura; en este orden. El potencial redox y el contenido de iones carbonato están altamente correlacionados con el pH, y esto hace posible que se pueda asumir que también están relacionados con la profundidad máxima de picadura. Es posible concluir de la información mostrada en la Tabla 6, que el tiempo, pH y temperatura, son las variables que más influencia ejercen el crecimiento de picaduras. Este resultado es explicado en secciones venideras de este trabajo.

4.3 Análisis de regresión.

Modelos obtenidos a través de análisis de regresión pueden tener muchas aplicaciones, especialmente para determinar la variabilidad del fenómeno de corrosión ^[84-86]. El concepto de variabilidad es útil cuando es necesario estimar la confiabilidad de una estructura afectada por la corrosión ^[5]. Asimismo, los modelos de corrosión que relacionan el tiempo con las características ambientales que influyen en el fenómeno permiten predecir con cierta confianza el *status* futuro de dicha estructura.

En este trabajo, se llevó a cabo un análisis de regresión tomando en cuenta la profundidad máxima de picadura como variable dependiente y las variables mostradas en la Tabla 3.2. El valor promedio de las cuatro profundidades

máximas (y_{max}) obtenidas para cada uno de las 171 soluciones de prueba fue utilizando. Basado en los resultados mostrados en la Figura 4.3, la evolución en el tiempo del promedio de la profundidad máxima de picadura puede ser expresado como una ley de potencias con un coeficiente de tipo $A = \exp(a)$, como se indica en la Referencia [46]:

$$y_{max} = \exp(a) (t - t_0)^b \quad (15)$$

Para encontrar la influencia de las variables dependientes sobre los parámetros a y b de la Ecuación (15), estos fueron expresados en funciones de funciones lineales de las variables independientes, estas funciones lineales fueron sujetas a restricción para darle un significado físico a cada variable. De esta forma, la Ecuación (15) es sometida a regresión para calcular la profundidad máxima de picadura es:

$$\hat{y}_{max} = \exp(a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i) (t - t_0)^{b_0 + \sum_{j=1}^m b_j x_j} \quad (16)$$

En esta expresión x_i y x_j representan las variables independientes, mientras que a_i y b_j son los coeficientes de regresión que deben ser ajustados, junto con el tiempo inicial de crecimiento de picadura t_0 . El análisis de regresión fue llevado a cabo para cada una de las 512 posibles regresiones conforme las diferentes formas de combinar las nueve variables independientes utilizadas en esta investigación. Se selección la combinación que mostro el coeficiente de correlación (R^2) más elevado:

$$\hat{y}_{max} = \exp(a_0 + a_1 \Omega + a_2 pco + a_3 soc + a_4 clc + a_5 acc + a_6 orp) t^{b_0 + b_1 pHi + b_1 cac + b_1 T} \quad (17)$$

Los valores numéricos de los coeficientes de la Ecuación (17) se muestran en la Tabla 4.2; el valor de R^2 para el modelo de regresión. El valor de R^2 para el modelo de regresión es de 0.742, con esto se cumple el objetivo principal de este

trabajo de investigación de encontrar un modelo holístico de fácil uso para los ingenieros de mantenimiento que considere las principales características del fluido.

Tabla 4.2. Coeficientes de regresión no lineal para la Ecuación (17). ($a_0 = 2.9 \pm 0.3$; $b_0 = 0.68 \pm 0.21$, al 95% de nivel de confianza)

	Ω	pco	soc	clc	acc	orp	pH	cac	T
Coeficiente	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	b_1	b_2	b_3
Parametro	7.6E-3	-1.01E-3	-7.9E-6	2.4E-6	2.2E-2	8.1E-4	-6.2E-2	-2.7E-6	5.5E-3
95% LCI ^a	-9.4E-3	-6.7E-3	-1.1E-5	-2.4E-6	-0.08	-2.6E-4	-6.8E-1	-1.2E-5	3.9E-3
95% LCS ^b	2.4E-2	4.79E-3	-5.0E-6	7.3E-6	0.12	9.5E-4	-9.3E-2	-1.4E-6	7.1E-3

^a Límite de Confianza Inferior. ^b Límite de Confianza Superior

La Figura 4.5 muestra el análisis de los valores asociados a los residuales con las predicciones hechas utilizando el modelo de regresión con los coeficientes de regresión mostrados en la Tabla 4.2. El histograma de los residuales estandarizados calculados de la distribución de las diferencias entre los valores observados y los predichos se muestra en la Figura 23 (a), mientras que la Figura 23 (b) muestra un gráfico de dispersión de estos residuales estandarizados como una función de la profundidad máxima de picadura observada. En ambos gráficos se puede ver que todos los puntos están dentro de ± 3 veces la desviación estándar de la distribución del residual estandarizado. Del análisis de la Figura 23 (a) se puede concluir que la distribución del residual estandarizado se ajusta a una distribución normal estándar ($x \sim N(0,1)$) con un valor p de 0.06 conforme la prueba K-S. El diagrama de la Figura 23 (b) es bastante compacto para picaduras menores a $150 \mu m$, pero muestra cierto grado de dependencia entre la variable observada y el error en la estimación. Sin embargo, esta dependencia no es significativamente grande para decir que el modelo propuesto es inapropiado para describir el fenómeno de crecimiento de picadura en ambientes de agua congénita.

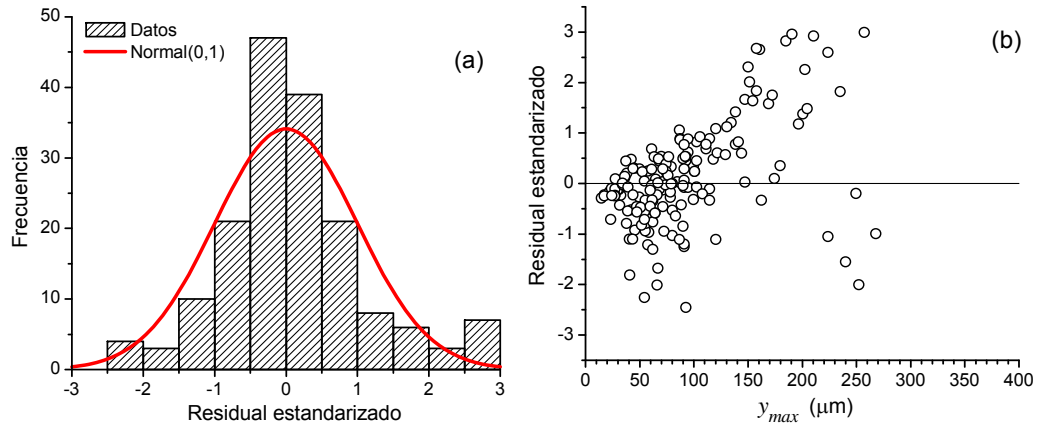


Figura 4.5. Análisis de residuales en la obtención del modelo de regresión (a) Histograma del residual estandarizado, (b) Residual estandarizado contra el promedio de la profundidad máxima de picadura.

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN DEL MODELO

5.0 DISCUSIÓN DEL MODELO.

El primero resultado que vale la pena resaltar respecto al modelo propuesto es el hecho que el tiempo de inicio de picadura estimado fue de cero, lo cual indica que, en promedio, el proceso de corrosión localizada comenzó en los cupones de prueba justo cuando comenzó la prueba de inmersión. Este resultado fue el esperado debido al método utilizado para inducir el proceso de corrosión. También es importante notar que el coeficiente de proporcionalidad ($\exp(a)$) es función de la conductividad, presión parcial del dióxido de carbono, contenido de ion sulfato, contenido de ion cloruro, contenido de ácido acético y potencial redox. Mientras que el coeficiente del exponente es función del pH, contenido de ion carbonato y la temperatura.

Esta distribución de las variables independientes entre los coeficientes a y b en el modelo a utilizar, indican que mientras el primer conjunto de variables (conductividad, presión parcial del dióxido de carbono, contenido de ion sulfato, contenido de ion cloruro, contenido de ácido acético y potencial redox) determina la escala de la profundidad máxima de picadura en un punto de tiempo dado.

El segundo grupo (pH, contenido de ion carbonato y la temperatura) determina la forma de la ley de potencias que describe la evolución en el tiempo del crecimiento de picadura. Es importante mencionar es que este segundo grupo determina la formación y habilidad protectora de las películas de corrosión en el ambiente estudiado. Por ejemplo, como ya fue explicado, el pH ejerce gran influencia sobre la formación y adherencia de escamas de corrosión (*corrosión scales*) sobre la superficie del acero. El contenido de carbonato influye sobre la formación de películas de carbonato de hierro, las cuales pueden ser muy protectoras como se explica en la Referencia ^[13]. Esta clase de películas inhibe el proceso de corrosión. Por otro lado, la temperatura puede acelerar el proceso de corrosión debido a una mayor transferencia de masa y mayor factibilidad de las reacciones electroquímicas. En este caso, la temperatura puede tener dos

efectos. A bajos valores de pH y baja concentración de carbonatos, la velocidad de corrosión se incrementa conforme se incrementa la temperatura. Por otro lado, a altos valores de pH y concentración de carbonatos, se acelera la cinética de precipitación y formación de película, disminuyendo la velocidad de corrosión ^[13]. Debido a esto, el pH, el contenido de ion carbonato y la temperatura influyen en la velocidad de corrosión.

El signo de cada coeficiente de regresión indica la influencia asociada a la variable independiente. Un coeficiente positivo, hace que la variable influya de forma directamente proporcional en el crecimiento de picadura (conductividad, contenido de cloruro, contenido de ácido acético, potencial redox y temperatura). Por otra parte, los coeficientes negativos, hacen que su impacto sea inversamente proporcional (presión parcial de CO₂, contenido de sulfatos, pH y contenido de carbonatos). Los resultados mostrados en la Tabla 4.2, concuerdan con estos obtenidos criterios. La influencia contra intuitiva de la presión parcial de dióxido de carbono merece especial atención. Esto se debe a que esta variable tiene dos mecanismos de corrosión de forma intrínseca. Un mecanismo para valores de pH menores a 10 y otro para valores mayores a 10. En la mayoría de las pruebas de inmersión llevadas a cabo en este estudio, el valor inicial de pH fue mayor a 9. A este valor de pH, la formación de FeCO₃ es más probable, por lo tanto, se incrementa el nivel de protección en la superficie del acero.

La profundidad máxima de picadura en el acero estudiado, puede ser estimada conociendo las características físicas y químicas del agua congénita sintética. Con el objetivo de ilustrar, se muestra en la Figura 24 la profundidad máxima de picadura estimada por medio de la Ecuación (17) con los valores promedio mostrados en la Tabla 3.3 para las variables de este modelo. La ley de potencia que resulta de esta evaluación describe la evolución en el tiempo del de la profundidad máxima de picadura evaluada a condiciones promedio tiene la siguiente forma:

$$\hat{y}_{\max} = 25.7 t^{0.47} \quad (18)$$

Donde \hat{y}_{\max} está en micrómetros y t en días.

La Figura 5.1 muestra la evolución en el tiempo de las 171 profundidades máximas promedio de picadura junto con la ley de potencias q fue ajustada al promedio de las profundidades de picadura (Ecuación (18)) representado con la línea roja. Por otra parte, esta figura también muestra la evolución en el tiempo de todas las profundidades máximas. Ambos modelos son bastante similares, lo cual confirma la utilidad y representatividad del modelo utilizado.

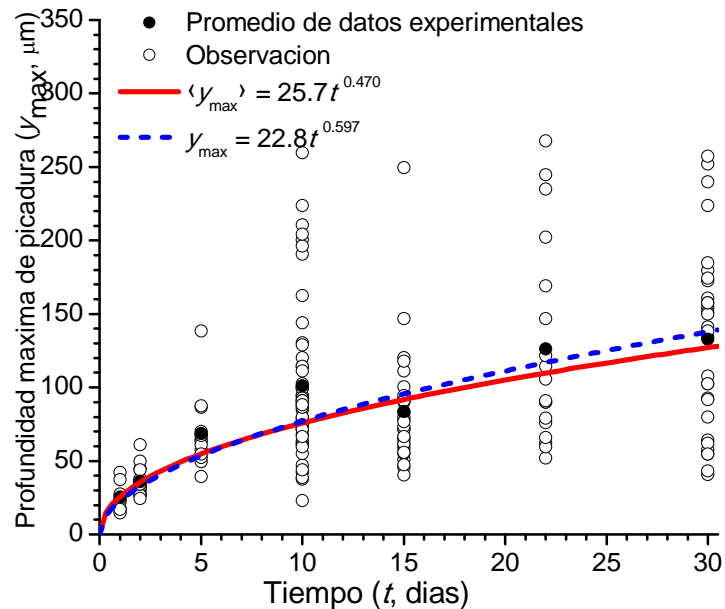


Figura 5.1. Profundidad máxima de picadura promedio observada como una función del tiempo de inmersión.

La ley de potencias representada por la línea roja es el resultado de ajustar con los valores promedio de las variables independientes. La línea azul representa el ajuste a ley de potencias de todos los datos de profundidades máximas de picadura.

Solamente con el propósito de ilustrar, se obtuvo la derivada de la Ecuación (18) y se graficó (ver Figura 5.2) para conocer el valor de la velocidad de corrosión en ambientes de agua congénita. Esta velocidad de corrosión fue cercana a otros valores reportados en la literatura para este tipo de medios [80-81]

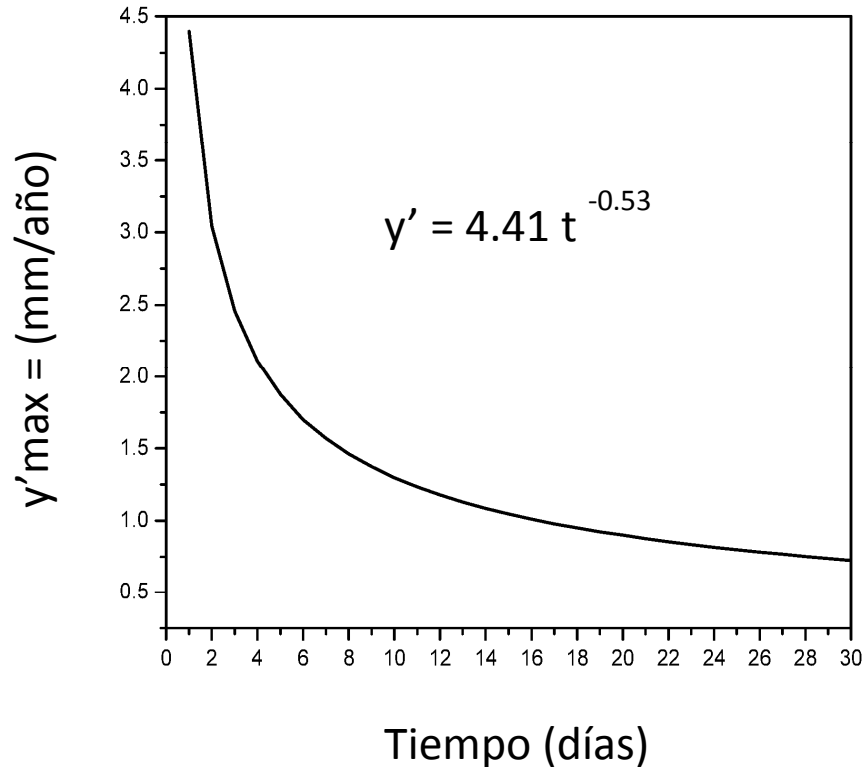


Figura 5.2. Velocidad de crecimiento promedio de defectos de corrosión por picaduras.

Para responder a la pregunta de qué variable es la que ejerce mayor influencia sobre la corrosión por picadura en aguas congénitas se realizó un análisis de sensibilidad. Este análisis fue realizado conociendo el efecto de cada variable independiente sobre la respuesta al modelo ajustado y representado en la Ecuación (17) dejando fijas las otras variables. La gráfica resultante da información acerca de cómo la incertidumbre de las variables de entrada se

propaga hacia el modelo. Entre mayor pendiente tenga la recta que representa cada variable, mayor es la influencia sobre la variable dependiente, en nuestro caso, la profundidad máxima de picadura. Mientras que la influencia de la pendiente indica si la influencia de la variable independiente es directa o inversamente proporcional al crecimiento de picadura.

La Figura 5.3 muestra el gráfico de sensibilidad, mientras cualitativamente, la primera cosa que se puede observar es que las variables que ejercen mayor influencia sobre el crecimiento de picadura son: pH, temperatura, conductividad, potencial redox y el contenido de ión carbonato, en este orden. También vale la pena puntualizar que los signos de las pendientes de cada línea concuerdan con los resultados mostrados en las Tablas 6 y 7. El resto de las variables tienen una influencia menor y no se presentaron en la Figura 5.3.

La variación de pH mostrada en la Figura 5.3, corresponde a valores entre 5.2 y 9.6 que fue el rango estudiado. La influencia del pH está en concordancia con lo encontrado en las referencias bibliográficas [87-90], consistente con una disminución en la velocidad de corrosión conforme se aumenta el pH, debido a la formación de películas protectoras.

