



Universidad Euskal Herriko
del País Vasco Unibertsitatea

**DESARROLLO DE UNA HERRAMIENTA PARA LA
PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A
LA CORROSIÓN DE ALEACIONES METÁLICAS EN
CONDICIONES EXTREMAS EN EL CAMPO DE LA
ENERGÍA RENOVABLE GEOTÉRMICA**

TESIS DOCTORAL

PRESENTADA POR:
Naroa Iglesias Fernández

DIRIGIDA POR:
Dra. Esperanza Díaz Tajada

2024

(c) 2024 Naroa Iglesias Fernández



NAZIOARTEKO
BIKAINITASUN
CAMPUSA
CAMPUS DE
EXCELENCIA
INTERNACIONAL



tecnalia
MEMBER OF BASQUE RESEARCH
& TECHNOLOGY ALLIANCE

Este trabajo de investigación para optar al Grado de Doctora por la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) se ha realizado en colaboración con EL Grupo TUBACEX, más concretamente Tubacex Innovacion S.L. (Derio, Bizkaia), el Centro Tecnológico TECNALIA (Donostia, España), y el Departamento de Ingeniería Minera y Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la Escuela de Ingeniería de Bilbao (UPV/EHU).

Estas entidades agradecen al Departamento de Desarrollo Económico e Infraestructuras del Gobierno Vasco a través del programa BIKAINTEK 2020 (proyecto XTREMCOR, “Investigación de nuevas metodologías y herramientas para la predicción del comportamiento de aleaciones metálicas frente a la corrosión bajo condiciones extremas”) y ELKARTEK 2021 (proyecto GENFOR, “*Geothermal Environmental Forecast*”), han dado soporte a las diversas actividades de investigación realizadas y el conocimiento adquirido para el desarrollo de la presente Tesis. También al gobierno español gracias al Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI).

AGRADECIMIENTOS

Hoy, al culminar este largo y desafiante viaje, expreso mi sentido de gratitud a todas aquellas personas que de modo consciente o inconsciente me han brindado su apoyo incondicional a lo largo de estos cuatro años. Siendo fundamental para la realización de este arduo y significativo empeño académico. A través de esta carta de agradecimiento, deseo honrar con humildad y gratitud a quienes dejaron una huella imborrable en este importante logro.

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi directora de tesis, la doctora Esperanza Díaz. Su profesionalidad, paciencia, perseverancia y compromiso con mi desarrollo académico han sido fundamentales para alcanzar este hito. Sus valiosos consejos, directrices y su dedicación a mi crecimiento como investigadora han sido una inspiración constante. Gracias por brindarme la oportunidad de aprender y crecer bajo tu tutela.

Quiero agradecer también al Grupo TUBACEX por brindarme la valiosa oportunidad de llevar a cabo mi tesis doctoral. Esta experiencia ha sido fundamental para mi crecimiento académico y profesional, y estoy sinceramente agradecida por la confianza que la empresa depositó en mí. En particular, deseo expresar mi gratitud a mi tutora la doctora Pilar Esteban por ser una guía. Asimismo, quiero agradecer a todo el equipo del laboratorio por su colaboración, amabilidad y disposición constante para compartir conocimientos. Nagore, técnico del laboratorio, estoy muy agradecida por tu ayuda desde el primer día. Tu disposición para brindar orientación y compartir conocimiento ha sido invaluable en mi desarrollo como investigadora. Cada uno de ustedes ha contribuido de manera significativa a mi experiencia y ha hecho que este viaje sea aún más enriquecedor. Aunque no puedo nombrar a cada compañero de manera individual, quiero expresar mi reconocimiento y agradecimiento a todos ellos. También al Centro Tecnológico TECNALIA por su colaboración en este proyecto de investigación. Desde el principio, su compromiso con la excelencia y su disposición para compartir conocimientos y recursos han sido una fuente constante de inspiración. En particular, la colaboración con el doctor Jean-Baptiste JORCIN, no sólo ha enriquecido los aspectos técnicos de mi trabajo, sino que también ha ampliado mi comprensión del campo y ha proporcionado una perspectiva invaluable. La interacción con su talentoso equipo ha sido un privilegio, y estoy agradecido por la oportunidad de trabajar codo a codo con profesionales tan dedicados.

A mis queridos padres, quienes han sido la fuente inagotable de amor, apoyo y motivación a lo largo de mi vida y, especialmente, durante este arduo proceso de investigación y redacción. Su dedicación a mi educación y bienestar ha sido fundamental para mi éxito académico. Agradezco la paciencia infinita de mi madre, quien siempre estuvo dispuesta a escucharme. Sus consejos y palabras alentadoras han sido faros que han iluminado mi camino, guiándome incluso en los momentos más desafiantes de esta investigación. A mi padre, le agradezco su constante apoyo y perseverancia. Sus valores, ética y serenidad han dejado una impresión duradera en mi mentalidad y han sido una inspiración constante para superar los obstáculos. Vuestras palabras alentadoras y la

confianza depositada en mi persona, me han dotado de la fuerza necesaria para superar los obstáculos que se presentaron en este sendero académico. Sin su sacrificio y aliento, esta tesis no sería más que un sueño lejano.

A mi tía, mi segunda madre, cuyo incuestionable y orientación reflexiva han sido faros luminosos en momentos cruciales. Desde mi infancia, su presencia ha sido un faro de amor y cuidado. En momentos en que necesitaba orientación y apoyo, ella estaba allí, brindándome consuelo, consejo y palabras alentadoras. La confianza que deposita siempre en mí, es un catalizador para alcanzar los objetivos propuestos. La influencia de su cariño y sabiduría ha sido un regalo invaluable.

Mi hermana, mi compañera de aventuras y confidente incondicional. Ha sido mi roca en momentos de incertidumbre, y le debo un lugar especial en este reconocimiento. Durante los momentos desafiantes, su presencia constante, su frialdad y sus palabras de ánimo han sido el pilar que me ha sostenido. A pesar de las dificultades siempre estuvo allí para levantarme cuando tropezaba y celebrar mis logros como si fueran propios. Tu paciencia incansable, tu aliento, ánimo y amor incondicional son inapreciables para mí.

Mi gratitud se extiende a mis abuelos y familiares cercanos, cuyo respaldo y amor han sido un faro constante en mi vida. A ti, mi debilidad. Aunque no puedo mencionar a todos, su influencia positiva ha sido fundamental en mi desarrollo académico y personal.

Mi cuadrilla de amigas de la infancia y las conocidas que he tenido el privilegio de conocer a lo largo estos años, también merecen mi más sincero agradecimiento. Por aguantar largas charlas y espacio de tiempo donde mi mente no daba para más, han sido un refugio de apoyo y comprensión en medio de esta travesía.

Mi compañero de vida, apoyo incondicional en la última fase de este viaje, mi más sincero agradecimiento. Ha sido otra ancla en tiempos de agotamiento, desánimo y desesperación. Tu comprensión, paciencia y afecto me han dotado de fortaleza necesaria para superar los desafíos finales y completar esta etapa con éxito.

Finalmente, a todos los que he conocido a lo largo de este camino, les extiendo mi más sincero agradecimiento por su compañía, apoyo y conocimiento. Sus largas charlas, conversaciones y momentos compartidos han sido un respiro y un alivio en medio de las tensiones académicos.

A cada uno de vosotros, les agradezco por formar parte esencial de mi éxito. Sus palabras alentadoras, su paciencia inquebrantable y su apoyo constante han sido el motor que ha impulsado mis logros. Esta tesis lleva impreso no solo mi nombre, sino también el de cada uno de ustedes, cuyo respaldo ha sido fundamental en su realización.

Gracias por vuestro cariño, apoyo y dedicación.

“Ezina ekinez egina”

RESUMEN

La corrosión de materiales es una problemática omnipresente en los sectores de la geotermia, del petróleo y del gas, con amplias implicaciones económicas, ambientales y de seguridad. La exposición de equipos, tuberías y estructuras a ambientes corrosivos, caracterizados por la presencia de fluidos agresivos, altas temperaturas y presiones extremas, junto con la diferente composición química de los yacimientos y la diversidad de condiciones operativas, hacen que la corrosión sea un fenómeno crítico. El objetivo principal de esta tesis doctoral es la incorporación de técnicas de inteligencia artificial y el software de simulación de medios OLI para una correcta selección de aceros inoxidable y predecir de manera más precisa la corrosión de estos materiales en entornos tan agresivos. En cuanto a la composición de los fluidos a los que están expuestos estos materiales los principales resultados obtenidos nos indican que la presencia de defectos superficiales en las muestras perturba la película pasiva en presencia de ácido sulfhídrico. El pH es un parámetro que limita el comportamiento del material, aunque la temperatura es el factor determinante de la cinética de corrosión. La comparación entre las curvas de polarización y el potencial de corrosión de valores experimentales y los obtenidos por el software de simulación OLI nos indican algunas discrepancias relacionadas con las limitaciones de éste. La inteligencia artificial nos ha permitido analizar grandes volúmenes de datos en tiempo real y predecir la degradación de estos aceros para poder compararlos con ensayos electroquímicos, lo que nos ha permitido acercarnos a ensayos de corrosión reales. Podemos concluir que la inteligencia artificial ha contribuido a resolver problemas críticos de corrosión en ambiente muy agresivos.

LABURPENA

Materialen korrosioa edonolako problematika da geotermiaren edo petrolioaren eta gasaren sektoreetan, eta ondorio ekonomiko, ingurumeneko eta segurtasuneko inplikazio zabalak ditu. Ingurune korrosiboetan ekipoak, hodiak eta egiturak giro korrosiboetan, temperatura altuen eta muturreko presioen eraginpean egoteak, aztarnategien osaera kimiko desberdinarekin eta baldintza operatiboen aniztasunarekin batera, korrosioa fenomeno kritikoa izatea eragiten du. Doktorego-tesi honen helburu nagusia inteligentzia artifizialeko teknikak eta OLI bitartekoen simulazio-softwarea txertatzea da, altzairu herdoilgaitzak behar bezala hautatzeko eta hain ingurune erasokorretan material horien korrosioa zehatzago iragartzeko. Material horien eraginpean dauden fluidoaren konposizioari dagokionez, lortutako emaitza nagusiek adierazten digute laginetan gainazaleko akatsak egoteak azido sulfhidrikoa duen mintz pasiboa asaldatzen duela. pH-a materialaren portaera mugatzen duen parametroa da, nahiz eta temperatura korrosio-zinetikaren faktore erabakigarria izan. Polarizazio-kurben eta balio esperimentalen korrosio-potentzialaren eta OLI simulazio-softwarearen bidez lortutako arteko alderaketak haren mugekin lotutako zenbait desadostasun adierazten dizkigu. Inteligentzia artifizialeko aukera eman digu denbora errealean datu-bolumen handiak aztertzeko eta material horien degradazioa aurreikusteko, saiakuntza elektrokimikoekin alderatu ahal izateko. Horrek benetako korrosio-probetara hurbiltzeko aukera eman zigun. Ondoriozta dezakegu inteligentzia artifizialeko korrosio-arazo kritikoak konpontzen lagunduko lukeela giro oso oldarkorreetan, eta etorkizunean energia-iturri garbiagoak.

ABSTRACT

Corrosion of materials is a pervasive problem in the geothermal or oil and gas sectors, with wide-ranging economic, environmental and safety implications. The exposure of equipment, pipelines and structures to corrosive environments, characterized by the presence of aggressive fluids, high temperatures and extreme pressures, together with the different chemical composition of the reservoirs and the diversity of operating conditions, make corrosion a critical phenomenon. The main objective of this doctoral thesis is the incorporation of artificial intelligence techniques and OLI media simulation software for a correct selection of stainless steels and to predict more accurately the corrosion of these materials in such aggressive environments. Regarding the composition of the fluids to which these materials are exposed, the main results obtained indicate that the presence of surface defects in the samples disturbs the passive film in the presence of hydrogen sulfide. The pH is a parameter that limits the behavior of the material, although the temperature is the determining factor of the corrosion kinetics. The comparison between the polarization curves and the corrosion potential of experimental values and those obtained by the OLI simulation software indicate some discrepancies related to its limitations. Artificial intelligence has allowed us to analyze large volumes of data in real time and to predict the degradation of these steels in order to compare them with electrochemical tests, which has allowed us to approach real corrosion tests. We can conclude that artificial intelligence would contribute to solve critical corrosion problems in very aggressive environments.

