

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE RECUBRIMIENTOS INTERNOS EPOXICOS EN CAÑERIAS DE ACERO EN PROCESOS DE SOLDADURA CUPROALUMINOTÉRMICA DE LA PROTECCIÓN CATÓDICA

Linares Lizeth/Petromark/lizeth.linares@petromark.com.ar

Bernal María Luz/Zoxi S.A./ luz.bernal@zoxisa.com.ar

SIPNOSIS

La conexión eléctrica de los cables de protección catódica a la cañería se realiza a través de soldaduras realizadas con polvos de óxidos de cobre y de aluminio, que generan una reacción exotérmica, donde el metal fundido cae sobre el cable y la superficie del caño, soldándolo. Cuando ocurre dicha reacción, la temperatura se va incrementando, produciendo un calentamiento de la superficie en la zona donde se efectúa la soldadura. Debido a esto, en este trabajo se plantea evaluar el efecto que tiene la temperatura en espécimen de cañerías de acero API, de diferentes diámetros, revestidos internamente con dos (2) tipos de recubrimientos epoxicos, con espesores promedios de 200-350 μm , sometidos a soldaduras cuproaluminotérmica de la protección catódica. La evaluación se inicia registrando los cambios de temperatura que adquiere la superficie del caño revestido internamente, al aplicar 15 g de polvo de óxido de cobre y de aluminio, de dos diferentes marcas, en la zona donde se realiza la soldadura exotérmica, hasta que se consume en su totalidad. La integridad de los recubrimientos internos y de porosidad son evaluados bajo observaciones macro y microscópicamente, a través de un microscopio estereoscópico y electrónico de barrido (MEB), así como también la formación de grietas en el recubrimiento se realiza a través de los ensayos de continuidad de capa e impedancia electroquímica. Las cargas de soldadura encapsulada no directas al crisol pueden generar condiciones más controladas de la temperatura y menor daño por grietas o porosidad en unos de los esquemas de recubrimientos.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión se define como la oxidación destructiva de un metal-aleación por el medio ambiente que lo rodea. Como la corrosión también es un proceso de naturaleza electroquímica este hecho nos permite detectar y mitigar su proceso a través del uso de esquemas de recubrimientos y de la aplicación de sistemas de protección catódica.

Algunos de los recubrimientos como los plásticos son una de las soluciones más utilizadas en la industria del petróleo y gas para mitigar los problemas de corrosión en cañería de conducción y sus accesorios. Estos recubrimientos cumplen la función de ser barrera entre el acero de las cañerías y el fluido que transportan, eliminando la posibilidad de movimiento de electrones entre zonas anódicas y catódicas, y protegiéndolos así de la corrosión.

En el caso de líneas de conducción (line pipe) se complementa la protección de recubrimientos plásticos con protección catódica, la cual consiste en la aplicación de corriente a la cañería para reducir la velocidad de corrosión del metal haciéndolo cátodo de una celda electroquímica, cambiando el potencial del metal en la dirección negativa mediante el uso de una fuente de alimentación externa o mediante la utilización de ánodos de sacrificios.

En la protección catódica se utilizan las soldaduras cuproaluminotérmicas para crear conexiones eléctricas altamente duraderas que garanticen el buen funcionamiento del sistema, resguardando las estructuras metálicas de la corrosión a lo largo del tiempo.

El proceso de soldadura cuproaluminotérmica implica una reacción exotérmica que produce calor suficiente para fundir un componente granallado de cobre y aluminio y unir conductores sobre las cañerías. El calor que se genera por la alta temperatura pudiera afectar los revestimientos internos utilizados en las cañerías que son protegidas catódicamente.

Debido a esto, el presente trabajo se ha llevado a cabo para analizar el efecto que tiene la temperatura sobre dos tipos de recubrimientos internos epoxicos tanto líquido como aplicado por fusión en cañerías de acero sometidos a soldaduras cuproaluminotérmicas de Protección Catódica.

2. DESARROLLO

2.1. METODOLOGÍA

2.1.1. Preparación de las Muestras

La realización de la evaluación se inició con el diseño del ensayo para la realización de la medición de la temperatura superficial del material durante el proceso de soldadura cuproaluminotérmica. Seguido del corte y recubrimiento interno de las probetas muestras de los ductos.

Las probetas son de tubing de acero API de 3 ½” y 4 ½”, cortadas de 250 mm de largo. Adicionalmente, para la medición de la temperatura se estableció realizar un corte circunferencial en el caño probeta opuesta al lugar de la soldadura, que permitiera insertar un termómetro de medición de temperatura superficial, tal como se muestra en la Figura 1 y 2.



Figura 1. Caños probetas preparadas para los ensayos.

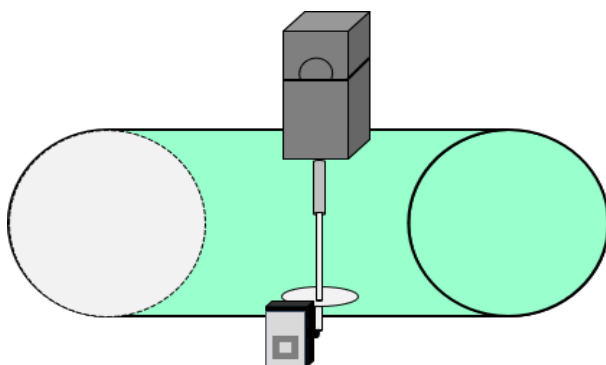


Figura 2. Diseño de ensayo para la medición de la temperatura durante la soldadura

2.1.2. Medición de Espesor de Capa Seca y de Continuidad

Las probetas de caño fueron recubiertas internamente con dos sistemas de recubrimientos:

- Un revestimiento epoxico color negro
- Un revestimiento epoxico de color verde.

Culminado el proceso de recubrimiento, se midieron los espesores de acuerdo con el estándar SSPC-SP2, utilizando un equipo Elcometer 456, mostrado en la Tabla 1. Y la continuidad de la capa de los revestimientos fue medida con un detector de Holidays Elcometer 270 (Ver Figura 3).

Tabla 1. Espesores de los Revestimientos

Nombre Caño revestido	Espesor promedio (μm)	Nombre Caño revestido	Espesor promedio (μm)
PN P1	258	PV-1	383
PN P2	350	PV-2	364
PN P4	300	PV-3	349
PN P7	200	PV-4	358



Figura 3. Medición de continuidad con detector de Holiday Elcometer 270

2.1.3. Aplicación de Soldadura Cuproaluminotérmica y Registro de Temperatura.

La soldadura realizada sobre los caños probetas se basó en el mismo procedimiento utilizado para la instalación de la protección catódica, el cual consiste en colocar una conexión eléctrica con un cable de cobre, soldable exotérmicamente, tal como se muestra en la Figura 4. Este proceso se inició con la realización de la limpieza de la superficie, en el lugar donde se realizaría la soldadura del cable, con un cepillo de alambre y luego con una lima asegurando la eliminación de restos de pintura, humedad, óxidos, polvo, etc., hasta obtener un brillo metálico.

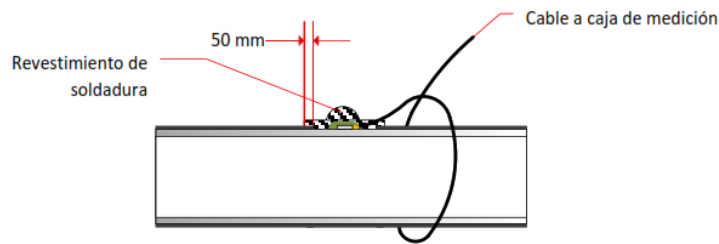


Figura 4. Esquema de Instalación en Protección Catódica

El componente de la soldadura se coloca en un crisol de grafito, bien sea encapsulado en un contenedor metálico con disco retén o directamente el granallado en el crisol (convencional). El crisol va sobre la superficie preparada de la cañería sosteniendo el conductor de cobre y sobre una masilla de calafateo que permite que la soldadura sea local y no se derrame en otras áreas al momento de la fusión.

El material de soldadura es activado por una mecha o fuente de ignición que se enciende por una unidad de control o por el uso de un chispero. La carga de la soldadura utilizada en cada soldadura fue de 15 g.



Figura 5. Probetas con Cable Soldado

El registro de las mediciones de la temperatura superficial sobre los caños probetas y de las condiciones ambientales fueron tomadas antes y durante el proceso de soldadura, utilizando un termómetro digital superficial Testo 905-T2 y un instrumento Positector 600 Dew Point Meter respectivamente.

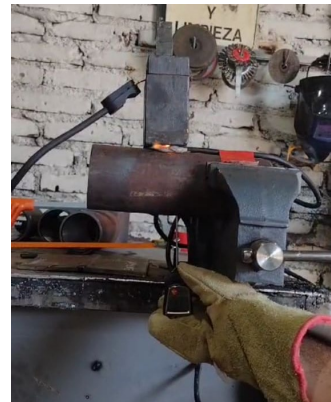


Figura 6. Medición de Temperatura antes y durante el Proceso de Soldadura

2.1.4. Análisis Químico Global Elemental.

Se realizó la medición de composición química de los caños de la Figura 7 mediante un espectrómetro de chispa. La metodología incluyó la realización de tres mediciones puntuales de las cuales se promediaron los valores obtenidos. La determinación del tipo de material fue obtenida, de acuerdo con la bibliografía consultada.



Figura 7. Caños 1 y 2 en la condición recibida.

