

Evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picado del acero API 5L X42 expuesto a un ambiente con cloruros y CO₂ mediante la técnica de ruido electroquímico^(*)

D. Peña-Ballesteros*, N. Rodríguez-Vanegas*, C. Antelíz* y H. Sarmiento-Klapper**

Resumen

La concentración de iones cloruro y la presión parcial de CO₂ tienen un papel importante en el proceso de degradación de los aceros de bajo carbono empleados en la construcción de líneas de transporte en industrias petroleras. Con el fin de evaluar la susceptibilidad del acero al carbono API 5L X42 a la corrosión por picado, se realizaron medidas de ruido electroquímico y resistencia a la polarización lineal en soluciones acuosas de iones cloruro con concentraciones entre 10.000 y 18.000 ppm, variando la presión parcial de CO₂ entre 10 psi y 18 psi. Los resultados indican que la formación de una capa protectora, constituida principalmente por FeCO₃, depende de la presión parcial de CO₂ del sistema. No obstante, la estabilidad de dicha capa es afectada significativamente por el aumento de la concentración de iones cloruro, que producen fenómenos de corrosión localizada en algunas áreas de la superficie del acero API 5L X42, los cuales fueron detectados por la técnica de ruido electroquímico.

Palabras clave

Acero al carbono; Corrosión por picado; Ruido electroquímico; Corrosión por CO₂

Evaluation of the susceptibility to pitting corrosion of steel API 5L X42 exposed to solutions containing chloride ions and CO₂ by electrochemical noise measurements

Abstract

The concentration of chloride ions and the partial pressure of CO₂ play an important role in the degradation of low-carbon steels used for the construction of pipelines in oil and gas industry. In order to evaluate the susceptibility of carbon steel API 5L X42 to pitting corrosion electrochemical noise and linear polarization resistance measurements were carried out in aqueous solutions containing chloride ions and CO₂. The concentration of chloride ions was varied between, 10000 and 18000 ppm, and the CO₂ partial pressure between 10 psi and 18 psi. Experimental results pointed out that the formation of protective layer, consisting mainly of FeCO₃, depends on the partial pressure of CO₂ in the system. Nevertheless, the stability of this layer was considerably affected by increasing the concentration of chloride ions causing that localized corrosion has taken place in some areas of the surface of API 5L X42, which were detected by electrochemical noise technique.

Keywords

Carbon steel; Pitting corrosion; Electrochemical noise; CO₂-corrosion.

1. INTRODUCCIÓN

Las líneas de producción y transporte en la industria del petróleo y del gas presentan muchos problemas debidos a la corrosión, siendo la corrosión por picado una de las más severas e importantes. Los ductos y

tuberías de estas líneas son comúnmente construidas con aceros de baja aleación, como el acero API 5L X42, los cuales se ven afectados por las condiciones de servicio presentes en los fluidos transportados tales como la concentración de iones cloruros [Cl⁻], el pH y la presión parcial de CO₂^[1].

^(*) Trabajo recibido el día 02 de Diciembre de 2010 y aceptado en su forma final el día 04 de Julio de 2011.

* Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC), Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. E-mail: vanegas_403@hotmail.com; cesarreneanteliz@hotmail.com, dypena@uis.edu.co

** Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Berlin, Alemania. E-mail: helmuth.sarmiento-klapper@bam.de

La corrosión por picado suele producirse en materiales resistentes a la corrosión uniforme, como los aceros inoxidable o las aleaciones de aluminio. En el caso particular de los aceros de baja aleación en soluciones conteniendo CO₂, la formación de una capa de productos de corrosión de carácter protector, básicamente constituida por siderita (FeCO₃), conlleva una reducción significativa de la velocidad de corrosión^[5]. No obstante, la corrosión por picado puede tener lugar en puntos de la superficie, en los cuales la estabilidad de la capa formada es insuficiente. Adicionalmente, la presencia de determinados iones, fundamentalmente iones cloruros, interfieren en la formación de la capa protectora, causando a la disolución local de la superficie metálica^[5].

El registro y análisis de las fluctuaciones estocásticas en las señales de corriente y potencial producidas espontáneamente como consecuencia de las reacciones electroquímicas inherentes a la corrosión, son conocidas como la técnica de ruido electroquímico^[2]. Dicha técnica ha sido ampliamente aplicada al estudio de los procesos de nucleación de la corrosión localizada, debido a sus ventajas frente a las técnicas electroquímicas tradicionales. Entre ellas se cuentan el claro aumento de la sensibilidad y la posibilidad de realizar medidas en tiempo real sin polarizar el sistema, lo cual conlleva una mayor simplicidad en los equipos de medida^[3].

En este trabajo se evaluó el efecto de las variables de presión parcial de CO₂ y la concentración de iones cloruros sobre la susceptibilidad a la corrosión por picado del acero API 5L X42, de amplio

uso en líneas de producción de hidrocarburos, simulando condiciones reales de operación de campo. Para tal fin se emplearon las técnicas de ruido electroquímico (RE) y resistencia a la polarización lineal (RPL).

2. METODOLOGÍA

El montaje experimental empleado para realizar todas las medidas electroquímicas se muestra en la figura 1. Los experimentos fueron realizados en soluciones de cloruro de sodio con concentraciones de 245, 10.000, 14.000 y 18.000 ppm, a temperatura ambiente (25 ± 1 °C). Previo a cada experimento las soluciones fueron desaireadas, burbujeando nitrógeno durante 2 h. Posteriormente, se inició el burbujeo de CO₂, el cual se mantuvo durante todo el experimento, excepto durante las medidas de ruido electroquímico con el fin de evitar algún tipo de influencia hidrodinámica sobre las señales. Las presiones parciales de CO₂ fijadas durante los experimentos y controladas mediante un medidor digital fueron: 10, 14 y 18 psi. El tiempo de exposición de cada prueba fue de 24 h.

Las medidas electroquímicas fueron realizadas empleando probetas cilíndricas del acero API 5L X42 de 12 mm de diámetro externo, 4 mm de diámetro interno, y 3 mm de altura, embebidas en una resina inerte con el fin de limitar el área de exposición a la solución salina a 1 cm². Las probetas fueron pulidas con papel de carburo de silicio números 80, 120, 240, 320, 400 y 600, y desengrasadas con agua y etanol. En la tabla I se muestra la com-

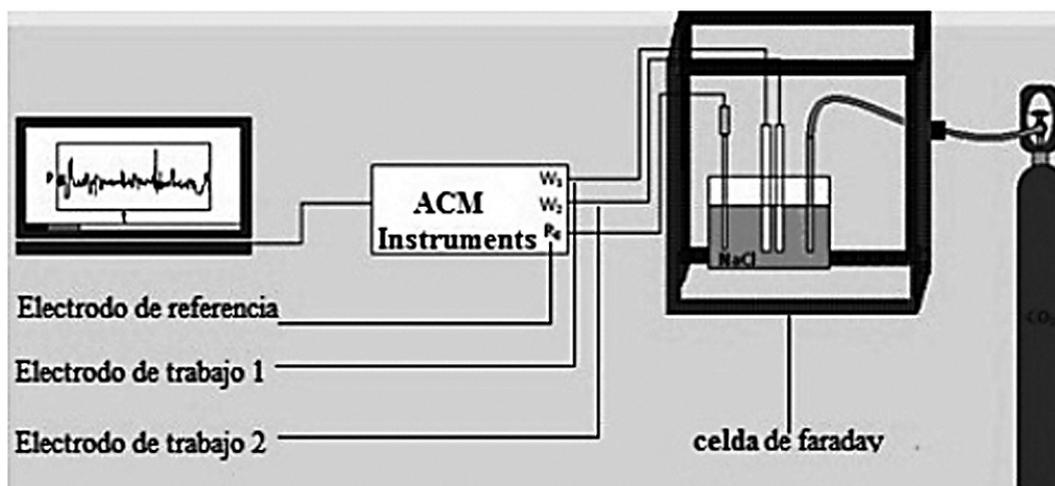


Figura 1. Montaje empleado para las medidas electroquímicas.