“Las verdaderas batallas se libran en el interior”

- Sócrates -

ÍNDICE

ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. Objetivos y alcance de la tesis doctoral	3
1.2. Estado del arte	5
1.3. Bibliografía	12
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	15
2.1. Aspectos teóricos de la corrosión en geotermia y <i>Oil & Gas</i>	17
2.1.1. Corrosión en pozos	17
2.1.1.1. Corrosión generalizada o uniforme	18
2.1.1.2. Corrosión localizada	18
2.1.2. Aspecto cinético de la reacción	26
2.1.2.1. Curva de polarización potenciodinámica	26
2.1.2.2. Fenómeno de pasivación	27
2.1.2.3. Velocidad de corrosión	31
2.1.2.4. Factores que afectan a la cinética de la reacción	33
2.1.3. Aspecto termodinámico de la reacción	38
2.1.4. Efecto del CO ₂ y H ₂ S en el pH	41
2.1.4.1. Comportamiento acuoso del CO ₂	41
2.1.4.2. Comportamiento acuoso del H ₂ S	45
2.1.4.3. Comportamiento acuoso del H ₂ S y CO ₂	48
2.1.5. Ensayos de corrosión	49
2.1.5.1. Prueba de velocidad de deformación lenta	50
2.1.5.2. Prueba cíclica de velocidad de deformación lenta de Ripple	52
2.1.5.3. Prueba uniaxial de tracción	52
2.1.5.4. Prueba de flexión de cuatro puntos	54
2.1.5.5. Prueba de agrietamiento por tensión de hidrógeno inducido galvánicamente	55
2.2. Materiales para ambientes corrosivos	57
2.3. Dúplex y superdúplex como producto en condiciones extremas	61
2.3.1. Transformación de fases y efecto en las propiedades mecánicas	65

2.4. Software de simulación OLI	71
2.4.1. Funcionamiento	71
2.4.2. Obtención del aspecto cinético y termodinámico	75
2.4.2.1. Aspecto cinético	75
2.4.2.2. Aspecto termodinámico	77
2.4.3. Limitaciones	78
2.4.4. Validaciones	83
2.4.4.1. Comportamiento de gas ideal	83
2.4.4.2. Efecto de la temperatura en la curva de polarización	86
2.5. Machine Learning	89
2.6. Bibliografía	93
3. TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	107
3.1. Introducción	109
3.2. Proceso de fabricación de tubo	110
3.2.1. Fabricación de la colada	110
3.2.2. Conformado en caliente de la materia prima	111
3.2.3. Extrusión en caliente del desbaste	113
3.2.4. Laminación en frío para dar lugar a tubo final	113
3.3. Preparación metalográfica	117
3.4. Microscopía	109
3.4.1. Estereomicroscopio	119
3.4.2. Microscopio óptico	119
3.4.3. Microscopio electrónico de barrido	120
3.5. CARACTERIZACIÓN DE PROBETAS	123
3.5.1. Análisis de inclusiones	123
3.5.2. Análisis microestructural	123
3.5.3. Determinación de las propiedades mecánicas	125
3.5.4. Determinación de la corrosión por picaduras	127
3.6. Ensayo electroquímico	128
3.7. Simulación por elementos finitos	137
3.8. Bibliografía	138

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	141
4.1. Desarrollo de nuevos productos austenoferríticos para trabajar en condiciones extremas	143
4.1.1. Barras de grandes dimensiones de grado dúplex	143
4.1.1.1. Análisis del comportamiento mecánico y su relación con la microestructura	145
4.1.1.2. Perfiles de enfriamiento mediante FEM	153
4.1.2. Solución tubular de grado superdúplex para aplicación de OCTG	156
4.1.2.1. Barra forjada en caliente	156
4.1.2.2. Desbaste extruido y tratado	161
4.1.2.3. Tubo final	165
4.2. Evaluación mediante el software OLI del comportamiento del material en condiciones extremas	170
4.2.1. Identificación de los ensayos de corrosión	170
4.2.2. Simulación de los medios corrosivos para obtener los parámetros críticos que describen la agresividad del medio	173
4.2.3. Estudio de la reacción metal medio corrosivo en el grado superdúplex, análisis del aspecto cinético	174
4.2.3.1. Simulación mediante OLI de diferentes medios corrosivos y obtención de curvas características	175
4.3. Ensayos electroquímicos en el laboratorio	188
4.3.1. Comparación del aspecto termodinámico obtenido mediante OLI con los resultados experimentales	218
4.4. Determinación de las áreas de aplicación del grado superdúplex obtenidas mediante Machine Learning	224
4.4.1. Matriz de ensayos	224
4.4.2. Nueva matriz de ensayos de corrosión propuesta	230
4.4.3. Ensayos de corrosión experimentales con las nuevas condiciones	233
4.5. Bibliografía	239
5. CONCLUSIONES	249

ANEXO I. MATERIAL COMPLEMENTARIO

ANEXO II. ESTÁNDARES SOBRE TUBERÍAS Y TUBOS

ANEXO II.I. Bibliografía

ANEXO III. CONTRIBUCIÓN A CONGRESOS Y PUBLICACIONES

ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

ACRÓNIMO	SIGNIFICADO
4PB	Prueba de flexión de cuatro puntos (<i>Four Point Bending test</i>)
API	Instituto Americano del Petróleo (<i>American Petroleum Institute</i>)
AOD	Descarburación con oxígeno y argón (<i>Argon Oxygen Decarburization</i>)
ASTM	Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
BSE	Electrones retrodispersados (<i>Back-scattered electron</i>)
CAPV	Comunidad Autónoma del País Vasco
CCT	Curva de enfriamiento continuo (<i>Continuous Cooling Transformation</i>)
CE	Contraelectrodo o electrodo auxiliar (<i>Counter Electrode</i>)
CH	Endurecido en frío (<i>Cold Hardened</i>)
CRA	Aleaciones resistentes a la corrosión (<i>Corrosion Resistant Alloys</i>)
CSSRT	Prueba cíclica de velocidad de deformación lenta (<i>Cyclic Slow Strain Rate</i>)
DIN	Instituto Alemán de Normalización (<i>Deutsches Institut für Normung</i>)
ECV	Energía Charpy V (<i>Energy Charpy V</i>)
EDX	Espectroscopía de rayos X dispersiva de energía (<i>Energy Dispersive X-ray spectroscopy</i>)
GHSC	Prueba de agrietamiento por estrés de hidrógeno inducido galvánicamente (<i>Galvanic Induced Hydrogen Stress Cracking</i>)
HE	Fragilización por hidrógeno (<i>Hydrogen Embrittlement</i>)
ISO	Organización Internacional de Normalización (<i>International Organization for Standardization</i>)
OCTG	Productos Tubulares de Uso Petrolero (<i>Oil Country Tubular Goods</i>)
OCP	Potencial en circuito abierto (<i>Open Circuit Potential</i>)
OM	Microscopio óptico (<i>Optical Microscope</i>)
PDP	Curva de polarización potenciodinámica (<i>Polarization Potentiodynamic Polarization</i>)
PIB	Producto Interior Bruto
RE	Electrodo de referencia (<i>Reference Electrode</i>)
SA	Recocido en solución (<i>Solution Annealed</i>)
SE	Electrones secundarios (<i>Secondary Electron</i>)
SEM	Microscopio electrónico de barrido (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
SCC	Corrosión bajo tensión (<i>Stress Corrosion Cracking</i>)
SSC	Agrietamiento bajo tensión de sulfuros (<i>Sulfide Stress Cracking</i>)

SSRT	Prueba de velocidad de deformación lenta (Slow Strain Rate Test)
TTI	Tubacex Tubos Inoxidables
TTT	Diagramas tiempo-temperatura-transformación (<i>Time-temperature-transformation</i>)
UNS	Sistema de numeración unificado (<i>Unified Numbering System for Metals and Alloys</i>)
WE	Electrodo de trabajo (<i>Working Electrode</i>)

SÍMBOLO	SIGNIFICADO
ΔP	Diferencia de potencial
A	Factor pre-exponencial adimensional
Bal.	Balance
Cl⁻	Cloruros
Cl⁻ γ (m-based)	Coefficiente de actividad de los cloruros en fracción molar
Cl⁻ γ (x-based)	Coefficiente de actividad de los cloruros en base molal
E⁰	Potencial estándar de reducción
E %	Alargamiento
E_a	Energía de activación
E_{corr}	Potencial de corrosión
E_f	Alargamiento hasta rotura
E_{pp}	Potencial de pasivación primaria
E_{PR}	Deformación plástica hasta rotura
E_{pit}	Potencial de picadura
E_{rep}	Potencial de repasivación
F	Inclusiones finas o <i>thin</i>
G	Inclusiones gruesas o <i>heavy</i>
i_{corr}	Densidad de corriente de corrosión
i_{crit}	Densidad de corriente crítica
k	Constante de velocidad
K_{sol}	Constante de ionización para la disolución de CO ₂
K_{hyd}	Constante de ionización para la hidratación de CO ₂
K_{ca}	Constante de ionización de la disociación del ácido carbónico
K_{bi}	Constante de ionización de la disociación del ion bicarbonato
K_{wa}	Constante de ionización de la disociación del agua
NaCl	Halita o cloruro de sodio
NaCl·2H₂O	Hidrohalita
NaHCO₃	Nahcolita
P_{H₂S}	Presión parcial de H ₂ S
P_{CO₂}	Presión parcial de CO ₂

P_{H_2O}	Presión parcial de H ₂ O
P_{HCl}	Presión parcial de HCl
$P_{C_2H_4O_2}$	Presión parcial de C ₂ H ₄ O ₂
P_{N_2}	Presión parcial de N ₂
R	Constante universal de los gases
R_p 0,2 %	Límite elástico al 0,2 % de deformación
R_m	Resistencia a la tracción

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Gráfico para la selección de CRAs en base a las presiones parciales de CO ₂ y H ₂ S, y temperatura del fondo del pozo.	5
Figura 1.2. Evolución del precio del níquel en dólares por tonelada métrica desde diciembre de 2007 a septiembre del 2022.	6
Figura 1.3. Evolución del precio del manganeso en dólares por tonelada métrica desde 2016 a 2022.	6
Figura 1.4. Comparativa de valores de límite elástico y resistencia a la corrosión entre aceros inoxidable dúplex y superdúplex, con austeníticos.	7
Figura 1.5. Diagrama de Schaeffler donde se muestran los diferentes aceros inoxidables.	8
Figura 1.6. Regímenes de corrosión en ambientes CO ₂ /H ₂ S.	9
Figura 1.7. Consumo de energía primaria en EE.UU por 5 fuentes principales desde 1950 hasta 2021.	10
Figura 1.8. Consumo total y renovable de energía en EE.UU por categoría en 2021.	11
Figura 1.9. Comparación de la energía geotérmica como uso directo para diferentes categorías en todo el mundo en TJ/año; desde el 1995 hasta 2015 cada 5 años.	11
Figura 2.1. Microestructura óptica obtenida en una investigación de Kim et al. (2010) en un superdúplex después del ensayo de polarización anódica potenciodinámica en 22 % de NaCl a 70 °C, atacado electroquímicamente con KOH al 10 %.	19
Figura 2.2. Dibujo esquematizado de la corrosión por crevice [9].	19
Figura 2.3. Sección transversal de un acero inoxidable TP304L, con corrosión intergranular (entradas de 0,3 mm).	20
Figura 2.4. a) Grieta observada en dúplex tras ensayo a 20 °C de acuerdo a NACE TM0177-2005 [19], y b) SCC en acero austenítico AISI 304 utilizado para almacenamiento de agua caliente.	21
Figura 2.5. Tiempo de fallo de diferentes aleaciones en función del contenido de níquel	21
Figura 2.6. Esquema de la secuencia del agrietamiento por hidrógeno.	22
Figura 2.7. Tubería de vapor geotérmico en Islandia que presenta fragilización por hidrógeno (HE).	22
Figura 2.8. Micrografía de la superficie de fractura para un material ferrítico tras el ensayo SSRT a 25 °C.	23
Figura 2.9. Región de severidad para el agrietamiento por tensión de sulfuros (SCC), en función del pH y de la presión parcial de H ₂ S.	23
Figura 2.10. Imagen obtenida mediante el SEM donde se observa la propagación de la grieta de un material ferrítico tras agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC).	24

Figura 2.11. Rango de estabilidad y de riesgo de agrietamiento inducido por hidrógeno, cuando el pH es a) > 4,4 y b) < 4,5.	24
Figura 2.12. Ductilidad retenida en función del contenido en níquel de la aleación.	25
Figura 2.13. Superficie lateral del 13Cr, donde se detectan las marcas de corrosión que pueden ser inicio de rotura.	25
Figura 2.14. Diagrama de polarización con electrodo reversible.	26
Figura 2.15. Curva de polarización con los parámetros relevantes y extrapolación de Tafel.	27
Figura 2.16. Comportamiento típico de disolución anódica de un metal activo-pasivo; donde E_{corr} es el potencial de corrosión, E_{pp} es el principal potencial de pasivación, y E_{pit} es el potencial de picadura.	28
Figura 2.17. Comportamiento típico de una disolución anódica de un metal activo-pasivo; añadiendo una segunda región pasivante.	29
Figura 2.18. Curvas de polarización con picaduras (corrosión localizada) y sin picaduras	29
Figura 2.19. Efecto de la variación de la temperatura, acidez del medio o composición, en la curva de polarización, y la resistencia a la corrosión.	30
Figura 2.20. Efecto de la adición de cromo en la pasividad y la velocidad de corrosión.	32
Figura 2.21. Esquema del proceso de corrosión a 150 °C, en ambiente a) libre de H ₂ S, y b) con H ₂ S.	35
Figura 2.22. Diagrama de isocorrosión en ambiente de ácido sulfúrico puro, con una velocidad de corrosión de 0,1 mm/año, en a) aceros austeníticos [69], y b) aceros inoxidables dúplex y superdúplex o aceros al carbono [70].	36
Figura 2.23. Concentraciones limitantes de ácido sulfúrico en mol/l, para evitar la pérdida de pasividad en varios aceros inoxidables a 25 °C.	37
Figura 2.24. Diagrama esquemático de los iones cloruro como a) mecanismo de activación, y b) barrera.	37
Figura 2.25. Diagrama de isocorrosión de la aleación níquel-cromo-molibdeno (UNS 2.4819) en ambiente de ácido sulfúrico con 200 ppm de iones cloruro.	38
Figura 2.26. Diagrama de Pourbaix a) simplificado, y b) completo; para el caso de un sistema níquel agua a 25 °C.	39
Figura 2.27. Diagrama de Pourbaix para el dúplex 2205 en inmersión en una solución geotermal a 150 °C y 27,4 bar de presión parcial de CO ₂	41
Figura 2.28. Concentración de las especies carbonatadas en función del pH en un sistema cerrado a una presión parcial de CO ₂ de 1 bar, 1 % en peso de NaCl a 25 °C [81].	43
Figura 2.29. Valores de pH en función de la presión parcial de CO ₂ en MPa en un sistema acuoso para diferentes valores de temperatura (de arriba abajo: 280 °C, 250 °C, 220 °C, 200 °C, 159 °C, 125,15 °C, 94,95 °C, 69,85 °C, 49,85 °C y 35,15 °C). Los símbolos representan datos experimentales de Peng et al. [84], y las líneas sólidas la predicción del modelo de Haghi et al. [85].	43