2.1.5. Morfología de Daños y Difracción de Rayos X por EDS de los Revestimientos

La morfología de daños presentes en los caños revestidos fue determinada a través de la observación macroscópica, mediante el uso de un microscopio estereoscópico, marca Olympus SZX7 de magnificación hasta 112X con un digitalizador de imágenes Olympus Stream (Ver Figura 8) y de la observación microscópica utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), marca Zeiss Modelo EVO 15 acoplado a un Espectrómetro de Rayos X por dispersión de energía, marca Oxford, modelo X-Max N, para el análisis químico elemental.

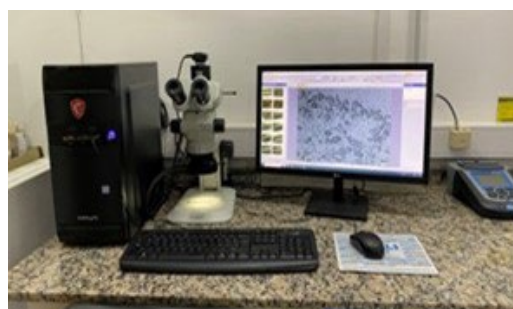


Figura 8. Microscopio estereoscópico marca Olympus SZX7 con un digitalizador de imágenes

2.1.6. Técnicas Electroquímica: Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La técnica electroquímica de espectroscopia de impedancia fue aplicada a los caños probetas, específicamente a la sección de la cara interna revestida opuesta al lugar donde se realizó la soldadura, con el fin de evaluar la presencia de poros, defectos y microfisuras en los revestimientos y su mecanismo de protección.

El barrido fue aplicado de acuerdo con el estándar ISO 16773-2, sobre las muestras con revestimientos negro y verde, sin y con soldadura y con 8 días de exposición en un medio electrolítico conductor (Ver Figura 9 a)).

Para la aplicación de esta técnica se utilizó un equipo potenciostato/galvanostato marca METROHM AUTOLAB con una caja de Faraday y un módulo de impedancia FRA32M, mostrada en la Figura 9 b) y 10.

La celda electroquímica fue creada con un electrodo de referencia de plata/ cloruro de plata (Ag/AgCl), un contraelectrodo de acero inoxidable, como electrodo de trabajo el caño probeta revestido y agua al 3% de NaCl como medio electrolítico, tal como se muestra en la Figura 10. La impedancia Z (Ohm) fue medida en un rango de frecuencia de 100 kHz a 0,01 Hz de acuerdo con el estándar ISO 16773-2.

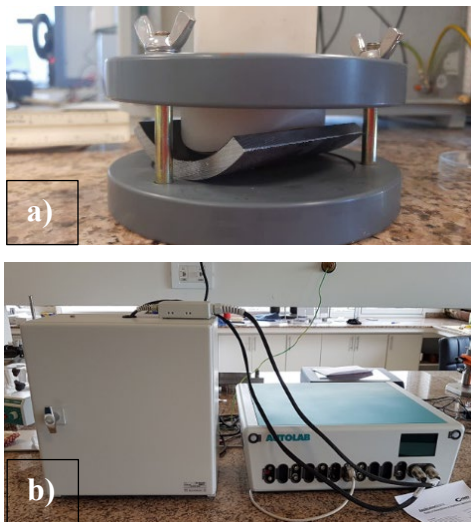


Figura 9. a) Sección de Caño probeta en portamuestra. b) Potenciostato/galvanostato marca METROHM.



Figura 10. Celda electroquímica con muestra de probeta caño PV2, dentro de la caja de Faraday.

2.2. RESULTADOS

2.2.1. Registro de Temperatura

Los resultados obtenidos de las mediciones de la temperatura superficial realizadas a los caños probetas se presentan en la Tabla 2 y las gráficas de la Figura 11; en donde se pudo observar una variación de la temperatura desde 101,3 °C a 226, 40°C, siendo la máxima temperatura obtenida de 220,6 °C con la soldadura encapsulada y de 266,40 °C con la soldadura convencional.

Durante el proceso se pudo notar que la temperatura fue menor cuando la masilla contenedora no era aplastada por el operario, concentrando la soldadura líquida en el punto seleccionado para tal fin.

Tabla 2. Registro de Temperatura superficial

Probeta	Temperatura °C superficial inicialmente	Temperatura máxima °C alcanzada durante la soldadura	Soldadura
PN7	31,6	139	Encapsulada
PN1	31,4	182	Encapsulada
PN2	33,8	266,40	Convencional
PV1	21,1	101,3	Encapsulada
PV2	22,7	220,6	Encapsulada
PV3	24,3	113,9	Encapsulada
PV4	22,8	202	Convencional

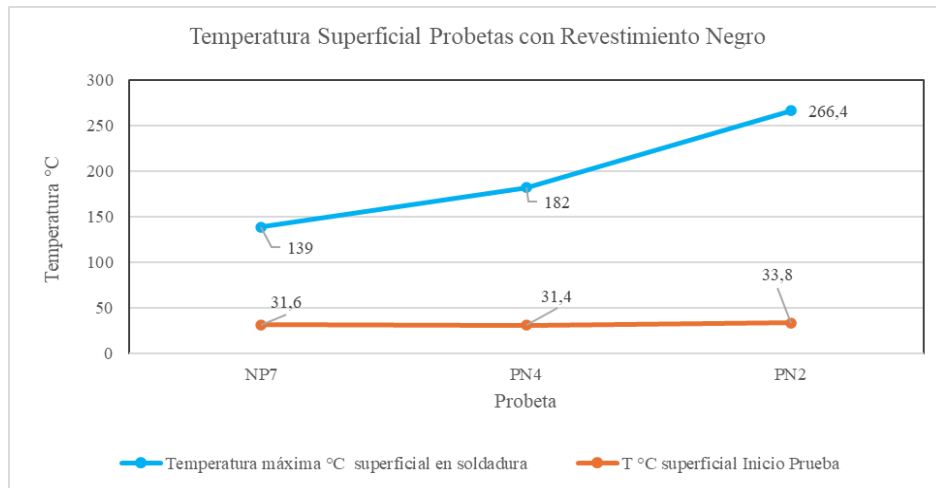


Figura 11. Variación de la temperatura en el proceso de soldadura del cable de PC sobre las probetas caños con revestimiento negro.

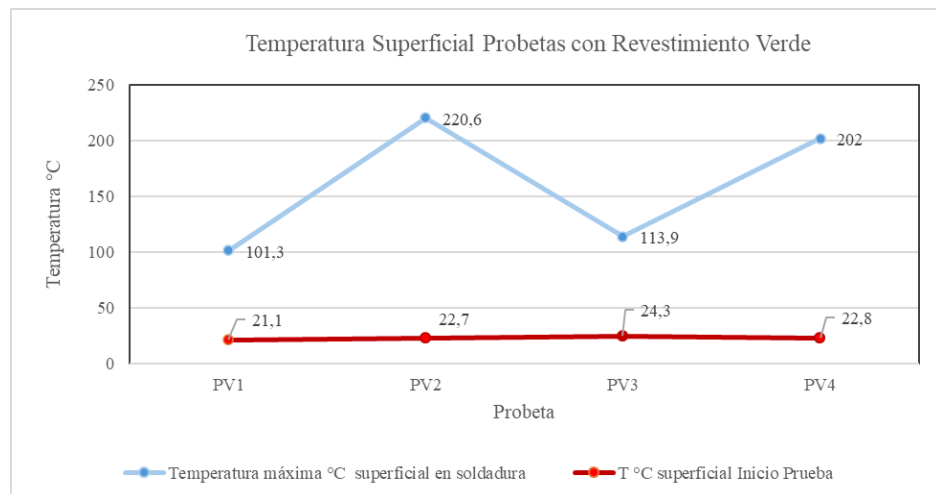


Figura 12. Variación de la temperatura en el proceso de soldadura del cable de PC sobre las probetas caño con revestimiento verde.

Adicionalmente, las observaciones visuales de la cara opuesta a la soldadura de los caños probetas, finalizado el proceso, mostraron coloraciones negruzcas en muestras del revestimiento verde y blanquecinas en muestras con revestimientos negro.

2.2.2. Análisis Químico Global Elemental

En la Tabla 3, se presentan los resultados en porcentaje en peso (Wt %) de las mediciones de composición química, de ambas muestras, indicando que de acuerdo con las normas AISI/SAE, el caño 1 podría corresponder a un acero al carbono de la serie 15XX, mientras que el caño 2 a un acero al carbono de la serie 10XX.

Sin embargo, cabe mencionar que, si los caños se fabrican de acuerdo con alguna normativa en particular, se requiere información adicional para poder realizar una clasificación correcta de las muestras.

Tabla 3. Composición Química Promedios de los Caños

Elemento	Fe %	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Mo %	Ni %
Caño 1	97,6	0.283	0.279	1.43	0.0121	<0.003	0.0719	0.0656	0.0193
Caño 2	98,7	0.144	0.191	0.652	0.0095	<0.003	0.0369	0.0160	0.0141
Elemento	Al %	Co %	Cu %	Nb %	Ti %	V %	W %	Pb %	Sn %
Caño 1	0,0410	0,0042	0,0425	<0,003	0,0068	0,0049	<0,025	0.0998	0.0065
Caño 2	0.0484	0.0034	0.0564	<0,003	0,0026	<0,002	0.0371	0.0805	0.0045
Elemento	B %	Zr %	As %	Bi %					
Caño 1	<0,001	0,0113	<0,005	<0,025					
Caño 2	<0,001	0,0090	<0,005	<0,025					

2.2.3. Morfología de Daños y Difracción de Rayos X por EDS de los Revestimientos

Los resultados obtenidos de la observación macroscópica y microscópica realizados sobre las muestras de los caños probetas sometidos a soldadura se muestran desde las Figuras 13 a la 24.