Figure 1. Experimental set-up used for electrochemical measurements.

Tabla I. Composición química del acero API 5L X42 en % m/m con el porcentaje de error

Table I. Chemical composition of steel API 5L X42 in wt.-%

Elemento	% m/m
C	0,15 ± 0,013
Mn	0,910 ± 0,017
P	0,015 ± 0,005
S	0,003 ± 0,004
Si	0,185 ± 0,019
Cr	0,053 ± 0,007
Mo	0,021 ± 0,003

posición química en porcentaje masa/masa del acero API 5L X42 obtenida mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X.

Todas las medidas electroquímicas se realizaron empleando un potencióstato/ galvanostato/ ZRA ACM-Instruments GilI Bi-STAT. El ruido electroquímico en corriente y potencial fue registrado utilizando dos electrodos idénticos del material a investigar y un electrodo de referencia de Ag/AgCl, el cual fue conectado externamente a través de un tubo capilar Luggin. Las medidas de RPL fueron llevadas a cabo, polarizando el electrodo de trabajo ± 20 mV con respecto al potencial de corrosión.

Las señales de ruido electroquímico registraron 1.000 datos con una velocidad de muestreo de 1,67 Hz durante 600 s. Con el fin de eliminar la influencia de campos externos sobre las medidas de ruido electroquímico, la celda electroquímica fue ubicada dentro de una celda de Faraday. Adicionalmente, con el fin de garantizar la fiabilidad de las medidas de ruido electroquímico, el equipo de medida fue previamente calibrado aplicando el procedimiento descrito por ECG-COMON (European Cooperative Group on Corrosion Monitoring of Nuclear Materials)^[4]. Para ello se efectuaron medidas de ruido electroquímico en potencial y corriente empleando cupones de aluminio del 99,9 % m/m bajo tres condiciones diferentes: a) en una solución buffer de pH 6,4 (pasividad), b) en la solución buffer de pH 6,4 tras la adición de cloruro de sodio hasta una concentración 0,1 M NaCl (corrosión por picado) y c) en la solución buffer + 0,1 M NaCl tras la adición de nitrato de sodio hasta una concentración 0,5 M NaNO₃ (inhibición). Como

electrodo de referencia se empleó un electrodo de Ag/AgCl.

Para el desarrollo de las medidas electroquímicas se diseñó un protocolo similar al empleado por Nesic *et al.*^[5], el cual incluyó dos etapas experimentales:

– *Etapla 1: Formación de productos de corrosión sobre la superficie metálica:*

En una solución neutral de 245 ppm de Cl⁻, previamente desaireada con nitrógeno durante 2 h, se sumergieron los electrodos de trabajo e inmediatamente se inició el burbujeo con CO₂. El permanente burbujeo de CO₂ en la solución, causa a una reducción del pH debido a la formación de ácido carbónico^[4]. Para contrarrestar el efecto de acidulación y mantener el pH de la solución en $6,7 \pm 0,2$, lo cual facilita la formación de una capa estable de productos de corrosión sobre la superficie metálica, se fueron adicionando pequeñas dosis de carbonato de sodio (Na₂CO₃). La concentración final de carbonato de sodio (Na₂CO₃) presente en la solución debido a estas adiciones fue de 1,078 mg/ml. El pH fue monitoreado empleando un pH-metro digital Hach Sension 3. El control del pH de la solución, fue realizado hasta observarse un descenso considerable de la velocidad de corrosión, la cual se monitoreó a través de medidas de LPR realizadas cada 60 min. De igual forma se realizó una medida de ruido electroquímico cada vez que un aumento significativo de la resistencia a la polarización era detectado.

– *Etapla 2: Corrosión por picado:*

Sin suspender el burbujeo de CO₂ se ajustó la concentración de los iones cloruro [Cl⁻] en la solución a las concentraciones establecidas (10.000 ppm, 14.000 ppm y 18.000 ppm), empleando una solución concentrada de NaCl y se suspendió el control del pH. Se realizaron medidas de ruido electroquímico y LPR para observar el cambio en el comportamiento del sistema a través del tiempo de exposición.

Una vez terminados los experimentos, las probetas fueron retiradas e inmediatamente lavadas, secadas y almacenadas en un desecador, con el fin de analizar mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) la capa de productos de corrosión y realizar microscopía coaxial 3D empleando el microscopio Hyrox kh 7700.

3. RESULTADOS

3.1. Efecto de la presión parcial de CO₂ y de los iones cloruro

Para evaluar el efecto de la presión parcial de CO₂ y la concentración de iones Cl⁻ sobre la susceptibilidad al picado del acero API 5L X42, se realizaron medidas electroquímicas en soluciones acuosas a una presión parcial de CO₂ de 10 psi a 10.000 ppm y 18.000 ppm Cl⁻, a 14 psi de CO₂ conteniendo 14.000 ppm Cl⁻ y a 18 psi de CO₂ conteniendo 10.000 ppm, 14.000 ppm y 18.000 ppm Cl⁻.

La formación de la capa de productos de corrosión, considerando una presión parcial de CO₂ de 14 psi, fue monitoreada mediante medidas de LPR. La primera medida fue realizada 60 min después de la estabilización del pH de la solución; el valor de la resistencia a la polarización (Rp) fue de 538 Ω·cm². Una segunda medición de LPR se realizó 60 min más tarde obteniéndose un valor de Rp de 617 Ω·cm². El aumento en el valor de Rp podría ser aducido a la estabilización de la capa productos de corrosión sobre la superficie metálica. Por otra parte, las series de tiempo de ruido electroquímico mostraron algunos transientes, los cuales podrían estar relacionados con

algunos eventos de corrosión localizada sobre la superficie. Las series de tiempo de ruido electroquímico en corriente medido a 14 psi CO₂ en una solución conteniendo 245 ppm Cl⁻ se observa en la figura 2.

Tras el aumento del valor de Rp (a partir de la ecuación de Stern-Geary), se adicionó cloruro de sodio a la solución hasta alcanzar una concentración de 14.000 ppm Cl⁻. Medidas de LPR y ruido electroquímico fueron realizadas 60 min después del ajuste de la concentración de iones cloruro. Un valor de Rp de 350 Ω·cm², indicando claramente un aumento en la actividad electroquímica del sistema, fue obtenido en la primera medida. Adicionalmente, los espectros de ruido electroquímico, permitieron identificar algunos transientes con amplitudes superiores a ±30 nA y en general la cantidad de eventos aumentó ostensiblemente. La figura 3 presenta el espectro en el tiempo de ruido electroquímico en corriente del acero API 5L X42 en una solución con 14.000 ppm Cl⁻ a 14 psi CO₂.