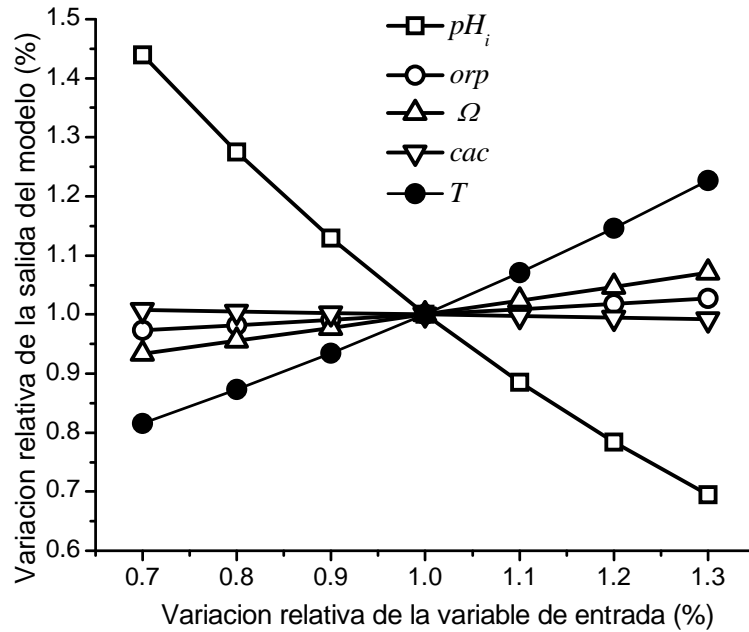


Figura 5.3. Análisis de sensibilidad del modelo.

Respecto a la temperatura, la pendiente positiva señala la correlación directa entre la temperatura y la profundidad de picadura. Hay que tomar en cuenta que para este análisis de sensibilidad solamente se tomaron los valores del experimento, entre 33°C y 61°C, esta correlación positiva en este rango de temperatura es consistente con experimentos previos ^[87-91], donde se señala que a temperaturas menos a 70°C, la temperatura tiene una influencia directa sobre el fenómeno de corrosión debido al efecto de transferencia de masa ^[87-89]. Pessu y colaboradores ^[91] reportaron para este rango de temperatura la formación de una película deficiente de carbonato de hierro, la cual no es capaz de obstruir el crecimiento de defectos de corrosión. Es importante mencionar que a temperaturas superiores a 80°C la evolución de la corrosión por picadura en ambientes de agua dura es inhibida por la precipitación de una película policristalina de $FeCO_3$ que aparece a esta temperatura.

Se puede observar que el contenido de cloruro no ejerce considerable influencia sobre el proceso de corrosión localizada en este estudio. Este hecho también fue observado por X. Jiang y colaboradores en 2013 ^[88]. Estos autores concluyeron

que el efecto del contenido del contenido de cloruro sobre corrosión localizada por CO₂ es menor, al menos en concentraciones menores al 20% peso. Q.Y. Lui y colaboradores ^[92] llegaron a una conclusión similar en 2014. Estos autores explican que, aunque la influencia de la velocidad de corrosión tiene un máximo a 20 Bars y 100 °C, dicha influencia tiende a disminuir conforme el contenido de cloruro aumenta porque disminuye la solubilidad del CO₂.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

6.0 CONCLUSIONES.

1. Se propuso un modelo que represente la evolución en el tiempo de la profundidad de picadura en ambientes de aguas congénitas. El modelo toma en cuenta las características físicas y químicas del medio. La regresión multivariable ayudo a obtener un modelo que relacione la profundidad máxima de picadura con las características del medio de forma sinérgica.
2. La ley de potencias propuesta es válida para describir la evolución en el tiempo de la profundidad de picadura en aceros grado tubería en contacto con aguas congénitas, capturando adecuadamente la correlación observada entre las variables independientes y este fenómeno de corrosión.
3. El coeficiente de proporcionalidad de la ley de potencias es función de la presión parcial del dióxido de carbono, conductividad, potencial redox, contenido de iones sulfato, cloruros y ácido acético. Por otro lado, el exponente es función del pH, contenido de iones carbonato y la temperatura. Estas últimas variables determinan la formación y la efectividad de la película protectora, de esta manera se establece la forma de la ley de potencias.
4. Las variables independientes que ejercen mayor influencia sobre la profundidad máxima de picadura son el pH, temperatura, conductividad, potencial redox y contenido de ión carbonato, en ese orden.
5. Finalmente, se observó una estrecha correlación entre las variables pH, potencial redox, seguidos por la conductuvidad y el contenido iónico.

APENDICE A

RESULTADOS

APÉNDICE A

En la siguiente tabla, se enlistan los datos obtenidos en el experimento

Tabla A.1. Datos obtenidos en el experimento desarrollado en el presente trabajo.

Dato	pH	orp	Ω	pco	cac	soc	clc	acc	T	t	y _{max}
		mV	mS/cm	bar	wppm	wppm	wppm	mL	°C	días	μm
1	8.29	89	23.6	1.5	2141.8	1791.5	5251	1.36	49.13	1	27.66
2	8.68	75	43.4	1.5	3072	7343.6	9396.8	0.89	52.47	1	42.1
3	8.19	92	26.05	1.1	1328.1	6235.2	4592.6	0.75	42.2	1	17.29
4	8.64	70	43.55	1.9	4129.3	8568.4	8434.7	1.31	40.73	1	22.2
5	8.5	71.5	34.7	2	2269.5	388.5	9925.6	0.76	67.8	1	24.05
6	8.5	75.5	18.07	1.9	1372	262.3	4808.3	0.43	57.63	1	14.59
7	6.95	88	23.05	1.8	581.1	811.6	7137	0.54	27.43	1	17.12
8	7.55	127	13.86	0.8	679.2	193.3	3770.6	0.6	63.3	1	37.34
9	6.86	138	26.25	1.6	2055.1	3514	5882.3	1.79	61.8	2	32.46
10	7.4	121.5	27	1	1863.9	9000.8	2796.9	1.24	49.75	2	30.88
11	8.16	78.5	19.59	0.8	1362.5	310.7	5068.9	0.1	61.95	2	29.67
12	8.07	118.5	18.61	1.5	4325.6	4270.2	306.2	1.23	34.4	2	27.11
13	8.2	102	51.1	1.2	5251.4	220.7	8249	1.61	60.9	2	31.5
14	4.63	206	15.83	1	745.4	1324.4	3894.1	1.67	41.5	2	60.95
15	8.73	94	43.95	0.8	4102.4	7448.2	8589.5	0.54	33.7	2	27.11
16	8.11	113.5	40	1.3	5800.8	8244.9	5487.8	1.55	30.45	2	26.84
17	8.84	73	37.6	1.9	6435.6	2141.9	7021	0.67	68.25	2	36.23
18	8.44	78	32.55	2	6756.3	6114.4	2466.5	1.02	64.9	2	44.7
19	7.6	137.5	26.85	1.3	2997.6	8039.5	2667.1	1.59	32.55	2	36.23
20	8.28	96.5	18.49	1.9	2150.9	5190.6	1198.1	0.15	61.45	2	36.6
21	7.59	128	22.85	1.3	3205.5	7519.7	1546.7	1.81	31.55	2	38.09
22	9.07	59	35.2	1.3	5703.9	1380.8	7556	0.26	32.05	2	24.29

Dato	pH	orp	Ω	pco	cac	soc	clc	acc	T	t	y _{max}
		mV	mS/cm	bar	wppm	wppm	wppm	mL	°C	días	μm
23	7.85	96	32.85	1.1	2500.4	637.7	9411.3	0.57	33.8	2	34.12
24	8.16	90	41.75	1.4	3794.8	8196.8	7169.1	1.04	79.05	2	49.9
25	7.73	113	29.15	1.2	3672.4	5781.7	4335.2	1.87	42.55	2	43.82
26	8.12	86.5	24.75	1.6	3146.7	4481.5	3559.6	0.47	43.85	2	36.23
27	7.58	141	27.8	1.5	2997.6	8039.5	2667.1	1.59	37.35	2	34.12
28	7.75	123	43.6	2	1861.4	8703.5	9417.9	0.45	46.82	5	49.4
29	9	62.5	44.5	1.7	9770.3	7867.9	5285.3	1.38	59.5	5	70.11
30	7.56	120	30.9	1.5	1689.3	1037.2	9162.7	0.67	31.66	5	57.4
31	7.98	104.5	32.05	1.8	1972.8	9991.9	4380.5	0.46	56.94	5	68.03
32	8.7	72.5	38.25	1.5	7315.1	5815.6	5502.2	1.77	37.2	5	52.46
33	8.49	88.5	42.85	1.8	6108.2	8662.1	6632.4	1	53.18	5	86.49
34	7.88	99.5	46.25	2	4590.2	8952.1	8786.7	0.72	57.78	5	64.72
35	7.5	109	33.7	1.3	1972.3	7714.4	6627.1	1.02	29.38	5	63.43
36	7.83	96.5	28.65	1.9	4742.7	8162	2045.2	1.66	52.02	5	60.95
37	8.43	87.5	31.9	1.2	4131.8	7999.7	3926.7	0.61	31.82	5	39.25
38	3.83	290	30.45	1.2	22.8	3481.4	6487.5	0.34	71.36	5	138.38
39	7.6	132	26.55	1.5	1806.3	1768.5	6870.2	0.82	43.24	5	54.6
40	9.19	65.5	28.95	1.8	9005.6	1335.9	2513.7	1.3	66.88	5	67.36
41	5.73	168.5	24.9	1.2	368.5	2221	7054	0.58	34.26	5	87.36
42	7.21	117	24.55	1.4	860.1	653.3	7223.9	0.59	43.75	10	94.63
43	7.79	118	45.65	1.8	2985	8199.9	9667.6	1.29	58.38	10	100.48
44	7.91	113	34.25	1.7	2718.7	5215.9	6777.5	0.91	62.8	10	89.12
45	7.6	134.5	29.65	1	1212	4873.1	6875.2	0.39	30.1	10	87.36
46	8.17	100	26.85	1	4523.6	5559	2441.1	1.43	55.6	10	62.18
47	8.34	86.5	36.3	1.1	2038.2	3199.3	9137.2	0.97	65.5	10	99.48
48	7.11	131.5	30.25	1.5	1067.4	3607.9	8252.3	0.72	32.58	10	79.04
49	8.03	95.5	36.9	1.7	6321	472.2	8193.6	1.48	32.13	10	37.71
50	8.27	100	26.25	0.7	4676.4	9089.7	270.9	1.45	42.1	10	42.1

Dato	pH	orp	Ω	pco	cac	soc	clc	acc	T	t	y _{max}
		mV	mS/cm	bar	wppm	wppm	wppm	mL	°C	días	μm
51	8.38	89.5	30.85	1.6	4755.8	5139.6	4044.5	0.31	44.02	10	46.99
52	8.7	70.5	27.7	1.2	5677.5	1832.4	3694.2	0.39	67.67	10	102.51
53	8.75	82	23.92	1.9	7984.9	3102.8	265.8	0.13	30.18	10	23.1
54	8.63	83.5	32.45	1.5	6307.6	1133.5	5984.5	0.2	36.92	10	38.86
55	9	75	27.9	1.4	7496.8	5925.6	187.4	0.49	57.97	10	74.44
56	8.47	83	43.9	1.2	6571.6	4163.1	8568	1.05	60.62	10	84.77
57	7.57	105.5	27.95	1.7	2296.3	8711.3	2672.2	1.58	62.32	10	78.26
58	8.54	68.5	35.55	2	8966.1	7419.6	1477.1	0.62	64.57	10	71.52
59	7.72	96	31.3	1.8	1337.8	5431	6641.3	0.44	61.75	10	114.43
60	8.47	83.5	34.35	1.4	5330	8564.8	3403.4	0.44	50.97	10	55.15
61	8.36	103.5	16.6	0.6	1006.7	1771.1	3501.8	0.15	55.78	10	94.63
62	8.32	84.5	40.5	1.9	5667	586.8	9448.8	0.76	56.55	10	63.43
63	8.14	91	22.45	0.7	4495.6	1774.1	2974.5	1.87	53.93	10	75.19
64	8.61	83.5	43.35	1.9	8617.6	5680.6	6322.4	0.3	26.6	10	43.82
65	8.9	67	56.7	1.1	9587.3	9584.2	8581	1.28	59.67	10	79.84
66	7.79	53.5	29.15	1.7	3316.9	9608.8	1780.9	1.18	54.23	10	68.03
67	8.69	84	33	0.8	6186.2	4923.5	3946.2	1.18	46.82	10	60.95
68	3.29	199.5	15.77	0.9	73.2	47.6	4934.9	1.27	38	10	144.03
69	3.5	208.95	6.24	0.7	55	369.8	1650.6	0.86	72	10	162.39
70	3.83	194.25	27.16	0.4	231.9	45.5	9072	1.82	33	10	210.61
71	4.74	133.35	7.8	0.8	231.8	301	1993.4	0.63	44	10	130.32
72	3.33	221.55	23.68	0.9	51.6	236	7700.3	1.3	48	10	120.3
73	3.84	182.7	5.54	2	193.6	20.7	1219.3	1.52	70	10	200.34
74	4.25	169.05	16.36	0.4	237.4	59.6	4814.5	1.35	41	10	129.02
75	6.65	22.5	28.7	0.3	202.9	475.5	8450.8	0.17	32	10	90.92
76	5.01	120.75	2.74	0.7	181.7	350	345.2	0.35	62	10	99.48
77	4	179.55	4.85	0.8	224.6	366.3	1029.4	1.74	77	10	92.76
78	5.02	82.95	32.19	0.8	137.5	378.6	8821.1	0.18	56	10	114.43

Dato	pH	orp	Ω	pco	cac	soc	clc	acc	T	t	y _{max}
		mV	mS/cm	bar	wppm	wppm	wppm	mL	°C	días	μ m
79	3.43	206.85	22.45	1.9	75.1	114.9	6756.3	1.67	45	10	223.63
80	5.05	120.75	15.82	0.2	243	360.3	4168.6	0.5	31	10	90.92
81	3.52	213.15	5.01	0.8	13.4	352.1	803.3	0.73	30	10	190.57
82	5.55	53.55	15.6	1	222.1	191.9	4762.5	0.19	58	10	72.24
83	3.9	183.75	17.49	0.9	190.7	177	5439	1.35	46	10	90.92
84	6.9	-95	2.92	1.9	130.7	440	252.4	0.24	55	10	59.74
85	4	178.5	25.93	1.3	174.4	208	7469.1	1.42	60	10	196.37
86	7	-98.8	23.17	2	78.1	42.8	6996.8	0.3	41	10	71.52
87	4.1	154.35	29.21	2	235.5	437.2	7239.3	1.55	32	10	259.82
88	4.47	156.45	5.84	0.2	40.1	370.9	1250.4	0.13	58	10	66.69
89	3.33	218.4	28.5	0.4	118	182.2	7770.8	1.72	47	10	204.38
90	5.15	76.65	15.88	0.9	215.5	360	3904.5	0.37	40	10	111.05
91	3.49	211.05	8.29	0.5	37.4	98.7	2349.2	0.78	42	10	86.49
92	4.35	122.85	6.67	0.3	178	166.3	1173.1	0.75	45	10	88.23
93	8.3	82.5	21.49	1.9	4847.6	2084.4	1900.9	0.82	54.4	10	74.44
94	8.34	91	30.05	0.5	6951.4	9066	164.2	1	57.02	15	78.26
95	8.01	89.5	32.85	1.3	5225.5	8040.6	3337.2	1.31	53.27	15	58.56
96	8.21	94	43.4	1	5469.3	5397.4	8771.1	0.8	54.22	15	146.94
97	8.32	99	35.15	1.5	8999.5	7029.4	2323.8	1.2	36.65	15	50.91
98	8.44	100	31	1.4	6197	9463	1170.5	0.34	46.58	15	71.52
99	7.3	134	26.6	1.6	1113.5	9590.3	2922.4	0.68	51.68	15	79.84
100	8.08	105	44	1.8	5496.2	4164.3	9712.4	0.9	55.66	15	83.1
101	8.03	107	40.4	1	6021.5	2881.3	7929.6	1.74	40.21	15	60.95
102	8.31	99	27.15	1.3	6154.6	4335.3	2528.1	0.97	50.77	15	92.76
103	7.58	125	30.3	0.9	2450.8	6888.3	5077.8	1.26	33.77	15	45.6
104	7.42	127.5	34.2	1.2	2836.8	2927.7	8461.9	1.79	35.19	15	55.15
105	8.46	92.5	57.55	1.8	8492.6	9862.8	9436	0.12	36.34	15	66.02
106	8.36	92.5	31.55	1.4	8609.3	1749.8	3746.2	0.67	60.66	15	100.48

