

EROSIÓN - CORROSIÓN DE UN ACERO AISI SAE 1020 EN UN SISTEMA SALMUERA-CO₂-ARENA.

Erosion - Corrosion of an AISI SAE 1020 Steel in a Brine-CO₂-Sand System

RESUMEN

Para el estudio de este fenómeno de corrosión, se realizaron simulaciones de las condiciones de campo con el electrodo de cilindro rotatorio y se determinó el comportamiento a la corrosión de un acero AISI SAE 1020 en un sistema CO₂-salmuera-arena, mediante el uso de técnicas electroquímicas de corriente directa y corriente alterna (Rp, Tafel y EIS).

Los resultados obtenidos muestran que la difusión es el mecanismo que controla la corrosión, donde la capa formada, según el análisis superficial está compuesta por escamas de siderita irregular no protectora.

Mediante un análisis estadístico se observó que la influencia de las partículas de arena, la velocidad de rotación y su interacción son factores significativos en la velocidad de corrosión.

PALABRAS CLAVES: Corrosión por CO₂, Electrodo de cilindro rotatorio, Erosión-corrosión, Flujo multifásico, Partículas de arena en la erosión.

ABSTRACT

The corrosion-erosion under CO₂ presence is one of the more dangerous types of corrosion. For the study of this phenomenon of corrosion, simulations of the field conditions with the rotating cylinder electrode were made and the corrosion behavior of a steel AISI SAE 1020 in a CO₂-brine-sand system was determined, by means of electrochemical techniques of direct current and alternating current.

The obtained results of Rp, Tafel and EIS, show that the diffusion is the mechanism that controls the corrosion, where the layer formed, according to the superficial analysis of the steel is composed by irregular non protector flakes siderite.

By means of a statistical analysis, it was observed that the influence of sand particles, the rotation velocity and their interaction are significant factors in the corrosion rate of steel.

KEYWORDS: Carbon dioxide corrosion, Corrosion enhanced erosion, Erosion-corrosion, Multiphase systems brine-CO₂-sand, Rotating cylinder

1. INTRODUCCIÓN

Para el control de la corrosión de los aceros que se utilizan en la industria del petróleo y gas, se ha implementado el uso de recubrimientos, procesos metalúrgicos, protección catódica, inhibidores, y otros métodos; llevando a la creación de industrias dedicadas solamente al control de la corrosión en áreas específicas. Uno de los tipos de corrosión más peligrosos es el ocasionado por la presencia de CO₂, que bajo la influencia de factores como la velocidad de flujo y presencia de arena,

aumentan la velocidad de corrosión y por consiguiente, la pérdida y destrucción del material expuesto. El arrastre de sólidos con los flujos multifásicos en la producción de hidrocarburos, generan daños ocasionados por fenómenos de erosión-corrosión que disminuyen la vida útil de los equipos. Por lo tanto, se observa la necesidad de un estudio profundo sobre el deterioro que ocasiona este sistema corrosivo, debido a que éste es el causante de la corrosión que se presenta en las tuberías que lo transporta, pues de no ser

NELSY RAGUÁ C.

Ingeniero Metalúrgico
Universidad Industrial de Santander
nelsyragua@hotmail.com

MÓNICA J. VERA

Ingeniero Metalúrgico
Universidad Industrial de Santander
monicavera88@hotmail.com

DARÍO Y. PEÑA B. *

Ph.D. en Corrosión
Universidad Industrial de Santander
dypena@uis.edu.co

GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN

***GRUPO DE TRIBOLOGÍA Y SUPERFICIES**

controlado obligará a paradas en la producción, cambios o reparaciones costosas, tiempo perdido, reemplazo de materiales de construcción y la implicación constante del personal que controle la corrosión.

