

EFFECTO DE LA CORROSIÓN POR H_2SO_4 EN LA DIFUSIVIDAD TÉRMICA DE ACERO API5L-X52.



G. Peña-Rodríguez^{1,3,*}, Oscar Flores-Macías²,
C. Angeles-Chávez², A. Calderón¹ y
R. A. Muñoz Hernández¹

RESUMEN

Este trabajo presenta el efecto de la corrosión por H_2SO_4 a pH constante de 1.4 en la difusividad térmica de acero API5L-X52. Las muestras se expusieron por 3, 6, 9, 12 y 15 días a la solución corrosiva, en un ambiente con humedad relativa promedio del 57.16% y a una temperatura de 23.6 °C. La medida de la difusividad térmica se realizó usando la técnica fotoacústica en configuración de transmisión de calor. Nuestros resultados muestran una disminución de la difusividad térmica (a) con el tiempo de corrosión, presentando un comportamiento que se ajusta a una curva logística del tipo decrecimiento con un límite de saturación del orden del 52% del valor inicial de a .

ABSTRACT

In this work present a study of the effect of the H_2SO_4 corrosion to constant pH of 1.4 in the thermal diffusivity of API5L-X52 pipeline steel. The samples were exposed by 3, 6, 9, 12 and 15 days to the corrosive solution, in an atmosphere with relative average humidity of 57.16% and temperature of 23.6°C. The thermal diffusivity measure was carried out using the photoacoustic technique in a heat transmission configuration. Our results show a decrease of the thermal diffusivity (a) with the corrosion time, presenting a behavior that is adjusted to a logistical curve of type decreasing with a saturation limit of 52% of a initial value.

Key words:

Difusividad térmica, acero API5L-X52, corrosión por H_2SO_4 .

INTRODUCCIÓN

Dentro de la gran mayoría de los materiales usados para el transporte de petróleo, gas y sus refinados, los metales y aleaciones metálicas cuyo compuesto principal es el hierro en sus diferentes fases en la actualidad son los más utilizados.

En México se mantiene en operación más de cincuenta mil kilómetros de ductos terrestres y alrededor de dos mil kilómetros en zonas submarinas, los cuales transportan petróleo y sus refinados[1], siendo de vital importancia la seguridad e integridad en los ductos utilizados en el sistema de transporte de sus productos. Los materiales constituyentes de estos ductos son aceros de bajo contenido de carbón (<0.3% en peso), y en su gran mayoría fabricados por American Petroleum Institute (API), en sus especificaciones 5L-X52. En la referencia [2], se presenta un estudio de la microestructura de este tipo de acero usando microscopía electrónica de barrido, microanálisis y difracción de rayos X, donde se reporta que las fases cristalinas presentes en el acero API5L-X52 son principalmente una fase ferrítica (α -bcc), con pequeñas zonas de fase perlítica y algunas inclusiones sólidas esféricas compuestas principalmente de aluminio-hierro.

En México los cultivos de maíz, sorgo, trigo y soya que se realizan en zonas calcáreas son afectados por los problemas de clorosis. Una de las estrategias utilizadas para corregir este problema consiste en la acidificación del suelo con ácido sulfúrico en bajas concentraciones, lo cual permite bajar el pH del suelo y así activar la solubilidad de los nutrientes, permitiendo elevar el rendimiento de los cultivos en estos terrenos y

¹ Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional, Legaria 694 Colonia Irrigación, 11500 México D. F.

² Instituto Mexicano del Petróleo, Eje central L. Cardenas 152, Colonia San Bartolo Atepehuacan, 07730 México D.F.

³ Departamento de Física y miembro del grupo GITEC, Universidad Francisco de Paula Santander. A.A. 1055, Cúcuta, Colombia.