La microscopía coaxial 3D realizada a la probeta después de la inmersión, presentada en la figura 4, permitió identificar claramente la presencia de corrosión localizada sobre la superficie.

Las medidas de LPR realizadas a una presión parcial de 18 psi de CO₂ en la solución conteniendo

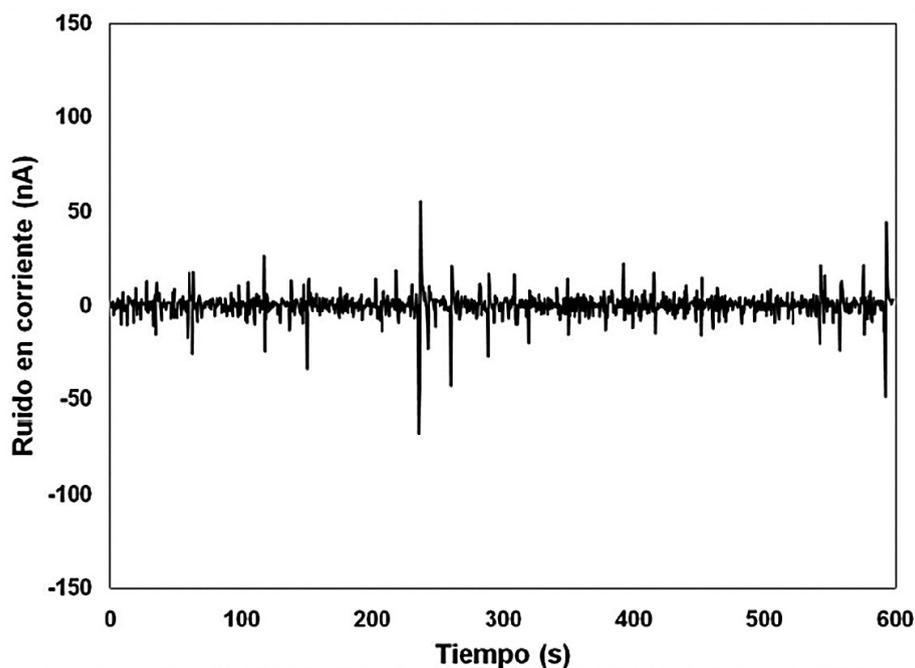


Figura 2. Ruido electroquímico en corriente del acero API 5L X42 en una solución con 245 ppm Cl⁻ a 14 psi CO₂.

Figure 2. Electrochemical current noise of steel API 5L X42 in 245 ppm Cl⁻ sol. at 14 psi CO₂.

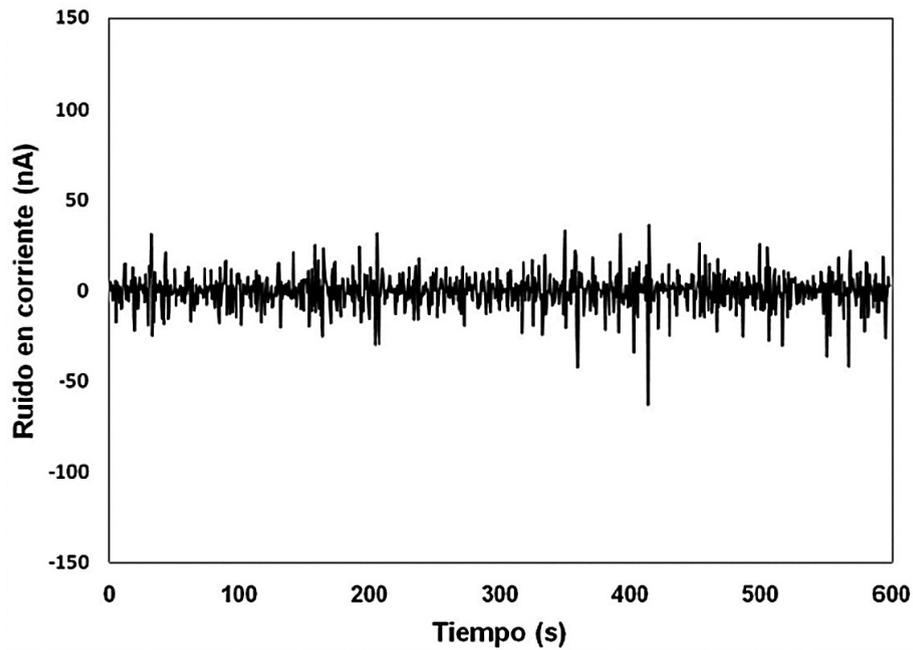


Figura 3. Ruido electroquímico en corriente del acero API 5L X42 en una solución con 14.000 ppm Cl⁻ a 14 psi CO₂.

Figure 3. Electrochemical current noise of steel API 5L X42 in 14000 ppm Cl⁻ solution at 14 psi CO₂.

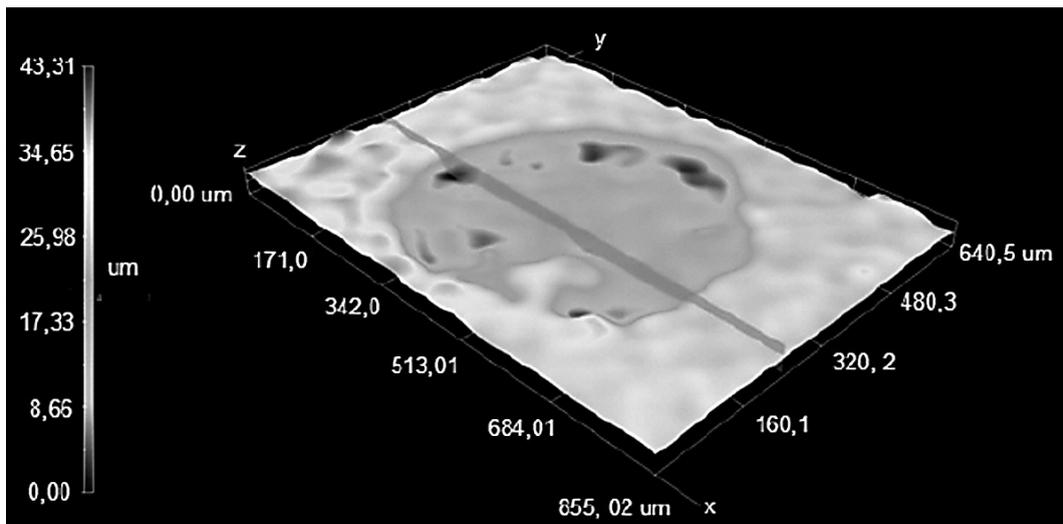


Figura 4. Superficie del acero API 5L X42 expuesta a 14 000 ppm de Cl⁻ y 14 psi CO₂.

Figure 4. Surface of steel API 5L X42 exposed to 14000 ppm Cl⁻ sol. at 14 psi CO₂.

245 ppm Cl⁻, permitieron determinar valores de R_p de 1.056 Ω·cm² y 1.253 Ω·cm² después de 60 y 120 min de exposición, respectivamente. El aumento de los valores de R_p con respecto a los observados a 14 psi, podría deberse a una mejor

estabilización de la capa de productos de corrosión debido al aumento en la presión parcial de CO₂. Las medidas de ruido electroquímico confirmaron de hecho la estabilidad del sistema observada previamente en las medidas de polarización. En el

espectro de ruido electroquímico en corriente del acero API 5L X42 en la solución conteniendo 245 ppm Cl⁻ a 18 psi de CO₂ presentado en la figura 5, se puede observar claramente la ausencia de transientes de amplitudes mayores a 10 nA.

