

MONITOREO DE LA CORROSIÓN POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

¹A. Pellicano, ²S.M. Ceré, ³J.P. Rossi.

¹ Sintec S.A. – Av. Colón 3083 8º Piso - Mar del Plata – Bs. As. – Argentina –
apellicano@sintecsa.com.ar

² INTEMA - Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales - UNMDP
CONICET – Av. Colón 10850 - Mar del Plata – Bs. As. – Argentina
smcere@fi.mdp.edu.ar

³ Sintec S.A. – Av. Colón 3083 8º Piso - Mar del Plata – Bs. As. – Argentina –
jprossi@sintecsa.com.ar

Sinopsis

El análisis y evaluación de los procesos de corrosión en los sistemas de producción de yacimientos de petróleo y gas suele ser complejo, debido principalmente a que existen una serie de variables independientes que ejercen diferentes grados de control sobre la cinética de la corrosión, como la presión, la temperatura, la velocidad, la concentración de especies agresivas y la presencia de bacterias. Se deduce entonces que la cuantificación individual de los parámetros de corrosión no es muy útil por sí misma, cuando se trata de abordar de manera efectiva el alcance real del problema de corrosión y su incidencia en la integridad de las instalaciones y la evaluación de riesgos asociados. Con el fin de obtener una imagen precisa de la situación de corrosión de una determinada instalación es necesario desarrollar un programa de monitoreo basado en técnicas que permitan cuantificar las tasas de corrosión instantáneas, identificar mecanismos de degradación activos, seguir la evolución en el tiempo y evaluar el rendimiento de los sistemas de mitigación.

En el presente documento se presenta una estrategia de monitoreo basada en la utilización de sensores electroquímicos internos y externos que permiten realizar mediciones electroquímicas *in situ* tanto de CC como de CA, incluyendo Resistencia a la Polarización (RP), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), curvas de despolarización de potencial ON-OFF y medición de la corriente de protección catódica. Se presentan las mediciones de campo llevadas a cabo y se describen algunas observaciones y resultados obtenidos, incluyendo la detección temprana de casos críticos de corrosión, la identificación de mecanismos de corrosión y la determinación de un índice de corrosión, tanto externa como interna.

Palabras clave: monitoreo de corrosión, mediciones electroquímicas, resistencia a la polarización, espectroscopía de impedancia electroquímica, índice de corrosión.

1. Introducción

El análisis y evaluación de los procesos de corrosión en los sistemas de producción de yacimientos de petróleo y gas suele ser complejo, debido principalmente a que existen una serie de variables independientes que ejercen diferentes grados de control sobre la cinética de la corrosión, como la presión, la temperatura, la velocidad, la concentración de especies agresivas y la presencia de

bacterias.² Se deduce entonces que la cuantificación individual de los parámetros de corrosión no es muy útil por sí misma, cuando se trata de abordar de manera efectiva el alcance real del problema de corrosión y su incidencia en la integridad y evaluación de riesgos. Con el fin de obtener una imagen precisa de la situación de corrosión de una determinada instalación es necesario desarrollar un programa de monitoreo basado en la tecnología, las técnicas y la experiencia requerida para cuantificar las tasas de corrosión, identificar los mecanismos activos, seguir la evolución en el tiempo y evaluar el rendimiento de los sistemas de mitigación.

Con este propósito se diseñó un programa de monitoreo de la corrosión integral basado en los siguientes elementos:

- Sensores electroquímicos (celda de tres electrodos) y unidad de medición portátil, con capacidad para mediciones electroquímicas de CC (corriente continua) y CA² (corriente alterna) para aplicaciones de campo.
- Cupones de corrosión, spool y niples para la identificación de productos de corrosión, evaluación de la morfología e identificación de mecanismos de corrosión.
- Análisis de fluidos, es decir, régimen de flujo, presión, temperatura, tasas de producción, composición de fluidos, estudios de laboratorio (pH, actividad biológica, concentración de gases agresivos, análisis cuantitativo de aguas producidas y aguas superficiales, etc.) y tratamientos químicos (tasa de dosificación y frecuencia).
- Estudios de estado de revestimiento, protección catódica y potencial de corrosión, como línea de base para la evaluación de la corrosión externa y la eficiencia de la protección.

El alcance del programa contempló los siguientes sistemas:

- Evaluación de corrosión externa e interna en ductos.
- Plantas de tratamiento de petróleo y agua para la evaluación de la corrosión interna.

2. Desarrollo

2.1. Descripción del Sistema Electroquímico

Se utilizaron sistemas electroquímicos ubicados en diferentes instalaciones de un yacimiento para la evaluación de la corrosión externa: EMC (Celda de Monitoreo Externo), cuyo sistema de medición es una celda electroquímica de tres electrodos (Figura 1).