Figura 2.30. Valores de pH en función de la presión parcial de CO ₂ en MPa en un sistema acuoso para diferentes valores de temperatura (25-250 °C), donde la línea sólida representa los datos experimentales de la predicción del modelo de Haghi et al. [85], y los puntos datos obtenidos mediante el software de simulación OLI.	44
Figura 2.31. Valores de pH en función de la presión parcial de CO ₂ en MPa en un sistema acuoso para diferentes valores de temperatura (25-125 °C). La línea sólida representa los datos experimentales de la predicción del modelo de Haghi et al. [85], los puntos son los datos obtenidos mediante el software de simulación OLI con una relación de volumen de 0,5, y la línea sólida con puntos son los datos obtenidos mediante el software de simulación OLI con una relación de volumen de 0,9.	45
Figura 2.32. Distribución de las especies del sulfuro en función del pH [87].	47
Figura 2.33. Valores de pH en función de la presión parcial de H ₂ S en MPa en un sistema acuoso para temperaturas entre 25-250 °C.	47
Figura 2.34. Valores de pH en función de la presión parcial de CO ₂ o H ₂ S en MPa en un sistema acuoso para valores de temperatura de 25 °C, 125 °C y 250 °C.	48
Figura 2.35. Estándares para la probeta SSRT, a) secciones, y b) dimensiones bajo norma.	50
Figura 2.36. Esquema típico de la máquina para el ensayo SSRT.	51
Figura 2.37. Diagrama de flujo para detectar la clasificación visual tras el ensayo SSRT.	51
Figura 2.38. Equipo situado en <i>Arista Materials & Consulting</i> para la realización del ensayo CSSRT.....	52
Figura 2.39. a) Secciones, y b) dimensiones de la probeta para la prueba de tracción estándar TM0177 Solución A.	53
Figura 2.40. Espécimen de ensayo de tracción en una cámara ambiental para la prueba de tracción estándar.	53
Figura 2.41. a) Esquema de la sección donde se obtiene la probeta, b) diagrama esquemático del portamuestras para el ensayo 4PB, y c) dimensiones de las secciones de la probeta.	54
Figura 2.42. Diagrama esquemático del portamuestras para el ensayo GHSC, donde se observa el acoplamiento de acero al carbono en azul.	55
Figura 2.43. Esquema para la selección de materiales resistentes a la corrosión.	57
Figura 2.44. Límites de servicio para evaluar la resistencia a corrosión de diferentes aceros inoxidables en diferentes ambientes. a) 22Cr (S31803/S32305), b) Alloy 625 (N06625), c) Alloy 28 (N08028), d) Alloy 825 (N08825), e) austenítico 316 y f) martensítico 13Cr.	59
Figura 2.45. Micrografías obtenidas tras realizar el electroataque a la muestra con ácido oxálico al 10 % e hidróxido de sodio al 40 % de a) barra (R430) de dúplex (S31803/S32305) forjada en GAINZA, y b) desbaste de superdúplex (S32750).	61
Figura 2.46. Curvas tensión-deformación para algunos aceros inoxidables (austeníticos, dúplex, ferríticos o martensíticos).	62
Figura 2.47. Resistencia a la corrosión para diferentes metales y aleaciones.	62
Figura 2.48. Influencia de los elementos aleantes en la resistencia a la corrosión.	63

Figura 2.49. Valores de tenacidad para diferentes familias de aceros inoxidables (austeníticos, dúplex, ferríticos o martensíticos).	64
Figura 2.50. Diagrama tiempo-temperatura-transformación de precipitados de fases secundarias en aleaciones dúplex y superdúplex.	66
Figura 2.51. Fase sigma observada a 500x mediante el microscopio óptico, a) entre los límites de grano de la ferrita, y b) propagada hacia el interior de la ferrita.	66
Figura 2.52. a) Fase intermetálica sigma obtenida mediante el microscopio electrónico de barrido, y b) análisis composicional mediante el EDX.	67
Figura 2.53. Imagen obtenida mediante el SEM del acero inoxidable superdúplex envejecido 1 hora a 830 °C, en el que la ferrita es la fase más oscura (α), la austenita el gris oscuro (γ), fase sigma (σ) el gris claro y la fase chi (χ) la más brillante.	68
Figura 2.54. Micrografía obtenida mediante el SEM de la muestra enfriada al agua, donde se identifican las morfologías de las partículas de nitruro.....	69
Figura 2.55. Micrografías obtenidas tras un tratamiento doble de una barra de superdúplex donde se detectan los nitruros intergranulares e intragranulares, a) al microscopio óptico, y electroatacada con ácido oxálico al 10 %, y b) al SEM, electropulida con ácido perclórico, realizado en Tubacex Innovación.	69
Figura 2.56. Micrografías obtenidas mediante el microscopio óptico tras el ataque con HNO_3 a un tubo de aleación 304.	70
Figura 2.57. Pestaña con las diferentes secciones que presenta el software de simulación OLI al iniciarlo.	71
Figura 2.58. Curva de polarización para un acero dúplex en un sistema a 80 °C, una concentración de cloruros de 50000 mg/l, una presión parcial de H_2S de 2,9 psi y 13,05 psi de CO_2	75
Figura 2.59. Curva de potencial de corrosión, potencial de repasivación y densidad de corriente para un sistema a 80 °C, con una concentración de cloruros de 50000 mg/l, una presión parcial de H_2S de 2,9 psi y 13,05 psi de CO_2	76
Figura 2.60. Curva de velocidad de corrosión y pH en función de la temperatura, para un sistema a 80 °C, con una concentración de cloruros de 50000 mg/l, una presión parcial de H_2S de 2,9 psi y 13,05 psi de CO_2	77
Figura 2.61. Diagrama de Pourbaix para un sistema hierro agua a 25 °C.	77
Figura 2.62. Evolución de a) velocidad de corrosión, y b) pH, para diferentes temperaturas, en un sistema con NaCl o con Na_2SO_4	78
Figura 2.63. Valores de potencial de repasivación, potencial de corrosión y máxima densidad de corriente de picadura para diferentes valores de temperatura, en un sistema que se encuentra a 80 °C, con una $P_{\text{H}_2\text{S}}$ de 1,16 psi, y una concentración de NaCl de 166000 mg/l.	79
Figura 2.64. Valores de potencial de repasivación, potencial de corrosión y máxima densidad de corriente de picadura para diferentes valores de temperatura, en un sistema que se encuentra a 80 °C, con una $P_{\text{H}_2\text{S}}$ de 1,16 psi, y una concentración de Na_2SO_4 de 142000 mg/l.	80
Figura 2.65. Curva de polarización para el sistema que se encuentra a 80 °C, con una $P_{\text{H}_2\text{S}}$ de 1,16 psi, y una concentración de NaCl de 166000 mg/l.	80

Figura 2.66. Curva de polarización que se encuentra a 80 °C, con una P_{H_2S} de 1,16 psi, y una concentración de Na_2SO_4 de 142000 mg/l.....	80
Figura 2.67. Curva de polarización para el sistema que se encuentra a 25-100 °C, con una P_{H_2S} de 1,16 psi, y una concentración de NaCl de 166000 mg/l.	81
Figura 2.68. Curva de polarización para el sistema que se encuentra a 25-100 °C, con una P_{H_2S} de 1,16 psi, y una concentración de Na_2SO_4 de 142000 mg/l.	81
Figura 2.69. Curva de polarización para el sistema que se encuentra a 40 °C y 80 °C, con una P_{H_2S} de 1,16 psi, y una concentración de Na_2SO_4 de 142000 mg/l o de NaCl de 166000 mg/l.	82
Figura 2.70. Diagrama esquemático de un autoclave electroquímico aislado.	82
Figura 2.71. Evolución de la presión total, P_{N_2} y P_{H_2O} y pH, en un sistema que se encuentra a 25 °C, 1 atm, y una concentración de NaCl de 1000 mg/l y 100 mg/l de N_2	83
Figura 2.72. Evolución de la presión total del sistema, junto con P_{H_2O} , P_{N_2} , y el pH, para el sistema a 25 °C, 1 atm, y una concentración de N_2 de 100 mg/l y de NaCl variante entre 0 y 1000 mg/l.	84
Figura 2.73. Evolución de la presión total del sistema, P_{H_2O} , P_{N_2} y el pH, para un sistema que se encuentra a 25 °C, 1 atm, y concentración de NaCl de 25000 mg/l y de H_2S variable entre 0 y 10000 mg/l.	85
Figura 2.74. Curva de polarización obtenida a 80 °C a través del software de simulación OLI, donde se observa la evolución del potencial frente a la densidad de corriente. Los ensayos evaluados son los denominados SD1 y SD11.	86
Figura 2.75. Curva de polarización potenciodinámica para diferentes temperaturas de un acero inoxidable dúplex 2205, que se encuentra a a) 0,1M de NaCl, y b) 0,01M o 1M.	88
Figura 2.76. Esquema del funcionamiento de un árbol aleatorio o <i>Random Forest</i>	89
Figura 2.77. Ejemplo de la representación gráfica utilizando un clasificador de máquina de vectores soporte con núcleo lineal que separa el hiperplano dentro de un conjunto de datos separando dos clases.	90
Figura 2.78. Ejemplo de los hiperplanos de separación posibles.	90
Figura 2.79. Ejemplo del funcionamiento de la función Kernel, donde a) conjunto de datos unidimensionales no separables, y b) datos separados tras utilizar la función Kernel.	91
Figura 3.1. a) Carga de chatarra, y b) segundo horno denominado convertidor AOD, donde tiene lugar el afino de la composición química del acero.	110
Figura 3.2. a) Moldes de fundición (lingoteras) del proceso de colada, y b) esquema de una mazarota, donde se observa el material refractario o aislante en color marrón	111
Figura 3.3. Horno Pit donde se calientan los lingotes a la temperatura deseada.	112
Figura 3.4. Tren de laminación de Acerálava.	112
Figura 3.5. a) Proceso de perforación del múltiplo, y b) proceso de extrusión del múltiplo perforado.	113
Figura 3.6. Esquema de una máquina <i>pilger</i> : anillos y mandrino.	114

Figura 3.7. Proceso de fabricación de las barras en Acerálava	114
Figura 3.8. Proceso de fabricación de tubo (desbaste) en TTI Llodio.	115
Figura 3.9. Proceso de fabricación de tubo para geotermia y extracción de petróleo y gas.	116
Figura 3.10. Equipos de preparación metalográfica del laboratorio de Tubacex Innovacion (Derio, España); a) cortadora, b) empastilladora y c) pulidora.	118
Figura 3.11. Estereomicroscopio utilizado para la detección de picaduras.	119
Figura 3.12. Microscopio óptico LEICA utilizado, situado en el laboratorio de Tubacex Innovacion (Derio, España).	120
Figura 3.13. Componentes del microscopio electrónico de barrido (SEM).	121
Figura 3.14. Microscopio electrónico de barrido del laboratorio de Tubacex Innvacion (Derio, España).	122
Figura 3.15. Categoría de las inclusiones junto con las características principales.	123
Figura 3.16. Microestructura de un acero inoxidable dúplex tras el ataque con hidróxido de sodio al 40 %.	124
Figura 3.17. Micrografía obtenida en el microscopio óptico a 500x, tras el ataque con ácido oxálico al 10 % en un acero inoxidable dúplex. a) Evidencia de nitruros de cromo dentro de la matriz ferrítica, y b) no existencia de nitruros de cromo.	125
Figura 3.18. Micrografía obtenida en el microscopio óptico a 500x, tras el ataque con hidróxido de sodio al 20 % en un acero inoxidable dúplex. a) Evidencia de fase sigma, y b) no existencia de fase sigma.	125
Figura 3.19. Durómetro Vickers QNESS 10 A+ del laboratorio de Tubacex Innovación (Derio, Bizkaia)....	126
Figura 3.20. Durómetro Rockwell Zwick Roell 4150BK del laboratorio de Tubacex Innovación (Derio, Bizkaia).	126
Figura 3.21 Péndulo Charpy Hoytom utilizado para la medida de la tenacidad del acero inoxidable dúplex o superdúplex.	127
Figura 3.22. a) Autoclave de Tecnalia Research & Innovation, utilizado para la realización de las pruebas electroquímicas; donde i) zona de introducción de electrodos, ii) y iii) zona de válvulas y purgas de gas, y iv) cuadro de mandos. b) Bombonas de gas N ₂ , H ₂ S o CO ₂ entre otros.	128
Figura 3.23. Diagrama esquemático del ensayo de autoclave.	129
Figura 3.24. a) Dimensiones de la muestra a mecanizar para medida de polarización potenciodinámica cíclica (CPDP), y b) ejemplo de la probeta tras mecanizar.	129
Figura 3.25. a) Muestra mecanizada con la soldadura y el alambre metálico, b) muestra mecanizada, alambre metálico y cubierta con teflón, c) electrodo de trabajo, d) electrodo de referencia, y e) contraelectrodo.	130
Figura 3.26. Curva de calibración suministrada por el proveedor del electrodo de referencia.	131
Figura 3.27. a) Colocación de los electrodos necesarios durante el ensayo electroquímico (electrodo de referencia, electrodo de trabajo y contraelectrodo). b) Proceso de detección de fugas mediante el detector de fugas de gas.	132

Figura 3.28. Proceso de a) introducción de la disolución, b) colocación de anillo para evitar fugas, c) cierre de la tapa del autoclave, y d) colocación de tornillos.	132
Figura 3.29. Potenciostato a) Autolab PGSTAT12 de Metrohm Hispania, y b) biológico SP-300 con tierra flotante; junto con la colocación en el autoclave de cada pinza de cocodrilo.	133
Figura 3.30. Diagrama esquemático de los elementos claves para la calibración de izquierda a derecha: sensor de temperatura, electrodo de referencia del ensayo electroquímico y electrodo de referencia del laboratorio.	134
Figura 3.31. Celda electroquímica utilizada para la realización de la calibración del electrodo de referencia (RE).	134
Figura 3.32. Evolución del potencial en función del tiempo para las 4 temperaturas seleccionadas para la calibración.	135
Figura 3.33. Curva de calibración entre el potencial del electrodo de referencia del autoclave y el electrodo del laboratorio, en función de la temperatura.	135
Figura 3.34. Curvas de enfriamiento (CCT) y transformación (TTT) en base a diferentes búsquedas bibliográficas.	137
Figura 4.1. Evolución de la temperatura a lo largo de toda la sección de la barra sólida y perforada.	144
Figura 4.2. Esquema de la localización y orientación de las muestras para diferentes ensayos: tracción (T), dureza (HRC), microestructura (M), muestra Charpy (CV) y placa para evaluar la corrosión según la norma ASTM G48 método A (G48A), de la barra, a) maciza, y b) perforada.	145
Figura 4.3. Energía absorbida en el ensayo Charpy a -46 °C, en longitudinal y transversal a lo largo de la barra (OUT, MR y CEN) y desde la superficie hasta el centro de ésta (bottom, center y top); a) barra maciza y b) barra perforada.	146
Figura 4.4. Microestructuras del centro de la barra maciza con diferente morfología y tamaño de las fases: a) superficie, b) medio radio y c) posición central.	147
Figura 4.5. Microestructuras del pie de la barra perforada con diferente morfología y tamaño de las fases: a) superficie, b) medio radio y c) posición central.	148
Figura 4.6. Histograma de medidas del espaciado austenítico en las tres localizaciones (superficie, medio radio y posición central) de la a) Figura 4.4 (barra maciza) y b) Figura 4.5 (barra perforada).	149
Figura 4.7. Porcentaje de ferrita en las diferentes localizaciones a lo largo de las dos barras (sólida y perforada).	150
Figura 4.8. Presencia de fase sigma en la microestructura en el a) centro-medio radio y b) centro-centro de la barra maciza. Ausencia de fases en las mismas posiciones de la barra perforada c) y d).	150
Figura 4.9. Resultados del ensayo de tracción en diferentes localizaciones de la barra perforada, donde a) límite elástico, b) resistencia a la tracción, c) alargamiento y d) dureza Rockwell.	152