Los valores de Rp obtenidos posterior a la adición de cloruro de sodio hasta una concentración de 18.000 ppm Cl⁻, se redujeron significativamente. Se obtuvieron valores de 301 Ω·cm² y 204 Ω·cm², indicando un notorio incremento en la actividad electroquímica del sistema. La figura 6 y 7 muestran los espectros de ruido electroquímico en corriente registrados tras el aumento de la concentración de iones cloruro. En los espectros, especialmente después de 120 min de exposición (Fig. 7), se puede reconocer numerosos transientes con amplitudes entre ± 20 y ± 100 nA, los cuales estarían relacionados con procesos de nucleación de picado sobre la superficie metálica.

La figura 8 presenta la imagen de la superficie del acero API 5L X42 después de su exposición a la solución, conteniendo 18.000 ppm Cl⁻ a 18 psi de CO₂.

Por otra parte, en la solución con 245 ppm de Cl⁻ a una presión parcial de 10 psi de CO₂, los valores

de Rp determinados después de 60 y 120 min de exposición fueron 827 Ω·cm², y 890 Ω·cm² respectivamente.

No obstante, las medidas de ruido electroquímico permitieron detectar la presencia de fenómenos de corrosión localizada en el sistema, lo cual es confirmado con la presencia de transientes con amplitudes superiores a 100 nA en el espectro de corriente, como se observa en la figura 9. Nótese que los espectros a partir de la figura 9 presentan un cambio significativo en la escala para la amplitud de la señal de ruido electroquímico en corriente.

Tras la adición de cloruro de sodio a la solución alcanzando una concentración final de 18.000 ppm Cl⁻, se realizaron medidas de LPR a 60 y 120 min, obteniéndose valores de Rp de 323 Ω·cm² y 297 Ω·cm². La significativa reducción de los valores de Rp muestra un claro aumento de la actividad electroquímica en la superficie del acero. La figura 10 presenta la correspondiente medida de ruido electroquímico en corriente, en la cual se observan transientes de considerable amplitud junto a numerosos transientes de menor amplitud confirmando de esta forma el aumento de los eventos de picado. Dicho comportamiento

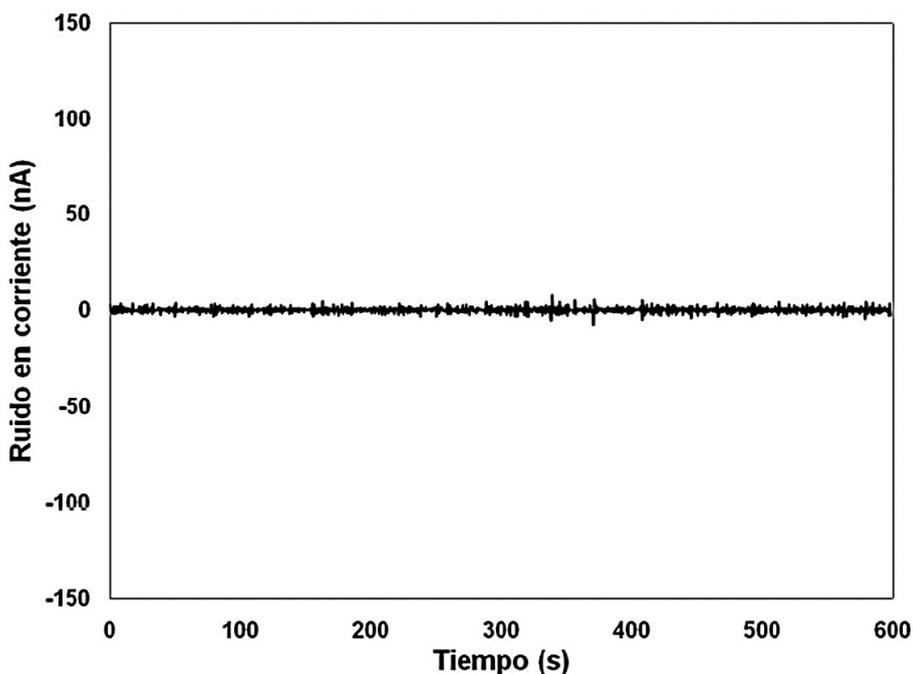


Figura 5. Ruido electroquímico en corriente del acero API 5L X42 en una solución con 245 ppm Cl⁻ a 18 psi CO₂.

Figure 5. Electrochemical current noise steel API 5L X42 in 245 ppm Cl⁻ sol. at 18 psi CO₂.

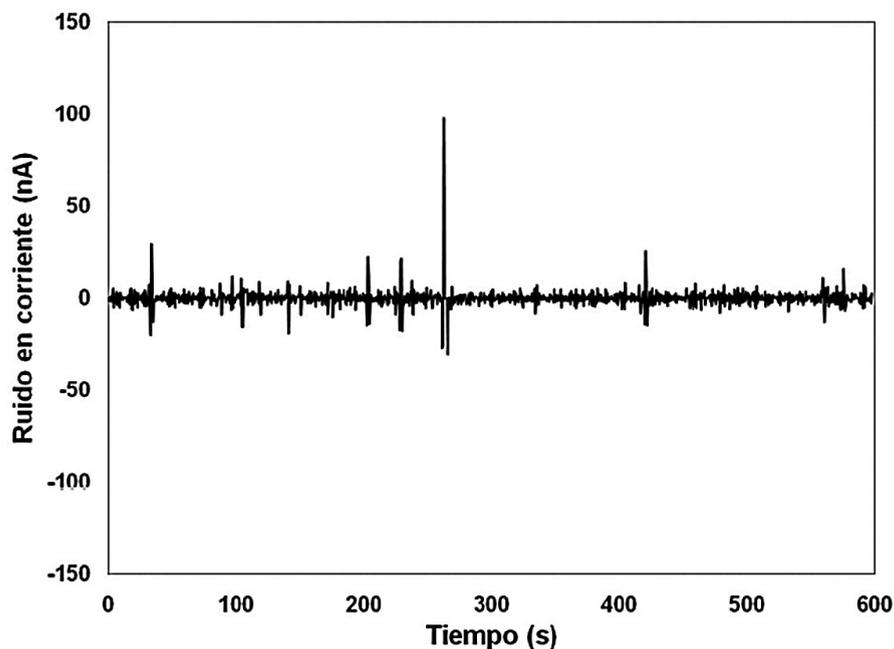


Figura 6. Ruido electroquímico en corriente del acero API 5L X42 en una solución con 18.000 ppm Cl^- a 18 psi CO_2 , después de 60 min de exposición.

Figure 6. Electrochemical current noise of steel API 5L X42 in 18000 ppm Cl^- sol. at 18 psi CO_2 after 60 min of exposition time.