El agua es la causante de que el CO_2 sea corrosivo, pues de no presentarse, este gas no causaría mayor daño. La presencia de agua en la producción de gas y petróleo, surge de dos fuentes: H_2O condensada y H_2O de depósito. En los campos petroleros el agua es su centro de funcionamiento, puesto que es utilizada para la explotación, producción y transporte del petróleo. Se ha estimado que en solo producción son llevados a la superficie 325 billones de galones de agua salada cada año, la cual se maneja rutinariamente con diferentes composiciones, impurezas debidas al contacto con sólidos y formaciones rocosas, ocasionándose indudablemente serias complicaciones [1].

Se han postulado varios mecanismos para el proceso de corrosión entre los cuales se puede destacar los de De Waard y Williams [2], Schmitt [3], Nestic, entre otros; los cuales involucran ácido carbónico (H_2CO_3), o el ión bicarbonato (HCO_3^-) formado en la disolución del CO_2 en agua, esto conduce a velocidades de corrosión mayores que las esperadas para la corrosión en ácidos fuertes con el mismo pH. El CO_2 disuelto en agua produce ácido carbónico, un ácido débil comparado a los ácidos minerales que no se disocian completamente, este ácido carbónico, desciende el pH de la solución, e incrementa su corrosividad [4].

Como parte fundamental para el estudio del fenómeno de corrosión por CO_2 influenciado por el transporte de arenas en flujos multifásicos, en este trabajo, se realizaron simulaciones de las condiciones de campo con el electrodo de cilindro rotatorio y se efectuaron pruebas electroquímicas en las probetas utilizando corriente alterna y corriente directa, para determinar las velocidades de corrosión.

Las probetas se maquinaron a partir de un acero AISI SAE 1020 porque tiene una microestructura similar a la del acero utilizado en las tuberías de transporte de crudo y por ser un acero con menor número de aleantes que adiciona mínimas variables al sistema; además es de fácil disponibilidad, y menor costo.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las pruebas electroquímicas fueron realizadas utilizando el electrodo de cilindro rotatorio con una celda modificada de erosión-corrosión la cual consistió de una coraza de polimetil metacrilato (acrílico) con capacidad de 200 ml de solución, que contiene un eje con rotación variable, ajustable con el controlador de velocidad, Se fabricaron 15 probetas de acero AISI SAE 1020 un acero de baja aleación y de composición química aproximada a los aceros de las normas API 5L grado B y ASTM A 53 grado B, las dimensiones de las probetas fueron de 3.8 cm. de diámetro externo, 3,2 cm. de diámetro interno, 12 cm^2 de área expuesta y 1 cm. de altura.

El tipo de arena utilizada fue de 150 μm , dureza 7 en escala de Mohs y forma angular. Se utilizó un contraelectrodo de platino y calomel saturado como electrodo de referencia.

La composición del electrodo de trabajo en forma de anillo fue: 0.21% C, 0.58% Mn, 0.013% P, 0.022% S, 0.19% Si, 0.18% Cu, 0.07% Ni, 0.09% Cr, 0.02% Mo, <0.001% Al, y balance de Fe.

Antes de las pruebas electroquímicas se realizó pulido de los electrodos de acero AISI SAE 1020 con papel abrasivo de Carburo de Silicio hasta número 600, desengrasado de las probetas mediante la utilización de agua y etanol, y secado con aire caliente. Este procedimiento se hizo según la norma ASTM G1-90. Los ensayos electroquímicos realizados fueron EIS, Rp y Tafel.

Las velocidades de rotación y los porcentajes en peso de arena utilizada fueron 1000, 2000, 3000 rpm y 10, 20, y 30% respectivamente. Las probetas fueron examinadas por SEM y la arena por la técnica EDS.

3. RESULTADOS

Las curvas electroquímicas (Tafel, y EIS) para un acero de bajo carbono AISI SAE 1020 en el sistema salmuera- CO_2 -arena, variando las velocidades de rotación (1000, 2000 y 3000 rpm) y con diferentes porcentajes de partículas (10, 20 y 30% en peso) se muestran desde la figura 1 hasta la figura 6.