Figura 4.10. Perfiles de enfriamiento simulados por elementos finitos en la barra maciza y en la barra perforada, a media longitud de la barra y en dos posiciones: a medio radio y a 20 mm del centro.	153
Figura 4.11. a) Capacidad calorífica específica, b) conductividad térmica, c) emisividad, d) coeficiente de expansión lineal, e) densidad y f) coeficiente de transferencia de calor entre la superficie del producto y el medio de enfriamiento, en función de la temperatura.	155
Figura 4.12. a) Tabla de la severidad inclusionaria para la obtención del tubo interior, b) imagen representativa del peor campo para la colada 57069, y c) peor campo para la colada 58318.	159
Figura 4.13. a) Tabla de la severidad inclusionaria para la barra de partida para la obtención del tubo de unión, b) imagen representativa del peor campo.	159
Figura 4.14. Macroataque realizado para la tira de la barra del tubo interior de coladas 57069 y 58318; a) y c) respectivamente. Resultados de la inspección visual del peor campo, b) y d).	160
Figura 4.15. Macroataque realizado para la tira de la barra del tubo de unión, a) resultados y b) inspección visual del peor campo.	161
Figura 4.16. Micrografías obtenidas tras el electroataque con ácido oxálico al 10 %, para el exterior, medio radio y centro del tubo interior a), b) y c), y d), e) y f) para el tubo de unión.	163
Figura 4.17. Micrografías obtenidas tras el electroataque con hidróxido de sodio al 20 %, para el exterior, medio radio y centro del tubo interior a), b) y c), y d), e) y f) para el tubo de unión.	163
Figura 4.18. Análisis de los resultados de tracción para a) tubo interior, y b) tubo de unión.	166
Figura 4.19. Variación de los valores de dureza a lo largo del tubo y en espesor para a) tubo interior, y b) tubo de unión.	167
Figura 4.20. a) Probetas del tubo interior ensayadas en el ensayo Ripple, y b) resultados numéricos.	169
Figura 4.21. a) Probetas del tubo de unión ensayadas en el ensayo Ripple, y b) resultados numéricos.	169
Figura 4.22. a) Curvas de polarización obtenidas mediante el software de simulación OLI a 80 °C para cada uno de los ensayos de corrosión del superdúplex S32750, y b) zona más en detalle de la Figura 4.22a	175
Figura 4.23. Reacciones individuales que ocurren para la obtención de la curva de polarización a 80 °C, para el ensayo a) SD8 y b) SD12.	176
Figura 4.24. a) Reacciones individuales del H ⁺ y H ₂ S _{aq} para las condiciones SD8 y SD12, junto con la curva de polarización, y b) área aumentada con solo la reacción del H ₂ S _{aq}	177
Figura 4.25. a) Curvas de polarización obtenidas mediante el software de simulación OLI a 25 °C para cada uno de los ensayos de corrosión del superdúplex S32750, y b) zona más en detalle de la Figura 4.25a	178
Figura 4.26. Reacciones individuales que ocurren para la obtención de la curva de polarización para el ensayo a) SD7, y b) SD11, a 25 °C.	179

Figura 4.27. a) Reacciones individuales del H ₂ O y H ₂ S _{aq} para las condiciones SD7 y SD11, junto con la curva de polarización, y b) área aumentada con solo la reacción del H ₂ S _{aq}	179
Figura 4.28. Evolución de la máxima densidad de corriente de picadura en función de la temperatura para los diferentes ensayos de corrosión efectuados en el superdúplex.	181
Figura 4.29. Evolución de la velocidad de corrosión en función de la temperatura para los diferentes ensayos de corrosión efectuados en el superdúplex.	181
Figura 4.30. Evolución de a) la máxima densidad de corriente de picadura, y b) velocidad de corrosión, para los ensayos realizados o propuestos a 232 °C.	183
Figura 4.31. Evolución de a) la máxima densidad de corriente de picadura, y b) velocidad de corrosión, para los diferentes ensayos realizados o propuestos a 80 °C.	184
Figura 4.32. Evolución de a) la máxima densidad de corriente de picadura, y b) velocidad de corrosión, para los diferentes ensayos realizados o propuestos a 90 °C.	185
Figura 4.33. Evolución de la máxima densidad de corriente de picadura para los diferentes ensayos propuestos o realizados.	186
Figura 4.34. Evolución del potencial de circuito abierto (OCP) frente al tiempo de los ensayos electroquímicos realizados.	189
Figura 4.35. Curvas de polarización experimentales cíclicas para las tres condiciones ensayadas en el laboratorio.	191
Figura 4.36. Curvas de polarización experimentales cíclicas (potencial frente a la densidad de corriente) para las cuatro condiciones ensayadas en el laboratorio; a) SD1, b) SD4, c) SD8 y d) SD13.	192
Figura 4.37. Curvas de polarización experimentales para las tres condiciones ensayadas en el laboratorio (fenómeno de ida), donde 1 (círculo amarillo) es el potencial de picadura de la ferrita y 2 (círculo azul) de la austenita.	192
Figura 4.38. Extrapolación de Tafel mediante NOVA 2.1 de la curva de polarización para el ensayo SD1_2; 80 °C, 100606 mg/l de Cl ⁻ y una presión parcial de H ₂ S de 1,2 psi.	195
Figura 4.39. Extrapolación de Tafel mediante NOVA 2.1 de la curva de polarización para el ensayo SD1_3; 80 °C, 100606 mg/l de Cl ⁻ y una presión parcial de H ₂ S de 1,2 psi.	195
Figura 4.40. Extrapolación de Tafel mediante NOVA 2.1 de la curva de polarización para el ensayo SD4; 232 °C, 185135 mg/l de Cl ⁻ , una presión parcial de H ₂ S de 1,1 psi y 580,2 psi de CO ₂	196
Figura 4.41. Extrapolación de Tafel mediante NOVA 2.1 de la curva de polarización para el ensayo SD8; 232 °C, 8170 mg/l de Cl ⁻ , una presión parcial de H ₂ S de 14,7 psi y 110 psi de CO ₂	196
Figura 4.42. Extrapolación de Tafel mediante el programa EC-Lab de la curva de polarización para el ensayo SD13; 90 °C, 65000 mg/l de Cl ⁻ y una presión parcial de H ₂ S de 3,6 psi y 1,4 psi de CO ₂	197

Figura 4.43. Curvas de polarización simuladas (potencial frente a la densidad de corriente) para las cuatro condiciones (el cuadro representa la colocación de las curvas experimentales observadas en la Figura 4-37	198
Figura 4.44. Potencial de corrosión frente a la temperatura obtenida mediante el software de simulación OLI para las condiciones SD4 y SD8.	199
Figura 4.45. Probeta observada a diferentes aumentos en el estereomicroscopio tras el ensayo SD1 (80 °C, 166000 mg/l de cloruros, y 1,2 psi de H ₂ S).	201
Figura 4.46. Micrografías obtenidas a diferentes aumentos (30x, 50x, 100x y 250x) mediante el SEM, con el detector de primarios (AsB) para la probeta SD1.	202
Figura 4.47. Análisis composicional mediante el EDX de dos áreas diferentes de la probeta ensayada con las condiciones SD1.	203
Figura 4.48. a) a) Picadura seleccionada del ensayo SD1 (80 °C, 100606 mg/l de cloruros, y 1,2 psi de H ₂ S), y b) picadura tras realizar el corte transversal.	203
Figura 4.49. Caracterización microestructural con el microscopio óptico del corte transversal de la probeta SD1 a diferentes aumentos, tras un ataque electroquímico con hidróxido de sodio al 20%, a) zona sin y con picaduras, b) y c) zona sin picaduras, y d), e), f) y g) zona con picaduras.	204
Figura 4.50. Análisis de la composición, realizado mediante EDX, del material de partida S32750 en estado de suministro.	206
Figura 4.51. Micrografías del material de partida mediante el SEM con el detector de primarios a diferentes aumentos: a) 50x, b) 200x y c) 1000x.	206
Figura 4.52. Imágenes obtenidas mediante el estereomicroscopio para el ensayo SD4 (232°C, 13481 mg/l de cloruros, una presión parcial de H ₂ S de 1,1 psi y 580,2 psi de CO ₂).	207
Figura 4.53. Micrografías obtenidas mediante el SEM, a diferentes aumentos y con el detector de primarios (AsB), en diferentes áreas de la probeta ensayada en las condiciones SD4.	208
Figura 4.54. Análisis composicional, mediante EDX, realizado en tres zonas diferentes de la probeta ensayada en las condiciones SD4.	209
Figura 4.55. Caracterización microestructural con el microscopio óptico del corte transversal de la probeta SD4, a diferentes aumentos, tras un ataque electroquímico con hidróxido de sodio al 20 %, a), b) y c) zona sin y con picaduras, y d), e), f) y g) zona con picaduras.	210
Figura 4.56. Imágenes obtenidas mediante el estereomicroscopio para el ensayo SD8 (232°C, 8170 mg/l de cloruros, una presión parcial de H ₂ S de 14,7 psi y 110 de CO ₂).	211
Figura 4.57. Micrografías obtenidas mediante el SEM, a diferentes aumentos y con el detector de primarios (AsB), para el ensayo SD8; a), c) y d) zona de óxidos, b), d) y f) picaduras.	212
Figura 4.58. Análisis composicional mediante el EDX de la probeta ensayada con las condiciones SD8; a) zona de óxidos y b) zona de picaduras.....	213

Figura 4.59. Imágenes obtenidas mediante el estereomicroscopio para el ensayo SD13 (90 °C, 65000 mg/l de cloruros, una presión parcial de H ₂ S de 3,6 psi y 1,4 psi de CO ₂).	214
Figura 4.60. Micrográficas mediante el SEM a diferentes aumentos y con el detector de primarios (AsB), para el ensayo SD8; a), c) y d) zona de óxidos, b), d) y f) picaduras.	215
Figura 4.61. Análisis composicional realizado mediante el EDX a la probeta ensayada con las condiciones SD13; a) zona de óxidos, b) cerca de picaduras, y c) resto de la probeta.	216
Figura 4.62. Caracterización microestructural con el microscopio óptico del corte transversal de la probeta SD13, a diferentes aumentos, tras un ataque electroquímico con hidróxido de sodio al 20 %, a), b) y c) zona con y sin picaduras, d), e), f) y g) zona con picaduras.	217
Figura 4.63. Diagramas de Pourbaix obtenidos mediante el software de simulación OLI para el ensayo SD1, cuando el metal estable es: a) cromo, b) hierro, c) níquel y d) molibdeno.	219
Figura 4.64. Diagramas de Pourbaix obtenidos mediante el software de simulación OLI para el ensayo SD4, cuando el metal estable es: a) cromo, b) hierro, c) níquel y d) molibdeno.	221
Figura 4.65. Diagramas de Pourbaix obtenidos mediante el software de simulación OLI para el ensayo SD8, cuando el metal estable es: a) cromo, b) hierro, c) níquel y d) molibdeno.	222
Figura 4.66. Diagramas de Pourbaix obtenidos mediante el software de simulación OLI para el ensayo SD13, cuando el metal estable es: a) cromo, b) hierro, c) níquel y d) molibdeno.	223
Figura 4.67. Matriz de correlación con los parámetros que definen el medio (coeficientes de Pearson)	224
Figura 4.68. Imagen de la probeta ensayada en las condiciones SD13 (90°C, 65000 mg/l de cloruros, 3,6 psi de H ₂ S y 1,4 psi de CO ₂) en el ensayo Ripple (CSSRT).	234
Figura 4.69. Imágenes SEM después del análisis superficial de la probeta con el ensayo CSSRT en las condiciones SD13. a) - c) Área corroída a 20 x, 30 x y 100 x, y c) - f) área corroída de 1,04 mm en detalle.	235
Figura 4.70. Análisis superficial composicional realizado mediante EDX en el área corroída de 1,5 mm. ...	236
Figura 4.71. Área corroída a) observada mediante el microscopio óptico y b) sección transversal observada mediante el SEM.	236
Figura 4.72. Análisis composicional de la sección transversal realizado mediante EDX en el área corroída de 1,5 mm.	236
Figura 4.73. a) Probetas tras el ensayo SD4c (90 °C, 18000 mg/l de cloruros, 14,7 psi H ₂ S y 580,2 psi CO ₂), b) ambiente inerte, c), e) y g) ambiente agresivo, y d), f) y h) grietas secundarias de cada una de la probeta ensayada en ambiente agresivo.	237