Dato	pH	orp	Ω	pco	cac	soc	clc	acc	T	t	y _{max}
		mV	mS/cm	bar	wppm	wppm	wppm	mL	°C	días	μm
107	7.82	116.5	31.85	0.8	2359.9	8030.6	5137.2	1.13	67.17	15	90.02
108	7.53	122	36.65	0.9	2702.3	7352.3	7492	1.49	29.99	15	40.45
109	7.05	144.5	24.9	1.1	2135.1	7915.7	2255.3	1.79	39.3	15	71.52
110	8.65	78	54.1	1.1	9538.3	9108.1	8659.4	0.33	57.48	15	90.92
111	6.55	148.5	31.7	1	632.3	8764.6	5876	0.61	32.06	15	120.3
112	8.18	89	19.78	1.4	6491.6	1893.2	599.7	1.85	47.63	15	73.7
113	8.29	93.5	40.05	0.5	7225.1	365.1	8426.8	1.32	43.83	15	64.07
114	8.58	100	41.45	1.1	6426.4	9389.8	5230	0.13	43.57	15	61.56
115	3.53	300.5	20.04	1.7	80.8	1183.1	4776.8	0.87	63.39	15	249.64
116	7.51	125.5	31.9	1.6	2709.9	6019	6116.9	1.44	36.6	15	55.7
117	8.06	109.5	24.85	1.8	5364.6	2504	3089	1.4	55.34	15	111.05
118	8.32	98	44.6	1.7	9685.9	1026	8638.5	1.22	54.6	15	94.63
119	6.68	147	36.3	1.1	752	9559.3	7281.4	0.66	32.92	15	90.92
120	8.43	82.5	45.9	0.8	6799.8	7374.8	7905.2	0.89	62.69	15	117.92
121	8.18	100.5	31.55	1.1	6255.3	9530.9	1614.8	1.43	35.99	15	47.47
122	7.63	110.5	25.4	1.1	2339.6	8206.3	2632.8	1.1	31.45	15	66.69
123	7.81	97.5	43.85	1.8	4725.4	9844	8081.3	1.12	20	15	76.71
124	8.79	54.5	33.65	1	4308.7	5291.3	5137.8	0.42	42.6	22	90.02
125	8.91	46.5	45.4	0.9	8656.1	8116.4	5240.6	1.36	43.28	22	105.64
126	6.23	105	32.35	1.4	745	7584.7	5809.2	1.35	30.55	22	244.69
127	8.27	39.5	34.4	1.9	3623.3	2813.9	7039.9	1.48	41.83	22	62.18
128	8.26	29.5	20.42	1.5	3322	3702.7	1749.9	1.74	38.15	22	75.94
129	8.61	78	50.8	1.2	5777.8	8936.9	8402.4	1.7	58.82	22	114.43
130	8.59	82.5	29.45	1.2	3396	4988.2	4195.4	0.94	58.51	22	121.51
131	6.2	171.5	11.28	1.6	977	3090.2	673.2	1.73	65.42	22	235.1
132	4.21	225	26.05	0.5	342.1	2023.5	6890.1	1.66	61.98	22	267.74
133	8.64	50	35.85	1	2400.2	3850.1	7883	0.28	40.19	22	51.94
134	8.7	65.5	51.05	1.4	1101.9	6853.6	8672.9	1.38	64.69	22	202.35

Dato	pH	orp	Ω	pco	cac	soc	clc	acc	T	t	y _{max}
		mV	mS/cm	bar	wppm	wppm	wppm	mL	°C	días	μm
135	8.85	82	39.55	0.8	5719.7	1689.1	7813	1.04	48.92	22	90.02
136	8.71	94	45.85	1.2	4127	4151.2	9829.7	0.83	72	22	146.94
137	8.44	103.5	28.4	0.8	1733.9	1234.3	7144.1	0.34	34.4	22	59.74
138	8.6	99	40.85	0.9	5241.1	1017.1	9298.9	1.72	63.5	22	90.92
139	8.87	98.5	37.6	1.7	4392.7	1780.3	8361.7	0.39	65.82	22	169.02
140	8.7	105	53.3	1.8	5827.8	8819.6	9249.3	1.07	62.88	22	66.02
141	8.54	96.5	38	1.4	2190.3	3387.9	9364.9	0.2	37.02	22	79.04
142	7.54	151.5	20.42	1	2594.6	4850.6	2070	1.89	48.28	30	54.6
143	4.06	251.5	22.85	0.6	379.1	832.6	3037.7	1.48	50.79	30	252.14
144	8.17	57	28	1	7063	5962.7	1301.7	1.84	50.31	30	102.51
145	7.47	114	18.69	1.2	1567.8	5910.2	1859.5	1.01	37.91	30	134.29
146	7.56	118	29.45	0.9	1682.3	8354.9	4531.1	0.93	43.72	30	107.77
147	8.34	88	33	1.1	8295.6	7950.4	1197.3	1.63	57.31	30	172.43
148	8.2	102	48.4	1.1	8044.6	4467.5	9428.7	1.6	65.01	30	179.47
149	8.49	89	34.1	1.2	6139.2	4905.2	5295.9	0.13	33.94	30	92.76
150	3.91	274	20.59	1	143.4	882.5	4051	0.83	44.92	30	239.85
151	4.12	257.5	20.2	1.8	455.5	913.5	4807.4	1.31	41.5	30	223.63
152	6.7	158	29.1	0.6	950.6	2740.4	4748.4	0.81	30.61	30	141.17
153	8.33	85.5	47	1.2	8800.7	3726.6	9194.2	0.59	30.42	30	64.07
154	7.9	97.5	26.25	1.8	540.4	8098.6	1696	1.4	67.35	30	257.24
155	8.22	102.5	49.3	1.9	7622.2	6337.1	8876.1	1.2	66.81	30	174.16
156	8.13	102	12.89	1.6	1758.3	4040.1	225.3	0.24	55.97	30	79.84
157	7.8	115.5	38.15	1.5	3619.5	3646.4	9572	0.65	31.72	30	57.4
158	8.52	86.5	24.65	0.9	6117.5	950.6	3153	0.51	52.82	30	154.47
159	7.62	125.5	33.9	0.8	3113.6	8434.4	5386.9	1.64	33.14	30	40.85
160	8.05	104	20.58	2	2597.1	2872.8	3142.3	0.44	33.14	30	160.77
161	8.1	101.5	35.75	1.7	6659.2	904.9	7013.3	1.81	33.14	30	151.41
162	8.15	103	54.85	1.8	8123.1	8750.7	9952.4	1.3	33.14	30	138.38

Dato	pH	orp	Ω	pco	cac	soc	clc	acc	T	t	y _{max}
		mV	mS/cm	bar	wppm	wppm	wppm	mL	°C	días	μm
163	8.45	89.5	41.75	0.7	9487.7	7801.4	4167.4	1.8	33.14	30	149.9
164	8.64	92.5	40.65	0.6	9811.2	5489.4	4647.1	1.07	33.14	30	157.59
165	8.18	102.5	22.85	1.6	5753.2	4687.5	858.2	0.8	33.14	30	91.84
166	7.03	116	22.5	1.6	1339.7	6045.7	3330.1	1.08	33.14	30	157.59
167	7.34	120	24.6	0.7	2460.2	366.7	6303.3	1.68	33.14	30	62.18
168	7.96	107	42	1.1	2076.7	4274.8	8892.9	1.39	33.14	30	184.93
169	8.57	95	31.75	0.6	5542.3	1012.1	6638	0.29	33.14	30	54.6
170	8.04	99	38	1.5	5193.5	5428.6	6896.9	1.1	33.14	30	102.51
171	8.11	104.5	32	2	8356.7	9797.8	170	0.88	33.14	30	43.38

APÉNDICE B
MÉTODO DE PROBABILIDAD
EMPLEADO

APÉNDICE B

La prueba de Kolmogorv-Smirnov (K-S) de una muestra es una test de bondad de ajuste. Es decir, ayuda a determinar el grado de aceptación entre la distribución de un conjunto de valores de la muestra (valores observados o experimentales) y alguna distribución de probabilidad teórica específica. Establece si convenientemente puede pensarse que las mediciones muestrales provengan de una población que tenga esa distribución teórica. En esta prueba se compara la distribución de frecuencia acumulativa de la distribución teórica con la distribución de frecuencia acumulativa observada. Se determina el punto en el que estas dos distribuciones muestran la mayor divergencia^[86, 59].

Este método es válido únicamente para funciones de probabilidad continuas y admite tamaños de la muestra pequeños.

Los pasos a seguir en este método son los siguientes:

1. Planteamiento:

- Se definen las hipótesis:

$h_0 = X \sim F_0$ Los datos siguen una distribución dada

$H_0 \neq X \sim F_0$ Los datos no siguen una distribución dada

- Se **estiman** los **parámetros** de los que depende F_0 a partir de los datos de la muestra (en caso de que no se conozcan).

2. Definir la **diferencia** entre los datos muestrales y la hipótesis nula. En este caso mide la **diferencia** entre la **función de distribución esperada** (suponiendo cierta H_0) y una **función de distribución obtenida a partir de la muestra**.

La función de distribución obtenida a partir de la muestra recibe el nombre de **función de distribución empírica**, y para hallarla hay que seguir los siguientes pasos:

- Se ordenan los valores de la muestra de menor a mayor:
 $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_n$
- Se define la **función de distribución empírica**:

$$F_n(x) \begin{cases} 0 & x < x_1 \\ \frac{1}{n} & x_1 < x < x_2 \\ \frac{2}{n} & x_2 < x < x_3 \\ \dots & \dots \\ \frac{n-1}{n} & x_{n-1} < x < x_n \\ 1 & x > x_n \end{cases}$$

La medida de discrepancia en este caso se define como:

$$D_n = \max |F_n(x) - F_0(x)|$$

Siendo F_0 la función de distribución del modelo a contrastar. Para calcularlo, se tiene que:

$$D_n = \max_i D_n(x_i) \quad \text{y} \quad D_n(x_i) = \max\{|F_n(x_{i-1}) - F_0(x_i)|, |F_n(x_i) - F_0(x_i)|\}$$

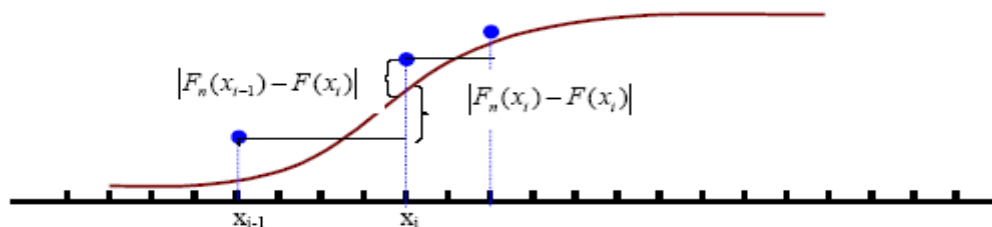


Figura B.1. Ilustración de la prueba de Kolmogorov-Smirnov donde la línea roja representa la función de distribución acumulativa y los puntos azules la distancia de la prueba.

(Como F_n es una función escalonada, sólo hay probabilidad en los puntos de salto, por lo que la diferencia máxima se encuentra en los extremos de los escalones)

3. Decidir qué discrepancia consideramos inadmisibile con H_0 : **criterio para rechazar H_0 .**

Si denotamos por d el valor de D_n obtenido a partir de la muestra:

- **Se Acepta H_0** (la v.a. sigue el modelo propuesto) si $d \notin RC$ (**región crítica**)
- **Se rechaza H_0** (la v.a. no sigue el modelo propuesto) si $d \in RC$ (**región crítica**)

En este caso, $p = P(D_n > d)$.

Se acepta o rechaza H_0 , según los criterios habituales del valor p , es decir, $p > 0.05$ se acepta función teórica como representativa de los datos.

En el caso de este proyecto de investigación, se utilizó el paquete de computo Wolfram Mathematica V. 10.0 que en el comando *KolmogorovSmirnovTest[data, dist]*, incluye evalúa los datos empíricos respecto a una distribución teórica.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. G. Koch, J. Varney, N. Thomson, O. Moghissi, M. Gould, and J. Payer, "International Measure of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study", NACE International, Houston TX, USA, (2016).
2. F. Caleyó, L. Alfonso, J. Alcántara, and J. M. Hallen, On the estimation of failure rates of multiple pipeline systems, *Journal of Pressure. Vessel Technology*, 130 (2) (2008) 0217041- 0217048.
3. JC Velazquez, F Caleyó, A Valor, JM Hallen, Predictive model for pitting corrosion in buried oil and gas pipelines, *Corrosion*, 65, 2009, 332-342
4. F Caleyó, JC Velázquez, A Valor, JM Hallen, Markov chain modelling of pitting corrosion in underground pipelines, *Corrosion Science*, 51, 2009, 2197-2207
5. Alma Valor, Francisco Caleyó, José M Hallen, Julio C Velázquez, Reliability assessment of buried pipelines based on different corrosion rate models, *Corrosion Science* 66, 2009, 78-87
6. F Caleyó, A Valor, JC Velázquez, JM Hallen, Análisis de los diferentes modelos de velocidad de crecimiento de defectos causados por corrosión en la confiabilidad de tuberías de acero al carbono que transportan hidrocarburos, *Revista mexicana de ingeniería química*, Vol 13, 2014, 493-508
7. JC Velázquez, A Valor, F Caleyó, V Venegas, Jose Hiram Espina-Hernandez, JM Hallen, MB Lopez, Study helps model buried pipeline pitting corrosion, *Oil & Gas Journal*, 107, Vol. 107, No. 27, 2009, 64
8. JC Velazquez, A Valor, E Caleyó, V Venegas, Jose Hiram Espina-Hernandez, JM Hallen, MR Lopez, Pitting corrosion models improve integrity management, reliability, *Oil & Gas Journal*, 107, Vol. 107, No. 28, 2009, 56
9. R. Heidersbach, *Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production*, first ed., Wiley Series, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2011.
10. A.S. Yaro, K.R. Abdul-Khalik, A.A. Khadom, Effect of CO₂ corrosion behavior of mild steel in oilfield produced water, *J. Loss Prev. Process Ind.* 38 (2015) 24–38.

-
11. S. Papavinasam, *Corrosion Control in the Oil and Gas Industry*, first ed., Gulf Professional Pub., San Diego, California, 2014.
 12. B. Mishra, S. Al-Hassan, D.L. Olson, M.M. Salama, Development of a predictive model for activation-controlled corrosion of steel in solutions containing carbon dioxide, *Corrosion* 53 (1997) 852–859.
 13. S. Nešić, Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines—A review, *Corros. Sci.* 49 (2007) 4308–4338.
 14. A. Rim-Rukeh, Physico-chemical analyses and corrosion effect of produced water on low carbon steel, *Global J. Pure Appl. Sci.* 11 (2005) 511–515.
 15. L.S. Moisseeva, Carbon dioxide corrosion of oil and gas field equipment, *Prot. Met.* 41 (2005) 76–83.
 16. S. Papavinasam, A. Doiron, R. Winston Revie, Model to predict internal pitting corrosion of oil and gas pipelines, *Corrosion* 66 (2010) 035006–035006-11.
 17. F. Vitse, S. Nešić, Y. Gunaltun, D. Larrey de Torreben, P. Duchet-Suchaux, Mechanistic Model for the Prediction of Top-of-the-Line Corrosion Risk, *Corrosion* 59 (2003) 1075–1084.
 18. A. Demoz, S. Papavinasam, O. Omotoso, K. Michaelian, R.W. Revie, Effect of field operational variables on internal pitting corrosion of oil and gas pipelines, *Corrosion* 65 (2009) 741–747.
 19. M. Nordsveen, S. Nešić, R. Nyborg, A. Stangeland, A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films-part 1: theory and verification, *Corrosion* 59 (2003) 443–456.
 20. M. Nordsveen, S. Nešić, R. Nyborg, A. Stangeland, A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films-part 2: a numerical experiment, *Corrosion* 59 (2003) 489–497.
 21. M. Nordsveen, S. Nešić, R. Nyborg, A. Stangeland, A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films-part 3: film growth model, *Corrosion* 59 (2003) 616–628.
 22. S. Bradford, *Practical Handbook of Corrosion Control in Soils*, second ed., CASTI Corrosion Series, Edmonton, Canada, 2000.

-
23. F. Ahmadun, A. Pendashteh, L. Abdullah, D. Biaka, S. Madaeni, Z. Abidin, Review of technologies for oil and gas produced water treatment, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 530–551.
 24. X. Wang, J. Xu, C. Sun, M. Yan, Effect of oilfield produced water on corrosion of pipeline, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 8656–8667.
 25. H. Bohni, Localized corrosion of passive metals, in: R. Winston Revie (Ed.), *Ullrich's Corrosion Handbook*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2011(Chapter 13).
 26. S.D. Cramer, B.S. Covino Jr., Fundamentals, testing, and protection in metals, *ASM Handbook*, 10th ed., Corrosion, vol. 13 A, ASM International, Materials Park, OH, 2003.
 27. M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, third ed., McGraw-Hill, New York, 2005.
 28. W. Sun, S. Nešić, R.C. Woollam, The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate (FeCO_3) solubility limit, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1273–1276.
 29. S. Arzola, M.E. Palomar-Pardavé, J. Genesca, Effect of resistivity on the corrosion mechanism of mild steel in sodium sulfate solutions, *J. Appl. Electrochem.* 33, (2003) 1233–1237.
 30. S. Nešić, L. Lunde, Carbon dioxide corrosion of carbon steel in two-phase flow, *Corrosion* 50 (1994) 717–727.
 31. C. de Waard, D.E. Milliams, Carbonic acid corrosion of steel, *Corrosion* 31 (1975) 177–181.
 32. C. de Waard, U. Lotz, D.E. Milliams, Predictive model for CO_2 corrosion engineering in wet natural gas pipelines, *Corrosion* 47 (1991) 976–985.
 33. S. Nešić, J. Postlethwaite, S. Olsen, An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions, *Corrosion* 52 (1996), 280–294.
 34. W. Li, B. Brown, D. Young, S. Nesic, Investigation of pseudo-passivation of mild steel in CO_2 corrosion, *Corrosion* 70 (2014) 294–302.
 35. J.L. Crolet, N. Thevenot, S. Nešić, Role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion layers, *Corrosion* 54 (1998) 194–203.