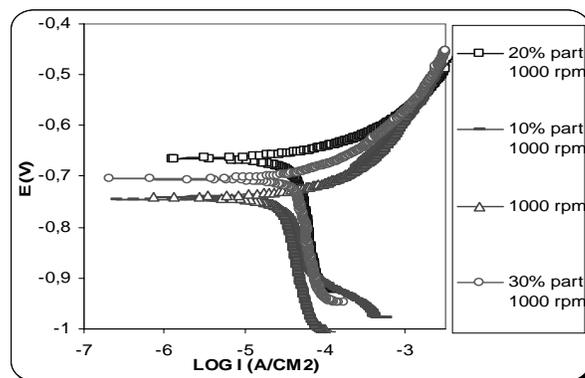


Figura 1. Curva Tafel para el sistema salmuera- CO_2 -arena a 1000 rpm

Las curvas Tafel en las figuras 1, 2 y 3 exhiben en general el mismo comportamiento, independiente de la velocidad y de la presencia de partículas, en ellas se observa el desplazamiento de la densidad de corriente límite hacia la derecha con el aumento del porcentaje de partículas y de la velocidad de rotación. Esto puede ser explicado porque a medida que se desgasta el grosor de la capa formada hay más facilidad para el transporte de masa aumentando la densidad de corriente y por lo

tanto la velocidad de corrosión. De igual manera, en estas curvas se observa que la estabilidad del sistema no se alcanzó al mismo potencial para todas las condiciones de ensayo, debido a que el aumento de la corriente límite, hace que la reacción anódica corte con la catódica a un potencial mas alto, este comportamiento es típico del control por difusión.

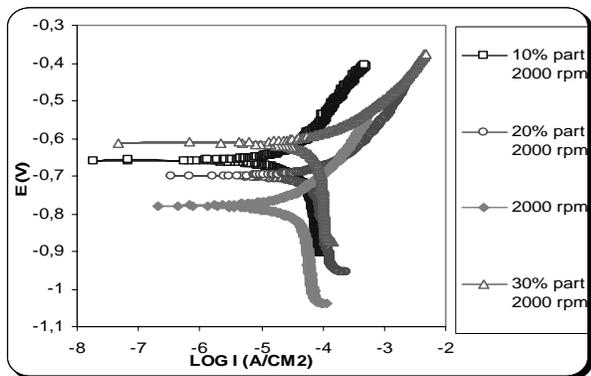


Figura 2. Curva Tafel para el sistema salmuera-CO₂-arena a 2000 rpm.

Se esperaría que la mayor velocidad de corrosión (a 1000 rpm), se alcanzara a 30% de partículas como sucede a 2000 y 3000 rpm, pero a esta velocidad de rotación no todas las partículas puede ser arrastradas por el vortice.

La mayor velocidad de corrosión se alcanzó en el ensayo realizado a 3000 rpm con 30% de sólidos y a 1000 rpm sin adición de partículas se obtuvo la menor velocidad de corrosión, lo que concuerda con los resultados obtenidos de corriente alterna.

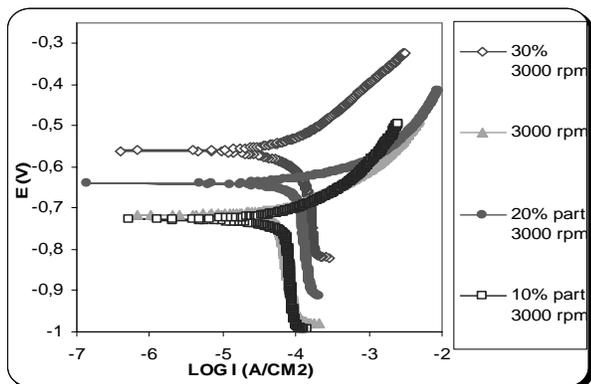


Figura 3. Curva Tafel para el sistema salmuera-CO₂-arena a 3000 rpm.