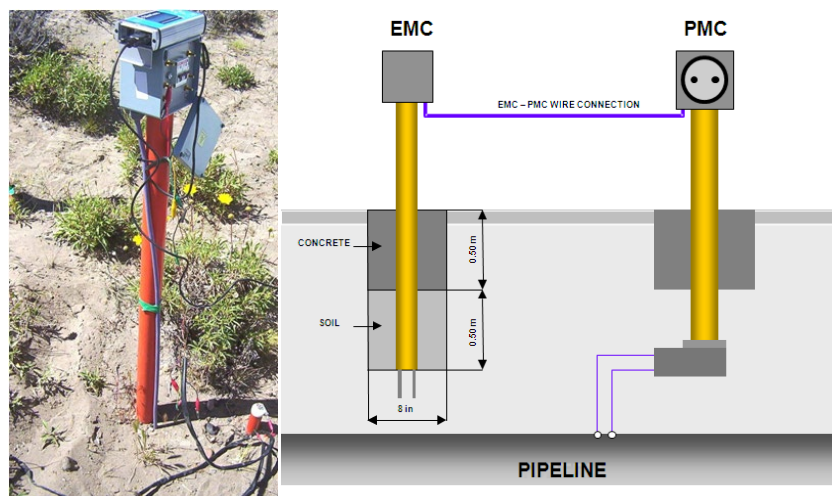


Figura 1. EMC (izquierda) y esquema EMC (centro).

El EMC es un sistema autoportante, diseñado para llevar a cabo mediciones de corrosión externa de tuberías subterráneas y tanques. Los elementos sensibles están formados por tres o cuatro electrodos, que realizan las siguientes funciones:

- Trabajo - contra: dos electrodos de acero al carbono conectados eléctricamente a la tubería.
- Referencia: electrodo de cobre (opcional).
- Electrodo no conectado: un electrodo de acero al carbono al potencial de corrosión.

El EMC permite la evaluación de performance de los sistemas de protección catódica en servicio y la realización de una serie de mediciones no destructivas: velocidad de corrosión instantánea (RP: resistencia de polarización – EIS: impedancia electroquímica), mediciones de potencial (ON - OFF - CORROSIÓN) y mediciones de corriente de protección.

La IMC (Celda de Monitoreo Interno) es un sistema que puede ser fijo o retráctil, diseñado para la realización de mediciones de corrosión interna de tuberías, tanques y equipos de transporte de fluidos corrosivos. Dispone de tres electrodos, que realizan las siguientes funciones:

- Trabajo: electrodo de acero al carbono.
- Contra: un electrodo de acero al carbono o de acero inoxidable.
- Referencia: un electrodo de aleación de cobre.

La IMC permite medir la velocidad de corrosión interna instantánea, identificar el mecanismo corrosivo controlante y evaluar la eficiencia de tratamientos químicos en servicio (Figuras 2).



Figura 2 : IMC (izquierda), IMC bypass (medio) y CMI retráctil (derecha).

La IMC también incluye una unidad de almacenamiento de datos de temperatura que registra y almacena para su posterior análisis.

2.2. Equipamiento y Software

Todas las pruebas electroquímicas se realizan con una unidad de medición electroquímica Gamry Reference 600 con capacidad de software para mediciones electroquímicas CA/CC. Toda la unidad está montada dentro de un vehículo de campo, que contiene un Genius Power Interverter para el suministro eléctrico y un conjunto de filtros para el control del ruido. Para las pruebas electroquímicas realizadas con el dispositivo EMC se utiliza un electrodo de referencia Cu/CuSO₄ (CSE) como electrodo de referencia. Los datos se analizan mediante los programas DC105™ DC Corrosion Techniques Software y EIS300™ Electrochemical Impedance Spectroscopy Software.

2.3. Mediciones Electroquímicas

Antes de cada ensayo, se mide el potencial de corrosión para lograr la estabilización del potencial. Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizan modulando una señal de $\pm 0,010$ V (rms) alrededor de E_{corr} con un rango de frecuencia de 0,01 Hz a 100000 Hz. Las medidas de resistencia a la polarización se realizan polarizando $\pm 0,010$ V alrededor del E_{corr}, a una velocidad de barrido de 0,001 V.s⁻¹. Las pendientes de Tafel se obtienen mediante ensayos de polarización.

2.4. Materiales Evaluados

Los electrodos de trabajo y contra electrodo se fabrican con el mismo material constructivo de las cañerías. En el caso de cañerías construidas con acero API grado B las composiciones nominales son las que figuran en la Tabla 1.

Tabla 1
Materiales Evaluados y Composición Nominal

API	C	Mn	P	S
Grado & Clase	Maximo	Maximo	Maximo	Maximo
B	0.28	1.20	0.030	0.030

2.5. Programa de Monitoreo Externo

El principal objetivo del programa de control de la corrosión externa era determinar el estado general de los sistemas de tuberías mediante un modelo estadístico alimentado por datos provenientes de diferentes fuentes disponibles:

- históricos de análisis de fallas, indispensable para establecer los MDD presentes y la condición general de las líneas a partir de las reparaciones efectuadas;
- relevamiento de potenciales (Figura 3), tanto kilométricos como CIPS (relevamiento paso a paso, para establecer el nivel de polarización de las líneas y el grado de cumplimiento de los criterios de protección alcanzado);
- estudios de DCVG (Figura 4, izquierda) y cateos de reacondicionamiento para determinar el estado del revestimiento;
- correlación polarización-velocidad de corrosión (Figura 4, derecha).³