2.2.3.1. Caños Probetas con Recubrimiento Negro

En las Figuras 13 a) y b) se pudo observar una proyección de la película de recubrimiento desde el sustrato hacia exterior (hinchamiento) y una morfología de forma circular o de domo en la muestra PN7 con revestimiento negro, a 8X y 53 X de magnificación; dicha morfología corresponde con la formación de ampollas. La macrografía resultante muestra la ruptura de estas ampollas generadas sobre el revestimiento. Existen múltiples ampollas sobre la zona afectada por la soldadura.

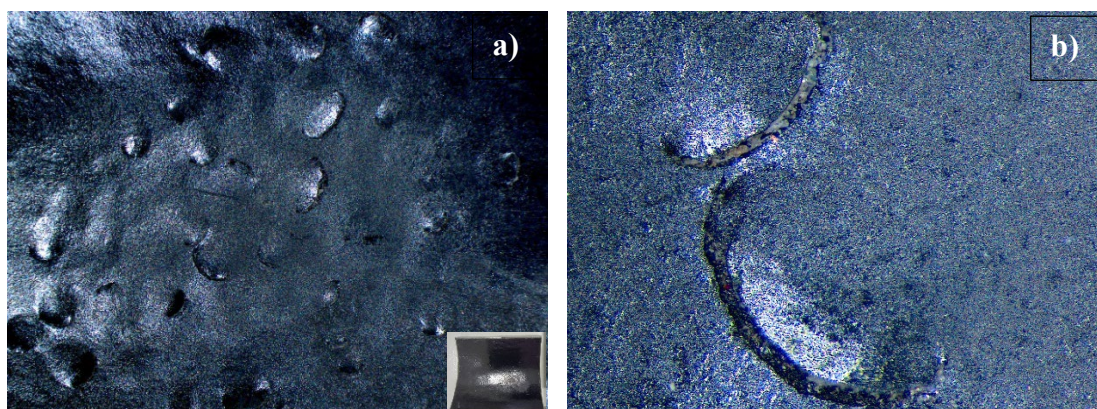


Figura 13. Macrografía de daños en la muestra PN7 del caño probeta con revestimiento negro a) 8X de magnificación b) a 53X de magnificación.

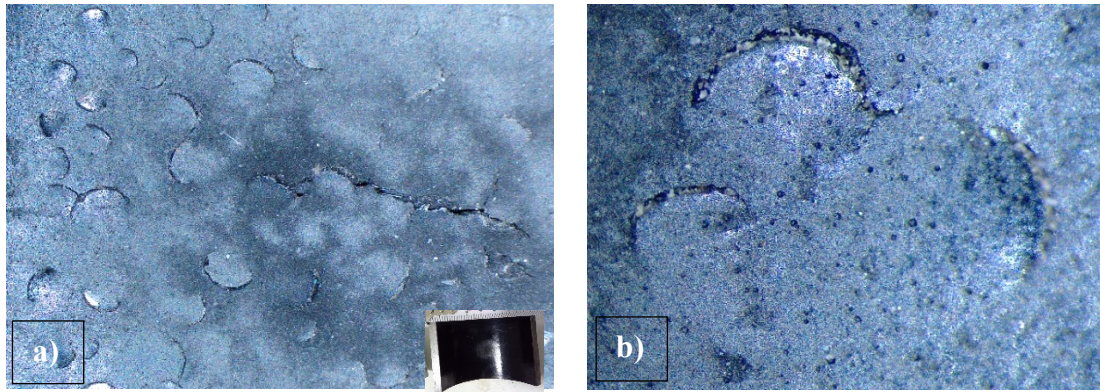


Figura 14. Macrografía de daños en la muestra PN1 del caño probeta con revestimiento negro a) 10X b) a 48X de magnificación.

En la macrografía mostrada en la Figura 14, de la muestra PN1, se observa una morfología similar a la obtenida en la Figura 13, sin embargo, se pudo apreciar una morfología adicional de agrietamiento (grieta) y fisura extendida en la superficie, como se muestra en la Figura 14 a) y, de pequeñas depresiones de poca profundidad correspondiente a los llamados cráteres observados en la Figura 14 b).

En la Figura 15, se muestra la micrografía de la muestra PN1 obtenida de la observación bajo microscopía electrónica de barrido y su análisis elemental de cada espectro obtenida por difracción de rayos X por dispersión de energía (EDS), presentada en la Tabla 4. En el análisis se determinó una alta proporción de hierro, carbono, oxígeno y bario dentro de la fisura, así como también presentan trazas significativas de elementos como silicio, sodio, azufre, aluminio y manganeso.

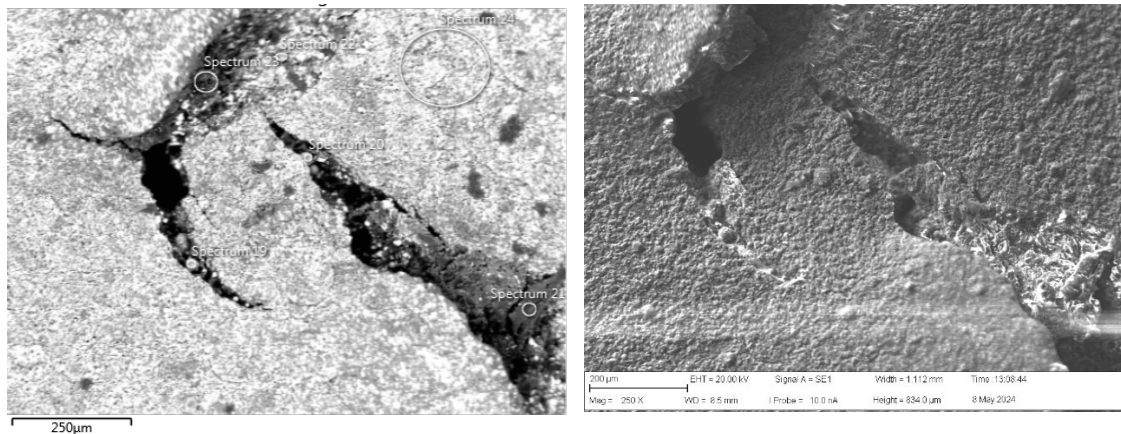


Figura 15. Micrografía de revestimiento negro en zona agrietada a 250X de magnificación

Tabla 4. Composición Química Elemental en Revestimiento Negro

Spectrum	C %	Fe %	O %	Na %	Si %	S %	Al %	Ca %	Cl %	Mn %	Cu %	K %	Zn %	Ba %
Spectrum 19	16,48	68,21	10,61	0,76	0,58	0,23	0,35		0,22	0,97				1,59
Spectrum 20	32,74	53,41	5,83	0,55	0,84	0,48	0,35	0,21		0,71				4,89
Spectrum 21	42,39	6,06	28,03	1,54	2,37	1,30	0,86	2,14	1,56		2,17	2,66	1,81	7,10
Spectrum 22	14,1	72,87	4,85	0,87	1,08	0,45	0,42		0,11	1,11				4,15
Spectrum 23	40,18	2,04	27,97	1,98	3,18	1,54	1,21	0,56	0,43			0,29		20,63
Spectrum 24	39,01		25,47	2,09	5,55	3,95	1,80	0,59	0,67			0,39		20,48

La Figura 17, presenta el mapa de análisis de cada elemento presente en la muestra del caño probeta PN1 (Ver Figura 16), con diferente coloración y distribución en la superficie. En ambos casos, tanto el mapa como en el espectro de la Figura 18, se puede observar que el revestimiento posee alto contenido de carbono, oxígeno, silicio, azufre, sodio y aluminio, así como presencia de trazas significativas de calcio, hierro, cloro y potasio sobre la zona fisurada.

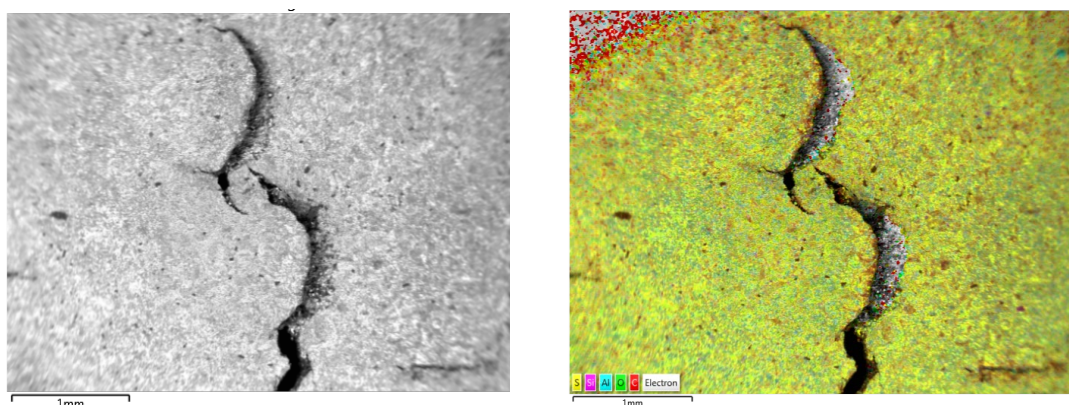
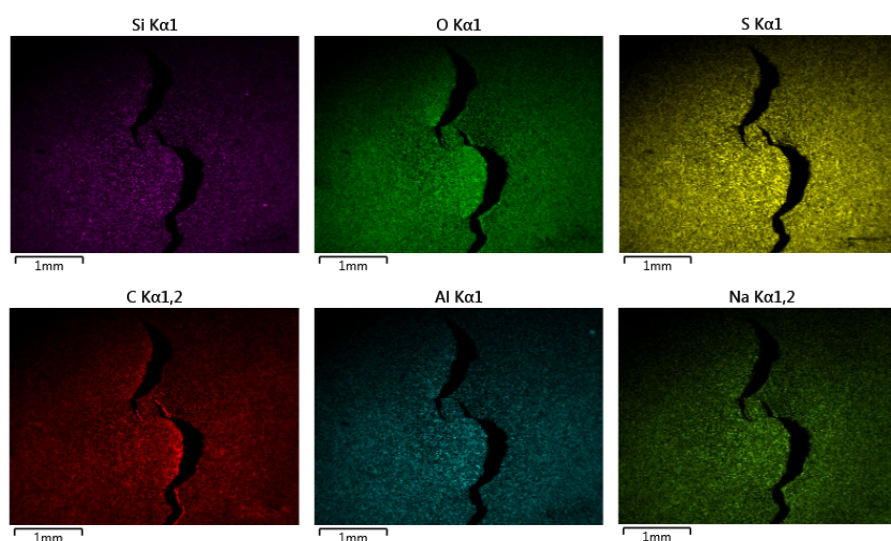