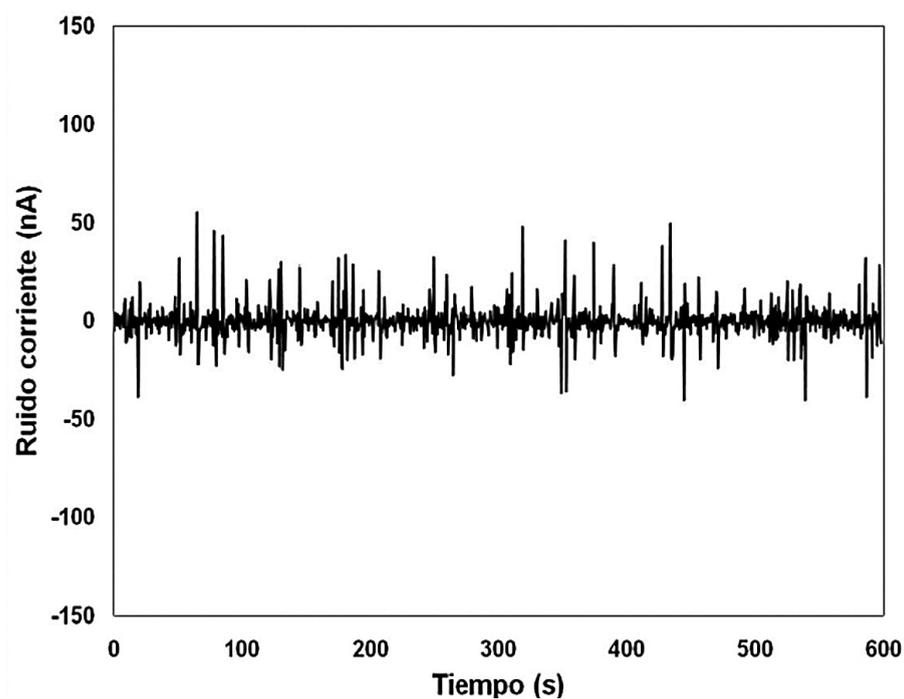


Figura 7. Ruido electroquímico en corriente del acero API 5L X42 en una solución con 18.000 ppm Cl^- a 18 psi CO_2 , después de 120 min de exposición.

Figure 7. Electrochemical current noise of steel API 5L X42 in 18000 ppm Cl^- sol. at 18 psi CO_2 after 120 min of exposition time.

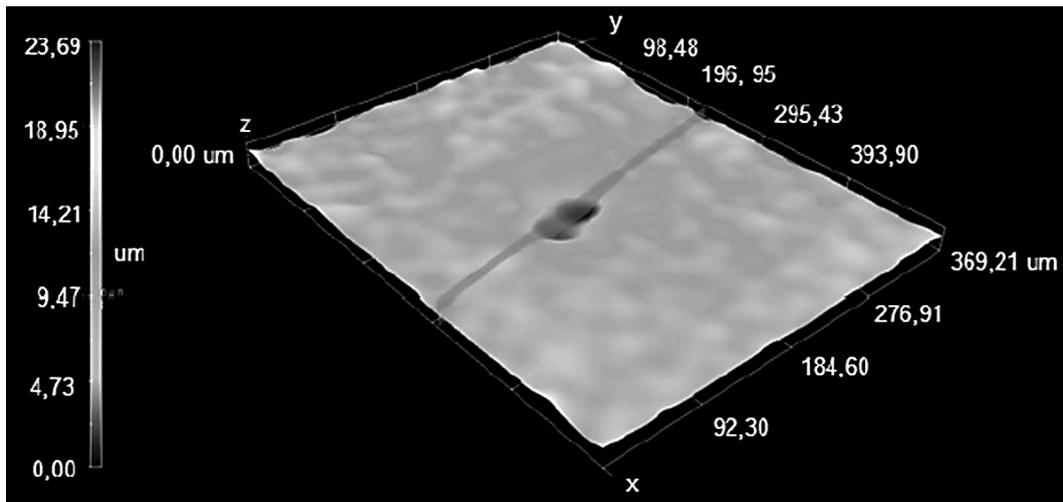


Figura 8. Superficie del acero API 5L X42 expuesta a 18.000 ppm de Cl⁻ y 18 psi CO₂.

Figure 8. Surface of steel API 5L X42 exposed to 18000 ppm Cl⁻ sol at 18 psi CO₂.

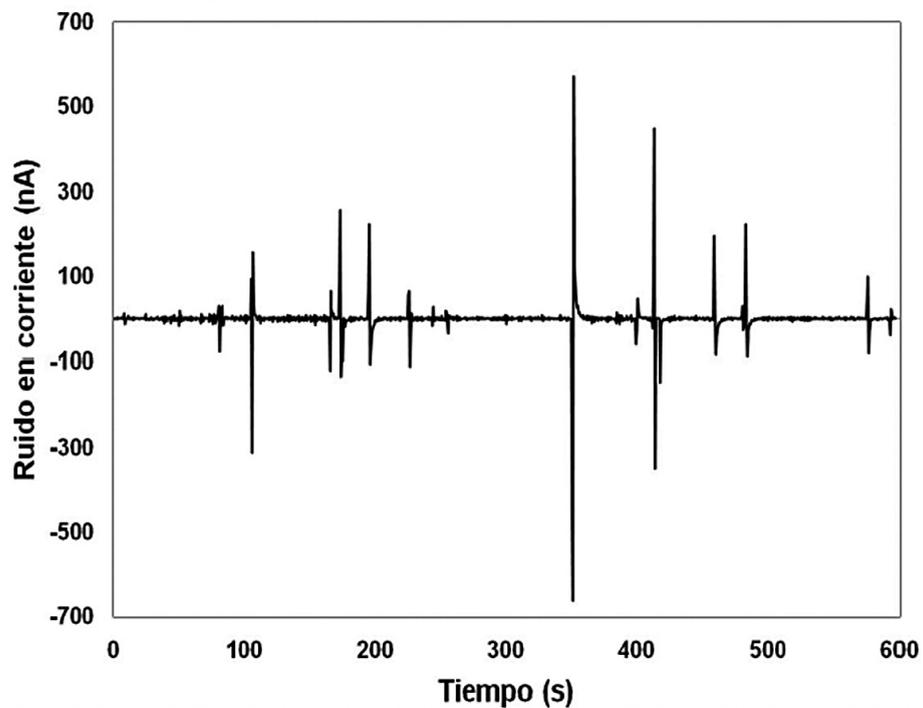


Figura 9. Ruido electroquímico en corriente del acero API 5L X42 en una solución con 245 ppm Cl⁻ a 10 psi CO₂.

Figure 9. Electrochemical current noise of steel API 5L X42 in 245 ppm Cl⁻ sol. at 10 psi CO₂.

pudo ser constatado en las imágenes obtenidas en la microscopía 3D de la superficie del acero API 5L X42, donde se identificó corrosión localizada, ver figura 11.