-
36. A. Dugstad, Mechanism of protective film formation during CO₂ corrosion of carbon steel, CORROSION/98, Paper No. 31, NACE, Houston, TX, 1998.
 37. R. Nyborg, A. Dugstad, Mesa corrosion attack in carbon steel and 0.5% chromium steel, CORROSION/98, Paper No. 29, NACE, Houston, TX, 1998.
 - 38.[31] R. Nyborg, Initiation and growth of mesa corrosion attack during CO₂ corrosion of carbon steel, CORROSION/98, Paper No. 48, NACE, Houston, TX, 1998.
 39. W. Li, B.F.M. Pots, B. Brown, K.E. Kee, S. Nesic, A direct measurement of wall shear stress in multiphase flow – is it an important parameter in CO₂ corrosion of carbon steel pipelines? Corros. Sci. 110 (2016) 35–45.
 40. M. Romanoff, Underground corrosion, National Bureau of Standard, NBS Circular 579, ASTM International, Washington, D.C., 1957.
 41. ASTM G16-95, Standard Guide for Applying Statistics to ANALYSIS OF CORROSION DATA, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
 42. ASTM G46-94, Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013 (2013).
 43. P.S. Pao, S.J. Gill, C.R. Feng, K.K., Corrosion–fatigue crack growth in friction stir welded Al 7050, Scr. Mater. 45 (2001) 605–612.
 44. G. Terán, S. Capula-Colindres, D. Angeles-Herrera, J.C. Velázquez, M.J. Fernández-Cueto, Estimation of fracture toughness K_{IC} from Charpy impact test data in T-welded connections repaired by grinding and wet welding, Eng. Fract. Mech. 153 (2016) 351–359.
 45. C.Q. Li, M. Mahmoodian, Risk based service life prediction of underground cast iron pipes subjected to corrosion, Reliab. Eng. Syst. Saf. 119 (2013) 102–108.
 46. Y. Katano, K. Miyata, H. Shimizu, T. Isogai, Predictive model for pit growth on underground pipes, Corrosion 59 (2003) 115–161.
 47. S.F. Mughabghab, T.M. Sullivan, Evaluation of the pitting corrosion of carbon steels and other ferrous metals in soil systems, Waste Manag. 9 (1989) 239–251.

-
-
48. J.C. Velázquez, F. Caleyó, A. Valor, J.M. Hallen, Technical note: field study-pitting corrosion of underground pipelines related to local soil and pipe characteristics, *Corrosion* 66 (2010) 016001–016005.
 49. F. Caleyó, J.L. Gonzalez, J.M. Hallen, A study on the reliability assessment methodology for pipelines with active corrosion defects, *Int. J. Press. Vessel. Pip.* 79, (2002) 77–86.
 50. https://es.wikipedia.org/wiki/Agua_producida
 51. Alima Turkayeva, Gulia Jamalova, Umut Mussina, Mels Oshakbayev, Lelde Timma, Jelena Pubule, Dagnija Blumberga, Chemical and Microbiological Nature of Produced Water Treatment Biotechnology Energy ,*Procedia*, Volume 113, May 2017, Pages 116-120
 52. http://www.rigzone.com/training/insight.asp?insight_id=313
 53. http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/s/secondary_recovery.aspx
 54. [47] ANSI/API Specification 5L. Specification for line pipe. 44th ed. Washington: American Petroleum Institute; 2007
 55. <http://www.pemex.com/nuestro-negocio/logistica/Paginas/ductos.aspx>
 56. McAllister, E.W. (2009). Pipeline rules of thumb handbook. 7th edition, Elsevier Inc.
 57. Pratiksha Jain, Mohita Sharma, Prem Dureja, Priyangshu M. Sarma, Bioelectrochemical approaches for removal of sulfate, hydrocarbon and salinity from produced water, *Chemosphere* 166 (2017) pp. 96.
 58. Gen Li, Bing Bai, Kenneth H. Carlson, Characterization of solids in produced water from wells fractured with recycled and fresh water, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 144(2016)91–98.
 59. Hajar Fakharian , Hamid Ganji, Abbas Naderifar, Desalination of high salinity produced water using natural gas hydrate, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 72 (2017) 157–162.
 60. Yves Thibault, Joanne Gamage McEvoy, Saviz Mortazavi, Derek Smith, Alex Doiron, Characterization of fouling processes in ceramic membranes used for the recovery and recycle of oil sands produced water, *Journal of Membrane Science* 540 (2017) 307–320

-
61. Emily A. Chittick, Tanja Srebotnjak, An analysis of chemicals and other constituents found in produced water from hydraulically fractured wells in California and the challenges for wastewater management, *Journal of Environmental Management* 204 (2017) 502
 62. Tania L.S. Silva, Sergio Morales-Torres, Sergio Castro-Silva, Jose L. Figueiredo, Adrian M.T. Silva, An overview on exploration and environmental impact of unconventional gas sources and treatment options for produced water, *Journal of Environmental Management* 200 (2017) 511
 63. Anand Venkatesan, Phillip C. Wankat, Produced water desalination: An exploratory study, *Desalination* 404 (2017) 328–340
 64. Stiff, H. A. and Davis, L. E.: "A Method for Predicting the Tendency of Oil Field Waters to Deposit Calcium Carbonate," *Transactions A1ME*, Vol. 195, 1952
 65. MA Nessim Estimating the risk of pipeline failure due to corrosion , in: R. Winston Revie (Ed.), *Uligh's Corrosion Handbook*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2011(Chapter 5).
 66. F.M. Dekking, C. Kraaikamp, H.P. Lopuhaa, L.E. Meester, *A modern Introduction to probability and Statistics*, Springer, London UK, 2005.
 67. Easyfit: distribution fitting software, available at <http://www.mathwave.com> (accessed September 2015).
 68. Wolfram Research, Inc., *Mathematica*, Version 10, (2014) (Champaign, IL).
 69. S. Mangano, *Mathematica Cookbook*, O'Reilly Media, California, USA, 2010.
 70. *SPSS Statistics for Windows*, SPSS Inc. Released 2008, Version 17.0. Chicago.
 71. C. Pérez, *Técnicas de análisis de datos con SPSS 15*, Pearson Prentice Hall, Madrid, Spain, 2009.
 72. N. Laycock, S. Hodges, D. Krouse, D. Keen, P. Laycock, Pitting of carbon steel heat exchanger tubes in industrial cooling water systems, *J. Corros. Sci. Eng.* 6 (2003) 24–28.
 73. D. Rivas, F. Caleyó, A. Valor, J.M. Hallen, Extreme value analysis applied to pitting corrosion experiments in low carbon steel: Comparison of block maxima and peak over threshold approaches, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3193–3204.

-
-
74. D. Ruppert, *Statistics and finance: an introduction*, Springer Text in Statistics, Springer, New York, US, 2006.
 75. B. Tabachnic, L.S. Fidell, *Using Multivariate Statistics*, fifth ed., Pearson, Harper, and Row Publishers, New York, NY, 2005.
 76. S.N. Lvov, *Introduction to Electrochemical Science and Engineering*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, 2015.
 77. R.D. Delaune, K.R. Reddy, Redox potential, *Encyclopedia of Soils in the Environment*, Daniel Hillel, Elsevier, Academic Press, New York, NY, USA, 2005.
 78. Lev I. Krishtalik, pH-dependent redox potential: how to use it correctly in the activation energy analysis, *Biochim. Biophys. Acta Biomembr. Bioenerg.* 1604 (2003) 13–21.
 79. J. Schuring, H.D. Schultz, W.R. Fischer, J. Bottcher, W.H.M. Duijnsveld, *Redox: Fundamentals, Process and Applications*, Springer, Berlin, Germany, 2000.
 80. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Brooks Cole, California, USA, 2013.
 81. R.A. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte solutions*, Dover Books on Chemistry, second ed., Dover Publications, London, U.K., 2002.
 82. <http://www.ias.surrey.ac.uk/workshops/membranes/papers/Hickner.pdf> (accessed March 2016).
 83. J.D. HEM, Restraints on dissolved ferrous iron imposed by bicarbonate redox potential, and pH, U.S. Geological Survey, *Chemistry of Iron in Natural Water*, Govt. Print. Off, Washington, U.S., 1962.
 84. A. Valor F. Caleyó L. Alfonso J.C. Velázquez J.M. Hallen Markov chain models for the stochastic modeling of pitting corrosion. *Math. Probl. Eng.* 2013, (Article ID 108386, 9 pages).
 85. J.C. Velázquez, J. Van Der Weide, E. Hernández, H.H. Hernández, Statistical modelling of pitting corrosion: extrapolation of the maximum pit depth-growth, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 4129–4143.

-
-
86. J.C. Velázquez, G. Barenca, G. Teran, E. Hernández-Sánchez, S. Capula-Colindres, J. Hernández-Sánchez, H. Herrera-Hernández, Estimation of metal loss by corrosion process in heat exchangers applied to hydrotreating systems, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 7929–7940.
 87. M.B. Kermani, A. Morshed, Carbon dioxide corrosion in oil and gas production- A compendium, *Corrosion* 59 (2003) 659–683.
 88. X. Jiang, S. Nešić, B. Kinsella, B. Brown, D. Young, Electrochemical investigation of the role of Cl⁻ on localized carbon dioxide corrosion behavior of mild steel, *Corrosion* 69 (2013) 15–24.
 89. Y. Wang, G. Cheng, W. Wu, Q. Qiao, Y. Li, X. Li, Effect of pH and chloride on the micro-mechanism of pitting corrosion for high strength pipeline steel in aerated NaCl solutions, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 746–756.
 90. F. Pessu, R. Barker, A. Neville, The influence of pH on localized corrosion behavior of X65 carbon steel in CO₂-saturated brines, *Corrosion* 71 (2015) 1452–1466.
 91. F. Pessu, Y. Hua, R. Barker, A. Neville, An investigation of the overall corrosion behaviour of X65 (UNS K03014) carbon steel in different H₂S-CO₂-containing environments, *Corrosion* 72 (2016) 78–94.
 92. Q.Y. Liu, L.J. Mao, S.W. Zhou, Effects of chloride content on CO₂ corrosion of carbon steel in simulated oil and gas well environments, *Corros. Sci.* 84 (2014) 165–171.
 93. https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:743Eh54tx2AJ:https://www.u-cursos.cl/ingenieria/2005/1/IN47B/1/material_docente/bajar%3Fid_material%3D60939+%&cd=26&hl=es-419&ct=clnk&gl=mx



Modeling localized corrosion of pipeline steels in oilfield produced water environments



J.C. Velázquez^{a,b,*}, J.C. Cruz-Ramírez^c, A. Valor^{c,d}, V. Venegas^c, F. Caleyó^c,
J.M. Hallen^c

^a Departamento de Ingeniería Química Industrial, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, UPALM Edif. 7, Zacatenco, Mexico City 07738, Mexico

^b Gerencia de Ingeniería y Costos, Pemex Transformación Industrial, Piso 6 Edif. B1, Centro Administrativo Pemex, Marina Nacional 329, Col. Petróleos Mexicanos, Mexico City 11311, Mexico

^c Departamento de Ingeniería Metalúrgica, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, UPALM Edif. 7, Zacatenco, Mexico City 07738, Mexico

^d Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, ESIME-Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, Mexico City 07738, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Modeling
Localized corrosion
Pipeline steels
Produced waters

ABSTRACT

A model for the estimation of the time evolution of maximum depth of localized corrosion defects caused under oilfield produced water environments has been developed. It takes into consideration the chemical composition of the produced water and other physical parameters. Immersion tests were conducted using coupons of an API 5L X60 pipeline steel under different experimental conditions and periods. The time dependence of the maximum pit depth was modeled as a power function of time, which was successfully fitted to the obtained experimental data using regression analysis. The main result of this analysis was represented by a holistic model which includes the most important variables involved in the pipeline internal corrosion process in produced waters.

1. Introduction

The term “produced waters” is used to refer to waters that come from production oil and gas wells [1–2]. As a combination of formation waters and condensates in various proportions, produced waters commonly contain salts, organic acids, carbon dioxide, and other organic compounds. To reach maximum oil recovery, produced waters can be re-injected into reservoirs to help force the hydrocarbons to the surface. To do this, produced waters need to be transmitted by dedicated pipelines. Produced waters can be very salty, as in oil wells, or almost pure as the condensates of some gas wells. In these two extremes, their corrosivity can be very high due to the presence of chloride ions in the former and of dissolved gases (CO₂, H₂S) in the latter [1–2]. It is therefore expected that corrosion due to produced waters can mainly (although not uniquely) affect upstream¹ pipelines and pipelines used to transport them.

As it was reported by F. Caleyó and coworkers [3], failures in the form of small leaks dominate the incident statistics in upstream oil and gas pipelines in Mexico. Produced water-related small leaks due to internal corrosion in upstream and produced water pipelines can contaminate soils and water bodies and lead to catastrophic accidents in ageing production fields. Therefore, the integrity management of upstream and produced water pipelines is a challenge for companies that operate mature reservoirs, especially with regard to internal corrosion threats.

* Corresponding author at: Departamento de Ingeniería Química Industrial, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, UPALM Edif. 7, Zacatenco, Mexico City 07738, Mexico

E-mail addresses: julio.cesar.velazqueza@pemex.com, jcva8008@yahoo.com.mx (J.C. Velázquez).

¹ The term “upstream pipelines” is used in this paper as defined in Ref. [1] that is, enclosing categories such as production, gathering, flowlines, and other pipelines involved in the oilfield production.

In order to successfully model localized corrosion in produced water environments, it is important to define which factors would exert the greatest influence on internal corrosion in pipelines operating under the influence of these conditions. A review of the literature indicates that pH, salts content, conductivity, carbon dioxide partial pressure, organic acids content, and temperature are the factors that provoke the greatest internal damage in upstream pipelines [1–14]. It is a well-known fact that pH is a key factor in internal corrosion mechanisms. The effect of pH on carbon steel corrosion is described by two electrochemical mechanisms. On the one hand, when the electrolyte pH is equal to or higher than 7 (neutral or alkaline solutions) the formation of iron oxides and hydroxides is enhanced and governed by the following reaction [15]:



On the other hand, in acidic solutions, the growth of fully or partially protective films in the form of iron oxides and hydroxides is not possible [15] and the metal surface is exposed to the environment as acid reduction occurs according to:



In neutral and basic environments, the cathodic reaction can be represented by the following equation:



Or even under very strong acidic conditions, it is possible to observe the hydrogen gas formation.



It is important to mention that it is well recognized the presence of dissolved oxygen in produced waters transmitted by pipelines [16,17].

Carbon steels undergoing corrosion in acidic solutions are expected to suffer a more accelerated deterioration due to the fact that the formation of protective layers, mainly in the forms of iron oxides and hydroxides, or even iron carbonate, is inhibited.

Steel corrosion in oilfield waters is largely determined by the water composition. It is well known that the presence of some inorganic salts such as NaCl, KCl, and CaCl₂ has a significant effect on the extent and growth of localized corrosion [18–19]. The presence of chloride ions increases the probability of passivity layer breakdown and inclusion dissolution, and also allows for the stable growth of pits over time [20]. In contrast, the presence of carbonate ions (CO₃²⁻)—an indicator of the water hardness and alkalinity—enhances the formation of protective layers/scales on the steel surface which reduces the corrosion damage [21]. Finally, sulfate (SO₄²⁻) ions, commonly found in ground waters, diminish the corrosion damage as well if their content is above 1000 ppm [22].

Organic acids are also found in oilfield waters; they are usually covalent and weak and, as a rule, they are the main source of hydrogen ions in these waters. For example, acetic acid is stronger than carbonic acid (pKa 4.76 vs. 6.35, at 25 °C) and able to form scales of iron acetates. However, the solubility of these scales is greater than that of other scales such as calcium carbonate, so that the degree of protection that they offer is very poor [6].

Two other variables that are recognized for their ability to speed up all the processes involved in internal corrosion are electrolyte conductivity and temperature [4,20]. The conductivity of an electrolyte is a measure of its ability to conduct current through ionic transport and therefore indicates the amount of dissolved ions in it. Corrosion rate increases at higher values of conductivity. In most cases, an increase in temperature will promote corrosion; however, in some situations, the rate of salt precipitation also increases with temperature [5,6,9]. Therefore, at relatively high temperatures (> 60 °C), a decrease in general or uniform corrosion activity can be observed due to the formation of stable protective corrosion product films such as iron carbonate. This film formation is also influenced by carbonate concentration and pH level [6]. According to this, temperature could have two opposite effects on corrosion depending on its value and on the composition of the corroding environment.

Pipeline CO₂ corrosion has been extensively studied and modeled since the 1950's [1–4,23]. Low CO₂ partial pressures are found in produced water pipelines; in contrast, deep hot gas wells show high concentrations of CO₂. This has made CO₂ corrosion increasingly important and the focus of many studies in the last decades. The study of the effect of CO₂ partial pressure on internal corrosion is quite complicated because it depends on other variables [2,4,6]. For instance, according to the nomogram developed by de Waard and Milliams in the 1970's [24], the corrosion rate is directly proportional to the logarithm of the partial pressure of carbon dioxide and is also influenced by the operating temperature. In the 1990's, de Waard, Lotz, and Milliams [25] included correction factors that account for the influence of the metal surface scale formation on the corrosion rate. They concluded that the initial pH of the solution plays an important role in the scale formation process and that CO₂ corrosion rate determining factors were different at different temperature intervals and depend on the metal surface condition state (bare vs. filmed).