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Valores de velocidad de corrosión y densidad de corriente para una excelente resistencia o para ser rechazado el material.	32
Tabla 2.2. Carburación después de 7340 horas a 910 °C en una atmósfera de 34 % H ₂ , 14 % CO, 12,4 % CH ₄ , 39,6 % N ₂	34
Tabla 2.3. Velocidad de corrosión para diferentes aceros inoxidable en un ambiente de H ₂ S a presión atmosférica.	35
Tabla 2.4. Reacciones químicas que ocurren en un sistema acuoso de CO ₂ y sus respectivas expresiones en equilibrio [81].	42
Tabla 2.5. Reacciones químicas que ocurren en un sistema acuoso de H ₂ S con sus respectivas expresiones en equilibrio.....	46
Tabla 2.6. Relación entre el cálculo de la constante de equilibrio para el H ₂ CO ₃ acuoso y el H ₂ S acuoso.	49
Tabla 2.7. Denominación de los materiales utilizados en ambientes corrosivos en función de la norma API5CRA/ISO 13680.	57
Tabla 2.8. Composición química máxima (elementos aleantes principales) en porcentaje en peso obtenida en base a la norma API 5CRA de aleaciones resistentes a la corrosión.	60
Tabla 2.9. Composición química máxima (elementos aleantes secundarios) en porcentaje en peso obtenida en base a la norma API 5CRA de aleaciones resistentes a la corrosión.	60
Tabla 2.10. Propiedades mecánicas de diferentes aceros, donde se incluye el límite elástico al 0,2 %, la resistencia a tracción, el % de elongación y el valor de dureza HRC. Estos valores se incluyen para los diferentes grados que presenta cada material.	65
Tabla 2.11. Presión total, presión parcial de H ₂ O, cantidades de fase acuosa y vapor, y pH del sistema a 80 °C y 25000 mg/l de concentración de NaCl.	85
Tabla 2.12. Parámetros que definen la agresividad del medio para los tres ensayos elegidos.....	86
Tabla 2.13. Parámetros electroquímicos (E _{corr} e i _{corr}) del ensayo SD1 y SD11 para una temperatura de 40 °C, 60 °C y 80 °C.	87
Tabla 4.1. Composición química en % en peso equilibrado en Fe, del material estudiado.....	143
Tabla 4.2. Criterios de aceptación para cada uno de los ensayos realizados al acero dúplex en función de diferentes normas.	146
Tabla 4.3. Resultados de pérdida de peso en muestras extraídas de la barra perforada.	153
Tabla 4.4. Composición química en porcentaje en peso de las coladas analizadas.	156
Tabla 4.5. Criterios de aceptación para cada uno de los ensayos realizados al superdúplex en función de diferentes normas.	157
Tabla 4.6. Muestras analizadas para la barra forjada en caliente.	157

Tabla 4.7. Composición química de la barra forjada en caliente para el caso del tubo interior.	158
Tabla 4.8. Composición química de la barra forjada en caliente para el caso del tubo de unión.	158
Tabla 4.9. Muestras analizadas para el desbaste extruido y tratado.	161
Tabla 4.10. Porcentaje de ferrita en el tubo interior, desviación estándar, intervalo de confianza y frecuencia relativa.	162
Tabla 4.11. Porcentaje de ferrita en el tubo de unión, desviación estándar, intervalo de confianza y frecuencia relativa.	162
Tabla 4.12. Energía absorbida en probetas transversales de 10 x 10 mm a -46 °C del tubo interior.	164
Tabla 4.13. Energía absorbida en probetas transversales de 10 x 10 mm a -46 °C del tubo de unión.	164
Tabla 4.14. Resultados de la evaluación de la resistencia a la corrosión por picaduras en el tubo interior.	165
Tabla 4.15. Resultados de la evaluación de la resistencia a la corrosión por picaduras en el tubo de unión.	165
Tabla 4.16. Resultados de impacto Charpy en sección longitudinal y transversal del tubo interior.	168
Tabla 4.17. Resultados de impacto Charpy en sección transversal del tubo de unión.	168
Tabla 4.18. Parámetros más relevantes de las condiciones experimentales, obtenidos después de la recopilación del histórico de ensayos.	172
Tabla 4.19. Condiciones de cada uno de los ensayos realizados para la aleación austenoferrítica superdúplex 2205.	174
Tabla 4.20. Valores de potencial de corrosión y densidad de corriente obtenidos a 80 °C y 25 °C mediante el software de simulación OLI.	180
Tabla 4.21. Condiciones de ensayo (temperatura, presiones parciales de H ₂ S y CO ₂ , pH, concentración de cloruros o NaCl, y pasa o no pasa para diferentes ensayos realizados o propuestos.	182
Tabla 4.22. Nuevo set de ensayos para predecir el daño del material para en unas condiciones determinadas.	187
Tabla 4.23. Condiciones de los ensayos potenciodinámicos realizados.	188
Tabla 4.24. Valores de OCP experimentales de los cuatro ensayos electroquímicos realizados.	190
Tabla 4.25. Valores del E _{corr} y i _{corr} experimentales de los cuatro ensayos electroquímicos realizados.	197
Tabla 4.26. E _{corr} tras la interpolación de los valores obtenidos mediante el software OLI.	199
Tabla 4.27. Valores de E _{corr} e i _{corr} obtenidos para las tres condiciones a las que se han realizado ensayos electroquímicos en el superdúplex, junto con el OCP obtenido mediante NOVA 2.1, y con el valor del software de simulación OLI.....	200
Tabla 4.28. Composición química en % en peso del acero inoxidable superdúplex utilizado para los ensayos electroquímicos.	205

Tabla 4.29. Parámetros para definir la agresividad del medio de los ensayos de corrosión efectuados, los cuales van a ser analizados por el equipo de inteligencia artificial de Machine Learning.	225
Tabla 4.30. Resultados pasa y no pasa en función del ensayo de laboratorio y de los resultados matemáticos, junto con la probabilidad de pertenecer al ensayo pasa o no pasa.....	227
Tabla 4.31. Valores límite que definen las condiciones de ensayo, obtenidos tras usar las máquinas de vectores soporte (SVM).	228
Tabla 4.32. Parámetros límite obtenidos tras el análisis usando las máquinas de vectores soporte (SVM), con presiones parciales.	228
Tabla 4.33. Condiciones de ensayo de cada uno de los ensayos propuestos, los cuales van a ser simuladas mediante el software de simulación OLI.	231
Tabla 4.34. Parámetros que definen la agresividad del medio de los ensayos, los cuales van a ser analizados por el equipo de inteligencia artificial de Machine Learning.	231
Tabla 4.35. Resultados pasa y no pasa en función de los nuevos ensayos predichos y de los resultados matemáticos, junto con la probabilidad de pertenecer al ensayo.	232
Tabla 4.36. Condiciones de los ensayos propuestos, los cuales van a ser realizados experimentalmente.	233
Tabla 4.37. Composición química en % en peso del material de partida de la probeta ensayada.	234
Tabla I.I. Datos de entrada (Temperatura, presiones parciales y pH a la temperatura del ensayo) obtenidos mediante el software de simulación OLI para Machine Learning de los ensayos de corrosión.	255
Tabla I.II. Continuación de los datos de entrada (especies de salida y coeficientes de actividad de las especies) obtenidos mediante el software de simulación OLI para Machine Learning de los ensayos de corrosión.	255
Tabla I.III. Continuación de los datos de entrada (tendencias de escala) y dato de salida, obtenidos mediante el software de simulación OLI para Machine Learning de los ensayos de corrosión.	256
Tabla I.IV. Datos de entrada (Temperatura, presiones parciales y pH a la temperatura del ensayo) obtenidos mediante el software de simulación OLI para Machine Learning de los ensayos de corrosión propuestos.	256
Tabla I.V. Continuación de los datos de entrada (especies de salida y coeficientes de actividad de las especies) obtenidos mediante el software de simulación OLI para Machine Learning de los ensayos de corrosión propuestos.	257
Tabla I.VI. Continuación de los datos de entrada (tendencias de escala) y dato de salida, obtenidos mediante el software de simulación OLI para Machine Learning de los ensayos de corrosión propuestos.	257

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA TESIS DOCTORAL

El sector siderúrgico vasco representa alrededor del 5,6 % del Producto Interior Bruto (PIB) de la Comunidad Autónoma del País Vasco (CAPV) y un 18 % del valor añadido en la industria. En 2018 se produjeron 14,3 Mtn de acero bruto en España; siendo un 20 % de la producción y un 45 % del total de las exportaciones atribuidas al País Vasco. En particular, de los 900 M€ anuales que genera el negocio de *Oil & Gas* a nivel global, Euskadi atesora alrededor del 25 % [1]. Entre 2018 y 2021 hubo un parón importante debido a la crisis global por la pandemia. A pesar de ello, en 2021, se produjeron 14,2 Mtn de acero en España, reciclando casi un 22 % más de chatarra que el año anterior [2].

El crecimiento en la utilización de energías renovables fiables y sostenibles, ha hecho que la industria de nuestra comunidad intente desarrollar nuevos productos relacionados con ella. En nuestro caso, nuevos materiales para pozos geotérmicos. La geotermia reduce las emisiones de gases de efecto invernadero, lo que la convierte en una opción atractiva para combatir el cambio climático y lograr la transición hacia fuentes de energía más limpias. Además, su disponibilidad constante puede contribuir a la estabilidad de la red eléctrica y a la seguridad energética. La geotermia tiene desafíos similares en términos de corrosión de materiales debido a la exposición a fluidos geotérmicos a altas temperaturas y condiciones químicas adversas.

Existe una oportunidad reseñable para el sector, la cual consiste en la investigación de nuevas metodologías y herramientas inteligentes para la selección de materiales óptimos en función de las condiciones en servicio. De esta manera, se podría llegar a los estándares de la industria inteligente; llegando al punto de poder predecir de forma acelerada la posible respuesta de un material en un medio corrosivo; mejorando la eficiencia operativa. También se podrán diseñar nuevos productos a través de la simulación predictiva del comportamiento frente a la corrosión. Se lograría obtener una clara mejoría en la industria vasca en el sector siderúrgico frente a otros competidores internacionales. Pudiendo ofrecer el conocimiento obtenido a otros sectores que presentan la misma problemática de la corrosión. Esta herramienta es denominada Machine Learning, y nos ayuda a generar modelos de analítica predictiva.

El objetivo de esta Tesis Doctoral ha consistido en investigar la metodología y la herramienta inteligente adecuada para una correcta selección de aceros inoxidables y aleaciones base níquel utilizadas en condiciones corrosivas extremas para fabricar productos tubulares o componentes para el sector Oil & Gas, petroquímico y geotérmico. Los fluidos que circulan por estos productos tienen contenidos significativos de H₂S y CO₂, los cuales tienen gran influencia en los mecanismos de degradación cuando se encuentran expuestos a una determinada temperatura y presión. Esta herramienta tendrá en cuenta los parámetros del medio corrosivo y las condiciones en servicio; pero no dispondrá del estado del arte como información técnica. Estos parámetros mencionados, los hemos obtenido a partir de los ensayos de corrosión realizados y nuevos parámetros procedentes del software de simulaciones de medios OLI. Después de completar la correcta alimentación de la base de datos, las técnicas de inteligencia artificial han generado las condiciones límite que inducen daño al acero inoxidable en estudio, facilitándonos una valiosa orientación para la planificación de nuevos ensayos de

corrosión. Estos ensayos no sólo nos permiten verificar la similitud entre los resultados obtenidos mediante simulación y experimentación, sino que también son fundamentales para validar la eficacia del modelo.

El software de simulación ha desempeñado un papel esencial al proporcionar información detallada sobre la cinética de la reacción, incluyendo curvas de polarización y potencial de corrosión, así como aspectos termodinámicos a través de diagramas de Pourbaix. La comparación de estos resultados con ensayos electroquímicos, particularmente medidas de polarización, nos han brindado una comprensión más profunda de los procesos corrosivos.

Para una evaluación más completa, se ha realizado una comparación detallada entre los productos de corrosión identificados mediante análisis puntual utilizando SEM-EDX y los diagramas de Pourbaix obtenidos a través de simulación. Asimismo, se compararán las curvas de polarización derivadas de ambas técnicas, proporcionando una visión integral y validando la consistencia entre los datos experimentales y los simulados.

Esta investigación forma parte del proyecto XTREMCOR (BIKAINTEK 2020 – línea de ayuda para la realización de Doctorados del Departamento de Industria y Educación del Gobierno Vasco) y GENFOR (ELKARTEK 2021, proyectos de investigación con alto impacto industrial). También ha sido financiado por el gobierno español gracias al Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI). En todos ellos, se pretende generar un conocimiento profundo en esta temática; investigando así la agresividad del medio, investigando métodos de simulación de las reacciones medio-aleación y analizando la aplicabilidad de la analítica predictiva diseñada.

1.2. ESTADO DEL ARTE

Los materiales utilizados en el mercado *Oil&Gas*, petroquímico y geotérmico requieren soportar condiciones extremas de temperatura, presión y agentes agresivos tales como CO_2 o H_2S , de tal manera, deben presentar propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión bajo tensión (SCC, *Stress Corrosion Cracking*) óptimas. Más concretamente en el sector *Oil&Gas* se encuentran los conocidos productos tubulares para uso petrolero (OCTG, *Oil County Tubular Goods*).

En geotermia, la condición del pozo, el tipo de fluido y la ubicación son una de las características principales a la hora de la selección de los materiales. A pesar de ello, los fabricantes de tubos de alto valor añadido pueden proporcionar tablas o gráficos para tener una ayuda a la hora de esta selección. Estas tablas y gráficos se realizan en base a la temperatura, y contenido de H_2S y CO_2 del fondo del pozo. En la **Figura 1.1** se muestra un ejemplo de un gráfico para esta selección [3,4].

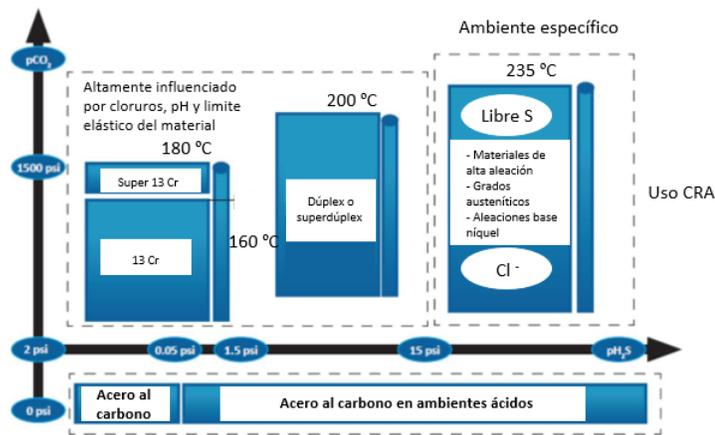


Figura 1.1. Gráfico para la selección de CRAs en base a las presiones parciales de CO_2 y H_2S , y temperatura del fondo del pozo.