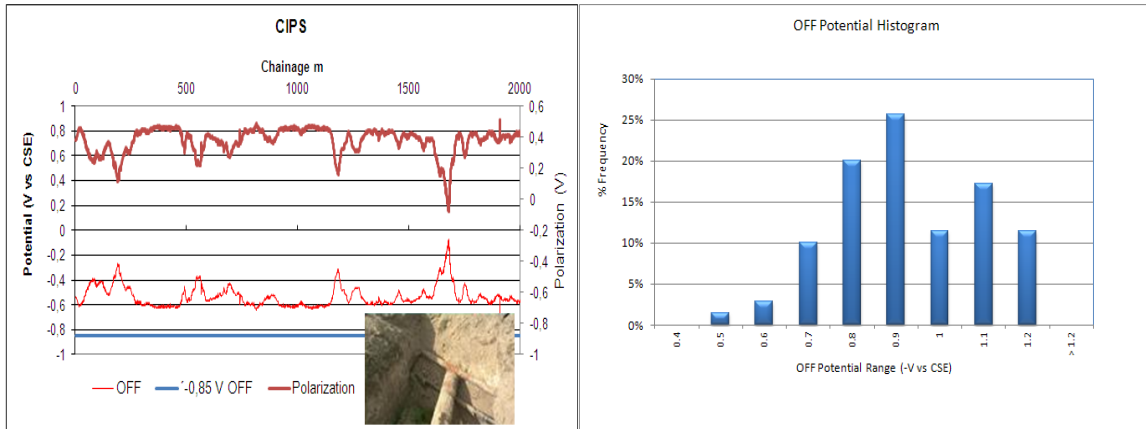


Figura 3: Evaluación CIPS (izq.) e histograma de Potencial OFF (der.).

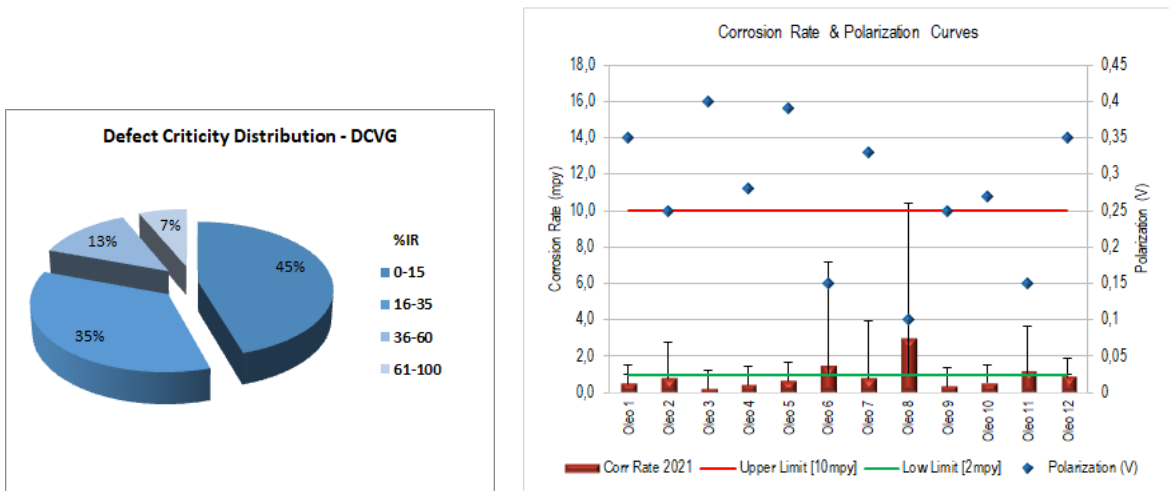


Figura 4: Distribución de criticidad de defectos por DCVG (izquierda) y correlación Polarización - Tasa de corrosión (derecha).

Para evaluar la agresividad del suelo, se realizaron una serie de mediciones electroquímicas utilizando las EMC: se hicieron curvas de despolarización catódica (Figura 5, izquierda), registros de parámetros de protección catódica (potencial y corriente), ensayos de RP (Figura 5, derecha), mediciones EIS (Figura 6) y la determinación de la evolución de la velocidad de corrosión en el tiempo (Figura 7, izquierda). Las EMC que presentaron las tasas de corrosión más elevadas se sustituyeron y se analizaron para establecer las características del ataque que presentaban los electrodos (Figura 7, derecha).

Todos los datos procesados permiten alimentar un modelo estadístico de corrosión externa (ICE: índice de corrosión externa) que contempla la totalidad de los factores de peso enunciados y que se actualiza a partir de campañas de medición semestrales/ anuales de velocidad de corrosión. El modelo se aplica a todas las líneas en servicio, obteniéndose los siguientes resultados para cada caso:

- Un gráfico de distribución de criticidad frente a la corrosión externa (Figura 8).
- Un mapa de distribución de las condiciones frente a la corrosión externa (Figura 9).