Figura 16. Micrografía (MEB) en muestra de Probeta Caño PN1a 47X de magnificación.



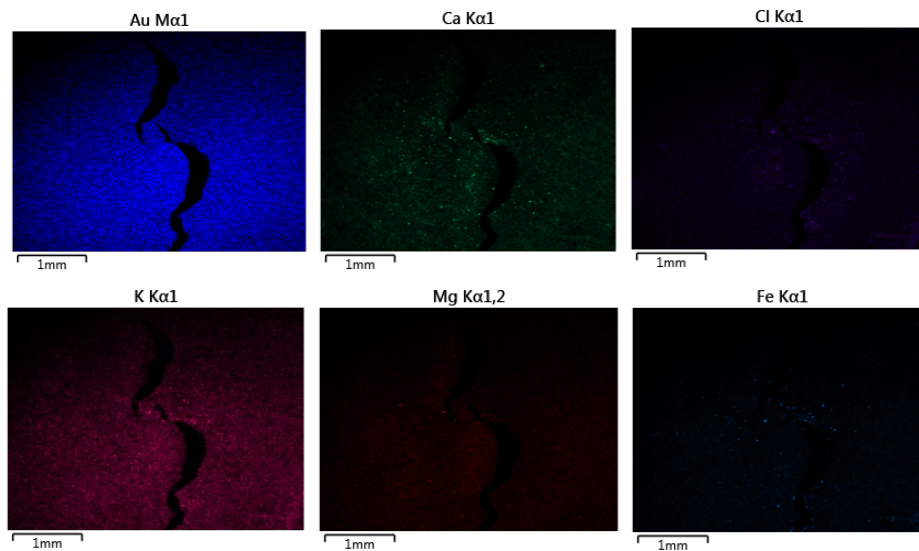


Figura 17. Mapa de Análisis EDS por Elemento medido en Caño Probeta PN1.

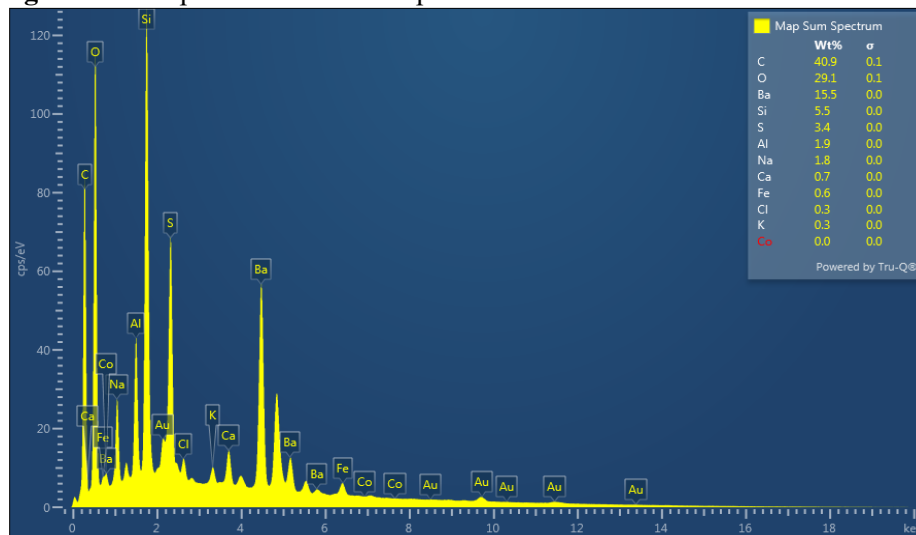


Figura 18. Espectro de Análisis EDS en caño probeta PN1.

2.2.3.2. Caños Probetas con Recubrimiento Verde

En las Figuras 19 a) y b) se presenta la macrografía de la muestra del caño probeta PV1, a magnificaciones de 40X y 56X, en donde se puede apreciar una superficie lisa sin daños y una morfología con depresiones de poca profundidad (cráteres) dispersos en la superficie sin ruptura.

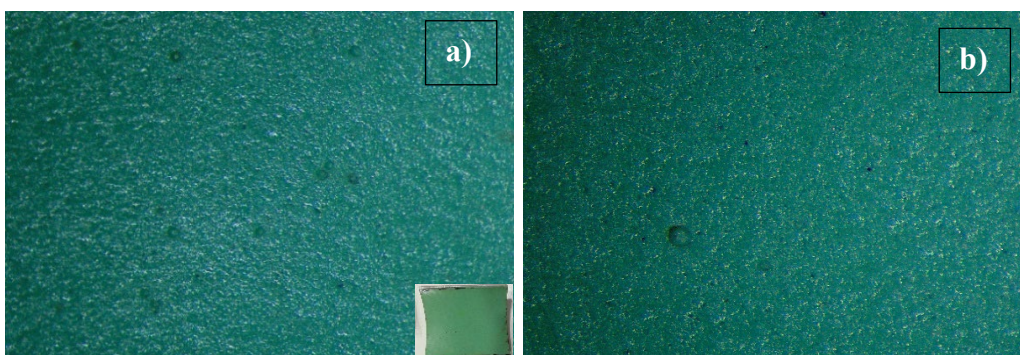


Figura 19. Macrografía con morfologías lisa y de pequeños crateres dispersos a) 40X de Magnificación y b) 56X de magnificación en muestra PV1.

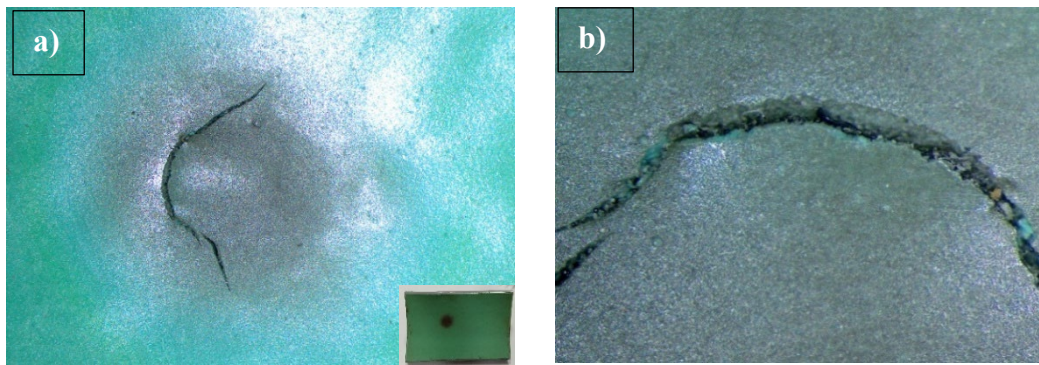


Figura 20. Macrografía de muestra de caño probeta PV4 a) a 10X de magnificación b) a 40 X de magnificación.

La macrografía de la muestra del caño probeta PV4 se presentan en la Figura 20 a) y b) a 10 y 40X de magnificación, en donde se pudo observar la ruptura y el agrietamiento de la ampolla formada durante el proceso de soldadura convencional.

Las Figuras 21 a) y b), representa la micrografía realizada a la muestra PV3, a 82X y 43X de magnificación; con morfología de daño de ruptura en la ampolla formada durante el proceso de soldadura encapsulada. En la Tabla 5 se resalta los elementos químicos presentes en el revestimiento y en la zona de ruptura; destacándose una alta proporción de carbono, oxígeno, calcio, silicio, aluminio y titanio en la superficie sin daños y hierro en la fisura.