Aun así, se debe tener en cuenta que estas tablas son una guía. La selección de materiales es mucho más compleja, y depende de otros parámetros tales como las características del fluido o condiciones de trabajo a lo largo de la vida útil. En base a esto, puede observarse como los materiales empleados en condiciones extremas son las aleaciones resistentes a la corrosión (CRAs, *Corrosion Resistant Alloys*).

El acero inoxidable martensítico (13Cr) es uno de los que presenta requisitos mínimos aceptables y uno de los más económicos, pero tiene baja resistencia a la corrosión en ambientes con presencia de oxígeno. Debido a ello, se utilizan aceros austenoferríticos, superausteníticos o aleaciones base níquel [5].

Actualmente se están empleando los aceros inoxidables austenoferríticos tipo superdúplex como sustitutos de los inoxidables austeníticos debido a varios factores:

- Presentan menor cantidad de níquel; lo cual reduce el coste de producción.
- A pesar de ello, no reduce las propiedades mecánicas debido a su aumento del manganeso y nitrógeno respecto del acero austenítico. Estos últimos elementos, se encuentran dentro de los elementos de aleación de bajo costo.

Tal y como se ha observado en la página de London Metal Exchange [6] y en IndexMundi [7], el níquel a pesar de tener en 2007 una subida de precio importante, no llega en ningún momento a tener una estabilización del precio, véase **Figura 1.2**.

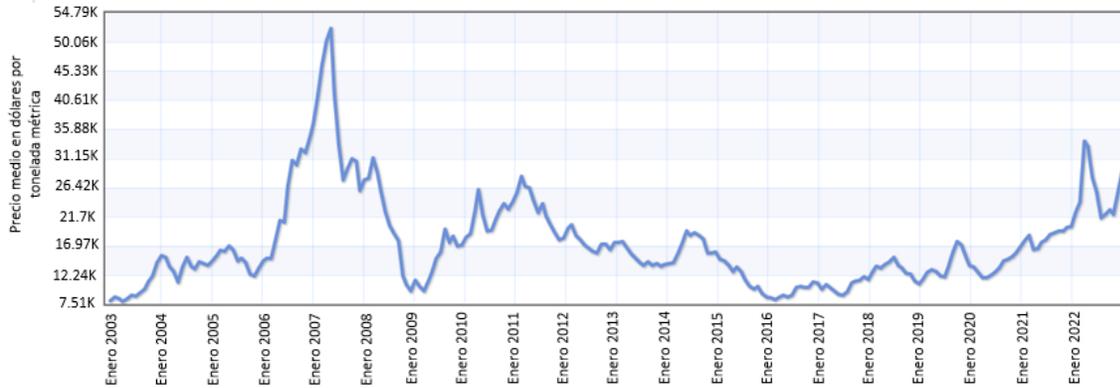


Figura 1.2. Evolución del precio del níquel en dólares por tonelada métrica desde diciembre de 2007 a septiembre del 2022.

La subida ocurrida en el 2007 provocó el encarecimiento del acero inoxidable austenítico, y la demanda del acero inoxidable dúplex. La evolución anual del volumen de la producción minera de manganeso a nivel mundial de 2012 a 2020 no presenta ninguna subida pronunciada, tal y como puede observarse en la **Figura 1.3** [8].

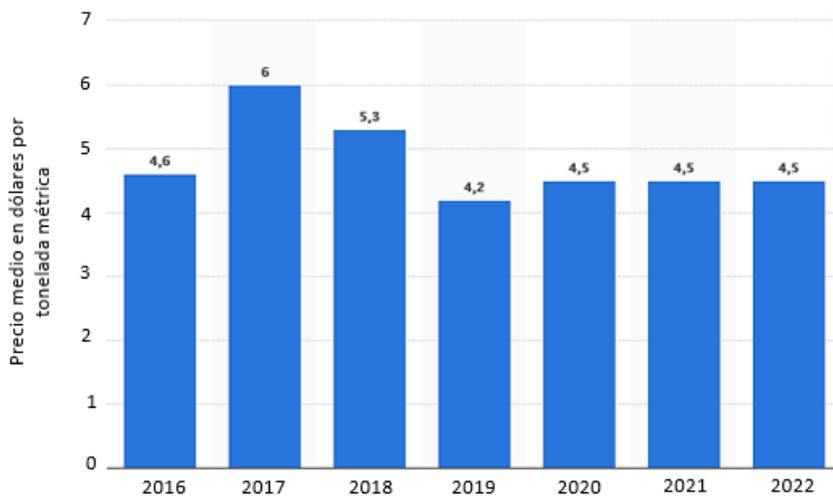


Figura 1.3. Evolución del precio del manganeso en dólares por tonelada métrica desde 2016 a 2022.

En cuanto a las propiedades mecánicas, J.Charles [9] relaciona el valor del límite elástico del material con la resistencia a la corrosión, para aceros inoxidable dúplex y superdúplex (marcados en verde en la **Figura 1.4**) y austeníticos (marcados en naranja en la **Figura 1.4**).

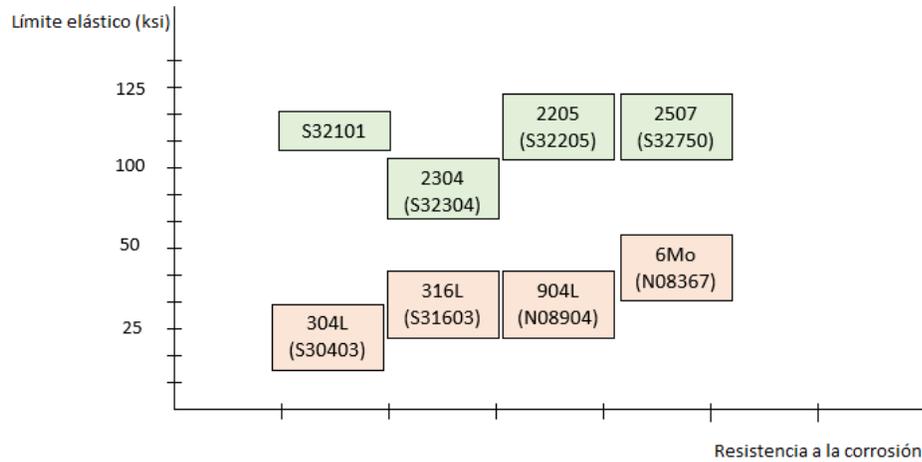


Figura 1.4. Comparativa de valores de límite elástico y resistencia a la corrosión entre aceros inoxidables dúplex y superdúplex, con austeníticos.

En la **Figura 1.4** puede observarse que si se sustituye un acero austenítico 316L (UNS S31603) por un inoxidable dúplex 2304 (UNS 32604); se obtienen mejores propiedades mecánicas con resistencia a la corrosión similar. También cabe destacar la notable mejoría en las propiedades mecánicas del acero dúplex y superdúplex frente a los valores de los austeníticos. Esto implica que se pueden diseñar piezas con menores espesores, pero con las mismas propiedades mecánicas.

Por lo tanto, existen dos factores principales a favor de la utilización del acero inoxidable austenoferrítico frente al austenítico. En primer lugar, la reducción del coste debido al incremento e inestabilidad importante del precio del níquel. En segundo lugar, el hecho de emplear espesores más pequeños (reducción del peso del producto), para mayor flujo de fluidos, con las mismas prestaciones que los aceros austeníticos [10].

Este material austenoferrítico proporciona resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión y tracción en ambientes agresivos con cloruros. También buena ductilidad, dureza y resistencia a picaduras y grietas, por ejemplo, en el agua de mar en lugares tropicales, geotermia, exploración de ambientes de petróleo salado o sistemas terciarios de reactores nucleares (se podría utilizar agua salina en el sistema de refrigeración) [11].

El diagrama de Schaeffler (**Figura 1.5**) representa las familias de aceros inoxidables que existen, en función del contenido de níquel y cromo equivalente [10,12]. Estos elementos provocan que la microestructura del acero varíe. La cantidad de níquel y cromo equivalente vienen determinadas por las dos ecuaciones siguientes:

$$Ni_{equivalente} = \% Ni + 30\% C + 0,5\% Mn \quad (1.1)$$

$$Cr_{equivalente} = \% Cr + \% Mo + 1,5\% Si + 0,5\% Nb \quad (1.2)$$

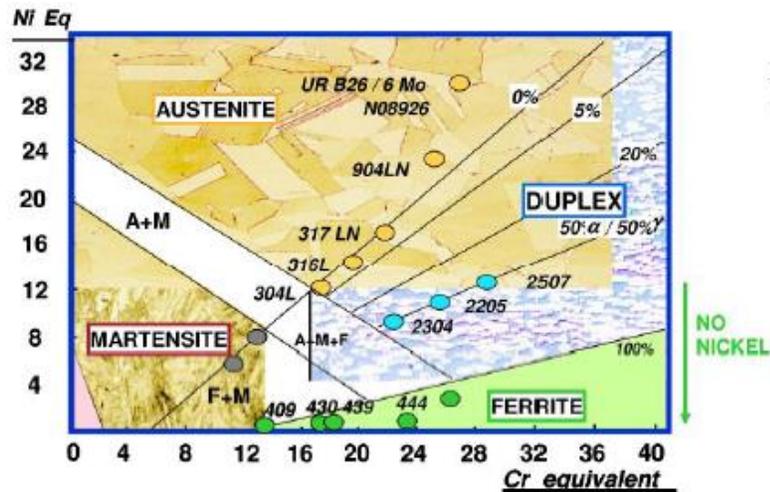


Figura 1.5. Diagrama de Schaeffler donde se muestran los diferentes aceros inoxidables.

La fase austenítica necesita cantidades equivalentes elevadas de níquel y cromo para ser estabilizada; mientras que los ferríticos no presentan apenas cantidades de níquel ni cromo para estabilizarse (Cr de 12 %) [9]. Puede observarse como no es fácil formular un acero inoxidable dúplex con contenidos de cromo equivalente menores del 16 %; debido a que se forma la fase martensítica. Por lo tanto, en este diagrama se corroboró la ventaja de la adición de níquel en las propiedades del acero inoxidable austenoferrítico. Presenta contenidos significativos de % Cr + % Mo, mientras que el contenido de níquel se mantiene en alrededor del 50 % de los grados austeníticos que tienen propiedades de resistencia a la corrosión similares.

En la industria del *Oil&Gas* y geotérmica, más de la mitad de los fallos que existen están asociados a los fluidos que presenta el medio; más concretamente el CO_2 y H_2S . Debido a ello, la mayoría de los gráficos que existen para la selección de materiales se realizan en base a estos dos parámetros. En la **Figura 1.6** se puede observar regímenes de corrosión en ambientes de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$.

Tal y como se observa en la **Figura 1.6**, en sistemas dulces (sin altos niveles de H_2S ; $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 500$), el CO_2 es el dominante del proceso de corrosión. La formación de carbonato de hierro (FeCO_3) provoca una capa de semiprotección en la superficie del material. El espesor de esta capa es asociado a la presión y la temperatura. Un aumento de ambos provoca que la capa aumente. En sistemas ácidos ($P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 20$), el H_2S es el encargado de dominar el ambiente corrosivo, teniendo como producto de corrosión mayoritario el sulfuro de hierro (FeS). Prevalciendo también la formación de incrustaciones de sulfuro metaestable. En estos casos, cuanto menor sea la relación, la película formada se romperá y se inducirá el fenómeno de corrosión [13]. Por el contrario, cuando existe la presencia de H_2S y CO_2 , existe una competición de interferencia entre ambas capas. El CO_2 y el H_2S dominarán alternativamente el proceso de corrosión y el producto de corrosión contendrá FeS y FeCO_3 [4,14–16].

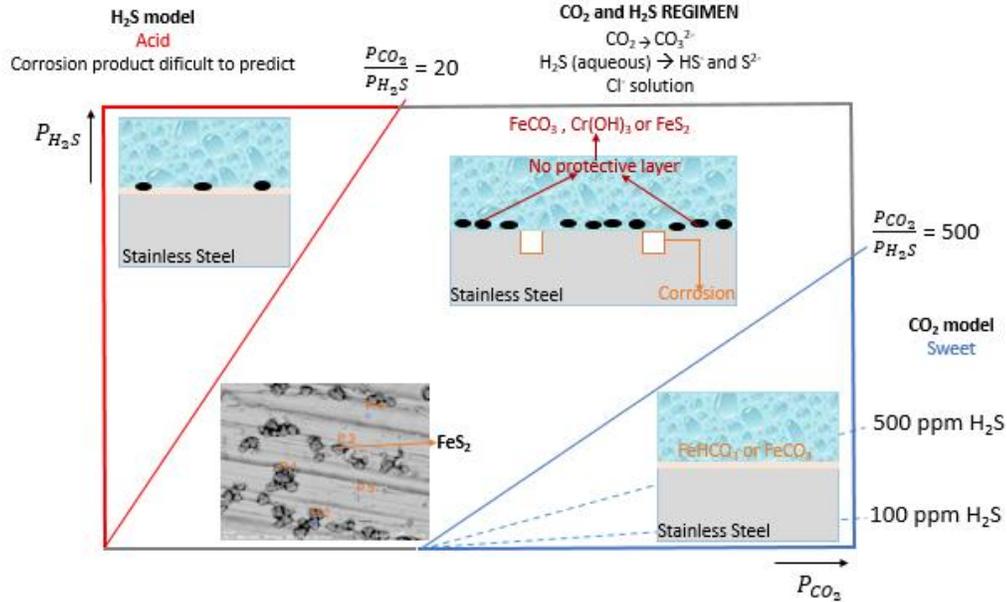


Figura 1.6. Regímenes de corrosión en ambientes CO_2/H_2S .

A pesar de esto, hoy en día no existe una herramienta probada y validada para predecir el material óptimo para las condiciones seleccionadas. Sí que se han realizado investigaciones en las que los materiales han fallado debido al agrietamiento. Linton et al. [17] and Tsai and Chou et al. [18] demostraron que el agrietamiento por corrosión bajo tensión, o fragilización por hidrógeno, respectivamente, podría ocurrir cuando se expone a condiciones de cloruros de 133333 mg/l o 157576 mg/l, a 110 °C con pH 3,5 - 4. Por otro lado, Klyk-Spyra and Sozańska [19] determinaron que se produjeron grietas en un acero inoxidable dúplex después de realizar la prueba de agrietamiento por tensión de sulfuros (SSC) en condiciones de 3030 mg/l de cloruros, 0,4 % CH_3COONa y 0,23 % CH_3COOH en agua destilada saturada con 14,7 psi H_2S a pH 2,7. Finalmente, Tavares et al. [20] realizaron el ensayo de flexión de cuatro puntos (4PB) a 80 °C, 115000 mg/l de cloruros, pH 3 y 6,75 psi de H_2S , resultando un acero inoxidable agrietado. También realizaron una prueba de velocidad de deformación lenta (SSRT), pero con una presión parcial de H_2S de 6,75 psi; lo que también dio lugar a agrietamiento.