* e-mail: ggabrielp@yahoo.com

mejorando las propiedades físicas del suelo [3]. Debido a las características altamente corrosivas del ácido sulfúrico, los sistemas de transporte de petróleo, gas y sus refinados que pasan por estos suelos han presentado problemas de corrosión, el cual es uno de los factores importantes a tener en cuenta en la evaluación del riesgo de estos sistemas de transporte. Las propiedades mecánicas, en materiales de ingeniería, son fuertemente influenciadas por fronteras, tamaños de grano y su distribución [4, 5]. En el estudio del transporte de calor en estos materiales, además del tamaño de grano y su distribución, también son importante el conocimiento de las impurezas e imperfecciones, las cuales sirven como sitios de dispersión en la propagación de la energía de los portadores como fonones o electrones en el interior del material, trayendo como consecuencia inmediata una disminución en la conductividad térmica (k) del material [6, 7]. La disminución del tamaño de grano en aceros ferríticos de bajo contenido de carbón, permiten el incremento en la resistencia del material, así como una mejor resistencia a la fractura [8, 9]. La medida del tamaño de grano es una forma de estimar ciertas propiedades de un material tales como el esfuerzo de tensión, el esfuerzo de fluencia y pruebas de impacto [8, 10]. Es ampliamente reportado en trabajos sobre corrosión en aceros de bajo carbón, la forma que ésta influye principalmente en las fronteras de grano y por ende en las propiedades mecánicas de estos materiales [11-13].

En los últimos años, el estudio de la correlación entre propiedades mecánicas y térmicas ha sido de particular interés para las industrias de aceros y metales en general, donde existen reportes de estudios de correlación entre dureza y difusividad térmica (α) de diversos tipos de aceros [14, 15]. La importancia de la medición de la difusividad térmica es crucial en el uso de diversas aleaciones industriales, en particular en aquellos materiales que son sometidos a condiciones extremas de seguridad. En los procesos

de diseño y fabricación de ductos, las características y propiedades de los materiales elegidos impactarán, en buena medida, sobre las normas y especificaciones a tener en cuenta en la instalación, operación y mantenimiento de los sistemas de transporte de fluidos a través de ellos [16].

Motivados por lo anterior en este trabajo presentamos el estudio del efecto de la corrosión por H_2SO_4 a pH constante de 1.4 en la difusividad térmica de los aceros API5L-X52. La medida de la difusividad térmica de las muestras con corrosión se realizó utilizando la técnica fotoacústica en configuración de transmisión de calor. Las muestras para este estudio fueron suministradas por personal encargado del proyecto "Confiability y Optimización en la Evaluación del Riesgo para la Seguridad de Ductos" número D.00049 del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

PROCEDIMIENTOS Y MÉTODOS

Preparación de las muestras

Para estudiar el efecto de la corrosión por H_2SO_4 a pH=1.4 sobre la difusividad térmica de muestras de aceros API5L-X52 se realizaron dos series de experimentos cada una con cinco muestras (ver tablas I y II), para lo cual se utilizó una cortadora de baja velocidad marca South Bay Technology (SBT-650) con discos de diamante Buehler 11-4244 para realizar cortes de poco menos de 200 micras de espesor y 1 cm^2 de área, a una sección de la pared de un tubo de acero de especificación API5L-X52 de 12 pulgadas de diámetro y composición química en porcentaje en peso dada por: 0.092% C, 1.03 % Mn, 0.014 % P, 0.005% S, < 0.005% Nb, <0.001% V y < 0.002% Ti. La uniformidad en la superficie de las muestras se realizó usando maquina pulidora de baja velocidad SBT- 910 y discos de papel abrasivo Buehler 30-5118-240. Los espesores de las muestras (ver tabla I y II) fueron medidos utilizando el micrómetro digital Mitutoyo 543-252.

Tabla I. Muestras de la primera serie utilizadas en los procesos de corrosión y su difusividad térmica.

Muestras	Tiempo (días)	Espesor l (μm)	f_c (Hz)	α (cm^2/s) $\times 10^{-3}$
API 3	3	160 \pm 3	126.7 \pm 8.1	102.0 \pm 9.1
API6	6	163 \pm 3	106.7 \pm 4.3	89.0 \pm 6.2
API7	9	177 \pm 4	82.3 \pm 1.2	81.0 \pm 7.3
API10	12	180 \pm 3	75.5 \pm 1.5	76.8 \pm 3.2
API1	15	168 \pm 3	81.7 \pm 2.4	72.4 \pm 4.2

Tabla II. Muestras de la segunda serie utilizadas en los procesos de corrosión y su difusividad térmica.