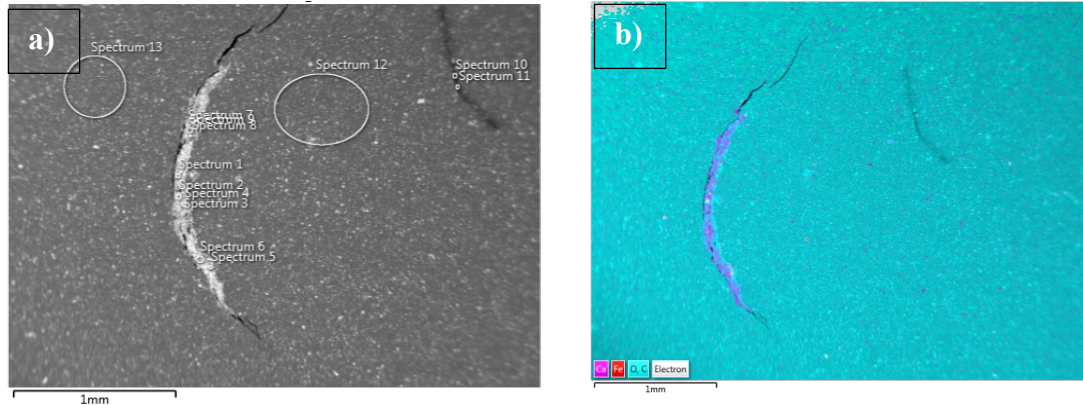


Figura 21. Micrografía de la muestra de caño probeta PV4 con a) 82X de magnificación y b) 43X de magnificación.

Tabla 5. Composición química elemental en probeta PV3

Spectrum	C %	Fe %	O %	Na %	Si %	K %	Al %	Ca %	Cl %	Mg %	Cu %	Ti %	Zn %
Spectrum 1	18,52	39,61	40,84		0,45			0,40				0,18	
Spectrum 2	58,67	2,44	29,46	0,71	2,80		0,86	3,88	0,28	0,17	0,12		0,16
Spectrum 3	37,96		44,86		0,73		0,27	15,9		0,24			
Spectrum 4	52,55	0,69	36,07	0,55	2,00	0,25	0,87	6,46	0,18	0,38			
Spectrum 5	27,71	37,75	32,42		0,75	0,13	0,33	0,62	0,09			0,19	
Spectrum 6	55,30	0,54	31,76	0,54	2,50	0,51	1,05	6,73	0,28	0,23			
Spectrum 7	37,26	0,33	45,48		0,59		0,34	16,0					
Spectrum 8	22,97	42,79	32,08		0,46	0,08	0,31	0,60				0,15	
Spectrum 10	73,31		17,85	0,79	3,54	0,30	1,41		0,15			2,46	
Spectrum 12	70,00		19,32	0,95	4,58	0,62	1,84	0,08	0,16			2,45	
Spectrum 13	71,06		19,11	0,88	4,26	0,54	1,71	0,08	0,15			2,20	

Las Figura 21 y 22 representa el mapa de análisis de cada elemento y su espectro referente a la Figura 21 b), corroborando los resultados obtenidos mostrado en la Tabla 5, en donde la presencia de hierro es mucho menor comparados con los espectros obtenidos en las muestras de caño probetas con revestimiento negro. Los elementos químicos resaltantes en el revestimiento verde involucran la presencia de calcio y titanio que tienden a proporcionar una mejor protección al sustrato metálico contra la corrosión, al desgaste y mayor resistencia a las altas temperaturas.

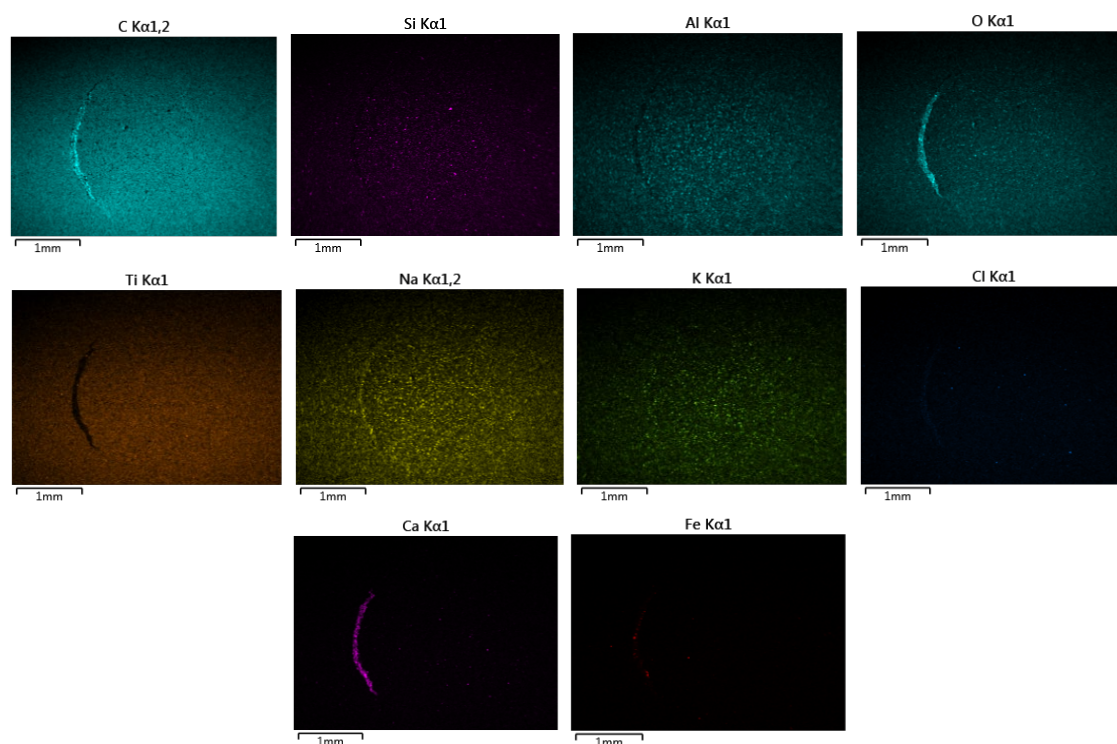


Figura 21. Mapa de Análisis EDS por elemento en la muestra caño probeta PV3

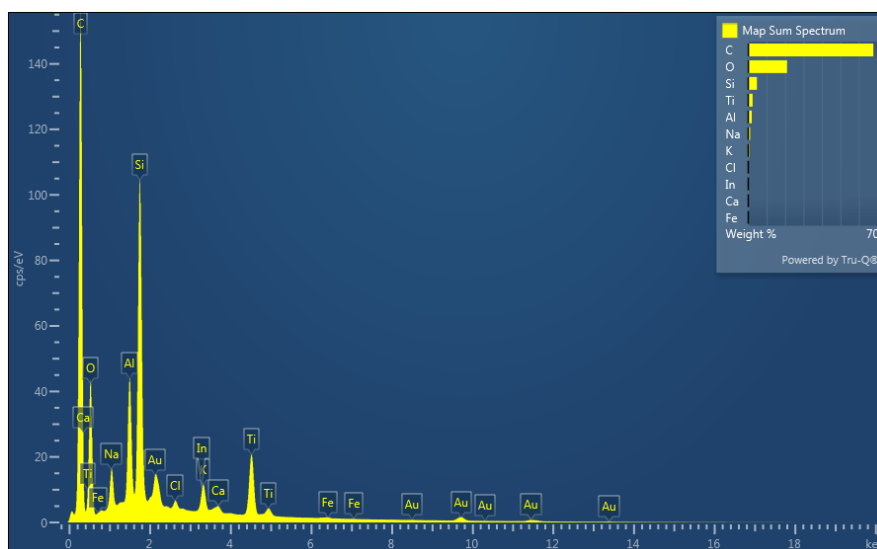


Figura 22. Espectro de Análisis EDS en la muestra caño probeta PV3

Adicionalmente, las Figuras 23 y 24 muestran las medidas del tamaño de las grietas formadas en la superficie de las muestras PN1 y PV3. Se observó que la grieta en la muestra PN1 con revestimiento negro tiene un tamaño de 7.5 mm y presenta ampollas con un diámetro de 1.227 mm, mientras que la grieta en la muestra PV3 con revestimiento verde mide 2.5 mm.

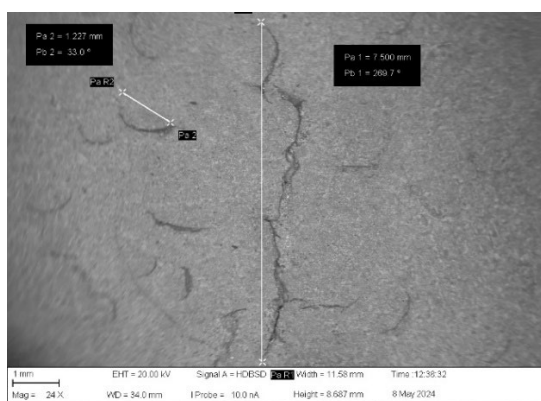


Figura 23. Grieta formada en muestra del caño probeta PN1

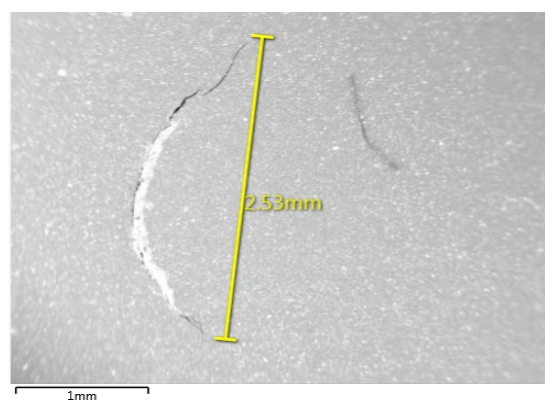


Figura 24. Grieta formada en muestra del caño probeta PV3

2.2.4. Aplicación de Técnicas Electroquímica: Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Los diagramas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) obtenidos, tanto del diagrama de Nyquist como de Bode se muestran en las Figuras 25 a 31, donde se observa el comportamiento de los sistemas de revestimientos aplicados a muestras de caño probeta sin y con soldadura y con 8 días de inmersión. Éstos tienen asociados circuitos equivalentes, que permiten estudiar los mecanismos presentes y cuantificar parámetros electroquímicos de resistencia y capacitancia.