Hoy en día, el impacto negativo provocado por la generación de energía convencional derivada de combustibles fósiles (carbón, petróleo o gas natural) en el medio ambiente es muy evidente. Como consecuencia, las fuentes de energía renovables (limpias, seguras y económicas) serán el presente y el futuro. Entre las diversas energías renovables que existen, se encuentra la geotermia. Se trata de un recurso respetuoso con el medio ambiente, seguro, y ofrece un suministro constante y eficiente de energía limpia e inagotable; disponible en cualquier momento del día y de la noche, y en cualquier época del año [21].

El hecho de la continua demanda de electricidad y los controles estrictos que se están imponiendo en las emisiones de CO₂ para la producción de ésta, está favoreciendo gratamente el aprovechamiento de la energía geotérmica [22]. Tal y como confirma Lund y Boyd [23] en su investigación, debido al continuo crecimiento, la energía geotérmica presenta un fuerte potencial para estar dentro de la cartera energética global.

La energía generada a partir de este tipo de energía renovable es debido al atrape de calor que se encuentra bajo la tierra. El calor transforma el agua en vapor y se lleva a una turbina de vapor, la cual genera la electricidad [24]. Las plantas geotérmicas de alta entalpía con pozos profundos se encuentran cerca de las condiciones extremas en servicio mencionadas (agua con sólidos y gases disueltos), junto con calderas supercríticas [24–29]. Se ha demostrado que los materiales en pozos de vapor sobrecalentado seco se ven afectados por la fragilización por hidrógeno, pero en general los materiales utilizados para el revestimiento y la carcasa del pozo son duraderos [30]. Los estudios realizados nos indican que la principal causa de corrosión del acero depende de H₂S y CO₂ disueltos; estando esta última en equilibrio con las partículas de H₂O de la solución [31,32]. Los problemas que existen en los sistemas de extracción y materiales en el ámbito del sector geotérmico son muy similares a los generados por el sector del petróleo y el gas [21,33,34].

Tal y como demuestran publicaciones de estadísticas energéticas recientes e históricas realizadas, se prevé que la energía geotérmica generada llegue a 47,54 millones de kW·h en 2050, comparada con 15,9 kW·h en 2021. En la **Figura 1.7** se muestra el consumo de energía primaria en Estados Unidos procedentes de 5 fuentes principales, desde 1950 hasta 2021 [35].

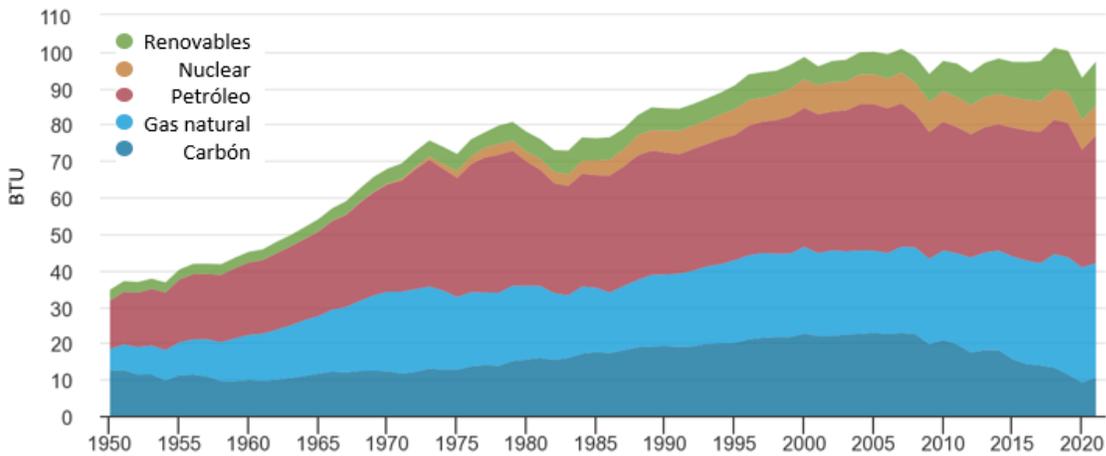


Figura 1.7. Consumo de energía primaria en EE.UU por 5 fuentes principales desde 1950 hasta 2021.

Por el contrario, la **Figura 1.8** muestra el consumo estadístico de estas 5 fuentes principales observadas en la **Figura 1.7**, pero sólo del 2021, haciendo hincapié en el porcentaje de renovables y las categorías que hay. En el 2021 la biomasa representaba el mayor porcentaje (39,8 %), eólica (27,4 %), seguido de la solar (12,3 %), hidroeléctrica (18,8 %) y geotérmica (1,7 %) [36,37].

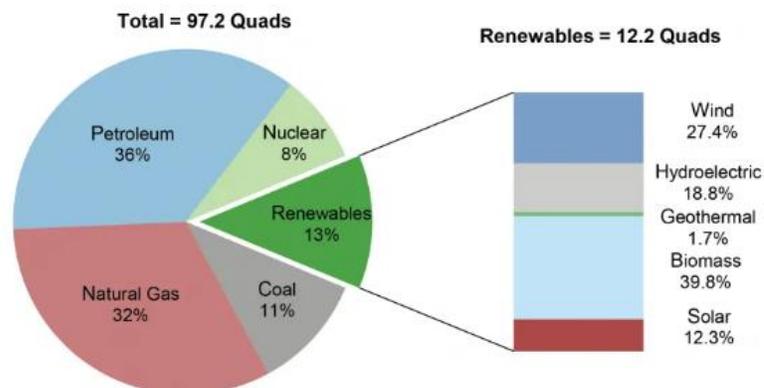


Figura 1.8. Consumo total y renovable de energía en EE.UU por categoría en 2021.

Por último, en la **Figura 1.9** se muestra la utilización de energía renovable en diferentes categorías a nivel mundial para los años 1995, 2000, 2005, 2010 y 2015 [23]. Cabe observar cómo la utilización de las bombas de calor ha tenido mayor impacto en el uso de la energía geotérmica en 2015. Esto ha sido debido al aumento de la capacidad de las bombas en aguas subterráneas. Este calor generado, en función de su utilidad, se puede clasificar en tres categorías: para calefacción, en electricidad o en bombas de calor geotérmicas. Todas estas categorías presentan la misma característica, no contaminan el aire, y tienen una contribución positiva en el calentamiento global [22,38].

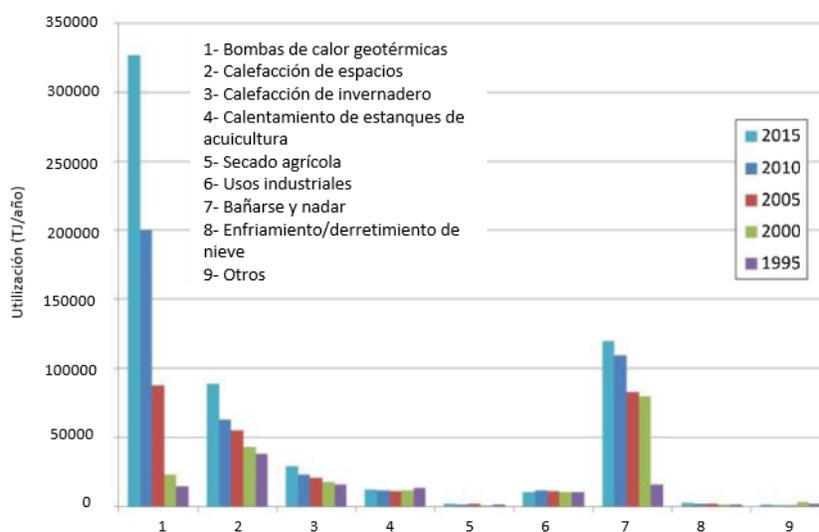


Figura 1.9. Comparación de la energía geotérmica como uso directo para diferentes categorías en todo el mundo en TJ/año; desde el 1995 hasta 2015 cada 5 años.

La capacidad instalada en MWt ha crecido un 1,52 veces. Los cinco países líderes son: Estados Unidos, China, Suecia, Alemania y Francia. Por el contrario, en uso anual China se encuentra el primero, seguido de Estados Unidos, Suecia, Finlandia y Alemania.

1.3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Evolución de las importaciones en 2018, UNESID (2019). <https://unesid.org/blog/evolucion-de-las-importaciones-en-2018/> (accessed January 11, 2023).
- [2] Datos industria siderúrgica 2021, UNESID (2022). <https://unesid.org/blog/datos-industria-siderurgica-2021/> (accessed January 11, 2023).
- [3] TUBACEX Group, Oil and gas applications. Stainless steel and high nickel alloys seamless tubular solutions, (n.d.). https://www.tubacex.com/wp-content/uploads/2019/09/06_Oil-Gas.pdf.
- [4] M. Askari, M. Aliofkhaezai, R. Jafari, P. Hamghalam, A. Hajizadeh, Downhole corrosion inhibitors for oil and gas production – a review, *Applied Surface Science Advances* 6 (2021) 100128. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100128>.
- [5] Wood Group, Corrosion Review and Materials Selection for Geothermal Wells, (2017) 145.
- [6] London Metal Exchange, Lme (n.d.). <https://www.lme.com/> (accessed January 5, 2023).
- [7] Nickel - Monthly Price - Commodity Prices - Price Charts, Data, and News - IndexMundi, Indexmundi (n.d.). <https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=nickel&months=300> (accessed January 5, 2023).
- [8] Precio medio del manganeso a nivel mundial de 2016 a 2022, Statista (n.d.). <https://es.statista.com/estadisticas/1062639/precio-medio-del-manganeso/> (accessed January 5, 2023).
- [9] J. Charles, Duplex Stainless Steels - a Review after DSS '07 held in Grado, *Steel Research International* 79 (2008) 455–465. <https://doi.org/10.1002/srin.200806153>.
- [10] J. Charles, P. Chemelle, The history of duplex developments, nowadays DSS properties and duplex market future trends, in: Beaune, France, 2010: p. 50. <https://onx.la/4f0ec> (accessed January 2, 2023).
- [11] B.P. Invernizzi, L.G. Silva, M.D. Martins das Neves, Mechanical Properties for Circumferential Welding Applied to UNS S32750 Super Duplex Stainless Steel Using the GMAW Process with CMT Control, *Scientific Research Publishing* 11 (2019) 576–591. <https://doi.org/10.4236/eng.2019.119040>.
- [12] Lean Duplex Stainless Steel: Total Materia Article, Total Materia. The World's Most Comprehensive Materials Database (2012). <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=364> (accessed January 11, 2023).
- [13] L. Li, J. Yan, J. Xiao, L. Sun, H. Fan, J. Wang, A comparative study of corrosion behavior of S-phase with AISI 304 austenitic stainless steel in H₂S/CO₂/Cl⁻ media, *Corrosion Science* 187 (2021) 14. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109472>.
- [14] W. Yan, J. Deng, X. Dong, C. Zhang, W. Li, Experimental Study of 3% Cr Tubing Steel in CO₂ and CO₂H₂S Corrosion Environment, *Oil and Gas Facilities* 1 (2012) 43–48. <https://doi.org/10.2118/157302-PA>.
- [15] B. Brown, H₂S Multiphase Flow Loop: CO₂ Corrosion in the Presence of Trace Amounts of Hydrogen Sulfide, College of Engineering and Technology of Ohio University, 2004.

-
- [16] G. Gabetta, S. Corraera, S. Sgorlon, M. Bestetti, Test Conditions for Pipeline Materials Selection with High Pressure Sour Gas, *International Journal of Corrosion* 2018 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1155/2018/3402692>.
- [17] V.M. Linton, N.J. Laycock, S.J. Thomsen, A. Klumpers, Failure of a super duplex stainless steel reaction vessel, *Engineering Failure Analysis* 11 (2004) 243–256. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2003.05.011>.
- [18] W.-T. Tsai, S.-L. Chou, Environmentally assisted cracking behavior of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution, *Corrosion Science* 42 (2000) 1741–1762. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00029-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00029-9).
- [19] K. Klyk-Spyra, M. Sozańska, Quantitative fractography of 2205 duplex stainless steel after a sulfide stress cracking test, *Materials Characterization* 56 (2006) 384–388. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2005.11.017>.
- [20] S.S.M. Tavares, V.G. Silva, J.M. Pardal, J.S. Corte, Investigation of stress corrosion cracks in a UNS S32750 superduplex stainless steel, *Engineering Failure Analysis* 35 (2013) 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2012.12.013>.
- [21] R.G. Tayactac, B. Basilia, Corrosion in the Geothermal Systems: A Review of Corrosion Resistance Alloy (CRA) Weld Overlay Cladding Applications, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 1008 (2022) 14. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1008/1/012018>.
- [22] J. Mohtasham, Review Article-Renewable Energies, *Energy Procedia* 74 (2015) 1289–1297. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.774>.
- [23] J.W. Lund, T.L. Boyd, Direct utilization of geothermal energy 2015 worldwide review, *Geothermics* 60 (2016) 66–93. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2015.11.004>.
- [24] M. Krieger, K.A. Kurek, M. Brommer, Global geothermal industry data collection: A systematic review, *Geothermics* 104 (2022) 102457. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2022.102457>.
- [25] R. Francis, G. Byrne, G. Warburton, The Application of Superduplex Stainless Steel in Geothermal Power Plants, in: OnePetro, Orlando, Florida, 2013. <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR13/All-CORR13/121412> (accessed January 27, 2023).
- [26] C.E. Clark, C.B. Harto, J.L. Sullivan, M.Q. Wang, Water use in the development and operation of geothermal power plants., in: Department of Energy laboratory managed by Chicago, 2011: p. 87. <https://doi.org/10.2172/1013997>.
- [27] IRENA (International Renewable Energy Agency), Geothermal Power: Technology brief, in: Abu Dhabi, 2017.
- [28] GEMex, Public summary of the list of material properties and selection guide for Los Humeros North, in: n.d.
- [29] A. Vallejo Vitaller, U.M. Angst, B. Elsener, Laboratory tests simulating corrosion in geothermal power plants: influence of service conditions, *Geothermal Energy* 8 (2020) 9. <https://doi.org/10.1186/s40517-020-00163-y>.