It is well known that CO₂–H₂O systems tend to form carbonic acid with the consequent pH reduction [4]. Nešić et al. [26] and W. Li et al. [27] have described a mechanistic model of CO₂ corrosion with protective films. They concluded that a threshold pH of 6.0 is necessary to get a protective corrosion product film; this could be even lower at higher partial pressure of CO₂ and at higher temperatures. This scale is a very protective film which significantly reduces uniform corrosion. This result was detailed in other three papers published by Nordsveen and co-workers in 2003 [12–14], where uniform corrosion rate was found to diminish at high pH values (as an example, see Fig. 11 in Ref. [14]). Recently, this result was corroborated in another paper by J.L. Crolet et al. [28].

In the particular case of pitting and mesa corrosion² caused by the local breakdown of the corrosion layer (or by localized

² Following Ref. [1] and the references herein, mesa corrosion is defined as “the corrosion in CO₂ environments that produce relatively flat surfaces where the metal is protected by carbonate films ... and fairly deep pits in the form of the flat-topped mesa mountains found in the southwestern US”. Fig. 5.67 in Reference [1] and Fig. 4.28 in Reference [4] illustrate clearly this kind of attack.

Table 1
Chemical composition (in wt%) of the studied pipeline steel coupons.

C	Mn	S	P	Si	Cu	Cr	Fe
0.230	1.270	0.024	0.018	0.070	0.036	0.012	Balance

corrosion under this layer), it has been established by Nyborg and Dugstad [29–31] that the damage is reduced at temperatures > 100 °C due to the improvement in the protectiveness of the iron carbonate film. According to these authors, at lower temperatures, mesa attack could take place through pit nucleation and coalescence due to localized corrosion beneath the iron carbonate film and the possible removal, by flow (shear) forces, of the film covering the newly formed corroded areas. In this sense, it is worth to mention that the removal by purely mechanical forces could be quite unlikely, at least in multiphase flow, as it was reported by W. Li et al. [32] in 2016. Corrosion rates as high as 20 mm/year, at 80 °C with 1.8 bar CO₂ partial pressure, and pH 5.8 have been observed due to this mechanism [29–31].

Regarding corrosion modeling, the power function of time constitutes one of the most successful empirical models used to describe the time evolution of corrosion phenomena such as uniform corrosion [33], pitting [33–35], corrosion fatigue [36] or even for fracture toughness estimation [38]. The history of the power model application to corrosion description seems to date back to the 1930s. One of the first times that this power law was applied to corrosion studies was in 1957 by Melvin Romanoff [33] in a work that is recognized by corrosion engineers throughout the world to be indispensable for the understanding of the corrosion behavior of metals in soil. Another common application in corrosion of this power function is shown in the “Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion” published by ASTM, which guides engineers in the use of inspection data to predict the remaining life of metallic structures undergoing pitting corrosion [37]. Also, the power function fits well the time evolution of localized corrosion defect depth for both external and internal corrosion in pipelines [39]. In this empirical model the maximum corrosion metal loss penetration (depth, y_{\max}) is expressed as a function of time (t) [33,35,40]:

$$y_{\max} = A(t - t_0)^b \quad (3)$$

where A is the scaling or proportionality coefficient, t_0 is the corrosion initiation time, and b is the power or exponent coefficient.

One advantage of using the power function model is that it can be fitted by statistical techniques to either field or laboratory corrosion data with A and b as regression parameters, which can be expressed as functions of the considered material and environment variables [35,40–42]. The success of such approach is that it helps calculate the defect depth (or metal loss) at any given location at a future time point given just that the environmental properties (included in the regression of the power-law parameters) are known.

Despite the great interest in developing mechanistic and electrochemical models for corrosion under produced water environments in connection with their ability to provide details of the corrosion phenomenon itself, the present research is focused on the development of an empirical model which rests on the statistical analysis of the variables and their interactions during the pitting corrosion growth process. This kind of models facilitate a different way to analyze the phenomenon when there are many variables involved with complex interactions among them, besides being useful in the industry because they usually are easy to understand and to apply in practice. The empirical models ease the way to determine the variables that exert the greatest influence on the internal corrosion of pipelines; this is also useful for designers and maintenance engineers that would prefer to be focused on monitoring these variables. S. Nešić described in Ref. [6] the importance and drawbacks of the empirical models, emphasizing their reliability when they are used in the appropriate range. In this paper, the purpose of developing an empirical model based on the use of a power-law function is to obtain a simple way to express the time evolution of the maximum pit depth under produced water environments that can be useful to corrosion engineers for developing sound corrosion management programs.

The lack of experimental data describing localized corrosion in these environments and of models aimed at estimating pit depth evolution over time drive this research. Based on the current knowledge about internal corrosion mechanism and using experimental data obtained through laboratory tests, a power function model has been proposed to describe maximum pit depth growth in such environments. This approach has helped determine the variables that exert the greatest influence on this corrosion damage.

Although it is recognized that all the pits have a 3D growth, in this research only the pit depth growth is taken into account in accordance with a common and useful practice in the oil and gas pipelines industry to estimate the pipeline reliability [43,44,45].

Finally, it is possible to state that the obtained model could help estimate the remaining life of oilfield pipelines, reduce the associated environmental damage, and allow for a better understanding about oilfield internal corrosion.

2. Experimental procedure

In order to model the time evolution of localized corrosion in produced water environments, experimental data were first obtained through laboratory immersion tests using coupons of an API 5L X60 pipeline steel, whose observed chemical composition and microstructure are shown in Table 1 and Fig. 1, respectively. To observe the microstructure, the coupons were mechanically polished with silicon carbide papers up to 1200 grit and 0.3 μm polishing suspension and cleaned ultrasonically in methanol for 3 min. The steel coupons showed the typical banded ferrite/pearlite microstructure of hot-rolled and recrystallized low-carbon steels, a pearlite content of 34%, and an average ferrite grain size of 24 μm.

To carry out the immersion tests, a total of 342 cube-shaped coupons with 1-cm sides were machined and embedded into epoxy

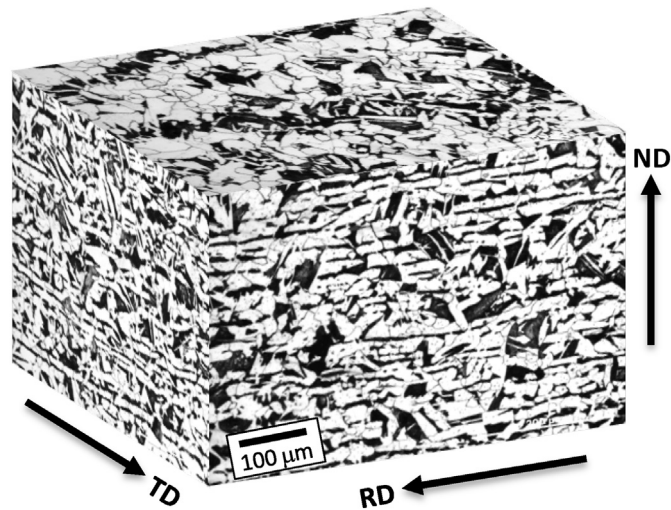


Fig. 1. Microstructure of the studied pipeline-steel coupons. RD, TD, and ND refer to the rolling, transverse, and normal directions of the steel plate, respectively.

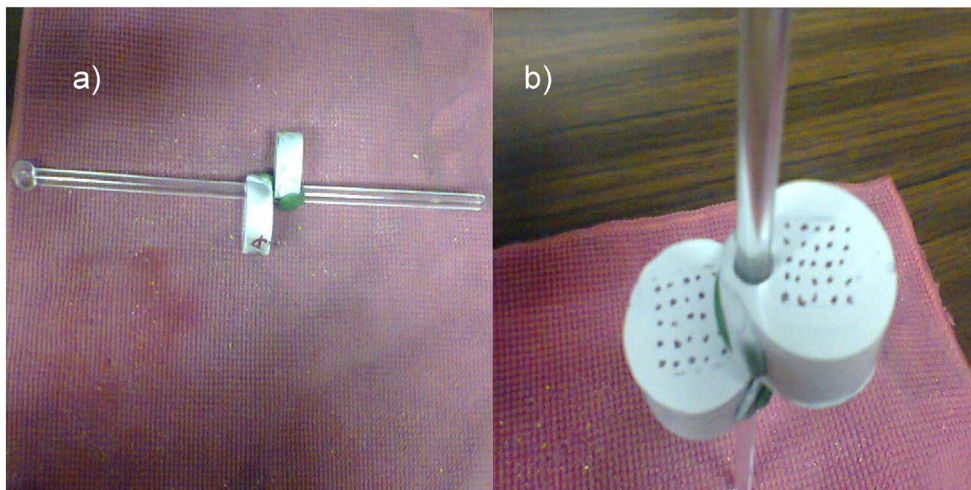


Fig. 2. (a) Coupons mounted on a plastic rod which is inserted into the container where immersion experiment takes place. (b) View of the top face of the prepared samples before immersion.

resin, allowing the two opposite faces parallel to the rolling plane of the starting steel plate to be exposed to the immersion solution. These faces were grounded down to 1200-grit SiC paper, and then painted using three light coats of a commercial epoxy spray paint with an epoxy ester-modified alkyd resin enamel formulation. After a 24-hour drying period, a 2-mm-step square lattice of 5×5 1-mm diameter coating holes were carefully created on both test surfaces of each coupon using a sharp scraper. These coating holes acted as localized bare steel zones where corrosion could start. A photograph of two prepared coupons, mounted in a plastic holder, and ready for immersion is presented in Fig. 2.

The chemical and physical variables to be used in each immersion test were selected taking into account the information gathered from the analysis of 41 produced water samples obtained from upstream pipelines operating in southern Mexico. The variables considered and their symbols are shown in Table 2, where the immersion time is included for the sake of completeness. A total of 171 synthetic solutions were prepared on the basis of a random sampling process over the empirical range of each variable of interest.³ For the sake of illustration, Fig. 3 shows the boxplot graphs of the pH data for the empirical and synthetic produced water solutions. It is important to remember that a boxplot is a suitable way of representing groups of numerical data through their quartiles. It is a standardized way of displaying the distribution of data based on the following summary: minimum, first quartile, median, third quartile, and maximum. In the simplest box plot the central rectangle spans from the first quartile to the third quartile (the interquartile range or IQR). A segment inside the rectangle shows the median, whiskers above and below the box show the locations of the minimum and maximum, respectively [46]. In Fig. 3, the box is determined by the 25th and 75th percentiles. The whiskers are

³ Details of pit depth measurements are given below.

Table 2
Variables used to model localized corrosion in produced water environments.

Variable	Symbol	Units
pH	<i>pH</i>	–
Redox potential	<i>orp</i>	mV
Conductivity	Ω	mS/cm
Partial pressure of CO ₂	<i>pco</i>	bar
Carbonate content	<i>cac</i>	wppm
Sulfate content	<i>soc</i>	wppm
Chloride content	<i>clc</i>	wppm
Acetic acid content	<i>acc</i>	mL
Temperature	<i>T</i>	°C
Time	<i>t</i>	days

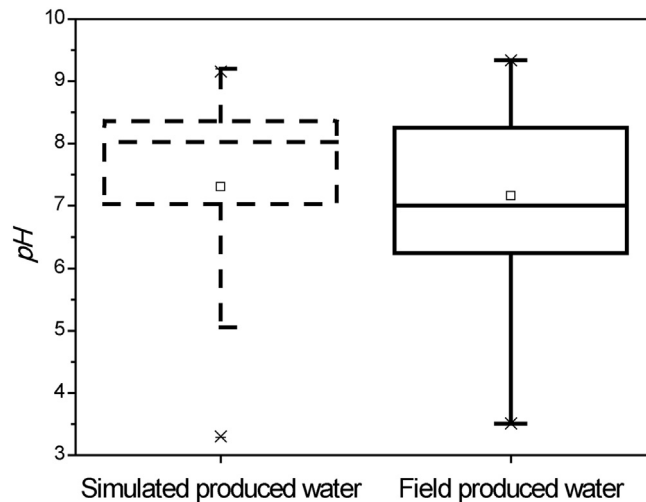


Fig. 3. Boxplot graphs of the pH data for the empirical (dashed line) and the initial values of the synthetic produced water solutions (solid line). The small square and horizontal line inside each box represent the mean and median of the analyzed data, respectively.

Table 3
Non-parametric description of the distributions of the variables and exposure periods used to carry out the immersion tests in the synthetic produced water solutions.

	<i>pH</i>	<i>orp</i> ^b (mV)	Ω (mS/cm)	<i>pco</i> (bar)	<i>cac</i> (wppm)	<i>soc</i> (wppm)	<i>clc</i> (wppm)	<i>acc</i> (mL)	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (days)
Mean	7.39	111	30.4	1.28	3631	4356	5246	0.99	47.2	13.9
COV ^a	0.22	0.47	0.37	0.36	0.79	0.76	0.55	0.53	0.28	0.67
Minimum	3.29	– 98.8	2.74	0.2	13.4	20.7	164	0.1	20	1
Maximum	9.19	300	57.6	2	9811	9992	9952	1.89	79	30

^a Coefficient of variation.
^b Relative to Ag/AgCl, 1 M KCl.

determined by the 5th and 95th percentiles. The “×” marks symbolize the 1st and 99th percentiles; while the “–” marks represent the minimum and the maximum values of the variable in question. In this research, the goal of the sampling process was to produce simulated conditions as close as possible in range, moments, and shape to the empirical data.

Table 3 shows the values of the mean and the coefficient of variation of each variable distribution. In order to show the relative uncertainty of each variable, Fig. 4 shows normalized boxplot graphs of the distributions of the variables considered to carry out the immersion tests in the synthetic produced water solutions. The meaning of the symbols in this figure is the same as in Fig. 3. To normalize the data presented in Fig. 4, it was necessary to rescale the features and bringing all the values into the [0,1] range. The following formula explains this calculation:

$$X' = \frac{X - X_{\min}}{X_{\max} - X_{\min}} \tag{4}$$

where X' is the normalized value of the variable, X is the variable's original value, and X_{\min} and X_{\max} are respectively the minimum and maximum values of the variable being normalized.

The immersion tests were conducted for periods of 1, 2, 5, 10, 15, 22, and 30 days, using two coupons (4 exposed surfaces) per

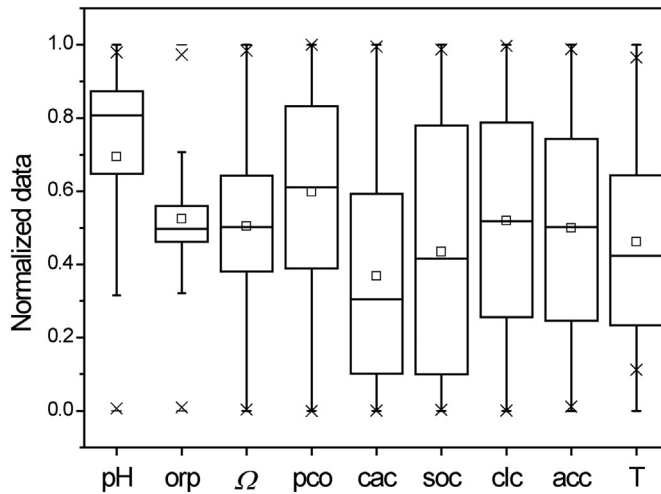


Fig. 4. Normalized boxplot graphs of the variables used in this study to model localized corrosion in simulated produced water environments.

test solution. The experimental setup used to carry out each test is shown in Fig. 5. Each solution and its test coupons were kept in a sealed 1-liter wide-mouth heavy duty HDPE bottle immersed in a warming water bath whose temperature was controlled by setting the current that passed through an isolated heating resistance located at the bottom of a closed expanded polystyrene (EP) foam container used to insulate the water bath. Each test was started after the water bath and solution had reached equilibrium at the test temperature, which was adjusted every 12-h to keep it within a $\pm 5^\circ\text{C}$ window around its target value. The level of the water bath was also checked every 12 h to keep it constant during the exposure period. A tire valve was added to each test bottle cap in order to achieve the target partial CO_2 pressure by direct injection of CO_2 into the test environment. This pressure was also adjusted every 12 h to keep it within a ± 0.2 bar window around the target partial pressure of CO_2 . The minimum and maximum (see Table 3) values of CO_2 partial pressure used in this research were provided by the operator of the pipelines.

After completion of each immersion test, the tested coupons were washed in running water and ultrasonically cleaned in methanol for 15 min. They were then dried and stored in a desiccator until the pit depth measurements were undertaken. Pit depths were measured in an Olympus PEM3 inverted metallurgical microscope with a micrometric screw coupled to the focus; the used magnification was $200\times$. The focusing screw scale was first calibrated for depth readings using a $100\text{-}\mu\text{m}$ -thick feeler gauge. Each pit depth was measured by focusing on the bottom and then on the surface at the pit mouth, taking the difference between the readings of the focusing screw for these two positions, and translating this difference into pit depth according to the initial calibration.