2.2.4.1. Revestimientos en Inmersión sin Soldadura

En el diagrama de Nyquist presentado en la Figura 25, el revestimiento verde sin exposición a la soldadura muestra un arco de más amplio espectro y mayor capacitancia (valores en eje

imaginario Z'') que el revestimiento negro sin soldadura, indicando un mejor comportamiento de este sistema a la formación de defectos.

En el diagrama de Bode de la Figura 26, es posible observar que los valores de impedancia a menor frecuencia poseen una mayor magnitud (Ver Tabla 6) para el revestimiento verde sin soldadura que el obtenido para el revestimiento negro. En cuanto al ángulo de fase de la misma Figura 26, en el eje secundario, se observa una mayor disminución de dicho ángulo para el revestimiento negro, indicando un comportamiento resistivo y capacitivo a bajas frecuencias y una disminución de su mecanismo de protección. El ángulo de fase del revestimiento verde se mantiene constante en un ángulo de fase alto a -90° , mostrando un comportamiento capacitivo dominante a todas las frecuencias, y por ende una buena barrera de protección.

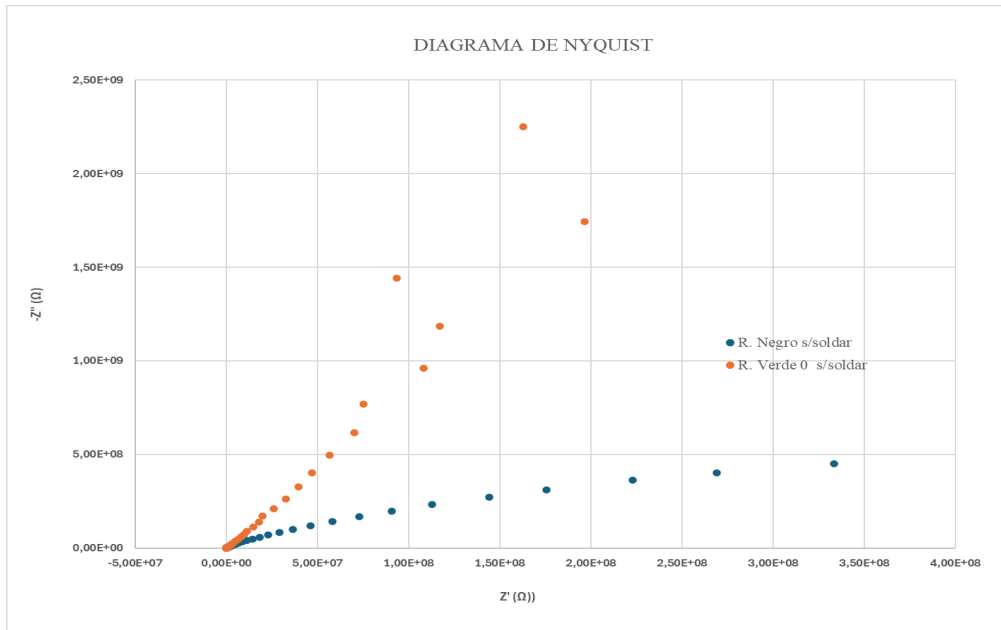


Figura 25. Diagrama de Nyquist para muestras de revestimientos sin soldadura

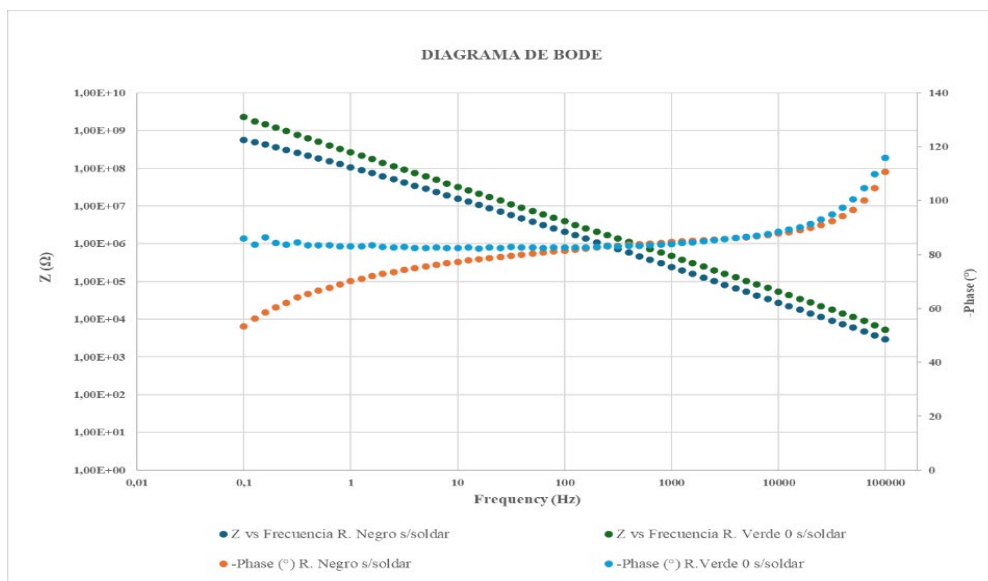


Figura 26. Diagrama de Bode para muestras de revestimientos sin soldadura

Los circuitos equivalentes propuestos para ambos casos, de ajuste a los diagramas de Nyquist y de Bode, se muestran en la Figura 27, el cual considera la presencia de una resistencia en serie con un circuitos RC en paralelo con un circuito RQ; la resistencia R1 representa la resistencia de la solución (de NaCl al 3%), un circuito RC asociado a la capacitancia y a la resistencia del recubrimiento y un circuito RQ referido al proceso de oxidación que ocurre en el sustrato, el cual posee una resistencia a la polarización y una doble capa eléctrica que se comporta como capacitor evaluado con un elemento de fase constante.

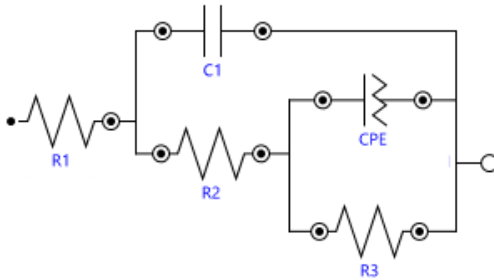


Figura 27. Circuito Equivalente de ajuste para los revestimientos sin exposición a la soldadura, en inmersión en solución de NaCl al 3%.

En la Tabla 6, se muestran los valores de los elementos eléctricos de los circuitos equivalentes de ajuste a los diagramas de Nyquist y Bode, de las Figuras 25 y 26 respectivamente, en donde se puede observar que los valores de R2 para el revestimiento verde 1 es mucho mayor (1,29 MΩ) que los valores de R2 (0,182 MΩ) para el revestimiento negro. Y el valor de la capacitancia C1 (566 pF) es mayor para el revestimiento negro y más bajo (294 pF) para el revestimiento verde, lo cual indica que el revestimiento negro es más poroso y de menor espesor, demostrando un mejor comportamiento barrera del revestimiento verde.

Es importante destacar, que la resistencia a la polarización del sustrato metálico (R3) es mayor en el caño utilizado en los caños probetas con revestimiento negro que en el caño del revestimiento verde.

Tabla 6. Valores de los elementos eléctricos de ajustes a los diagramas de impedancia de ambos sistemas de revestimientos.

ID probeta	Z@ 0,1 Hz (Ω)	R1 (kΩ)	R2 (MΩ)	C1 (pF)	Y0 (pMho*s^(N))	R3 (GΩ)	CIRCUITO EQUIVALENTE
PV-0	2,30E+09	2,2	1,29	294	429 N=0,815	16,9	
PN-0	5,59E+08	0,908	0,182	566	0,002 N=0,655	1100	

2.2.4.2. Revestimiento con Soldadura y con 8 Días de Inmersión.

En el diagrama de Nyquist de la Figura 28, se presenta el comportamiento de ambos recubrimientos; en una (1) muestra de probeta caño con revestimiento negro con daños y dos muestras (2) probetas caño con revestimiento verde 1, una con defectos y otra con daños superficiales como se mostró anteriormente en las micrografías.

La muestra de probeta caño con revestimiento verde 1 y con defectos, mostró un arco de amplio espectro pronunciado y una mayor capacitancia (valores en eje imaginario Z'') que el revestimiento verde y negro con daños superficiales; indicando que a pesar de los leves defectos (cráteres) encontrados en la microscopía, estos no fueron pasantes y se mantuvo la capacidad protectora del revestimiento.