Se determinó como la etapa controlante de la corrosión la transferencia de masa, debido a que la corriente catódica se aproxima a la corriente límite de difusión. Por medio de las curvas de Tafel se determinaron las pendientes anódicas con las cuales se halló la constante de Stern-Geary ($B = \beta_a / 2.3$), la corriente de corrosión (I_{corr}) y el valor de la velocidad de corrosión. Ver Tabla 1.

V ROT (rpm)	% PART	RP ($\Omega \cdot cm^2$) EIS	I CORR (A/cm^2)	V CORR (mpy)
1000	0	937.2	1.66E-5	7.6
1000	10	856.2	3.86E-5	17.7
1000	20	552	4.58E-5	21.1
1000	30	609.6	4.15E-5	19.1
2000	0	840.24	3.68E-5	16.9
2000	10	540	4.96E-5	22.8
2000	20	469.2	6.54E-5	30.1
2000	30	387.6	7.67E-5	35.3
3000	0	528	5.40E-5	24,9
3000	10	420	6,43E-5	29,5
3000	20	374,4	8.35E-5	38,4
3000	30	369,6	9.38E-5	43,1

Tabla 1. Valores de Rp, Icorr y velocidades de corrosión para los ensayos realizados.

Los diagramas de Nyquist (figuras 4, 5 y 6) muestran semicírculos capacitivos a altas frecuencias, y la tendencia de arcos inductivos en la parte inferior a más bajas frecuencias. Este arco inductivo puede ser explicado por la disminución de la concentración de una especie intermedia adsorbida en la superficie, involucrada en el mecanismo de disolución posiblemente por la adsorción de ácido carbónico sobre el sustrato metálico.

Bajo un proceso de desgaste como es este sistema en estudio, el tamaño y la forma de los diagramas de Nyquist cambian. El tamaño del arco capacitivo se incrementa, indicando un aumento en la resistencia a la polarización. Esto puede ser interpretado por una disminución en la reactividad de la superficie, como sucede cuando no hay partículas. Los Nyquist no presenta semicírculos perfectos, se observa que al aumentar el porcentaje de sólidos la forma del diagrama es ovalada, donde su eje mayor es paralelo al Z (Imag), esto se debe a las altas perturbaciones en la superficie ocasionadas por la arena.

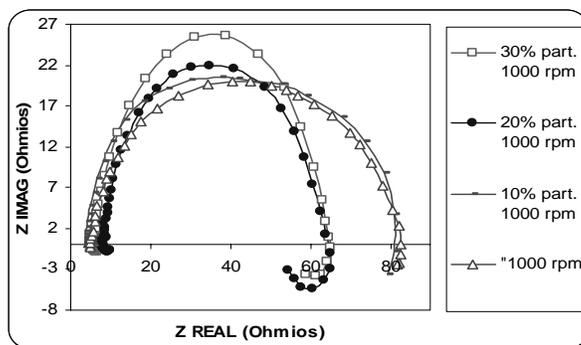


Figura 4. Diagrama de Nyquist para el sistema salmuera- CO_2 -arena a 1000 rpm.

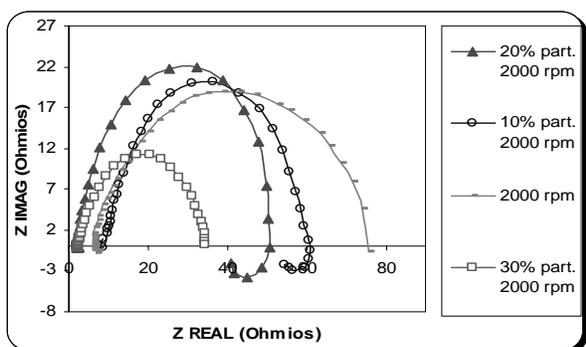


Figura 5. Diagrama de Nyquist para el sistema salmuera- CO_2 -arena a 2000 rpm.