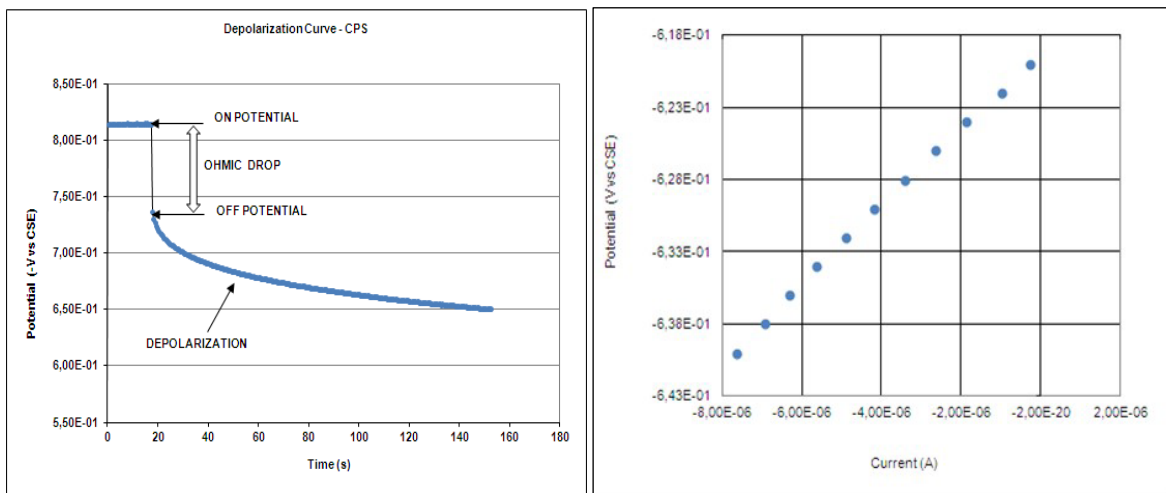


Figura 5: Curva de despolarización catódica (izquierda) y curva RP (derecha).

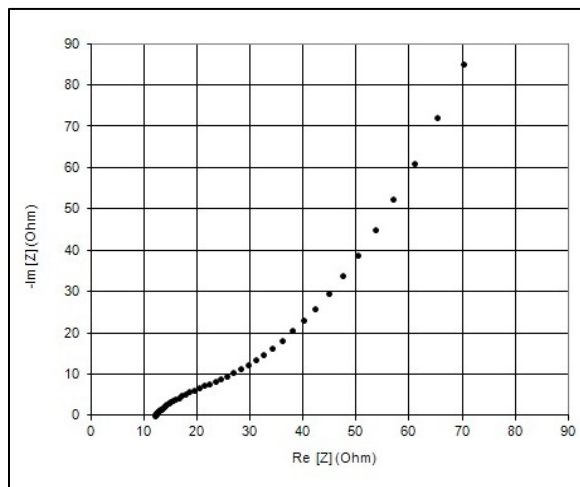


Figura 6: Diagramas de Nyquist.

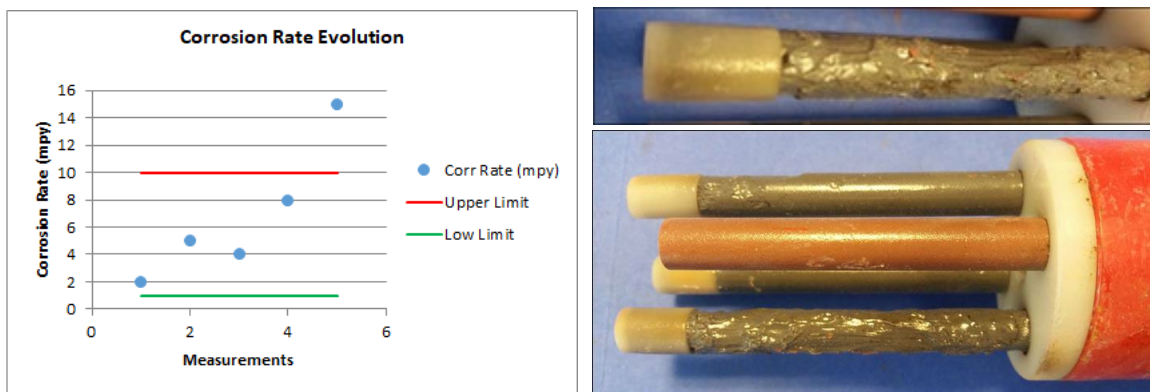


Figura 7: Evolución de la tasa de corrosión (izquierda) y electrodos EMC (derecha).

Índice	Histórico Fallas: MDD
Corrosión	
Externa	Velocidad Corrosión Inst.
	Potenciales > CMP/CIPS
	Revestimiento > DCVG

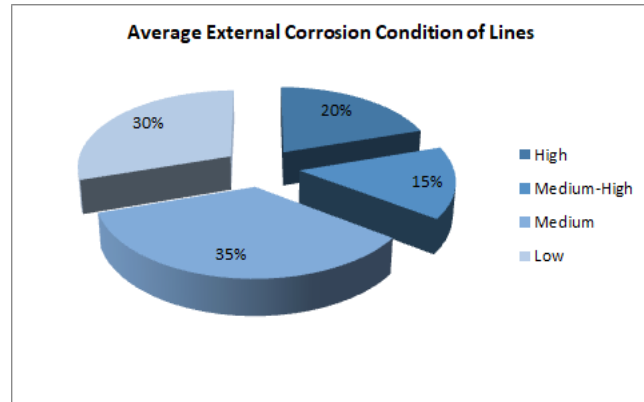


Figura 8: Índice de corrosión externa (izq.) y estatus frente a la corrosión externa (der.).