El análisis estadístico de las señales de ruido electroquímico en corriente y del potencial electroquímico mediante el cálculo de la desviación estándar y la media respectivamente, se resume en

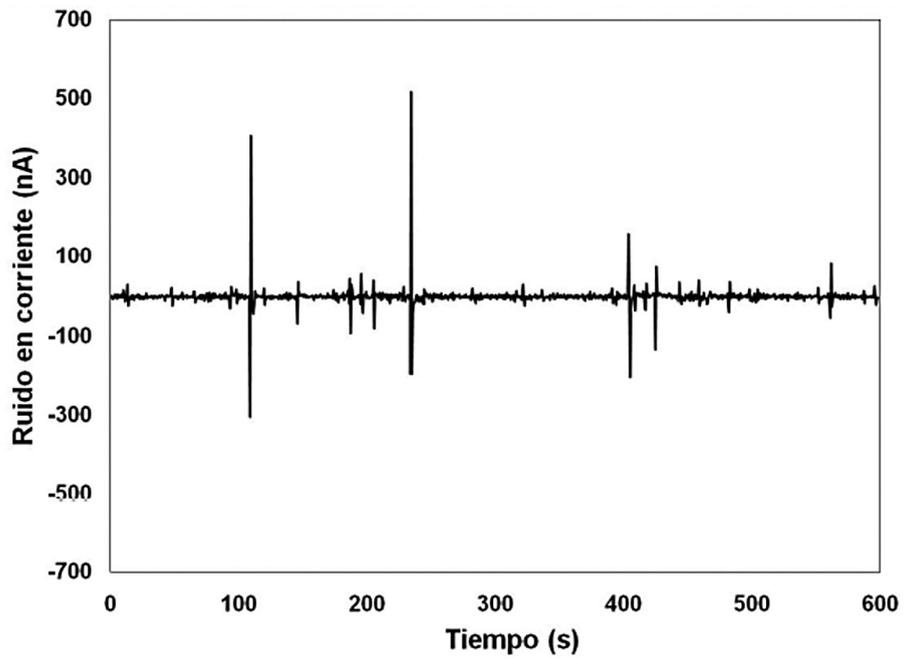


Figura 10. Ruido electroquímico en corriente del acero API 5L X42 en una solución con 18.000 ppm Cl⁻ a 10 psi CO₂.

Figure 10. Electrochemical current noise of steel API 5L X42 in 18000 ppm Cl⁻ sol. at 10 psi CO₂.

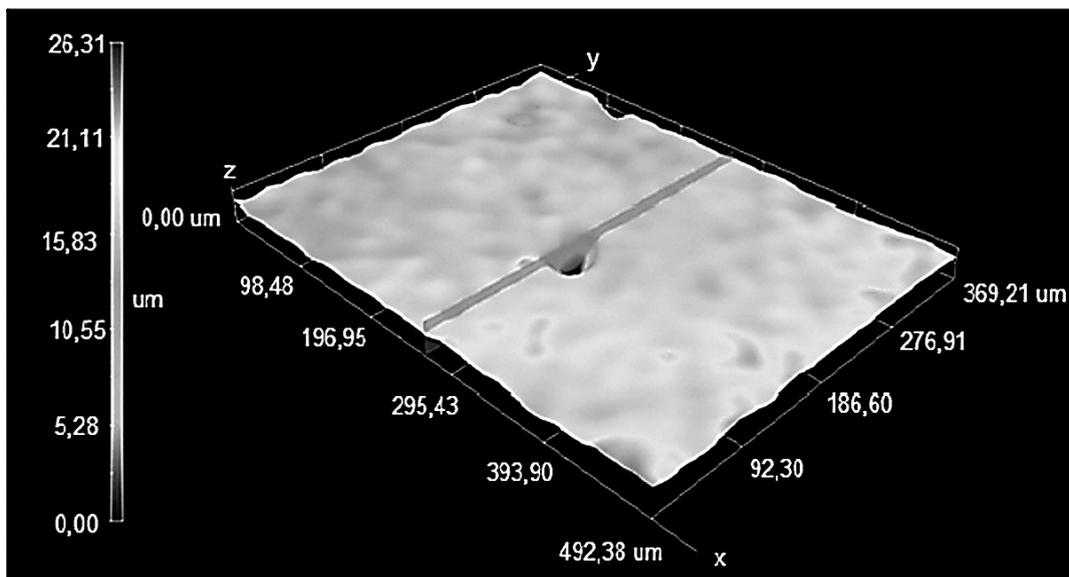


Figura 11. Superficie del acero API 5L X42 expuesta a 10 psi CO₂ y 18.000 ppm de Cl⁻, analizada con el microscopio 3D.

Figure 11. Surface of steel API 5L X42 exposed to 18000 ppm Cl⁻ sol. at 10 psi and CO₂.

la tabla II. Dicho análisis permitió confirmar que las condiciones experimentales en las que se identificaron

eventos de corrosión localizada, corresponden a los valores más altos de la desviación estándar.

Tabla II. Parámetros electroquímicos obtenidos en las medidas hechas al acero API 5L X42 en soluciones salinas conteniendo CO₂

Table II. Electrochemical parameters obtained from the measurements made to API 5L X42 steel in saline solutions containing CO₂

P _{CO₂} (psi)	[Cl ⁻] (ppm)	Tiempo de exposición (min)	Parámetros electroquímicos	
			σ _i (nA)	Rp (Ω·cm ²)
10	245	120	39,6	502
	10.000	180	12,9	532
		240	14,5	391
	245	120	43,5	844
	18.000	180	28,1	325
		240	27,8	304
300		15,7	280	
14	245	120	6,7	998
	14.000	180	9,2	395
18	245	120	6,7	1.228
	10.000	180	24,6	539
		240	20,1	443
	245	120	13,7	899
	14.000	180	31,6	506
		240	27,9	419
		300	17,7	351
	245	120	1,5	1.155
	18.000	180	5,1	302
		240	7,2	205
		300	9,0	481

Las medidas de difracción de rayos X realizadas a la probeta expuesta a una presión parcial de 10 psi de CO₂, permitieron corroborar que la capa de productos de corrosión consiste básicamente en siderita, como lo muestra el espectro de la figura 12.

4. DISCUSIÓN

El mecanismo de corrosión por CO₂ comúnmente aceptado propone que un incremento de la presión parcial de CO₂ debe conllevar un aumento de la concentración de H₂CO₃ acelerando la reacción catódica y, por ende, la velocidad de corrosión^[1]. Sin embargo,

el incremento de la presión parcial de CO₂ puede ocasionar en algunos casos efectos benéficos. Por ejemplo, considerando un medio alcalino, un aumento de la presión parcial de CO₂ ocasiona un incremento en la concentración de iones carbonato y bicarbonato, lo cual acelera la precipitación y la formación de capas de productos de corrosión sobre la superficie metálica. Tal efecto ha sido discutido por Nesic^[1] y Anderko^[6], este último afirma que el aumento de la presión parcial de CO₂ produce un incremento en la actividad del ión carbónico en el sistema, favoreciendo la formación de siderita (FeCO₃) y por tanto la velocidad de corrosión disminuye.