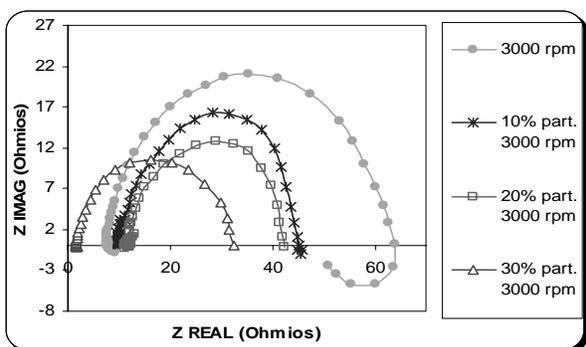


Figura 6. Diagrama de Nyquist para el sistema salmuera- CO_2 -arena a 3000 rpm.

Las figuras 4, 5 y 6 muestran como la variación de sólidos produce un cambio notable en la resistencia a la polarización, en donde las R_p de las curvas aumentan con la disminución de partículas. La mayor R_p se observa para el sistema sin partículas a 1000 rpm y la menor para el sistema con 30% de sólidos a 3000 rpm, que corresponde a la menor y mayor velocidad de corrosión respectivamente.

Por otro lado, en la figura 7 se reportan dos diagramas de Bode, uno cuando se presentan los lazos inductivos a bajas frecuencias y otro en ausencia de ellos; haciendo un barrido desde las altas frecuencias hacia las bajas frecuencias, en la curva de Log de Modulo de Z vs Log de la frecuencia, se observa que la curva presenta un comportamiento atípico, ya que la resistencia a la solución disminuye, luego la conductividad aumenta. Este comportamiento se debe a la acidificación del sistema posiblemente por la presencia de los iones HCO_3^- .

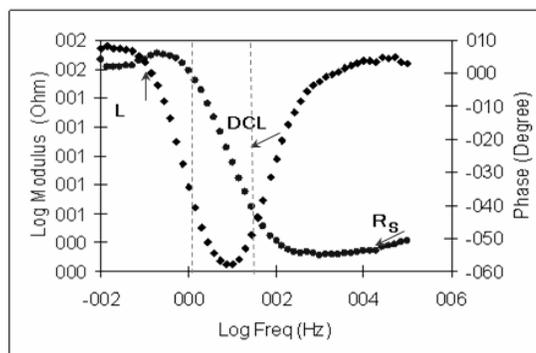


Figura 7.a Diagramas de Bode para el sistema estudiado en presencia de lazos inductivos

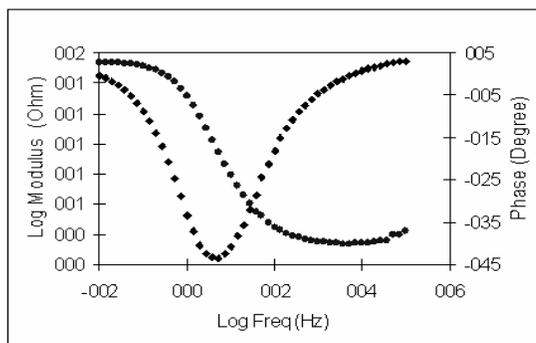


Figura 7.b Diagrama de Bode para el sistema estudiado sin la formación de inductancia.

La descripción del comportamiento en la doble capa electroquímica, esta representado por la zona que muestra una mayor pendiente (m), donde $m < -1$, mostrando un comportamiento capacitivo. La inductancia presentada en los diagramas de Nyquist se refleja en el Bode por un descenso dado a bajas frecuencias. La formación de L (inductancia) conlleva al aumento de V_{corr} por medio de la transferencia de masa que arrastra metal hacia la solución.

El comportamiento de la curva de ángulo de fase vs. el Log de la frecuencia muestra un comportamiento típico de disolución. Inicialmente muestra ángulos de fase pequeños, pero al ingresar en la doble capa los ángulos de fase se hacen mayores, hasta que de nuevo éste disminuye debido a que el barrido electroquímico de frecuencias alcanzó la superficie metálica.