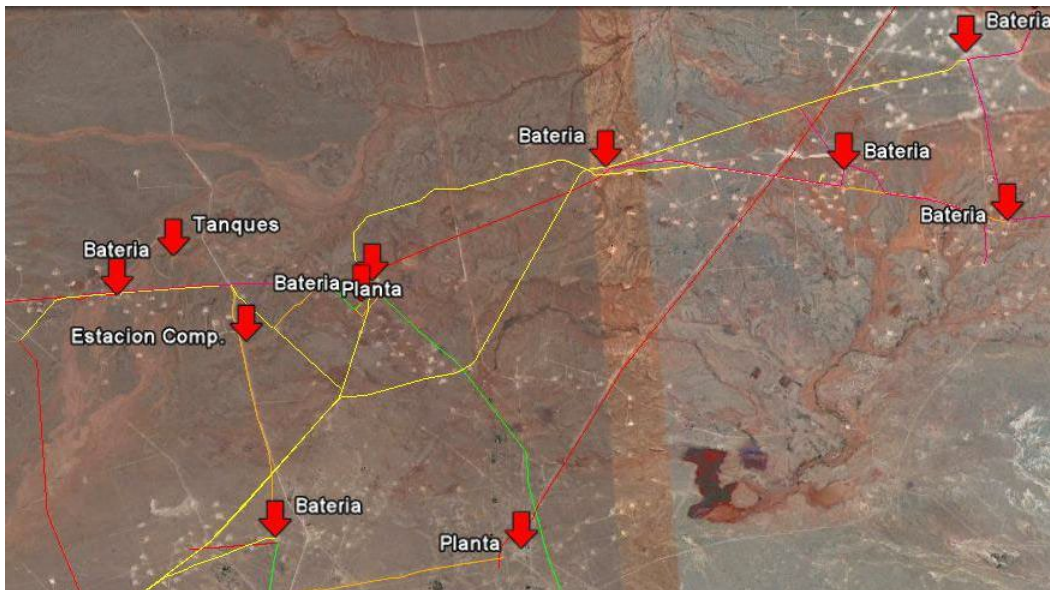


Figura 9: Mapa de condición de corrosión (estableciendo la condición de criticidad de cada línea).

El resultado global del programa fue el siguiente:

- Los datos históricos de análisis de falla disponibles indicaban falla localizada del revestimiento originados por pérdida de adherencia, impacto o aplicación incorrecta.
- Las estadísticas de potencial de protección mostraron que aproximadamente el 19 % de las líneas no reciben ningún grado de protección catódica, un 37 % presentaban niveles deficientes y un 44 % se encontraban en condiciones óptimas de protección catódica.
- La parte del sistema de protección catódica en servicio basado en ánodos de sacrificio, no alcanzaba a proporcionar los niveles de corriente requeridos para garantizar una protección mínima, considerada como una reducción de no menos de un orden de magnitud en los índices de corrosión.⁴
- En las tuberías protegidas por corriente impresa, los niveles medios de polarización de la protección catódica eran superiores a 200 mV (97% de las líneas), dando cumpliendo al criterio de polarización catódica de 100 mV, y solo un 3% presentaba niveles inadecuados.

- Las mediciones electroquímicas de velocidad de corrosión permitieron jerarquizar el sistema de líneas indicando las zonas de mayor susceptibilidad al desarrollo de procesos corrosivos y por ende a una mayor necesidad de garantizar el funcionamiento continuo del sistema de protección catódica y eventual acondicionamiento del revestimiento en las zonas de mayor criticidad.
- Las mediciones realizadas en EMC permiten verificar la performance local del sistema de PC y la actualización de los índices de corrosión de todo el sistema a partir de mediciones periódicas o frente a cambios esporádicos en los niveles de humedad del suelo.

2.6. Programa de Monitoreo Interno

El programa de control de la corrosión interna tiene como objetivo determinar el estado general de las instalaciones mediante un modelo estadístico similar al externo, pero en este caso alimentado por datos provenientes de las siguientes fuentes:

- históricos de análisis de fallas, con identificación de los MDD activos y probable extensión de los procesos de degradación detectados;
- caracterización de las fases agresivas mediante estudios físico químicos, cromas y bacteriológicos del agua asociada y presencia de sólidos;
- estado del revestimiento en sistemas con revestimiento interno;
- condiciones hidrodinámicas, geometría de las instalaciones, zonas de fluido estanco;
- estudios electroquímicos: cuantificación de las tasas de corrosión como la identificación de los mecanismos de corrosión en los sistemas, mediante mediciones de RP y EIS.