Los resultados experimentales mostraron que, en efecto, un incremento en la presión parcial de

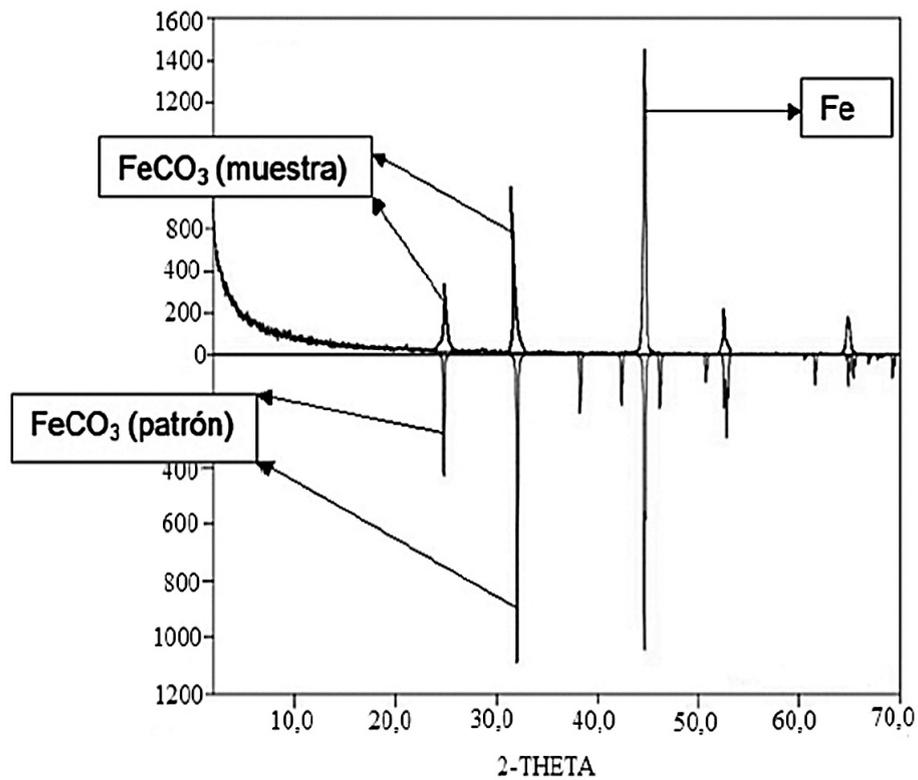


Figura 12. DRX de la superficie del acero API 5L X42 expuesto a una solución salina a 10 psi de CO_2 .

Figure 12. XRD of the surface of steel API 5L X42 exposed to chlorides containing solution at 10 psi of CO_2 .

CO_2 en una solución buffer de pH neutral, ocasiona a una disminución de la velocidad de corrosión del acero API 5L X42. La figura 13 presenta la desviación estándar calculada a partir de las medidas de ruido electroquímico en corriente obtenidas a diferentes presiones parciales de CO_2 . Se observó claramente una reducción del valor de la desviación estándar al aumentar la presión parcial de CO_2 del sistema. En concordancia con el comportamiento observado para la desviación estándar, los valores de la resistencia a la polarización del sistema aumentaron al aumentar la presión parcial de CO_2 , tal y como se ve en la figura 14.

Cabe anotar, que la formación de una capa de productos de corrosión como la siderita, sumada al efecto de los iones cloruros, comúnmente presentes en corrientes de proceso industrial, incrementan la susceptibilidad del material a la corrosión por picado. El efecto del ión cloruro en la corrosión por CO_2 ha sido sin embargo poco investigado^[5]. En general, Newman^[7] considera que tales iones mantienen la actividad de los sitios de

picado debido al incremento de la conductividad del electrolito. Evans^[8] sugirió que debido a su diámetro, los iones cloruro podrían permear la película de óxido protectora. La ruptura de la película ocurre en ese caso cuando dicho anión alcanza la interfase óxido/metal constituyéndose en el primer paso para que la corrosión localizada tenga lugar. Gavele^[9] planteó que es necesario mantener el transporte de iones cloruro desde el electrolito para que la propagación del picado continúe.

Por otra parte, Hoar y Jacob^[10] han propuesto que la ruptura de la capa protectora, es causada por la formación de iones complejos solubles entre iones cloruro, metales y óxidos. En relación al efecto del ion cloruro en la susceptibilidad del acero API 5L X42 en un medio conteniendo CO_2 , en la figura 15 y 16 respectivamente, se presentan los valores de desviación estándar a partir de las señales de ruido electroquímico y de R_p respectivamente, en función de la concentración de iones cloruro en la solución. Claramente se puede identificar un considerable aumento de la desviación

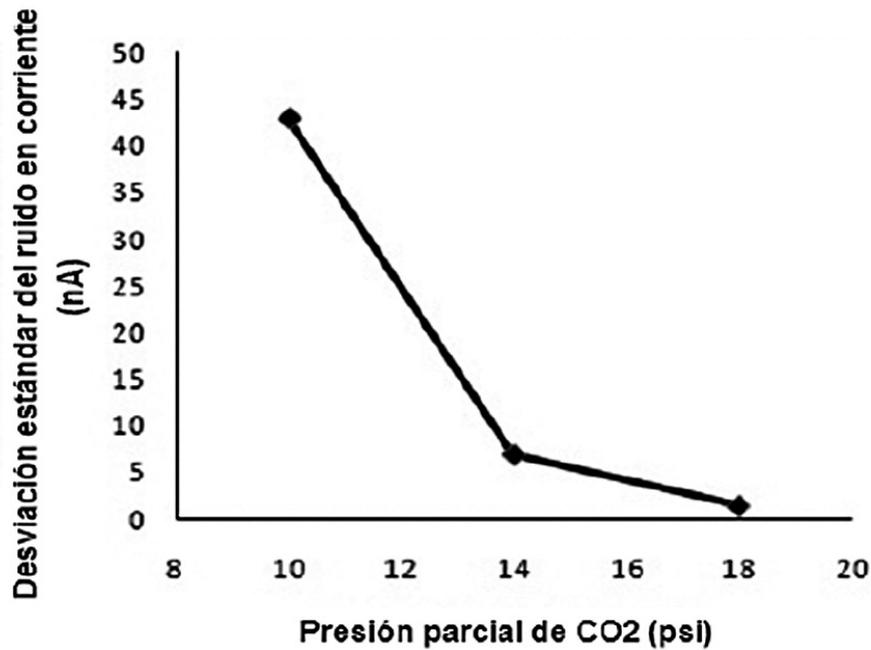


Figura 13. Desviación estándar a partir del ruido electroquímico en corriente del acero API 5L X42 en una solución de 245 ppm de Cl⁻ a diferentes presiones parciales de CO₂.

Figure 13. Standard deviation from electrochemical noise current of steel API 5L X42 in 245 ppm of Cl⁻ sol. at different CO₂ partial pressures.

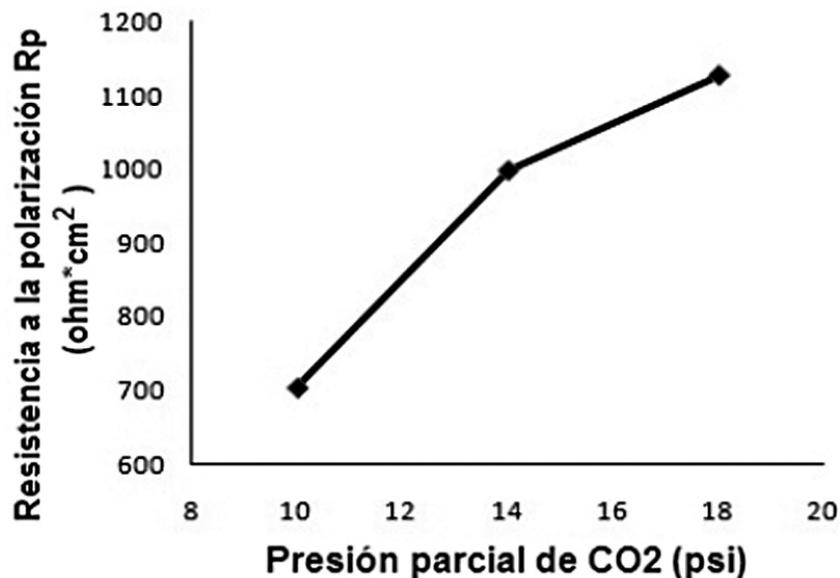


Figura14. Resistencia a la polarización del acero API 5L X42 en una solución de 245 ppm de Cl⁻ a diferentes presiones parciales de CO₂.