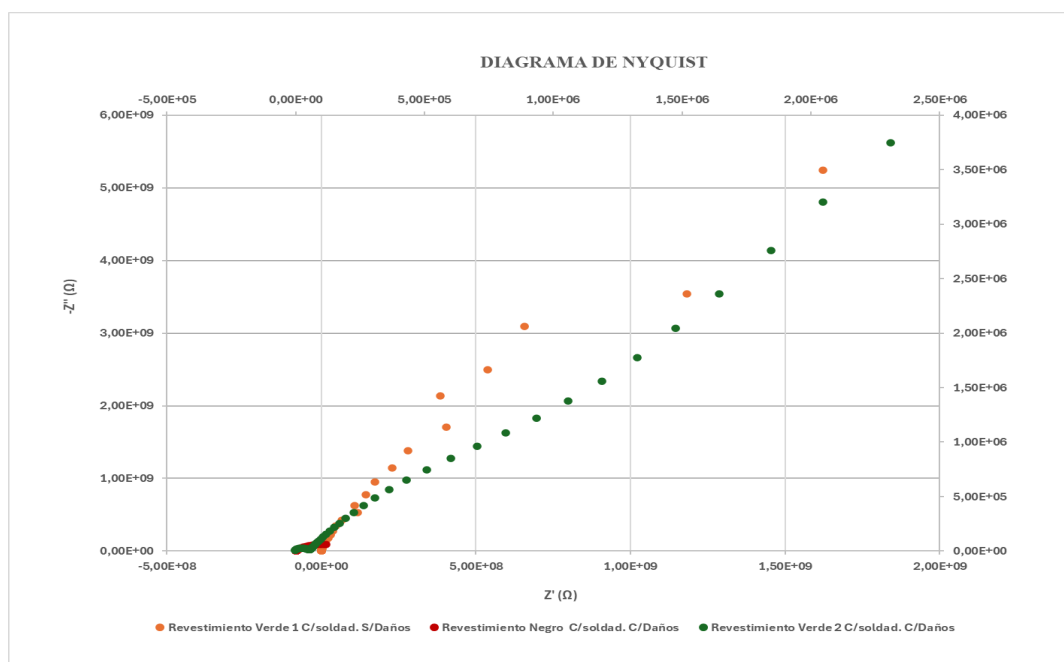


Figura 28. Diagrama de Nyquist para muestras de revestimientos con soldadura y 8 días de inmersión en solución de NaCl al 3%

Es importante señalar que, las curvas tanto de la probeta caño con revestimiento verde 2 y revestimiento negro fueron representadas en el eje secundario del diagrama de Nyquist, con el fin de ser visualizadas. Comparando estas dos probetas revestidas con presencia de daños en su superficie, el espectro o arco sigue siendo más amplio y alto para el revestimiento verde 2, que el obtenido para el revestimiento negro.

En el diagrama de Bode de la Figura 29, el revestimiento verde 1 presentó valores de impedancia, a menor frecuencia, con mayor magnitud ($5,48E+09 \Omega$) que los otros revestimientos. El revestimiento verde 2 posee mayor magnitud de impedancia de $4,40E+06 \Omega$ que el revestimiento negro $1,33E+05 \Omega$. Con respecto al ángulo de fase de la Figura 29, en el eje secundario, la muestra de revestimiento verde 1 con defectos, experimenta un comportamiento altamente capacitivo, actuando como una buena barrera protectora.

En cuanto al ángulo de fase del revestimiento verde 2 y del revestimiento negro con daños, se observa una disminución del ángulo en frecuencias altas y medias, seguida de un aumento en frecuencias bajas. Esto revela un comportamiento que va de capacitivo a resistivo, mostrando una resistencia a la difusión de las especies iónicas."

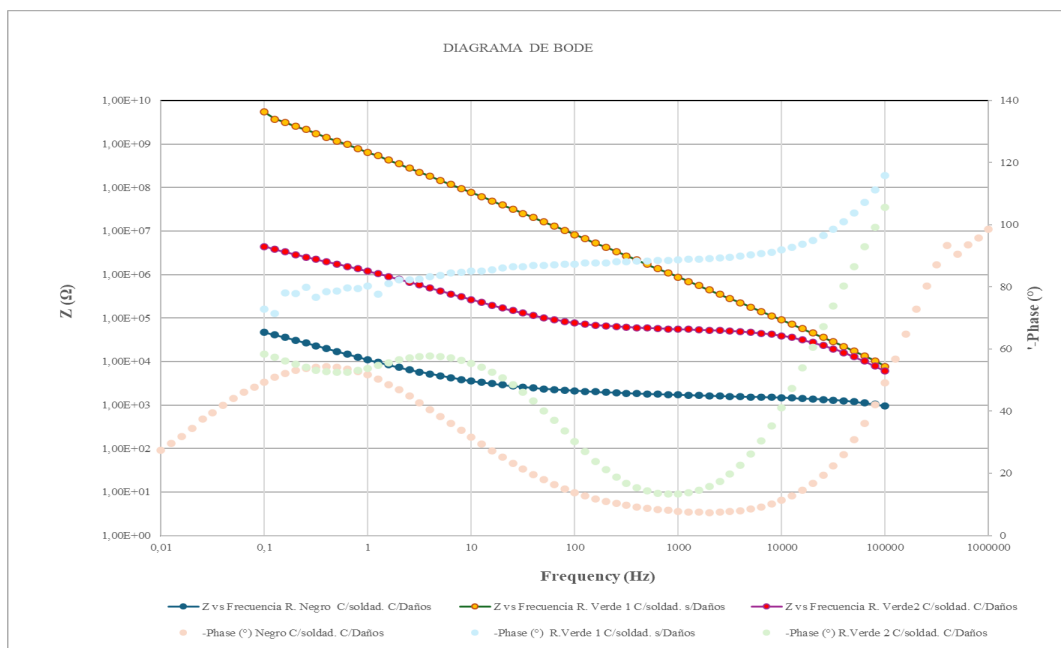


Figura 29. Diagrama de Bode para muestras de revestimientos con soldadura y 8 días de inmersión en solución de NaCl al 3%

Los circuitos equivalentes propuestos que ajustan a los diagramas de impedancia tanto de Bode como de Nyquist, para los revestimientos sometidos a los procesos de soldadura, se muestran en la Figura 30 y 31, el cual consideran para la muestra del caño probeta con revestimiento verde 1, la presencia de una resistencia en serie con dos circuitos en paralelo; uno RC cuya resistencia R_1 representa la resistencia de la solución (NaCl al 3%), un circuito RC asociado a la capacitancia y a la resistencia del recubrimiento y un circuito RW referido al proceso de oxidación que ocurre en el sustrato, el cual posee una doble capa eléctrica que se comporta como un capacitor paralelo a un elemento de Warburg, que modela la difusión de las especies iónicas a través del revestimiento.

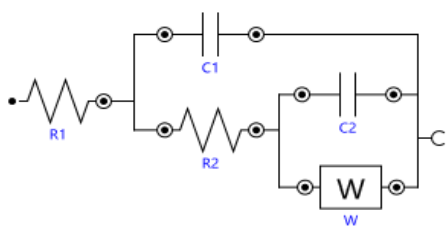


Figura 30. Circuito equivalente para probeta caño Revestimiento Verde 1.

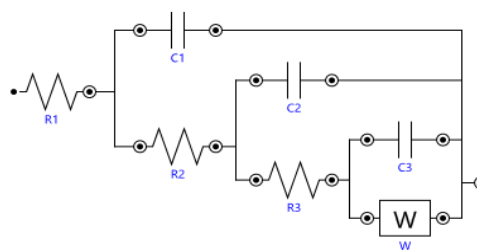
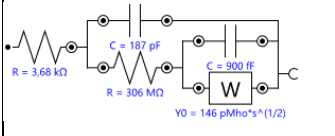
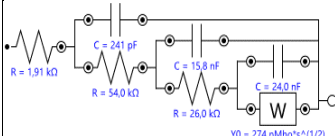
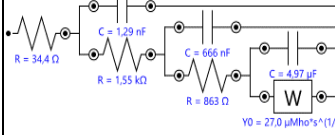


Figura 31. Circuito equivalente para probeta caño Revestimiento Verde 2 y Negro.

En el caso de las muestras de las probetas caño con revestimiento verde 2 y negra, el circuito equivalente es más complejo, el cual incorpora un circuito RC adicional, debido a la presencia de óxidos en las fisuras de los revestimientos, causada por la soldadura.

En la Tabla 7 se presentan los valores de los elementos eléctricos ajustados, donde se observa que la resistencia al poro es de 306 MΩ para el revestimiento verde 1, significativamente mayor que los valores del revestimiento verde 2 con 0,054 MΩ y del revestimiento negro con 0,0001 MΩ. La capacitancia C1 es mayor en el revestimiento verde 2 en comparación con el revestimiento verde 1, lo que indica un mayor crecimiento de poros en su superficie y daño en su capa externa. El revestimiento negro es más poroso y tiene menor espesor que los revestimientos verdes 1 y 2.

Tabla 7. Valores de los elementos eléctricos de ajustes a los diagramas de impedancia de los sistemas de revestimientos con soldadura y 8 días de inmersión.

ID probeta	$Z@ 0,1$ Hz (Ω)	R_0 (kΩ)	R_{pore} (MΩ)	C_{coat} (pF)	R_p (kΩ)	C_{dl} (pF)	C (pF)	W (pMho*s ^{1/2})	CIRCUITO EQUIVALENTE
RV1	5,4E+09	3,68	306	187	-	0,9	0,9	146	
RV2	4,4E+06	1,91	0,054	241	26	15800	24000	274000	
RN	1,3E+05	34,4	0,0001	1290	0,863	66600 0	49700 00	27000	

La resistencia a la polarización es mayor en la muestra del revestimiento verde 2 con un valor de 26 kΩ y 0,863 kΩ para el revestimiento negro, lo que indica que la velocidad de corrosión del sustrato es más baja a pesar de los daños encontrados en la superficie, luego del proceso de soldadura, probablemente por la estabilización de los productos de corrosión a 8 días de inmersión y/o por su capacidad bloqueante.