Muestras	Tiempo (días)	Espesor l (μm)	f_c (Hz)	α (cm^2/s) $\times 10^{-3}$
A1	3	155 \pm 2	133.0 \pm 8.1	100.4 \pm 8.3
A2	6	161 \pm 3	108.9 \pm 4.2	88.7 \pm 6.3
A5	9	159 \pm 3	100.3 \pm 3.3	79.7 \pm 5.2
A3	12	164 \pm 2	90.4 \pm 1.2	76.4 \pm 3.2
A4	15	162 \pm 2	88.1 \pm 2.2	72.6 \pm 3.3

Una vez cortadas las muestras, se procedió a someter cada una al proceso de corrosión. En la figura 1, se presenta el arreglo experimental utilizado para el proceso de corrosión de las muestras. En ésta se aprecia que una de las caras de la muestra, sella uno de los lados de la cavidad cilíndrica de 5.8 mm de diámetro, el cual estará en contacto con la solución líquida de H_2SO_4 de pH = 1.4, la cual será la superficie corroída. Una vez la muestra se puso en contacto con la solución de H_2SO_4 se guardó en una campana de cristal cerrada con el objeto de controlar la humedad y temperatura dentro de ésta, las cuales fueron medidas con el Termo-Hygrometer digital AZ modelo 8708. El tiempo real de exposición de la muestra al medio corrosivo fue de 3, 6, 9, 12, y 15 días (ver tablas I y II).

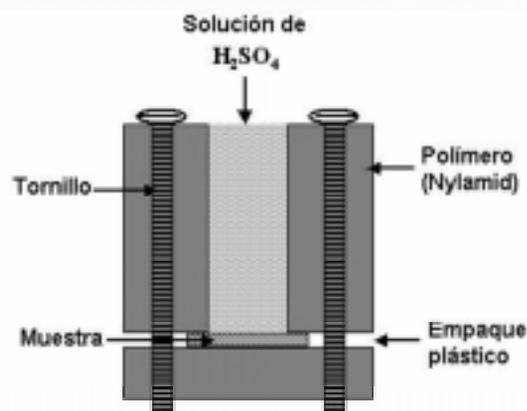


Figura 1. Arreglo experimental utilizado para el proceso de corrosión de las muestras.

MEDICIÓN DE LA DIFUSIVIDAD TÉRMICA

Para la determinación experimental de la difusividad térmica de las muestras, presentadas en las tablas I y II, se utilizó la técnica fotoacústica (FA) en configuración de transmisión de calor, la cual es ampliamente reportada para este propósito [17-22].

De acuerdo al modelo de difusión térmico para el efecto fotoacústico, la amplitud de la señal FA en función de la frecuencia de modulación de la radiación incidente esta dada por [17]:

$$A = \frac{C}{f \sqrt{\cosh(2\sqrt{f/f_c}) - \cos(2\sqrt{f/f_c})}} \quad (1)$$

Donde C es una constante relacionada con las propiedades térmicas del aire, la intensidad de la luz y las características geométricas de la celda.

El valor de la difusividad térmica (α) de la muestra en estudio se obtiene al hallar la frecuencia de corte (f_c) del ajuste con la expresión (1) a los datos experimentales de la amplitud de la señal FA en función de la frecuencia de modulación f y usar el dato para el espesor de la muestra (l) a través de la expresión.

$$\alpha = \pi f_c l^2$$

El equipo de laboratorio que se utilizó para hallar a usando esta técnica consta de un láser de argón Omnichrome 543-BS-A2, un chopper SR-540, un lock-in SR-850 y una computadora personal. En la referencia [23], se presenta el diseño experimental de la técnica FA, así como la deducción matemática de la ecuación (1).

RESULTADOS Y DISCUSIONES.