Figure 14. Polarization resistance of steel API 5L X42 in 245 ppm of Cl⁻ solution at different CO₂ partial pressures.

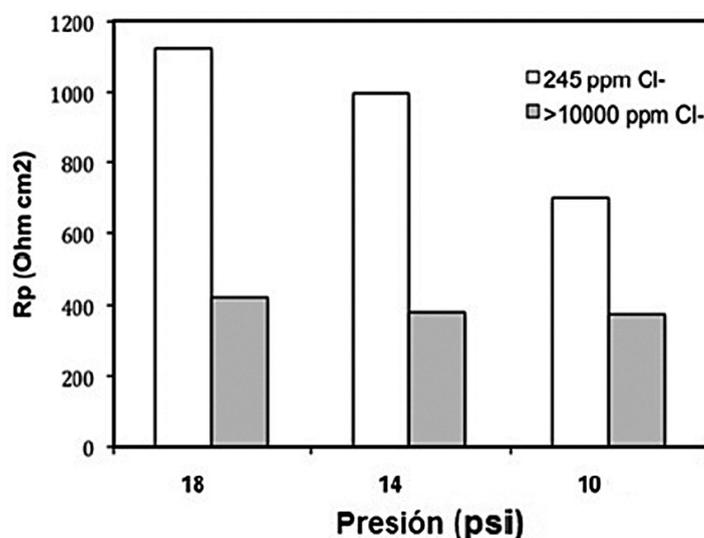


Figura 15. Resistencia a la polarización del acero API 5L X42 en solución salina a diferentes presiones parciales de CO₂.

Figure 15. Polarization resistance of steel API 5L X42 in chloride containing solutions at different CO₂ partial pressures.

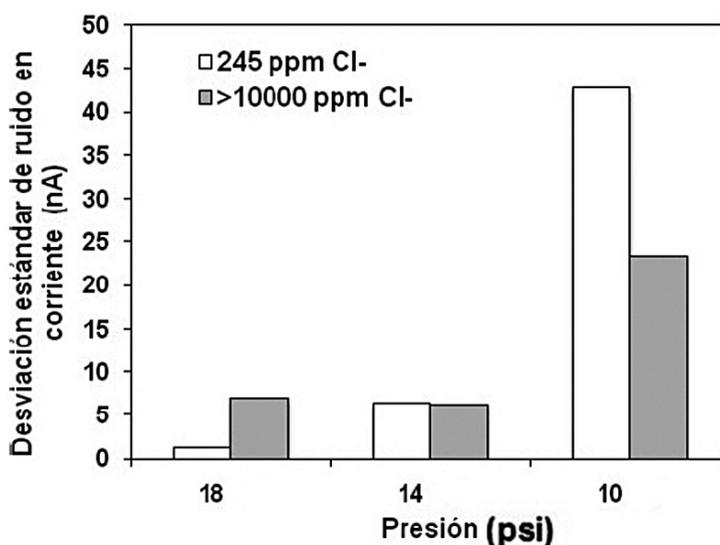


Figura 16. Desviación estándar a partir del ruido electroquímico en corriente del acero API 5L X42 en soluciones salinas a diferentes presiones parciales de CO₂.

Figure 16. Standard deviation from the electrochemical noise current of steel API 5L X42 in chloride containing solutions at different CO₂ partial pressures.

estándar así como la reducción de los valores de Rp tras un aumento en la concentración de los iones cloruro. Tal comportamiento permite determinar el efecto negativo de este ión sobre la resis-

tencia al picado del acero API 5L X42 en un ambiente conteniendo CO₂ y corrobora resultados obtenidos en otros sistemas como aceros inoxidables o aluminio.

Adicionalmente, tanto los valores de Rp pero especialmente la desviación estándar muestran que a una presión parcial de CO₂ correspondiente a 10 psi una considerable actividad electroquímica tiene lugar aun a bajas concentraciones de iones cloruro, confirmando la pobre estabilidad de la capa de productos de corrosión en dichas circunstancias.

5. CONCLUSIONES

- Las medidas de ruido electroquímico mostraron una posible tendencia del acero API 5L X42 a la corrosión por picado en soluciones salinas con contenido de CO₂. Dicha tendencia está principalmente relacionada con la concentración de iones cloruros. En una solución buffer de pH neutro, el aumento de la presión parcial de CO₂ contribuyó a la estabilización de la capa de productos de corrosión.
- Mediante análisis DRX, se pudo determinar que el producto de corrosión formado en las condiciones experimentales evaluadas sobre la superficie del acero es preferentemente siderita (FeCO₃). Dicha capa es de carácter protector siempre que la presión parcial de CO₂ sea mayor de 14 psi. A una presión parcial de CO₂ de 10 psi en la solución, aun manteniendo un control del pH y bajas concentraciones de iones cloruro se encontró corrosión localizada. Para presiones parciales superiores a 10 psi sólo un aumento considerable de la concentración de los iones cloruro originó picado.
- La técnica de ruido electroquímico permite el registro en tiempo real de los procesos de nucleación del picado. Mediante medidas de ruido elec-

troquímico se pudo evaluar la susceptibilidad del acero API 5L X42 al picado en soluciones conteniendo cloruros a diferentes presiones parciales de CO₂. Las desviaciones estándar obtenidas a partir de los espectros de ruido electroquímico en corriente, tuvieron una buena correlación con las medidas de resistencia a la polarización.

REFERENCIAS

- [1] S. Neši, *Corr. Sci.* 49 (2007) 4.308-4.338.
- [2] H. Sarmiento-Klapper, J. Goellner y A. Heyn, *Ingeniería y Desarrollo* 21 (2007) 56-72.
- [3] A. Heyn, J. Goellner, M. Bierwirth y H. Sarmiento-Klapper, *Corrosion Nace Expo 2007*, NACE International, Houston, EE.UU., 2007, pp.1-13.
- [4] R. Bosch, R. Cottis, K. Csecs, T. Dorsch, L. Dunbar, A. Heyn y F. Huet, *Eurocorr 2009*, Frankfurt, Alemania, 2009, pp. 1-15.
- [5] X. Jiang, S. Neši y F. Huet, *Corrosion Nace Expo 2009*, NACE International, Houston, EE.UU., 2009, pp.1-17.
- [6] A. Anderko, *Corrosion Nace Expo 2000*, NACE International, Houston, EE.UU., 2000, pp.1-18.
- [7] R. Newman, *Corrosion Chemistry within Pits, Crevices and Cracks*, Ed. A. Turnbull (Ed), HMSO, London, England, 1987, pp. 61-87.
- [8] U. Evans, *J. Chem. Soc.* 127 (1927) 1.020-1.028.
- [9] J. R. Galvele, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 464-474.
- [10] T.P. Hoar y W. Jacob, *Nature* 216 (1967) 1.299-3.001.