Los valores de velocidad de corrosión de todos los ensayos (Tabla 1), revelan un efecto significativo de las partículas y de la velocidad de rotación, debido a que la velocidad de corrosión tiende a aumentar cuando se incrementa las variables del sistema. Este hecho se confirmó con el análisis estadístico de los resultados, mediante el diagrama de Pareto se puede observar que la interacción también tiene un efecto significativo sobre la velocidad de corrosión aunque en menor proporción comparado con la velocidad de rotación y el porcentaje de partículas.

Morfología de la superficie corroída del Acero 1020 y de la arena

La morfología de la superficie corroída en la Figura 1.a., muestra los productos de corrosión, en este caso la formación de escamas de siderita (FeCO_3), distribuida en forma discontinua e irregular, también se observa un adelgazamiento de la capa generada por el impacto de las partículas, dejando la superficie parcialmente expuesta a la acción del ambiente corrosivo. La imagen de SEM (Figura 1.b., revela la presencia de escamas de FeCO_3 , y regiones del acero donde se produce un mayor adelgazamiento de la capa, por consiguiente el transporte de masa a través de ella es más rápida, originando el aumento de la velocidad de corrosión. Se puede decir que el sistema es corrosión asistida por erosión.

Por otro lado, se analizaron las partículas sólidas (arena sílice de alta pureza), antes de los ensayos mediante la técnica EDS (Figura 9.a.), donde se puede apreciar que inicialmente las partículas de sílice presentaban forma angular evidente y un tamaño uniforme entre ellas. En la Figura 9.b., se observa una considerable reducción de tamaño de partícula, confirmando que la arena fue degradada parcialmente durante el experimento. Puede observarse que la forma angular se ha perdido y algunos granos de arena son de forma ligeramente redondeada.

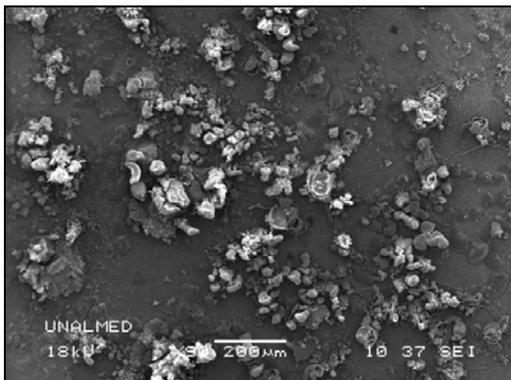


Figura 8.a. SEM de la superficie del Acero AISI-SAE 1020 a 90X, 1000 rpm y 30% de partículas

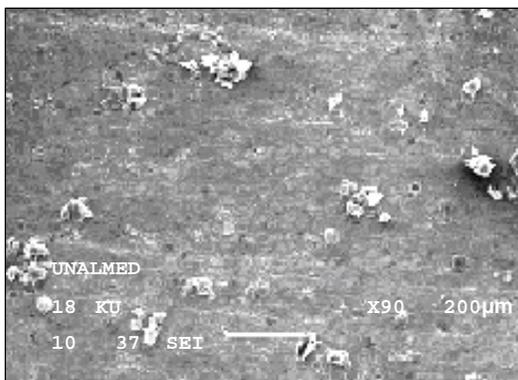


Figura 8.b. SEM de la superficie del Acero AISI-SAE 1020 a 90X, 3000 rpm y 30% de partículas

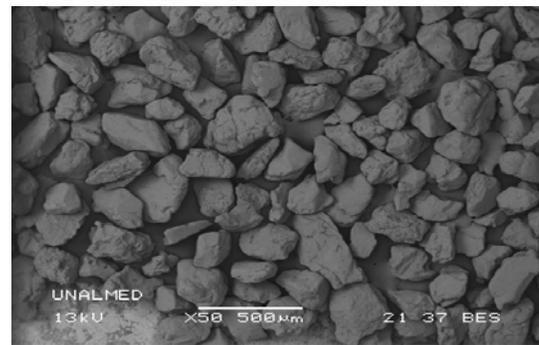


Figura 9.a. Análisis Superficial de la arena sílice vista a 50X antes de los ensayos