El programa se dividió en dos ramas:

- Sistemas de petróleo: en este caso, se midieron las tasas de corrosión para evaluar la situación general.
- Sistemas de agua: además de las tasas de corrosión, se realizaron varias pruebas en plantas de tratamiento de agua, con el fin de identificar los mecanismos de corrosión interna y evaluar tanto la implementación como la performance de los programas de tratamiento químico en servicio.

De la aplicación inicial del programa se obtuvieron los siguientes resultados:

- El 40% de las mediciones de velocidad realizadas en las plantas de tratamiento de agua mostraron tasas de corrosión superiores a 10 mpy. El 30% de las mediciones indicaron indicios de actividad bacteriana y el resto a presencia de fases agresivas, probablemente oxígeno.
- El 65% de los oleoductos relevados presentaron tasas de corrosión entre 2 mpy y 10 mpy y un 7% con mediciones mayores a los 10 mpy. El resto estaba por debajo de 2 mpy (condición de corrosión leve).
- Las mediciones EIS realizadas en sistemas de agua mostraron dos posibles situaciones, en función de la actividad bacteriana, la concentración de oxígeno y la velocidad del fluido: control por difusión y control mixto (Figura 10, izquierda y derecha, respectivamente).⁶ También se identificaron biofilm superficiales.⁷

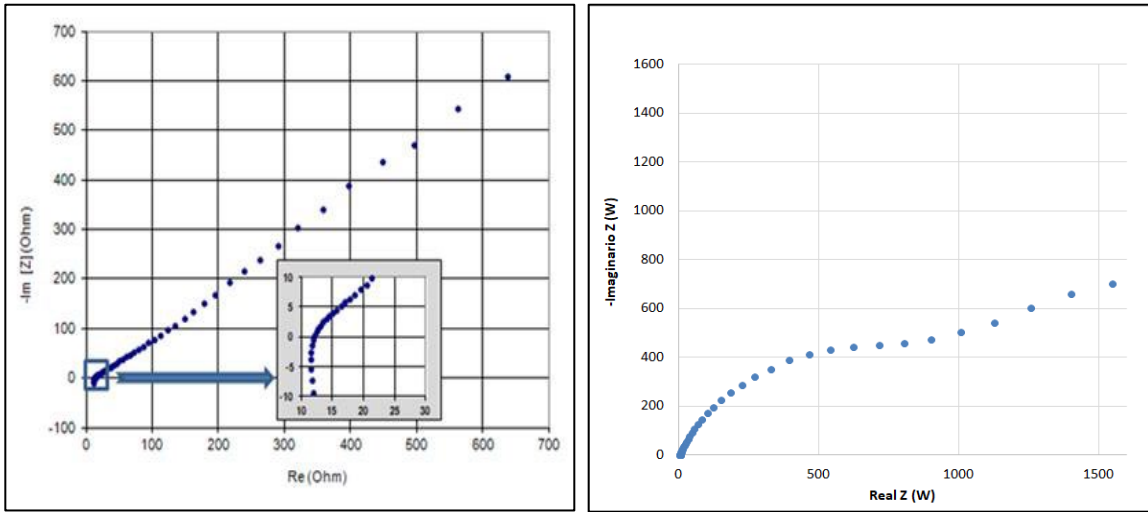


Figura 10: Prueba EIS realizada en sistemas de agua: control por difusión (izquierda) y control mixto (derecha).

Como ya se ha indicado, los sistemas de agua se caracterizan mediante pruebas combinadas de tasas de corrosión y análisis químicos. Estas pruebas a largo plazo arrojaron las siguientes tendencias:

- Los tasas de corrosión más elevados se debieron a la actividad bacteriana, sobre todo en los casos en que la velocidad del fluido era inferior a $0,7 \text{ m.s}^{-1}$.
- En algunos casos coexistieron tanto el oxígeno como la corrosión bacteriana (posible consorcio bacteriano).
- Tanto los secuestrantes de oxígeno como los bactericidas mostraron un rápido impacto en las tasas de corrosión, mientras que los inhibidores de corrosión necesitaron largos periodos de tiempo para desarrollar efectos significativos.

Las mediciones EIS indicaron claras diferencias entre el comportamiento de los sistemas de petróleo y de agua, en particular:

- Los oleoductos presentan películas superficiales estables (rango de alta frecuencia) y control por difusión de la rama catódica. Con frecuencia hay más de un agente oxidante presente.
- Las tuberías de agua, por su parte, presentan películas principalmente cuando la corrosión microbiológica es el mecanismo dominante. El comportamiento cinético varía del control mixto al control por difusión pura, principalmente en función de la velocidad del fluido.

Para verificar las tendencias y los mecanismos de corrosión identificados mediante el análisis electroquímico, se analizaron los cupones de corrosión ubicados en las instalaciones bajo estudio. El análisis completo incluyó inspección por microscopia óptica y electrónica (SEM/EDS), identificación de productos de corrosión mediante DRX y FRX (difracción y fluorescencia de RX), determinación de la velocidad de corrosión promedio, tanto general como local. En la Figura 11 se muestra un cupón instalado en un sistema de agua (sda de tke), en donde se midieron velocidades promedio de 0,5 y 22,5 mpy, por diferencia gravimétrica y profundidad de penetración respectivamente. Los estudios de DRX y FRX indicaron presencia de Magnetita (Fe_3O_4) y Goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$) y azufre y hierro, respectivamente.