The measured depths were recorded in a database together with the characteristics of the solution used to conduct the test, the solution temperature and the exposure time. The statistical characterization of the obtained maximum pit depth distributions were carried out using the Easy Fit Professional 5.5 software, as indicated in Reference [47], together with the statistical data analysis

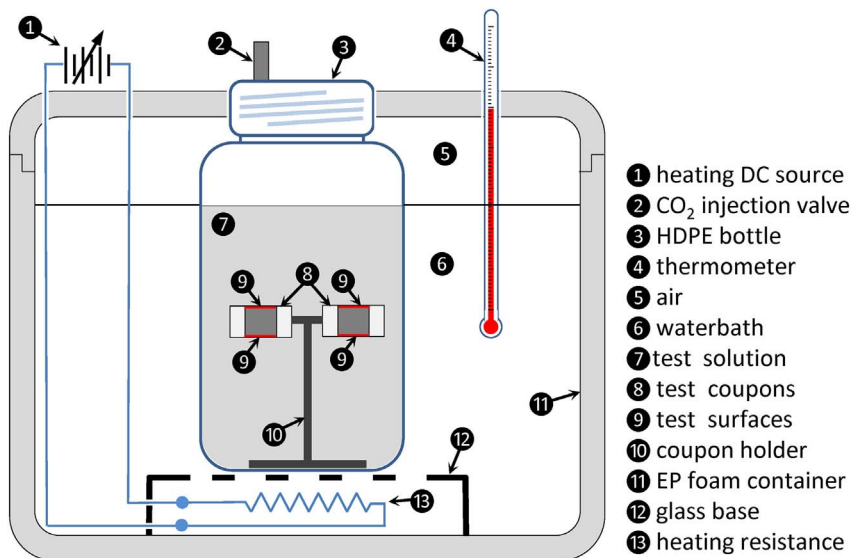


Fig. 5. Experimental setup used to conduct each immersion test.

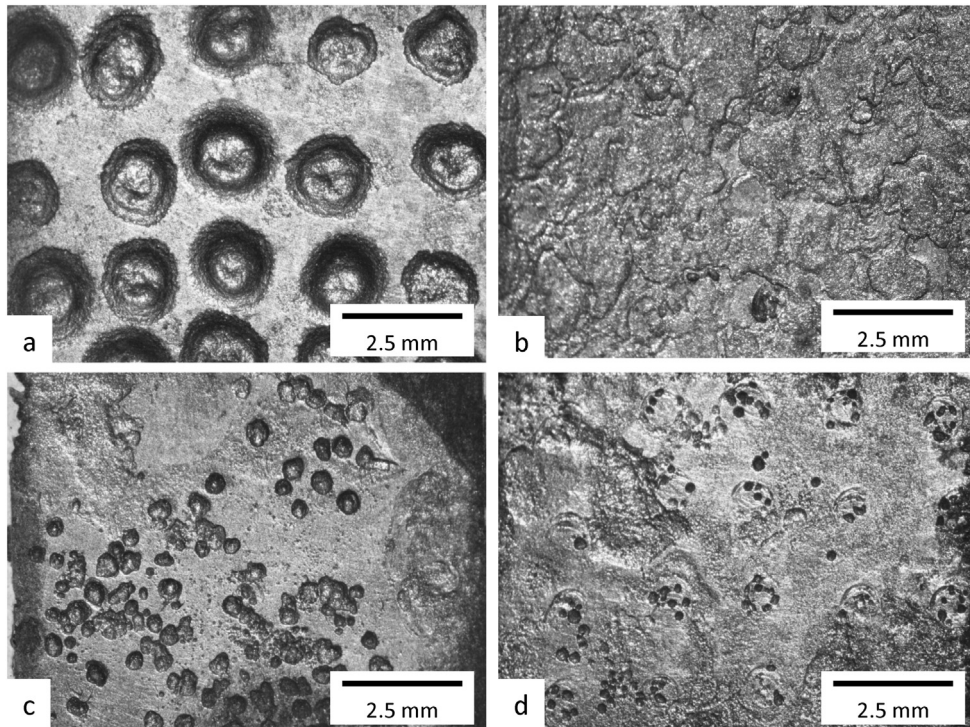


Fig. 6. Optical micrographs of four tested coupons showing the typical corrosion patterns observed after immersion in simulated produced water solutions.

functions provided by the Wolfram's Mathematica 10.0 language [48–49]. The multivariate regression analysis used to explore the dependence of the observed pit depths on the variables considered in this study was performed using the statistical software Statistical Package for Social Sciences (SPSS) [50–51].

3. Results

3.1. Observed corrosion patterns

Fig. 6 shows four typical corrosion patterns observed in the test coupons after immersion and subsequent cleaning. These patterns include localized corrosion in all the exposed surfaces where coating had been removed (Fig. 6a), generalized corrosion (Fig. 6b), extensive pitting corrosion (Fig. 6c) and nascent pitting on the exposed areas together with generalized corrosion under coating (Fig. 6d).

Pit depth measurements were taken for only those localized corrosion metal losses that fit the definition of pitting corrosion; therefore neither the generalized metal loss depths nor the localized metal losses observed under the coating in the immediate vicinity of the exposed metal surface (most probably crevice corrosion) were accounted for. Qualitatively, no differences were detected between the corrosion patterns observed for the upward- and downward-facing surfaces. Although the depths of all the detected pits in both upward- and downward-facing surfaces were measured, only the maximum pit depths, one for each analyzed coupon surface, are reported and taken into account in this research. According to the results obtained by N. Laycock et al. [52], and D. Rivas et al. [53], it is feasible to affirm that the deepest pits summarize the behavior of all the pits present in the process. In those researches, it was observed that the interaction among neighboring pits entitles competition for cathodic area and resources, which can lead to mitigation of pit growth, and the formation of shallow pits. Nevertheless, it is considered that in such competition the deepest pits take the lead, hindering the growth of the smaller neighboring pits [52–53].

3.2. Preliminary data analysis

The first step in the statistical analysis of the measured maximum pit depths was to test whether the distributions on the downward- (Fig. 7a) and upward-facing (Fig. 7b) test surfaces were statistically different or not. To do this, the 2-sample Kolmogorov-Smirnov (K-S) and Anderson-Darling (A-D) tests were carried out under the null hypothesis that both distributions come from the same population. The obtained p -values for the K-S and A-D tests were found to be 0.23 and 0.35, respectively. Therefore, there were no reasons to reject the hypothesis that these two distributions come from the same population. Accordingly, they were merged for the statistical and regression analyses that followed (Fig. 7c). A Generalized Extreme Value Distribution (GEVD) was fitted to this merged data set; its cumulative distribution function being [46]:

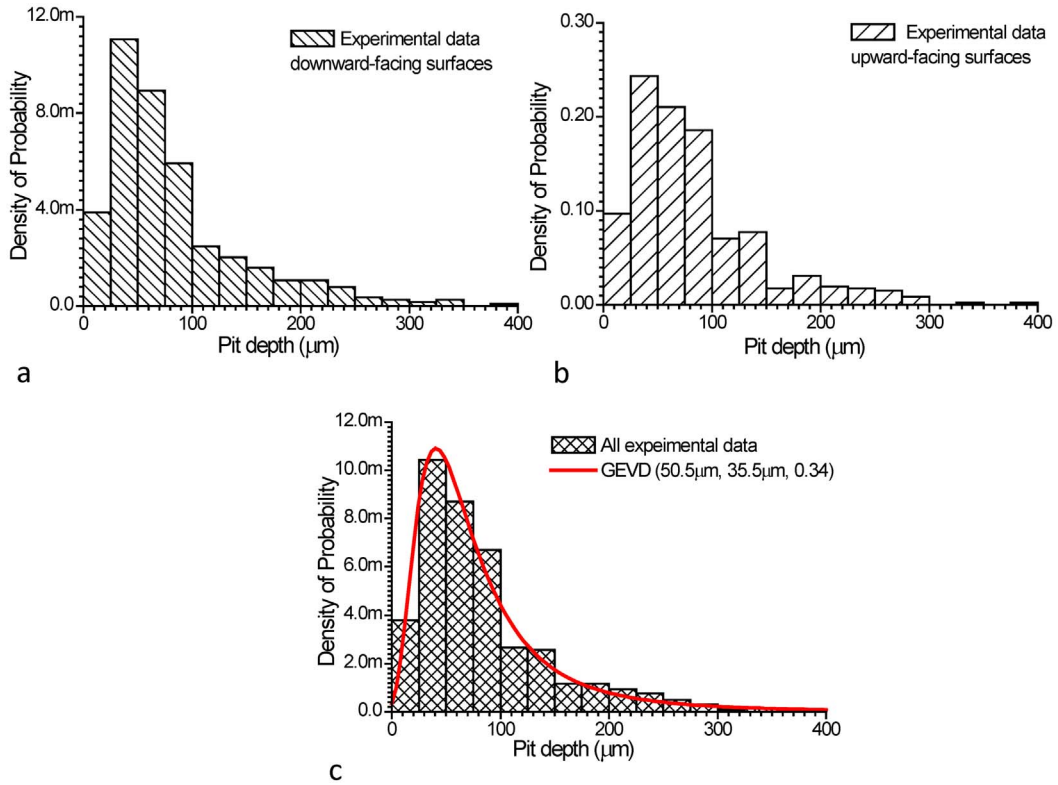


Fig. 7. Observed pit depth distributions for the (a) downward-facing and (b) upward-facing test surfaces. (c) Both distributions were merged for further analysis; shown also is the GEVD($x|\mu, \sigma, \kappa$) fitted to the merged data.

$$G(x|\mu, \sigma, \kappa) = \begin{cases} \exp(-(1 + \kappa(x - \mu)/\sigma)^{-1/\kappa}) & \text{if } \kappa \neq 0 \\ \exp(-(\exp(-(x - \mu)/\sigma))) & \text{if } \kappa = 0 \end{cases} \quad (5)$$

where μ , σ , and κ refer to the location, scale, and shape parameters of the distribution, respectively.

The values of the parameters of the fitted GEVD are shown in Fig. 7c in the form GEVD(μ, σ, κ). According to the result of the K-S test with null hypothesis that the merged data was drawn from a population with the continuous GEVD distribution shown in Fig. 7c, there was no evidence against this hypothesis (p -value = 0.85).

With the purpose of having corrosion depth data that come all from the same generating process, outlier observations of the measured maximum pit depths were detected through three techniques: standardized residuals, Cook's distance, and the hat matrix diagonal method [54]. Data found suspicious in two out of three tests were considered outlier observations and were discarded. Fortunately, only two outliers were detected and removed from the original database.

The maximum pit depth observed in each coupon is plotted in Fig. 8 as a function of the exposure time for all the tested coupons. The average of these observations at each exposure time is also shown in this figure together with the power function (Eq. (3)) fitted to the resulting average maximum pit depth. One can notice that both the mean maximum pit depth and the variability or uncertainty of the maximum pit depth show an increasing trend with exposure time [55]. This points out, as expected, to a positive correlation between pit depth and exposure time and reveals that the stochastic nature of pitting corrosion manifested during the conducted immersion tests. The fact that the power function is suitable to describe the time evolution of the average maximum pit depth ($R^2 = 0.97$) indicates that the choice of this model is adequate. These results are further explored through correlation analysis in the next section.

In most of the conducted tests it was observed that the pH of the solution decreased as a consequence of the direct injection of CO₂ into the solution/coupons container. The carbon dioxide reacts with water to form carbonic acid, which provokes a decrease in the pH value with respect to its initial value as the test underwent. For the sake of illustration, Fig. 9 shows the relationship between the initial (pH_i) and final (pH_f) pH values for all the tests. This figure also shows the line fitted to the pH_f vs. pH_i data, together with the 90% confidence limits of the fitted model and the fitting parameters. The analysis of this change in pH values during the exposure time is necessary given that the regression analysis that follows has the pH as a key independent variable.

A correlation analysis was carried out in order to determine if there is any significant statistical dependence among the independent variables considered in this study (Table 2). The correlation analysis was based on the use of the Spearman's rank correlation coefficient, which helps assess the suitability of a monotonic function to describe the statistical dependence between two variables [46]. Table 4 shows the values of the Spearman's rho (ρ) coefficient for the independent variables listed in Table 2. A

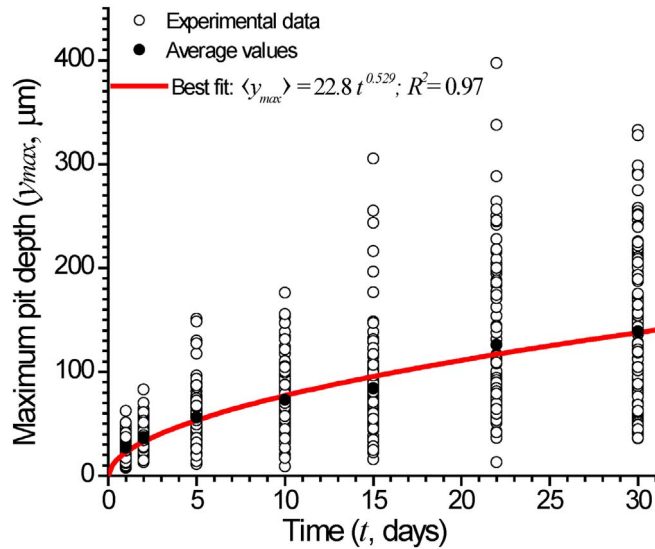


Fig. 8. Observed maximum pit depths as a function of immersion time. The power law function (thick red curve) was fitted to the average maximum pit depth values shown in black solid points. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

column has been added to this correlation table in order to show the degree of dependence between the maximum pit depth (dependent) and each independent variable.

It is possible to observe that the independent variables with the higher correlation ($|\rho| \geq 0.5$) are: pH vs. redox potential, pH vs. conductivity, pH vs. carbonate ion content, redox potential vs. carbonate ion content, and conductivity vs. carbonate, sulfate, and chloride ion contents. These correlations are expected given, for example, the close relationship between pH and redox potential [56–57], pH and ion carbonate content [58], and ion-based conductivity and the contents of carbonate, sulfate, and chloride ions [59]. It is important to emphasize that in this research the conductivity and redox potential are not imposed variables, they are only the result of the behavior of other variables whose values were set, such as pH, ionic concentrations, and temperature. Nevertheless, these characteristics were included in the study in order to determine their influence on the degradation process and also because they are variables frequently studied in corrosion phenomena. In order to provide a deeper explanation of the high correlation (see Table 2) among variables, the following points are given:

- pH_f vs. redox potential. The redox potential is usually related to the thermodynamic activity (hydronium concentration) using Nernst equation [56,60–61]. This relationship can be explained by the following equation:

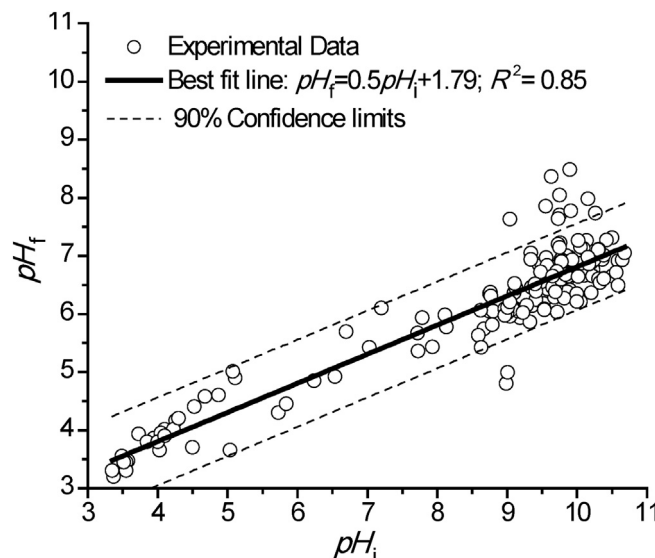


Fig. 9. Relationship between the initial (pH_i) and final (pH_f) pH values for all the conducted tests.

Table 4
Spearman's rank correlation coefficients between the variables of interest.

	<i>orp</i>	Ω	<i>pco</i>	<i>cac</i>	<i>soc</i>	<i>clc</i>	<i>acc</i>	<i>T</i>	<i>t</i>	Y_{\max}^a
pH_i	-0.76	0.50	-0.10	0.80	0.37	0.16	-0.19	0.16	0.06	-0.30
<i>orp</i>		-0.39	-0.23	-0.56	-0.18	-0.09	0.27	-0.15	0.06	0.28
Ω			0.19	0.64	0.50	0.69	0.04	0.02	0.15	0.10
<i>pco</i>				0.23	0.23	0.07	-0.06	0.11	-0.16	-0.19
<i>cac</i>					0.48	0.08	0.10	0.01	0.19	-0.24
<i>soc</i>						-0.05	0.09	-0.07	0.12	-0.19
<i>clc</i>							-0.05	-0.06	0.01	0.03
<i>acc</i>								0.02	0.12	0.13
<i>T</i>									-0.12	0.24
<i>t</i>										0.56

^a Refers to the average of the four maximum pit depths measured in the two immersed coupons per solution.

$$E_h = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\text{Red}}{\text{Ox}} \right] - \frac{mRT}{nF} \ln [\text{H}^+] \tag{6}$$

where the following notation has been used: E_h – redox potential, E° – standard potential, F – Faraday constant, n – number of transferred electrons in the half-cell, m – number of exchanged protons, T – temperature, $[\text{Ox}]$ – concentration of the oxidized component, $[\text{Red}]$ – concentration of the reduced component, $[\text{H}^+]$ – concentration of H^+ ions. From Eq. (6), it follows that the redox potential increases with an increase in H^+ activity (or a decrease in pH). In solutions, the electrical current is carried by anions and cations [62,63].