En las tablas I y II, se presentan los resultados de la difusividad térmica (a) de las dos series de muestras respectivamente. De estos resultados se puede ver que no existe diferencia significativa para el valor encontrado de a entre una u otra serie de muestras, así mismo se aprecia que a medida que el tiempo se incrementa el valor de a disminuye, es decir que la rapidez con la que el calor se propaga dentro del material disminuye a medida que se incrementa el tiempo de corrosión (ver fig 3).

En la figura 2, se presentan la Amplitud de la Señal FA en función de la frecuencia de modulación para las muestras de la tabla II. En ésta, las líneas sólidas representan el mejor ajuste a los datos experimentales usando (1). El valor de la desviación cuadrática media en dicho ajuste fue del orden de 10^{-6} . El ajuste para las muestras de la tabla I es similar, razón por la cual no se presenta.

Para una concentración de H_2SO_4 a pH constante de 1.4, se encontró que la humedad relativa promedio fue de 57.16 % para una temperatura promedio de 23.6 °C y que la difusividad térmica en función del tiempo de corrosión, tiene un comportamiento según la función logística de decrecimiento con límite de saturación dada por la ecuación:

$$\alpha(t) = \frac{(A_1 - A_2)}{[1 + (t/X_o)^P]} + A_2 \quad (2)$$

donde $A_1 = 116 \text{ cm}^2/\text{s}$, es el valor de a para la muestra sin corrosión ($t=0$), $A_2 = 60.7 \text{ cm}^2/\text{s}$, sería el valor de

a para la muestra completamente corroída ($t \rightarrow \infty$), $X_o = 539.4 \text{ S}$, es el valor de t donde sucede el cambio de curvatura en la función y $P = 1.46$ es la razón de decrecimiento (ver fig 3).

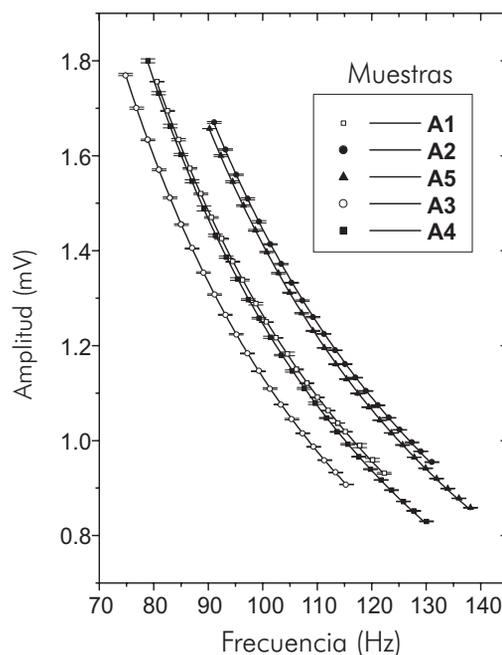


Figura 2. Amplitud de la señal FA vs frecuencia para las muestras de la tabla I. La curva indica el mejor ajuste de la ecuación (1) a los datos experimentales.

De los datos reportados en las tablas I y II para a y de la figura 3. se aprecia, que el comportamiento de a en función del tiempo de corrosión es decreciente, presentando un comportamiento que se ajusta a una curva logística del tipo decrecimiento con un límite de saturación dada por la ecuación (2) del orden del 52% del valor inicial de a . Para afirmar lo anterior, se realizó el estudio a la superficie de las muestras corroídas, usando microscopía electrónica de barrido (MEB). En la figura 4 se presentan microfotografías para las muestras A1 y A4 de la tabla II en estas, se observa como a medida que aumenta el tiempo de corrosión la degradación de la superficie de la muestra es mayor, esto permite explicar el comportamiento decreciente de a en función del tiempo de corrosión, pues a medida que el flujo de calor atraviesa el material se encuentra con fronteras de grano corroídas, superficie

irregular y la presencia de porosidad, e inclusive con pequeñas fracturas en la superficie de las muestras del orden de los micrómetros. Lo anterior es coherente pues la gran mayoría de metales en forma típica describen este tipo de comportamiento de actividad-pasividad a la corrosión y en especial las aleaciones del hierro, níquel, cromo y titanio [24-25].