Las tendencias observadas para los casos estudiados permiten repasar las siguientes observaciones:

- En presencia de tasas de corrosión elevadas (superiores a 15 mpy), medidos por técnicas electroquímicas, durante un período tres meses o mayor, el sistema bajo estudio se encuentra en una condición de potencial criticidad.^{8,9}
- En los oleoductos, las tasas de corrosión más severas se asociaron a ataques de origen microbiológico.
- En las tuberías de agua, las tasas de corrosión elevadas (superiores a 10 mpy) con velocidades de fluido elevadas se asociaron a ataques por oxígeno. En situaciones de baja velocidad o convección casi nula, la corrosión microbiológica era dominante.

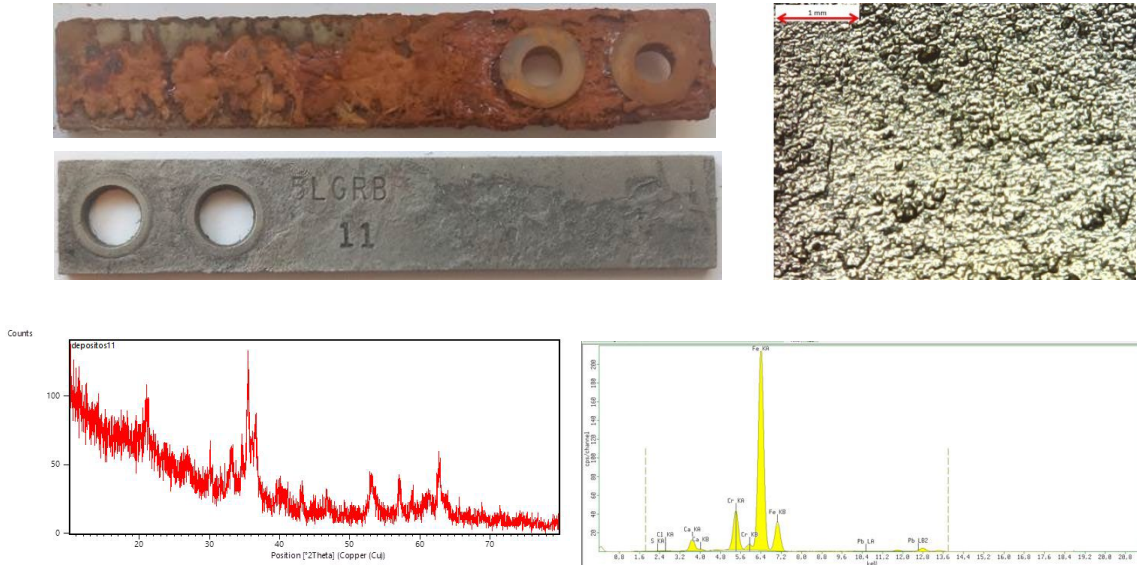


Figura 11: Análisis completo de un cupón de corrosión, vista del cupón sucio y limpio (sup.izq.); microscopía SEM (sup.der.); DRX (inf.izq.) y FRX (inf.der.).

Al igual que con lo desarrollado para la corrosión externa, el procesamiento de todos los datos obtenidos permiten alimentar un modelo estadístico de corrosión interna (ICI: índice de corrosión interna) que contempla la totalidad de los factores de incidencia en su desarrollo. En la Figura 8 se detallan los factores considerados y el estatus que presentan las líneas estudiadas frente a la corrosión interna.

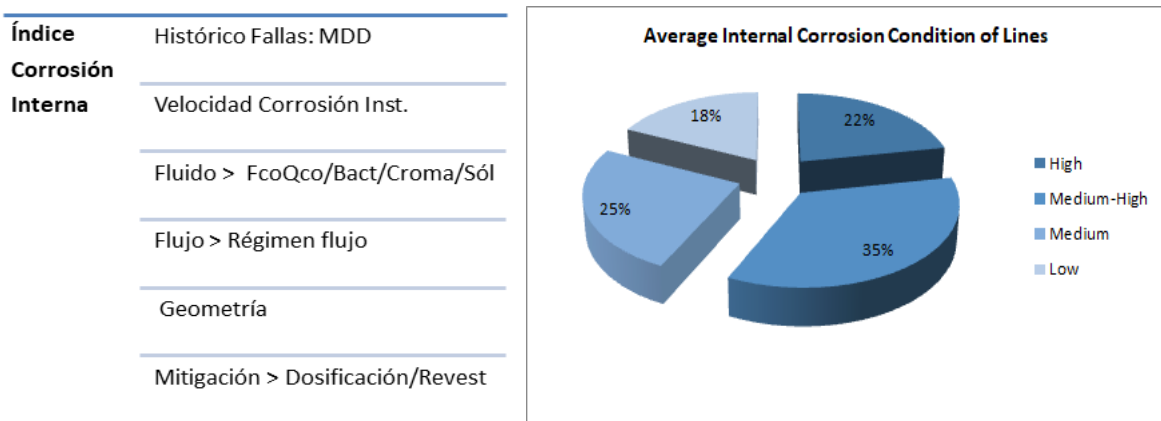


Figura 12: Índice de corrosividad interna (izq.) y estatus frente a la corrosión externa (derecha).