- pH_i vs. carbonate content. The carbonate concentration influences the pH via its equilibria with carbonic acid and the dissolved CO_2 , as well as by the quantity of carbonate added to the solution at the beginning of the experiment, since dissolved carbonate or bicarbonate ions act as buffering agents [52,56,58,63].
- pH_i vs. conductivity. In solutions, the current is carried by anions and cations. The electrical conductivity depends on the concentration of these ions present in the solution. The greater their concentration, the greater the conductivity. Each ion contributes differently to the conductivity, because each kind of ion has different relative mobility. The ion H^+ has a high relative mobility with respect to other cations [59,62]. So, if pH is a measure of the concentration of ion H^+ , it is feasible to conclude the relationship between pH and electrical conductivity.
- Redox potential vs. carbonate content. The carbonate content is highly correlated to the pH. The latter is related to the redox potential as it was described before. In this sense, it is possible to infer the relationship between redox potential and carbonate content. Carbonate ion from carbonic acid (H_2CO_3) dissociations is directly related to hydronium ion concentration [27] that at the same time influences the redox potential, as the Nerst equation indicates. On the other hand, it is established that the bicarbonate content in aqueous solution affects the redox potential values. In Reference [61] a sound explanation is given. It is shown that the effect of bicarbonate is twofold because the bicarbonate helps fix the pH (as explained above) and also restricts the solubility of the ferrous iron. Hence, a change in pH connected to the presence of bicarbonate can produce a large change in the ferric-ferrous ion ratio, and a considerably different equilibrium value for redox potential can result [61].
- Conductivity vs. carbonate content, sulfate content, and chloride content. The solutions prepared for this experiment can be recognized as electrolytes (solutions with a high electrical conductivity). These substances are formed when the salts are placed into a polar solvent, such as water, and the individual components dissociate due to the thermodynamic interactions between solvent and solute molecules, in a process named solvation. A strong electrolyte is a solute that completely or almost completely dissociates in a solution. Usually, the soluble ionic salts (i.e. carbonates, sulfates and chlorides) are well recognized as strong electrolytes. For this reason, over a large conductivity range, the greater the salt concentration in aqueous solution, the greater the electrical conductivity. Due to the fact that conductivity is not specific, it is a measure of the total concentration of ions in solution, without distinguishing one ion from another.

The performed analysis shows that the independent variables that exert the strongest influence on the maximum pit depth are time, pH, redox potential, carbonate ion content, and temperature, in that order. Redox potential and carbonate ion content are highly correlated with pH, so that one can assume that they are also highly correlated with the maximum localized corrosion depth. Then, it is possible to conclude from the information in Table 4 that time, pH, and temperature are the variables that influence the most the localized corrosion growth process observed in this study. This result will be further explored later using a sensitivity analysis.

3.3. Regression analysis

Models obtained through regression analysis can have several applications, especially to determine the variability of some corrosion processes [64–67]. The knowledge of this variability is useful when it is necessary to estimate the reliability of a structure affected by corrosion [44]. Also, the development of corrosion models that relate the time evolution of corrosion to environmental parameters allows for predicting important values such as the pit depth for future time points if the values of the material-

environment parameters are known [35,40,41].

In this study, a regression analysis was carried out with the maximum pit depth as dependent variable and the variables shown in Table 2 as the independent ones. The average value of the four maximum pit depths obtained for each of the 171 tests from the two downward and two upward exposed surfaces was used as the y_{\max} value for the conditions associated with the solution. Based on the results presented in Fig. 7, the time evolution of the average maximum pit depth can be expressed as a power function with the scaling coefficient in Eq. (3) as $A = \exp(a)$, as indicated in Reference [40]:

$$y_{\max} = \exp(a) \times (t - t_0)^b \tag{7}$$

To find the influence of the dependent variables on the parameters (a and b) of this equation, the latter were expressed as linear functions of the former under the constraint that each variable could only be associated with one of the parameters. In this way, the regression formula for the estimated maximum pit depth became:

$$\hat{y}_{\max} = \exp\left(a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i\right) \times (t - t_0)^{b_0 + \sum_{j=1}^m b_j x_j} \tag{8}$$

In this expression x_i and x_j represent the independent or predictor variables, while a_i and b_j are the regression coefficients to be adjusted, together with the pit initiation time t_0 . A regression analysis was performed for each one of the 512 possible combinations for the distribution of the nine predictor variables that characterized the test conditions. The best regression model among these 512 analyses was chosen on the basis of the value of the (multiple) regression correlation coefficient R^2 :

$$\hat{y}_{\max} = \exp(a_0 + a_1\Omega + a_2pco + a_3soc + a_4clc + a_5acc + a_6orp) \times t^{b_0 + b_1pH + b_2cac + b_3T} \tag{9}$$

The numerical values of the regression coefficients are shown in Table 5; the value of R^2 for the regression model given by Eq. (9) using the regression coefficients shown in this table was 0.742. Eq. (9) fulfils the objective of this research to provide a holistic model easy to use for reliability analysts working in structure monitoring and maintenance, taking into account the main fluid characteristics.

Fig. 10 shows the analysis of the residuals associated with the predictions made using the regression model of Eq. (9), with the regression coefficient values given in Table 5, and the variable values used in the immersion tests. The histogram of the standardized residuals computed from the distribution of the differences between the estimated and observed maximum pit depths is shown in Fig. 10a, while Fig. 10b shows the scatter plot of these standardized residuals as a function of the observed maximum pit depth. In both plots it is possible to observe that all the standardized residuals are within ± 3 times the standard deviation of their distribution. The result in Fig. 10a also indicates that the standardized residuals have a distribution close to the standard normal distribution (Normal(0,1)) with p -value of 0.06 according to the Kolmogorov-Smirnov test with $\alpha = 0.05$ significance level. The scatter plot in Fig. 10b is quite compact for pit depths smaller than 150 μm , but it reveals a certain degree of dependence between the observed variable and the error in the estimations. However, this dependence is not significant enough to deny the suitability of the regression model to describe the observed maximum pit depths.

4. Model discussion

The first result worthy of note with regard to model of Eq. (9) is the fact that the estimated pit initiation time was found to be zero, which indicates that, in average, the localized corrosion process started in the tested coupons right from the beginning of the immersion tests. This result was expected due to the method used to induce the corrosion process. It is of interest also the fact that the proportionality coefficient is a function of the conductivity, partial pressure of carbon dioxide, sulfate ion content, chloride ion content, acetic acid content, and redox potential. Meanwhile, the power coefficient is a function of pH, carbonate ion content, and temperature. This distribution of the independent variables among the coefficients A and b in the model of Eq. (9) indicates that, while the first set of variables (conductivity, partial pressure of carbon dioxide, sulfate content, chloride content, acid content and redox potential) determines the range or scale of maximum pit depth at a given time point, the second set (pH, carbonate content and temperature) determines the shape of the power model describing the time evolution of maximum pit depth. Interesting enough is the fact that these latter variables are those that determine the formation and protection ability of the films and scales in the environments under study. For example, as it was explained in Section 1 by Eqs. (1) and (2), the pH exerts great influence on the scales formation and its adherence to the steel surface. The carbonates content influences the formation of iron carbonate film, which

Table 5
Adjusted regression coefficients for Eq. (9) ($a_0 = 2.9 \pm 0.3$; $b_0 = 0.68 \pm 0.21$, at 0.95% confidence).

	Ω	pco	soc	clc	acc	orp	pH	cac	T
Coefficient	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	b_1	b_2	b_3
Parameter	$7.6\text{E} - 3$	$-1.01\text{E} - 3$	$-7.9\text{E} - 6$	$2.4\text{E} - 6$	$2.2\text{E} - 2$	$8.1\text{E} - 4$	$-6.2\text{E} - 2$	$-2.7\text{E} - 6$	$5.5\text{E} - 3$
95% LCL ^a	$-9.4\text{E} - 3$	$-6.7\text{E} - 3$	$-1.1\text{E} - 5$	$-2.4\text{E} - 6$	-0.08	$-2.6\text{E} - 4$	$-6.8\text{E} - 1$	$-1.2\text{E} - 5$	$3.9\text{E} - 3$
95% UCL ^b	$2.4\text{E} - 2$	$4.79\text{E} - 3$	$-5.0\text{E} - 6$	$7.3\text{E} - 6$	0.12	$9.5\text{E} - 4$	$-9.3\text{E} - 2$	$-1.4\text{E} - 6$	$7.1\text{E} - 3$

^a Lower confidence limit.

^b Upper confidence limit.

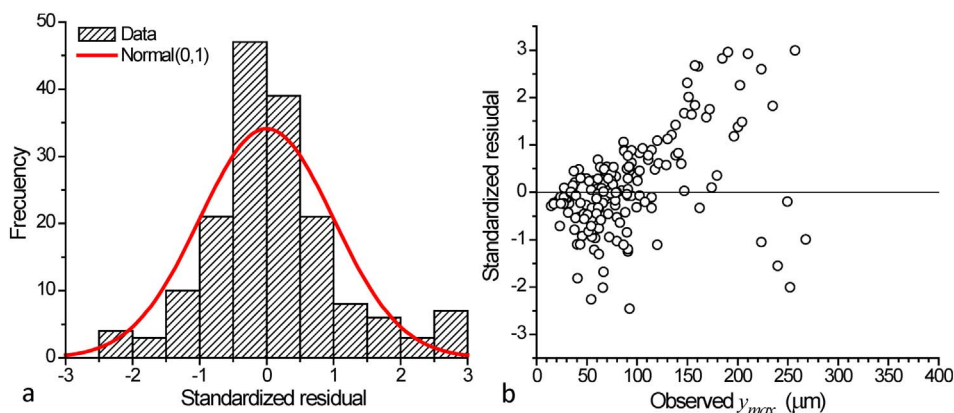


Fig. 10. Residual analysis for the obtained regression model (Eq. (9) and Table 3). (a) Histogram of standardized residuals; $N(0,1)$ being the standard normal distribution. (b) Standardized residuals against observed average maximum pit depths.

can be very protective as it has been explained by Nešić [6]. This kind of film slows down the corrosion process. Temperature can speed up the processes involved in corrosion including mass transfer and electrochemical reactions. In this case, temperature can have two effects. At low pH and low carbonate concentration, the corrosion rate increases significantly when the temperature increases. On the other hand, at high pH values, when the carbonates concentration is high, the increasing temperature accelerates the kinetics of precipitation and scale formation, diminishing the corrosion rate [6]. In this way, the variables pH, carbonate content and temperature exert the greatest influence on the power coefficient, which in turn impacts the corrosion defect depth growing. The greater the value of the power coefficient the higher the corrosion rate.

The sign of each regression coefficient in Table 4 correctly indicates the influence of its associated variable on the localized corrosion growth. A positive coefficient makes its associated variable to have a directly proportional impact on pit depth growth (conductivity, chloride content, acetic acid content, redox potential and temperature), while negative coefficients make this impact to be inversely proportional (partial pressure of CO_2 , sulfate content, pH, carbonate content). The results in Table 5 agree with those obtained through the correlation analysis presented in Table 2. The counterintuitive influence observed for the partial pressure of carbon dioxide on pit growth deserves a careful examination though. It can be explained by the fact that, as it was mentioned before, this variable has shown to have two main influence mechanisms on localized corrosion: one for initial pH values lower than 10 and another for pH values equal to or higher than 10. In most of the immersion tests carried out as part of this study, the initial pH values were higher than 9; at this pH the formation of a protective $FeCO_3$ scale is more likely, thereby increasing the degree of protection of the steel surface and reducing the extent of localized corrosion and the growth rate.

The maximum pit depth in the studied API 5L steel can be estimated by evaluating Eq. (9) for the time point of interest and the physical and chemical characteristics of the simulated produced water. For the sake of illustration, the time evolution of the average maximum pit depth can be estimated by means of Eq. (9) with the average values shown in Table 3 for the variables of this model. The power function that results from this evaluation to describe the time evolution of the average maximum pit depth has the form (t in days and y_{max} in μm):

$$\hat{y}_{max} = 25.7t^{0.470} \tag{10}$$

Fig. 11 shows the time evolution of the 171 average (over the four maximum depth values in each test solution) maximum pit depths together with the power model given by Eq. (10) and the initial fit (thick dashed curve) made for all the observations, originally shown in Fig. 8. It can be seen that both models are in excellent agreement, which indicates that the regression coefficients shown in Table 5 correctly describe the evolution of pitting growth over time in the simulated produced water environments.

Just for the sake of illustration, the derivative of the Eq. (10) was obtained and plotted (see Fig. 12) in order to know the evolution of the corrosion rate in produced water environments. The corrosion rate obtained in this research has a magnitude similar to those found in the literature [68–69].

The answer to the question of which is the variable that exerts the greatest influence on localized corrosion in produced water environments was found through a sensitivity analysis. Such analysis was performed by plotting the effect of each independent variable on the response of the model of Eq. (9) while the rest of the variables are kept constant. The resulting plot gives information about how the uncertainty of the input variables propagates through the model. The higher the slope of the plot for a given variable, the higher the influence that it exerts on the model output. Also, the shape or character of the plot helps establish if the model responds linearly or not to the inputs, while the sign of the slope (if linear) shows whether the influence exerted by the variable on pit growth is positive or negative.

Fig. 13 shows the sensitivity plots for the model of Eq. (9). Qualitatively, the first thing to note is that the response of the model to the input variables is very close to linear. The variables that exert the greater influence on pitting corrosion growth are pH, temperature, conductivity, redox potential, and carbonate ion content, in that order. It is also worth noting that the sign of the slope of each variable is in agreement with the results shown in Tables 4 and 5. The rest of the variables have little influence and are not included in Fig. 13.

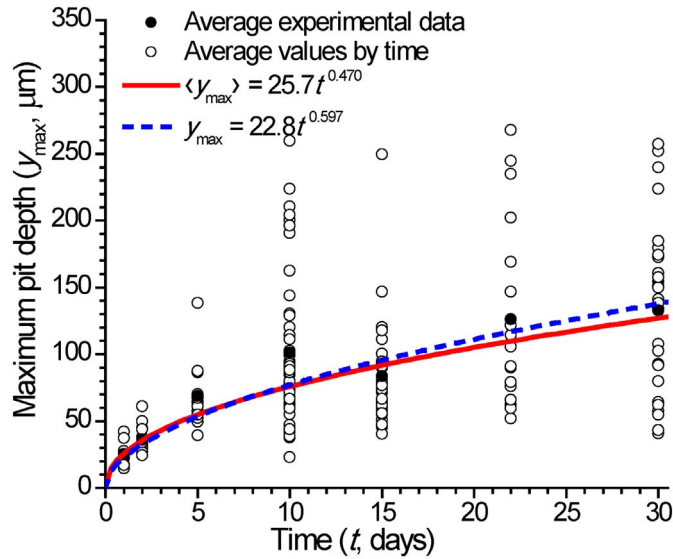


Fig. 11. Observed average maximum pit depths as a function of immersion time. The power function (thick red curve) represents Eq. (9) evaluated for the average value of the model variables (Table 3). The thick blue dashed curve represent the initial fit made for all maximum pit depths. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The pH variation shown in Fig. 13 corresponds to pH absolute values between 5.2 and 9.6. The nearly inverse proportionality displayed in the figure between the model's response -compared to pit depth- and the pH is in agreement with the general trend reported by other authors [68–71], consisting in a corrosion rate decrease with the increase of the solution pH due mainly to the formation of protective corrosion product films.

Regarding temperature, the positive slope of its graphic in Fig. 13 points to the direct correlation between temperature and pit depth. Taking into account that for the model sensitivity analysis the temperature values were taken in the range between 33 and 61 °C, this positive correlation captured by the model is consistent with previous reports [68,72] that have recognized that for temperatures below 70 °C corrosion rate increases with temperature due to its direct effect in mass-transfer rate and inverse effect in FeCO₃ formation rate [68]. Pessu et al. [71] have reported for this temperature range the formation of an amorphous FeCO₃ film, which is not capable of hindering pit propagation. It is worth noting that for temperature values above 80 °C pitting corrosion is overpowered by the precipitation of a protective nano-scale polycrystalline FeCO₃ layer which appears due to the FeCO₃ solubility reduction with temperature [72]. However, the high temperature range was not included in the present work.