Por otra parte, el elemento de Warburg del circuito de ajuste es mayor en el revestimiento verde 1, seguido por el revestimiento verde 2 y, finalmente, el revestimiento negro. Este resultado indica que el revestimiento verde 1 no perdió su capacidad protectora a pesar de los ligeros defectos. Tanto el revestimiento verde 2 como el negro, a pesar de los daños sufridos durante el proceso de soldadura, mantienen una capacidad bloqueante frente a la transferencia iónica tras 8 días de exposición a una solución de NaCl al 3%. Comparativamente, el revestimiento verde 2 con daños mostró un mejor comportamiento que el revestimiento negro con daños.

2.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Durante el proceso de soldadura cuproaluminotérmica del cable de cobre, utilizada en Protección Catódica, sobre caños probetas se realizó el registro de la temperatura de la superficie. Los resultados obtenidos de las mediciones de la temperatura superficial demostraron que se adquiere menores valores de temperatura superficial (mínimas de 101,3°C), al utilizar el polvo de la soldadura en forma encapsulada. Las temperaturas superficiales adquiridas con la soldadura convencional son mayores a los 200°C, alcanzándose máximas de hasta 266°C. Adicionalmente, se observó que el crisol no debe ser empujado por el operario para evitar el aplastamiento de la

masilla de calafateo que concentra la soldadura líquida, ya que se observa un incremento de la temperatura superficial.

Los resultados de la observación tanto macroscópica como microscópica de la zona afectada por la soldadura, mostraron un mecanismo de daño que inicia con el hinchamiento de la película desde el sustrato hasta el exterior del revestimiento negro, y que avanza con la formación de ampollas en forma circular o domo con un diámetro de 1,227 mm hasta culminar con la ruptura de estas. También se pudo visualizar la formación de grietas y fisuras con una extensión de 7,5 mm y en algunos lugares la formación de cráteres con poca profundidad.

En el análisis químico elemental se detectó una alta proporción de hierro, carbono, oxígeno, bario, silicio y azufre en las fisuras del revestimiento negro, así como también trazas significativas de elementos como sodio, aluminio y manganeso; como parte de su composición química y de la reacción con el sustrato metálico.

El mecanismo de daño encontrado en el revestimiento verde corresponde con la presencia de pequeños cráteres en la superficie, pocos profundos y en leve cantidad, para la probeta con mínima afectación de la soldadura y las sometidas a mayor temperatura mostró una morfología de daño en forma de ampolla de 2,5 mm de diámetro que culmina en la ruptura sin su extensión.

Entre los elementos químicos presentes en el revestimiento verde y en la zona de ruptura; se destacan el carbono, oxígeno, calcio, silicio, aluminio y titanio en alta proporción en la superficie sin daños y en la fisura hierro con menor proporción que los obtenidos en las muestras de caño probetas con revestimiento negro. Los elementos químicos que se destacan involucran la presencia de calcio y titanio que tienden a proporcionar una mejor protección al sustrato metálico contra la corrosión, al desgaste y mayor resistencia a las altas temperaturas.

Los diagramas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) obtenidos, tanto del diagrama de Nyquist como de Bode y, los circuitos equivalentes de ajuste mostraron un comportamiento altamente capacitivo del recubrimiento verde, en inmersión con una solución al 3% de NaCl sin exposición a la soldadura, actuando como una buena barrera de protección al paso de corriente y de la difusión de iones. El revestimiento negro posee un comportamiento capacitivo a resistivo, en la misma solución sin exposición a la soldadura, indicando una disminución de su mecanismo de protección debido a que es más poroso y de menor espesor.

En el caso, de los revestimientos sometidos a soldadura y con 8 días de inmersión en una solución de NaCl al 3%, los resultados de la EIS, indica que el revestimiento verde 1 con leves defectos (cráteres) encontrados en la microscopia, experimentó un comportamiento altamente capacitivo, actuando como una buena barrera sin perder su capacidad protectora. Los revestimientos con daños superficiales, después de la soldadura, y con 8 días de inmersión mostraron un comportamiento capacitivo a resistivo y una resistencia a la difusión de las especies iónicas. Siendo este mejor comportamiento para el revestimiento verde 2 con daños que, para el revestimiento negro con daños, al realizar una comparativa entre ellos. El revestimiento negro presenta una capa más porosa y de menor espesor, que disminuye su capacidad protectora, debido a los daños presentados por el proceso de soldadura.

3. CONCLUSIONES

- Las cargas de soldadura encapsulada no directas al crisol pueden generar condiciones más controladas de la temperatura, causando menores daños por grietas o porosidad en los esquemas de recubrimientos.
- El uso correcto de las masillas de calafateo permite que la soldadura sea completamente localizada sobre el cable contribuyendo a la disminución de la temperatura superficial del caño y como consecuencia la disminución de los daños en los revestimientos.
- Las altas temperaturas generan múltiples ampolladuras, grietas y cráteres en los revestimientos epoxi líquido de color negro.

- La capacidad protectora es disminuida en el revestimiento negro por la porosidad presente, generada en el proceso de soldadura, sin embargo, las mediciones con EIS demuestran que no se pierde la capacidad bloqueante a la difusión de las especies iónicas, al estar sometidos a soluciones de NaCl al 3%.
- Las altas temperaturas pueden generar una morfología de daños en forma de cráteres dispersos no pasantes o una ampolla puntual en los revestimientos epoxicos adheridos por fusión (color verde).
- El hinchamiento de la película de recubrimiento al formarse las ampollas arrastra material del sustrato como el hierro al exterior, quedando en las fisuras o grietas.
- La presencia de defectos en el revestimiento epoxi verde como la presencia de cráteres no disminuye su capacidad protectora, manteniéndolo estable y altamente resistivo cuando se encuentra inmerso por 8 días en solución de NaCl al 3%.
- La presencia de ampolladura en el revestimiento verde disminuye la impedancia y su comportamiento se hace capacitivo a resistivo sin perder su capacidad bloqueante a la difusión de las especies iónicas.
- Se confirma que los elementos químicos presentes en ambos sistemas de recubrimientos epóxicos tienen la capacidad de proteger el sustrato metálico contra la corrosión, incluso cuando este ha sufrido daños debido a la exposición a altas temperaturas y la inmersión en una solución de NaCl al 3%. El revestimiento verde proporciona una protección superior que el revestimiento negro.
- La resistencia a la polarización es mayor en la muestra con revestimiento epoxi verde en comparación con la muestra con revestimiento negro. Esto indica que la velocidad de corrosión del sustrato es más baja, a pesar de los daños en la superficie después del proceso de soldadura. Esta menor velocidad de corrosión puede atribuirse a la estabilización de los productos de corrosión tras 8 días de inmersión, a los elementos químicos del recubrimiento y/o a su capacidad bloqueante.

4. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la empresa Petromark, en especial a los supervisores Raúl Mansilla y Martín Arias, quienes realizaron y asistieron en las soldaduras de los caños probeta. También extendemos nuestro agradecimiento al R.T. Yerimen Turra y a su equipo de Obras PC de Petromark, por su colaboración en los cortes de las probetas y en la realización de los ensayos.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Petromark, IO-100-11 “Instructivo Operativo Soldadura Cuproaluminotermica” Rev.2. Neuquén 2021.
- PETROMARK, A-01/IO-100-11. “Esquema De Instalación. Rev.0. Neuquén 2019.
- PSTRACE 5. User Manual. Palmsens Compact Electrochemical Interfaces.
- Ríos Nolaya, Vanessa Carolina. Evaluación De La Corrosividad Atmosférica De Recubrimientos Termorociados De Zn, Al Y Zn/15al En Un Ambiente Marino Tropical, Maracaibo, Venezuela, 2010.
- Ana Julieta Nehme1, Mónica Zalazar. Caracterización de soldaduras cuproaluminotérmica en cañerías de conducción para la protección catódica. Revista materia. ISSN 1517-7076 artículo e-11999, 2018.
- NACE International. “Programa de Inspectores de Recubrimientos Nivel 1” Manual del estudiante. Agosto 2010.
- Ing. Abel de la Cruz Pérez. “Identificación, Inspección, Análisis y Peritaje de Fallas de Pinturas”. Curso de Especialización Internacional.

6. RESUMEN CURRICULAR

- **LIZETH MARIA LINARES PEREZ**

Magister Scientiarum en Corrosión, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

Ingeniera Químico, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

Más de 18 años de experiencia en la planificación, coordinación, ejecución y seguimiento de la evaluación, diagnóstico y control de la corrosión sobre equipos y componentes metálicos de la industria de Oil & Gas y del sector de generación y transmisión de energía eléctrica. Certificada como Inspectora de Recubrimientos AMPP (NACE) CPI 2 y 1 y Tester en Protección Catódica AMPP (NACE) CP1.

Cargo Actual en la Empresa:

PETROMARK, 2019 – presente. Líder Técnico en Protección Catódica/Corrosión-Encargada del Laboratorio de Corrosión en Neuquén.

- **LUZ BERNAL**

Carrera de Ingeniería Química en Universidad Nacional del Comahue, Neuquén, Argentina, pendiente en trabajo de tesis.

Experiencia de 9 años en aplicación de recubrimientos plásticos para cañerías y accesorios de conducción de agua, petróleo y gas. Actualmente encargada de laboratorio de ensayo de materiales, planificación, diseño y ejecución de ensayos para desarrollo de producto. Certificación como inspectora de recubrimientos AMPP (NACE) CPI 1.

Cargo Actual en la Empresa:

ZOXI SA. 2014 – presente. Líder de laboratorio de desarrollo.