El índice también se actualiza a partir de campañas de medición, con una frecuencia que depende de tanto de la agresividad del fluido como de cambios en las condiciones normales de proceso.

3. Conclusiones

En función de lo expuesto se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El análisis combinado de técnicas electroquímicas con los estudios convencionales permite una evaluación completa del proceso corrosivo externo. Las mediciones de velocidades instantáneas de corrosión, curvas de despolarización catódica, registros de parámetros de protección catódica y mediciones de densidad de corriente en combinación con estudios CIPS/DCVG, brindan una herramienta eficiente para la definición de la situación base, la evolución en el tiempo de los procesos electroquímicos y pérdida de metal asociada.
- El EMC representa una técnica ideal tanto para la verificación local del rendimiento del sistema de PC como del efecto asociado sobre la evolución de los índices de corrosión.
- La combinación de las técnicas EIS y PR demostró ser una metodología muy eficiente tanto para la cuantificación y caracterización de la corrosión interna. La medición de las tasas de corrosión instantáneas y la comprensión de los mecanismos controlantes del proceso electroquímico habilitan la evaluación del rendimiento de los tratamientos químicos implementados. Brindan a su vez la capacidad de detección instantánea de cambios en el proceso de corrosión promovidos por variaciones en las condiciones de operación (presión y temperatura), así como variaciones en la concentración de especies agresivas y/o actividad bacteriana.
- El programa de monitoreo de la corrosión, basado en la combinación de técnicas electroquímicas, análisis químico, análisis de fallas, evaluación de cupones y relevamientos de campo, provee un marco adecuado para la definición de los índices de corrosividad externo (ICE) e interno (ICI). Estos índices permiten a su vez jerarquizar las instalaciones en función de los niveles de criticidad, la detección temprana y cuantificación de procesos de corrosión activos y la asignación de recursos para el diseño y la implementación de programas de mitigación de la corrosión.

4. Bibliografía

1. Davis, J. A. and Kellner, J. D.: "Electrochemical Principles Applied to Operating Pipelines", paper N° 412, presented at NACE Corrosion/89, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1989.
2. Bard, A. J. and Faulkner, L. R.: Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Inc., 605 Third Avenue, New York, New York 10016.
3. Von Backmann, W., Schwenk, W. and Prinz, W.: Handbook of Cathodic Corrosion Protection. Theory and Practice of Electrochemical Protection Processes, Gulf Publishing Company, Houston, TX, 1997.
4. Khun, R. J., "Cathodic Protection of Underground Pipelines from Soil Corrosion", American Piping Industry Proceedings, Vol. 14, Section 7, p. 157, 1933.

5. Schwerdtfeger, W. J. and McDorman, O. N., "Potential and Current Requirements for the Cathodic Protection of Steel in Soils", Journal of Research, NBS 47, N° 104, RP2233, National Bureau of Standards, Washington, DC, 1951.
6. Damjanovic, A.: "The Kinetics of the Mechanism of Oxygen Reduction", Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 5, Bockris J. O' M. and Conway B. E., Eds., Plenum Press, New York, 1969.
7. Kranc, S. C. and Sagués, A. A.: "Electrochemical Impedance: Interpretation and Analysis", ASTM STP 1188, p. 365, Silverman, D. C., Scully, J. R. and Kengid, M. W., Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993.
8. Beck, T. R.: Advances in Localized Corrosion, Isaacs, H. S., Bertocci, U., Kruger, J. and Smialowska, S., Eds., National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1991.
9. Lu, Y. C. and Ives, M. B.: Critical Factors in Localized Corrosion II, PV 95-15, p. 253, P. Natishan, M., Kelly, R. G., Frankel, G. S. and Newman, R. C., Eds., The ECS Proceedings Series, Pennington, NJ, 1996.

Breve CV



Nombre: Adolfo Pellicano
Profesión: Ingeniero Químico,
egresado de la Fac. de Ingeniería Mar del Plata.
Ing. SSR en Integridad & Corrosión
Empresa: SINTEC S.A.
Cargo: Presidente

Trayectoria

El ingeniero Adolfo Pellicano es socio fundador de la firma Sintec SA, empresa consultora especializada en la prestación de servicios de ingeniería, gestión de la integridad, corrosión y análisis de riesgo, principalmente orientado para la industria del petróleo y del gas. El ingeniero Pellicano ha realizado estudios y trabajos de investigación en corrosión tanto en el plano nacional como internacional. A la fecha ha dirigido y participado en un gran número de proyectos asociados a la implementación de sistemas de gestión de integridad en yacimientos de petróleo y gas, desarrollo de análisis de riesgo e integridad de ductos e instalaciones, programas de evaluación de fallas y selección de materiales, y ha dictado una serie de cursos técnicos relacionados con la corrosión, las metodologías de monitoreo y mitigación de la corrosión, y la implementación de análisis de riesgo en instalaciones industriales.