One can notice that chloride content does not exert a noticeable influence on the localized corrosion process under the produced

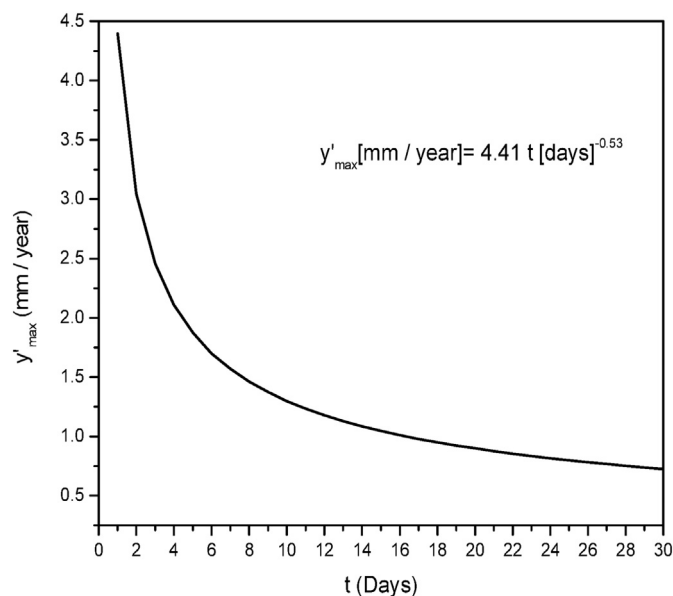


Fig. 12. Average defect depth growth rate.

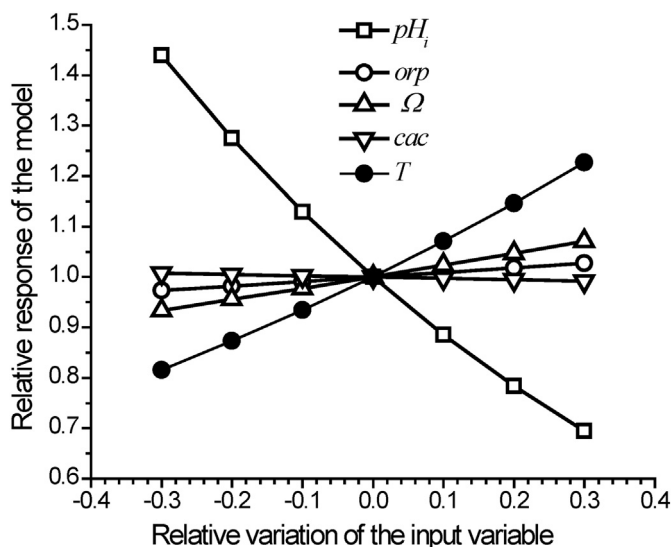


Fig. 13. Model sensitivity analysis.

water environments used in this study. This fact was also observed in the research by X. Jiang and coworkers in 2013 [69]. These authors concluded that the effect of chloride content on the localized CO_2 corrosion of mild steel is minor, at least in concentrations lower or equal to 20 wt% NaCl. In 2014, Q.Y. Liu and co-workers [73] reached a similar conclusion. They explained that, although chloride influence on corrosion rate has a maximum at 20 bar and 100 °C, such an influence tends to decrease as chloride content increases because it diminishes the solubility of CO_2 . As a consequence, the pH of the solution increases gradually (see Fig. 6 in Ref. [73]) which reduces localized corrosion in steel.

5. Conclusions

1. A model has been proposed for maximum pit depth in pipeline steels immersed in environments simulating oilfield produced waters. The model takes into account the physical and chemical characteristics of the produced water environments that are commonly recognized as critical to localized corrosion in such conditions. Multivariate regression analysis helped obtain a model that relates maximum pitting corrosion depth to these characteristics in a synergistic way.
2. The power function model proposed in this research is valid to describe the time evolution of maximum pit depth in pipeline steels in produced waters; it was found to correctly capture the observed correlation between maximum pit depth and the independent variables. The pitting initiation time was found to be negligible, while the proportionality coefficient was found to be a function of partial pressure of carbon dioxide, sulfate ion content, chloride ion content and acetic acid content. The power coefficient was found to be a function of pH, carbonate ion content, and temperature. These latter variables, which determine the formation and effectiveness of the protective carbonate films/scales, also determine the shape of the power function model describing the time evolution of maximum pit depth.
3. The independent variables that exert the greatest influence on the maximum pit depth were pH, temperature, conductivity, redox potential and carbonate ion content, in that order. This result was in agreement with that of the variable correlation analysis. Among them, pH and redox potential revealed a relatively strong correlation, followed by the conductivity and ion content in the solutions used to simulate produced water environments.

Acknowledgments

The comments provided by the reviewers, which contributed to improve this paper, are deeply appreciated.

References

- [1] R. Heidersbach, Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production, first ed., Wiley Series, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2011.
- [2] A.S. Yaro, K.R. Abdul-Khalik, A.A. Khadom, Effect of CO_2 corrosion behavior of mild steel in oilfield produced water, J. Loss Prev. Process Ind. 38 (2015) 24–38.
- [3] F. Caleyó, L. Alfonso, J. Alcántara, J.M. Hallen, On the estimation of failure rates of multiple pipeline systems, J. Press. Vessel. Technol. 30 (2008) 021704/1–021704/8.
- [4] S. Papavinasam, Corrosion Control in the Oil and Gas Industry, first ed., Gulf Professional Pub., San Diego, California, 2014.
- [5] B. Mishra, S. Al-Hassan, D.L. Olson, M.M. Salama, Development of a predictive model for activation-controlled corrosion of steel in solutions containing carbon dioxide, Corrosion 53 (1997) 852–859.
- [6] S. Nešić, Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines—A review, Corros. Sci. 49 (2007) 4308–4338.
- [7] A. Rim-Rukeh, Physico-chemical analyses and corrosion effect of produced water on low carbon steel, Global J. Pure Appl. Sci. 11 (2005) 511–515.
- [8] L.S. Moisseeva, Carbon dioxide corrosion of oil and gas field equipment, Prot. Met. 41 (2005) 76–83.

- [9] S. Papavinasam, A. Doiron, R. Winston Revie, Model to predict internal pitting corrosion of oil and gas pipelines, *Corrosion* 66 (2010) 035006–035006-11.
- [10] F. Vitse, S. Nešić, Y. Gunaltun, D. Larrey de Torrebren, P. Duchet-Suchaux, Mechanistic Model for the Prediction of Top-of-the-Line Corrosion Risk, *Corrosion* 59 (2003) 1075–1084.
- [11] A. Demoz, S. Papavinasam, O. Omotoso, K. Michaelian, R.W. Revie, Effect of field operational variables on internal pitting corrosion of oil and gas pipelines, *Corrosion* 65 (2009) 741–747.
- [12] M. Nordsveen, S. Nešić, R. Nyborg, A. Stangeland, A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films-part 1: theory and verification, *Corrosion* 59 (2003) 443–456.
- [13] M. Nordsveen, S. Nešić, R. Nyborg, A. Stangeland, A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films-part 2: a numerical experiment, *Corrosion* 59 (2003) 489–497.
- [14] M. Nordsveen, S. Nešić, R. Nyborg, A. Stangeland, A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films-part 3: film growth model, *Corrosion* 59 (2003) 616–628.
- [15] S. Bradford, *Practical Handbook of Corrosion Control in Soils*, second ed., CASTI Corrosion Series, Edmonton, Canada, 2000.
- [16] F. Ahmadun, A. Pendashteh, L. Abdullah, D. Biaka, S. Madaeni, Z. Abidin, Review of technologies for oil and gas produced water treatment, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 530–551.
- [17] X. Wang, J. Xu, C. Sun, M. Yan, Effect of oilfield produced water on corrosion of pipeline, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 8656–8667.
- [18] H. Bohni, Localized corrosion of passive metals, in: R. Winston Revie (Ed.), *Ulligh's Corrosion Handbook*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2011 (Chapter 13).
- [19] S.D. Cramer, B.S. Covino Jr., *Fundamentals, testing, and protection in metals*, ASM Handbook, 10th ed., Corrosion, vol. 13 A, ASM International, Materials Park, OH, 2003.
- [20] M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, third ed., McGraw-Hill, New York, 2005.
- [21] W. Sun, S. Nešić, R.C. Woollam, The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate (FeCO₃) solubility limit, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1273–1276.
- [22] S. Arzola, M.E. Palomar-Pardavé, J. Genesca, Effect of resistivity on the corrosion mechanism of mild steel in sodium sulfate solutions, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 1233–1237.
- [23] S. Nešić, L. Lunde, Carbon dioxide corrosion of carbon steel in two-phase flow, *Corrosion* 50 (1994) 717–727.
- [24] C. de Waard, D.E. Milliams, Carbonic acid corrosion of steel, *Corrosion* 31 (1975) 177–181.
- [25] C. de Waard, U. Lotz, D.E. Milliams, Predictive model for CO₂ corrosion engineering in wet natural gas pipelines, *Corrosion* 47 (1991) 976–985.
- [26] S. Nešić, J. Postlethwaite, S. Olsen, An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions, *Corrosion* 52 (1996) 280–294.
- [27] W. Li, B. Brown, D. Young, S. Nestic, Investigation of pseudo-passivation of mild steel in CO₂ corrosion, *Corrosion* 70 (2014) 294–302.
- [28] J.L. Crolet, N. Thevenot, S. Nešić, Role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion layers, *Corrosion* 54 (1998) 194–203.
- [29] A. Dugstad, Mechanism of protective film formation during CO₂ corrosion of carbon steel, *CORROSION/98*, Paper No. 31, NACE, Houston, TX, 1998.
- [30] R. Nyborg, A. Dugstad, Mesa corrosion attack in carbon steel and 0.5% chromium steel, *CORROSION/98*, Paper No. 29, NACE, Houston, TX, 1998.
- [31] R. Nyborg, Initiation and growth of mesa corrosion attack during CO₂ corrosion of carbon steel, *CORROSION/98*, Paper No. 48, NACE, Houston, TX, 1998.
- [32] W. Li, B.F.M. Pots, B. Brown, K.E. Kee, S. Nestic, A direct measurement of wall shear stress in multiphase flow – is it an important parameter in CO₂ corrosion of carbon steel pipelines? *Corros. Sci.* 110 (2016) 35–45.
- [33] M. Romanoff, *Underground corrosion*, National Bureau of Standard, NBS Circular 579, ASTM International, Washington, D.C., 1957.
- [34] ASTM G16-95, *Standard Guide for Applying Statistics to ANALYSIS OF CORROSION DATA*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
- [35] J.C. Velázquez, F. Caleyo, A. Valor, J.M. Hallen, Predictive model for pitting corrosion in buried oil and gas pipelines, *Corrosion* 65 (2009) 232–242.
- [36] P.S. Pao, S.J. Gill, C.R. Feng, K.K., Corrosion-fatigue crack growth in friction stir welded Al 7050, *Scr. Mater.* 45 (2001) 605–612.
- [37] ASTM G46-94, *Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013 (2013).
- [38] G. Terán, S. Capula-Colindres, D. Angeles-Herrera, J.C. Velázquez, M.J. Fernández-Cueto, Estimation of fracture toughness K_{IC} from Charpy impact test data in T-welded connections repaired by grinding and wet welding, *Eng. Fract. Mech.* 153 (2016) 351–359.
- [39] C.Q. Li, M. Mahmoodian, Risk based service life prediction of underground cast iron pipes subjected to corrosion, *Reliab. Eng. Syst. Saf.* 119 (2013) 102–108.
- [40] Y. Katano, K. Miyata, H. Shimizu, T. Isogai, Predictive model for pit growth on underground pipes, *Corrosion* 59 (2003) 115–161.
- [41] S.F. Mughabghab, T.M. Sullivan, Evaluation of the pitting corrosion of carbon steels and other ferrous metals in soil systems, *Waste Manag.* 9 (1989) 239–251.
- [42] J.C. Velázquez, F. Caleyo, A. Valor, J.M. Hallen, Technical note: field study-pitting corrosion of underground pipelines related to local soil and pipe characteristics, *Corrosion* 66 (2010) 016001–016005.
- [43] F. Caleyo, J.L. Gonzalez, J.M. Hallen, A study on the reliability assessment methodology for pipelines with active corrosion defects, *Int. J. Press. Vessel. Pip.* 79 (2002) 77–86.
- [44] A. Valor, F. Caleyo, J.M. Hallen, J.C. Velázquez, Reliability assessment of buried pipelines based on different corrosion rate models, *Corros. Sci.* 66 (2013) 78–87.
- [45] J.C. Velázquez, F. Caleyo, J.M. Hallen, O. Romero-Mercado, H. Herrera-Hernández, Probabilistic analysis of different methods used to compute the failure pressure of corroded steel pipelines, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 11356–11370.
- [46] D. Ruppert, *Statistics and finance: an introduction*, Springer Text in Statistics, Springer, New York, US, 2006.
- [47] Easyfit: distribution fitting software, available at <http://www.mathwave.com> (accessed September 2015).
- [48] Wolfram Research, Inc., *Mathematica*, Version 10, (2014) (Champaign, IL).
- [49] S. Mangano, *Mathematica Cookbook*, O'Reilly Media, California, USA, 2010.
- [50] *SPSS Statistics for Windows*, SPSS Inc. Released 2008, Version 17.0. Chicago.
- [51] C. Pérez, *Técnicas de análisis de datos con SPSS 15*, Pearson Prentice Hall, Madrid, Spain, 2009.
- [52] N. Laycock, S. Hodges, D. Krouse, D. Keen, P. Laycock, Pitting of carbon steel heat exchanger tubes in industrial cooling water systems, *J. Corros. Sci. Eng.* 6 (2003) 24–28.
- [53] D. Rivas, F. Caleyo, A. Valor, J.M. Hallen, Extreme value analysis applied to pitting corrosion experiments in low carbon steel: Comparison of block maxima and peak over threshold approaches, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3193–3204.
- [54] B. Tabachnic, L.S. Fidell, *Using Multivariate Statistics*, fifth ed., Pearson, Harper, and Row Publishers, New York, NY, 2005.
- [55] J.C. Velázquez, A. Valor, F. Caleyo, V. Venegas, J.H. Espina-Hernandez, J.M. Hallen, M.R. Lopez, Study helps model buried pipeline pitting corrosion, *Oil Gas J.* 107 (2009) 56–62.
- [56] S.N. Lvov, *Introduction to Electrochemical Science and Engineering*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, 2015.
- [57] J. Schuring, H.D. Schultz, W.R. Fischer, J. Botcher, W.H.M. Duijnsveld, *Redox: Fundamentals, Process and Applications*, Springer, Berlin, Germany, 2000.
- [58] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Brooks Cole, California, USA, 2013.
- [59] R.A. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte solutions*, Dover Books on Chemistry, second ed., Dover Publications, London, U.K., 2002.
- [60] R.D. Delaune, K.R. Reddy, *Redox potential*, Encyclopedia of Soils in the Environment, Daniel Hillel, Elsevier, Academic Press, New York, NY, USA, 2005.
- [61] Lev I. Krishtalik, pH-dependent redox potential: how to use it correctly in the activation energy analysis, *Biochim. Biophys. Acta Biomembr. Bioenerg.* 1604 (2003) 13–21.
- [62] Available at: <http://www.ias.surrey.ac.uk/workshops/membranes/papers/Hickner.pdf> (accessed March 2016).
- [63] J.D. HEM, Restraints on dissolved ferrous iron imposed by bicarbonate redox potential, and pH, U.S. Geological Survey, *Chemistry of Iron in Natural Water*, Govt. Print. Off, Washington, U.S., 1962.
- [64] F. Caleyo, J.C. Velázquez, A. Valor, J.M. Hallen, Probability distribution of pitting corrosion depth and rate in underground pipelines: a Monte Carlo study, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1925–1934.
- [65] A. Valor F. Caleyo L. Alfonso J.C. Velázquez J.M. Hallen Markov chain models for the stochastic modeling of pitting corrosion. *Math. Probl. Eng.* 2013, (Article ID 108386, 9 pages).
- [66] J.C. Velázquez, J. Van Der Weide, E. Hernández, H.H. Hernández, Statistical modelling of pitting corrosion: extrapolation of the maximum pit depth-growth, *Int.*

- J. Electrochem. Sci. 9 (2014) 4129–4143.
- [67] J.C. Velázquez, G. Barenca, G. Teran, E. Hernández-Sánchez, S. Capula-Colindres, J. Hernández-Sánchez, H. Herrera-Hernández, Estimation of metal loss by corrosion process in heat exchangers applied to hydrotreating systems, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 7929–7940.
- [68] M.B. Kermani, A. Morshed, Carbon dioxide corrosion in oil and gas production-A compendium, *Corrosion* 59 (2003) 659–683.
- [69] X. Jiang, S. Nešić, B. Kinsella, B. Brown, D. Young, Electrochemical investigation of the role of Cl⁻ on localized carbon dioxide corrosion behavior of mild steel, *Corrosion* 69 (2013) 15–24.
- [70] Y. Wang, G. Cheng, W. Wu, Q. Qiao, Y. Li, X. Li, Effect of pH and chloride on the micro-mechanism of pitting corrosion for high strength pipeline steel in aerated NaCl solutions, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 746–756.
- [71] F. Pessu, R. Barker, A. Neville, The influence of pH on localized corrosion behavior of X65 carbon steel in CO₂-saturated brines, *Corrosion* 71 (2015) 1452–1466.
- [72] F. Pessu, Y. Hua, R. Barker, A. Neville, An investigation of the overall corrosion behaviour of X65 (UNS K03014) carbon steel in different H₂S-CO₂-containing environments, *Corrosion* 72 (2016) 78–94.
- [73] Q.Y. Liu, L.J. Mao, S.W. Zhou, Effects of chloride content on CO₂ corrosion of carbon steel in simulated oil and gas well environments, *Corros. Sci.* 84 (2014) 165–171.