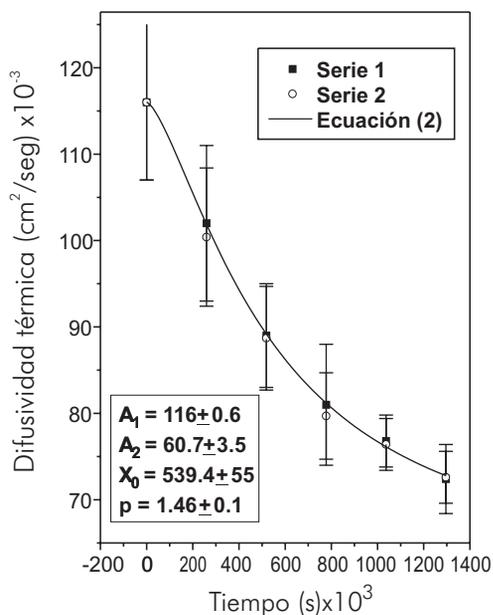
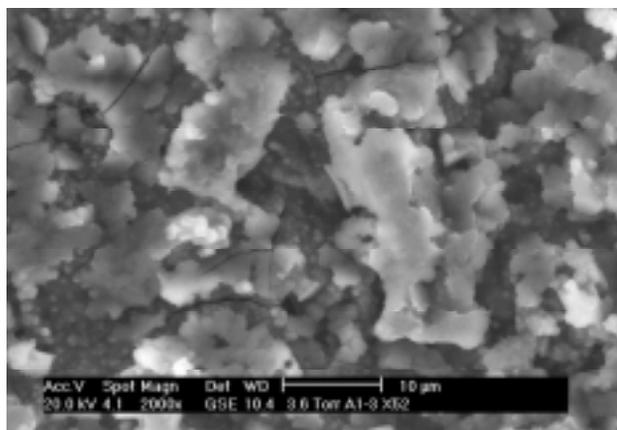
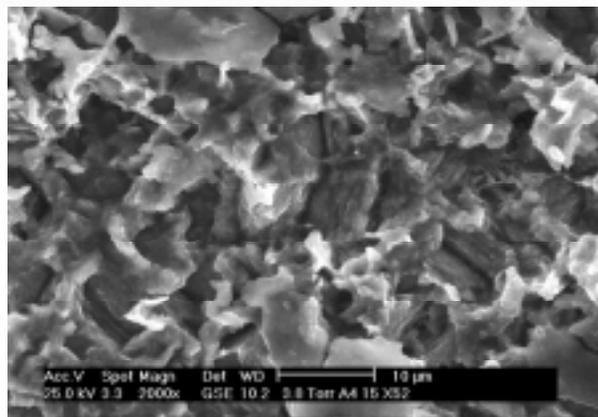


Figura 3. Difusividad térmica de las muestras de acero API5L-X52 en función del tiempo de corrosión para las dos series de muestras presentadas en las tablas I y II. La línea sólida representa el mejor ajuste a los datos experimentales dada por la ecuación (2).



(a)



(b)

Figura 4 Micrografías de las muestras corroídas: (a) muestra A1 (3 días) y (b) muestra A4 (15 días) usando MEB por 2000X.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos a la competencia de Operación y Seguridad a través del proyecto D.00049 del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) y al Programa Institucional de Formación de Investigadores del Instituto Politécnico Nacional (PIFI-IPN) por el apoyo otorgado.

BIBLIOGRAFÍA

1. "La investigación en el Instituto Mexicano del Petróleo", IMP, 107, (2000).
2. G. Peña-Rodríguez, Oscar Flores-Macias, C. Angeles-Chavez, A. Calderón and R. A. Muñoz-Hernández. "Photoacoustic Thermal Characterization and microstructure of API5L-X52 steel." Por publicar en la revista International Journal on Thermophysics.
3. Vicente Lee Rodríguez et al. "Sulphuric acid application to the irrigation water corrects iron-chlorosis on calcareous soils." Terra. Vol. 16 (2). 149-161, (1998).