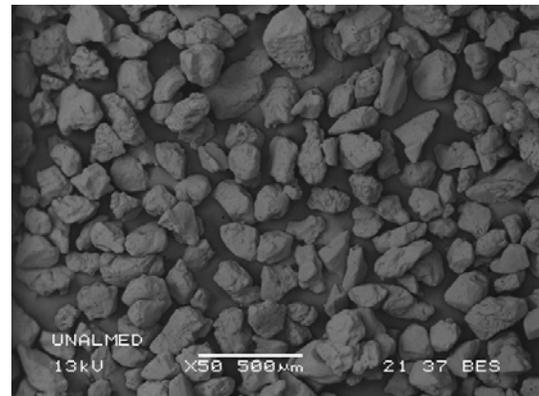


Figura 9.b. Análisis Superficial de la arena sílice vista a 50X después de los ensayos

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El sistema de estudio está influenciada por la velocidad de rotación del fluido, por el porcentaje de partículas y su interacción. La velocidad del fluido y el choque de las partículas contra la superficie del acero remueven la capa de siderita formada a estas condiciones, dejando la superficie del acero expuesta al ambiente corrosivo, de modo que la velocidad de corrosión aumenta con respecto al sistema sin partículas.

Los productos de corrosión formados en este sistema bajo las condiciones de ensayo fue siderita irregular y no protectora, por ello el impacto repetido de las partículas originan el adelgazamiento de la capa, dejando la superficie del metal parcialmente expuesta al ambiente corrosivo y aumentando la corrosión significativamente.

Se determinó que la etapa controlante del sistema es la transferencia de masa, pues las curvas de polarización catódica en los diagramas de Tafel, presentan un acercamiento de la corriente de corrosión a la corriente límite, además, para el sistema estudiado los diagramas de Nyquist representan espectros de impedancia cuando la reacción catódica esta controlado por difusión.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] PÉREZ J. y NÚNCIRA S. "Efecto de la microestructura sobre la corrosión de aceros en soluciones acuosas conteniendo CO₂", Trabajo de Grado Ingeniería Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Noviembre 2000. Págs. 1-18.
- [2] WAARD, C. y MILLIAMS, D.E. "Prediction of carbonic acid corrosion in natural gas pipelines. Corrosion First int. Conferences "internal and external protection of pipes. September, 1975. Volume 31. Págs 15-20.
- [3] SCHMITT, G. y ROTHMANN, B. "Studies on the corrosion mechanism of unalloyed steel in oxygen – free carbon dioxide solutions: part I. kinetics of the liberation of Hydrogen. Part II. Kinetics of iron dissolution", CO₂ Corrosion in oil and gas production, NACE. 1984. págs. 54,163.
- [4] GARCÍA M., ARCHILA E. "Evaluación de la Corrosión del Acero AISI-SAE 1020 por medio de Técnicas Electroquímicas en los sistemas hidrodinámicos: Salmuera-CO₂-N₂ y Salmuera-H₂S-N₂", Trabajo de Grado Ingeniería Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Noviembre 2003. Págs 4-73.
- [5] J. R. Shadley, S. A. Shirazi, E. Dayalan, E. F. Rybicki, "Prediction of Erosion – Corrosion Penetration Rate in a CO₂ Environment with Sand", CORROSION SCIENCE. December 1998. Volume 54 N° 12. Págs 972-973.
- [6] Calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. Norma ASTM G 102. 1999. United States.
- [7] "Damage Mechanisms Affecting fixed Equipment in the Refining Industry".. Norma API RP 571. American Petroleum Institute. First Edition, 2003. Washington.
- [8] RAMAKRISHNA, M., S. Nesic, And A. Daniel. "Erosion Corrosion and Synergistic Effects In Disturbed Liquid-Particle Flow". Corrosion NACExpo. Paper 06594. USA. 2006. Págs 1-20.