4. B. Roebuck. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* Vol. 13, 265-279 (1995).
5. B. Ralph, K. J. Kurzydowski et al. *Mater. Charact.* Vol. 38, 217-227 (1997).
6. Ton Thi Ngoc Lan, Heinz-Gunter Walther and Do Tran So, *High Temperature – High Pressures.* Vol. 29, 165-169, (1997).
7. Yoshihiro Terada, Kenji Ohkubo, Tetsuo Mohri and Tomoo Suzuki. *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol 32A, 2135-2136, (2001).
8. R. Priestner and A.K. Ibraheem. *Materials Science and Technology.* Vol. 16, 1267-1272, (2000).
9. P.J. Hurley, G. L. Kely and P. D. Hodgson. *Materials Science and Technology.* Vol. 16, 1273-1276, (2000).
10. J. Muirhead, J. Cawley, A. Strang, C.A. English and J. Tichmarsh. *Materials Science and Technology.* Vol. 16, 1160-1166, (2000).
11. Juan J. González and Alexander Bentolila, *Corrosion Technology*, Vol. 83 (5), (2000)
12. M.P.H. Brongers, J.A. Beavers, C.E. Jaske and B.S. Delanty. *Corrosion*, Vol. 56 (10) 1050-1058, (2000).
13. S.Y. Li, Y.G. Kim, K.S. Jeon, Y.T. Kho and T. Kang, *Corrosion*, Vol. 57 (9), 815-28, (2001).
14. D. Fournier, JP Roger, A. Bellouati, C. Boué, H. Stam y F. Lakestani. *Analytical Science.* Vol 17. s158-s160, (2001).
15. H. G. Walther, D. Fournier, J.C. Krapez, M. LuuKKala, B. Schmitz, C. Sibilía, H. Stamm y J. Thoen. *Analytical Science.* Vol 17. s165-s168, (2001).
16. G. Peña-Rodríguez, Oscar Flores-Macías, C. Angeles-Chávez, A. Calderón y R. A. Muñoz Hernández. *Superficies y Vacío* Vol 16(2), 2003.
17. A. Calderón, R.A. Muñoz Hernández, S.A. Tomás, A. Cruz Orea y F. Sánchez Sinencio. *J. Appl. Phys.* Vol. 84, 6327-6329, (1998).
18. G. Peña Rodríguez, A. Calderón Arenas, R.A. Muñoz Hernández, S. Stolik, A: Cruz Orea y F. Sánchez Sinencio. *Analytical Science.* Vol. 17, s357-s360, (2001).
19. A. Calderón, J.J. Alvarado, Yu. G. Gurevich, A. Cruz Orea, I. Delgadillo H. Vargas y L.C.M. Miranda. *Physical Review Letters.* Vol. 79 (25) 5022-5025 (1997).
20. A. Calderón, R. A. Muñoz Hernández, J. F. Sánchez, J. L. Herrera, A. Cruz y F. Sánchez Sinencio. *High Temperature-High Pressures*, Vol. 32, 355-360, (2000)
21. A. M. Mansanares, A.C. Bento, H. Vargas, N.F. Leite y L.C. M. Miranda, *Phys. Rev. B* 42, 4477 (1990).
22. E. Marín, J.L. Pichardo, A. Cruz-Orea, P. Diaz, G. Torres-Delgado, I. Delgadillo, J.J. Alvarado-Gil, J. G. Mendoza-Alvarez y H. Vargas. *J. Phys. D* 29, 981 (1996)
23. G. Peña Rodríguez, A. Calderón y R.A. Muñoz Hernández. *Respuesta.* Año7 No. 1, 30-37 (2003)
24. Peter A. Thornton y Vito J. Colangelo. *"Ciencia de Materiales Para Ingenierías"*. Prentice-Hall Hispanoamerica, 686, (1987).
25. Kenneth G. and Michael K. Budinski, *Engineering Materials Properties and Selection*", Prentice Hall, Sixth Edition, 413-415 (1999).