- [30] M. Conover, P. Ellis, A. Curzon, Material selection guidelines for geothermal power systems - an overview, *Am. Soc. Test. Mater., Spec. Tech. Publ.*; (United States) 717 (1980) 24–40.
- [31] J. Banaś, U. Lelek-Borkowska, B. Mazurkiewicz, W. SolarSKI, Effect of CO₂ and H₂S on the composition and stability of passive film on iron alloys in geothermal water, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5704–5714. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.086>.
- [32] B. Brown, K. Lee, S. Nešić, Corrosion in multiphase flow containing small amounts of H₂S, in: *Corrosion*, Houston, Tex., 2003: p. 24. <https://shortest.link/hpV0> (accessed February 2, 2023).
- [33] T. Kaya, P. Hoshan, Corrosion and Material Selection for Geothermal Systems, in: *Antalya, Turkey*, 2005: pp. 24–29. <https://www.semanticscholar.org/paper/Corrosion-and-Material-Selection-for-Geothermal-Kaya-Ho%C5%9Fhan/c17309e99167b3dd9eabd1bec631c31fb8d202b8> (accessed February 14, 2022).
- [34] E.T. Eliasson, A. Einarsson, Corrosion in Icelandic high temperature geothermal systems., *Material Performance* 10 (1982) 12.
- [35] U.S. energy facts explained - consumption and production, U.S. Energy Information Administration (EIA) (n.d.). <https://www.eia.gov/energyexplained/us-energy-facts/> (accessed February 15, 2023).
- [36] U.S. Renewable Energy Factsheet, Center for Sustainable Systems, University of Michigan (2021). <https://css.umich.edu/publications/factsheets/energy/us-renewable-energy-factsheet> (accessed February 13, 2023).
- [37] Total Energy Monthly Data, U.S. Energy Information Administration (EIA) (2022). <https://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/previous.php> (accessed February 13, 2023).
- [38] Alberta Geothermal Feasibility Study and Maps Canadian National Geothermal database and territorial resource estimate maps: Alberta, CanGEA - Canadian Geothermal Energy Association (n.d.). <https://www.cangea.ca/albertageothermal.html> (accessed February 15, 2023).

2 FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. ASPECTOS TEÓRICOS DE LA CORROSIÓN EN GEOTERMIA Y *OIL & GAS*

2.1.1. CORROSIÓN EN POZOS

Existen diferentes especies químicas que presenta el fluido geotérmico que promueven los procesos de corrosión, las cuales encajan en el ámbito de la producción de crudo y gas [1]. Las cuatro tecnologías utilizadas para la generación de energía geotérmica son las siguientes [2]:

- Planta de vapor seco directo, utiliza vapor a 150 °C extraído a baja presión del campo de vapor.
- Planta *flash*, trabaja a temperaturas de pozo mayores a 180 °C.
- Planta binaria, utiliza temperaturas de pozo entre 100 y 170 °C.
- Planta de ciclo combinado o planta híbrida el fluido, se encuentra en condiciones supercríticas, tales como 374 °C y 3205 psi de presión.

Estas tecnologías trabajan en condiciones extremas como son temperatura, presión, pH y gases tales como CO₂ y H₂S. A pesar de esto, las condiciones del fondo del pozo son más extremas en cuanto a la temperatura y presión [3].

Tal y como ocurre en el caso de la industria petroquímica, la energía geotérmica también presenta un gran desafío en la corrosión y por consiguiente en la selección de materiales. Los materiales en pozos de vapor sobrecalentado secos han demostrado ser afectados por la fragilización por hidrógeno, pero generalmente los materiales utilizados para el revestimiento del pozo suelen ser de larga duración. Las excepciones son el pandeo y la formación de las llamadas protuberancias en la tubería de revestimiento de producción, como resultado de tensiones en el material debido a la expansión térmica durante el calentamiento del pozo [4]. El nivel de pH junto con los gases geotérmicos y los halógenos libres como el Cl⁻ son factores de corrosión conocidos [5]. Normalmente, los componentes metálicos, tales como la carcasa del pozo, la tubería o el intercambiador de calor son algunos de los componentes susceptibles a la corrosión [6].

Existen diversas formas de clasificación de la corrosión de los metales en ambientes geotérmicos. Una puede ser corrosión acuosa o corrosión a alta temperatura. La corrosión acuosa hace referencia a la corrosión en líquidos o ambientes húmedos a temperaturas de hasta 300 °C (generalmente a base de agua). La corrosión a alta temperatura, por el contrario, denota corrosión en gases calientes a temperaturas de hasta 1300 °C. La otra clasificación engloba la corrosión generalizada (uniforme) y la corrosión localizada. Esta última clasificación es la que se va a explicar más en detalle [1,7,8]. Todo tipo de corrosión se cuantifica midiendo la velocidad de corrosión en unidades de mm/año del metal mediante pruebas de corrosión donde se sumerge el material en el entorno corrosivo, y se mide la pérdida de peso [9].

2.1.1.1. Corrosión generalizada o uniforme

Este tipo de corrosión ocurre por igual en todo el metal de la superficie, y generalmente es el tipo más común de corrosión [10]. Toda la superficie metálica expuesta al ambiente corrosivo se ataca; lo que conlleva una pérdida uniforme de metal de la superficie expuesta. El metal se vuelve más delgado y eventualmente falla. Generalmente la corrosión aumenta cuando disminuye el pH; aumenta la acidez del medio, y por consiguiente la cantidad de iones de hidrógeno. A menudo es promovida por oxígeno, dióxido de carbono, cloruro, sulfuro de hidrógeno o amoníaco.

La pasivación de las aleaciones metálicas tiene relación con el nivel de pH. Si se tiene un valor de pH bajo, la película pasiva no se puede formar y la aleación es vulnerable a la corrosión. Esta corrosión daría lugar al agrietamiento por corrosión bajo tensión o picaduras [3].

En los sistemas geotérmicos, generalmente la corrosión es promovida por dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y, en algunos casos, iones cloruro, amonio o hidrógeno. La falla rápida de los equipos en ambientes geotérmicos de este tipo de corrosión no es muy común [8].

2.1.1.2. Corrosión localizada

Se localiza en puntos concretos del material. Varía en función de las condiciones en las que se encuentre el material y su geometría. Existen diversos subtipos:

a) Corrosión por picaduras

Se trata de una corrosión altamente localizada que forma cavidades o agujeros en la superficie del metal. Los puntos de partida para la formación de picaduras en el acero son a menudo inclusiones de sulfuro de manganeso (MnS) u otras impurezas en la superficie del metal. En el caso de los aceros inoxidables, por el contrario, que contienen películas pasivas, la destrucción de dicha película se debe a la presencia de cloruros. El comienzo de este tipo de corrosión (formación de hoyos), la velocidad correspondiente de profundización y la tasa de profundidad no se puede predecir [11]. La resistencia a las picaduras se puede calcular de acuerdo con el Número Equivalente de Resistencia a las Picaduras (PREN) con el que se puede realizar una comparativa de los diferentes tipos de aceros.

Las picaduras son una de las formas más destructivas de corrosión, lo que hace que el equipo falle debido a la perforación con sólo un pequeño porcentaje de pérdida de peso de toda la estructura. Las picaduras pueden estar cubiertas con productos de corrosión, lo cual dificulta su detección. En ambientes geotérmicos, esta corrosión ha resultado en fallos repentinos e inesperados de tuberías y tubos [8]. En la **Figura 2.1**, se muestra un ejemplo de la corrosión en un superdúplex tras el ensayo de polarización potenciodinámico en solución de NaCl a 70 °C [12]; detectando como la picadura se propaga por la fase ferrítica, mientras que por la austenita se detiene.

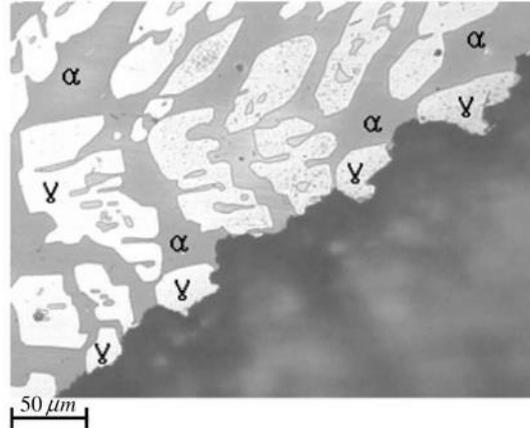


Figura 2.1. Microestructura óptica obtenida en una investigación de Kim et al. (2010) en un superdúplex después del ensayo de polarización anódica potenciodinámica en 22 % de NaCl a 70 °C, atacado electroquímicamente con KOH al 10 %.

b) Corrosión por grietas

Es similar a la corrosión por picaduras, pero a diferencia de la mayoría de las formas de corrosión, depende principalmente de la geometría [13]. Es observada bajo pequeños volúmenes de acumulación de material metálico causada por juntas u orificios entre otros. Ocurre dentro de las grietas de los equipos y otras áreas protegidas en superficies metálicas expuestas a ambientes corrosivos [11].

En la **Figura 2.2**, se muestra un ejemplo esquemático de este tipo de corrosión localizada [13]. Se observa como el aluminio se oxida en la grieta de acuerdo con la reacción de oxidación mostrada; mientras que, en el borde de la grieta, por el contrario, se produce una reducción de oxígeno. A medida que el metal se corroe, el oxígeno disuelto en el líquido se agota. Debido al proceso de difusión, la grieta se agota en oxígeno y hay un exceso de iones Al^{3+} . Este exceso, provoca que los iones de cloruro (Cl^-) penetren en el metal. En entornos geotérmicos, la corrosión por grietas puede ocurrir en metales debido a depósitos, escamas de laminación y grietas mecánicas, entre otros. A pesar de esto, el principio y la profundidad no pueden ser predicho [8].

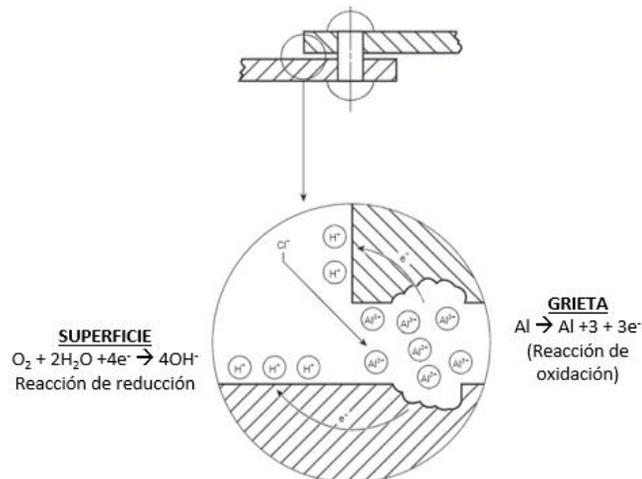


Figura 2.2. Dibujo esquematizado de la corrosión por crevice [9].

c) Corrosión intergranular

Este tipo de corrosión se localiza en los límites de los granos y adyacente a ellos; con una corrosión relativamente pequeña en los granos. Como consecuencia, la aleación pierde su resistencia.

Puede ser causada por impurezas en los límites de grano y agotamiento o enriquecimiento de uno de los elementos de aleación en el área del límite de grano; tales como la formación de carburo de cromo. Se crean zonas empobrecidas en cromo, lo que conduce a la corrosión intergranular, y a la fractura. Los tratamientos térmicos incorrectos pueden provocar este tipo de corrosión [11]. En ambientes geotérmicos, los materiales más propensos para este tipo de corrosión son los aceros inoxidables austeníticos y ferríticos. Por lo general, se puede evitar utilizando aceros inoxidables con bajo contenido de carbono; como el 316/316L. La **Figura 2.3**, muestra un ejemplo de una sección transversal de un acero inoxidable TP304L con corrosión intergranular.

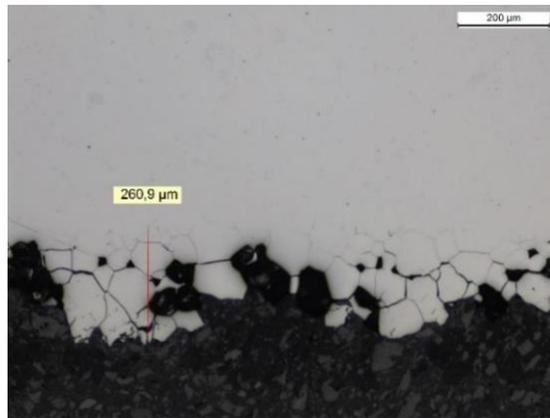


Figura 2.3. Sección transversal de un acero inoxidable TP304L, con corrosión intergranular (entradas de 0,3 mm).

d) Corrosión galvánica

Cuando dos metales diferentes se sumergen en una solución corrosiva o conductora existe una diferencia de potencial entre ellos, produciendo un flujo de electrones cuando se ponen en contacto o se conectan eléctricamente. Uno de los elementos del par galvánico (el menos noble) actúa como el ánodo de la reacción; sufriendo corrosión acelerada. El otro metal, que sufre la corrosión más lenta, será el cátodo.

En ambientes geotérmicos puede ocurrir en una sección de tubería de hierro en contacto con una válvula de bronce [14]. Los factores ambientales como la temperatura y la química pueden cambiar el orden de los metales en la serie galvánica. Para prevenir este tipo de corrosión se deben seleccionar metales lo más próximos posibles en la serie galvánica, con un aislamiento de metal diferente [9].

Este tipo de corrosión aparece cuando la diferencia de potencial entre los dos metales es superior a 0,2 V; provocando así que la capa pasiva del material se rompa. Puede ser evitado utilizando materiales que no presenten una diferencia de potencial mayor del 0,2 V. Por ejemplo, el acero inoxidable 316 con un tubo de 6-Moly, presenta una diferencia de potencial de 0,05 V; evitando la corrosión galvánica [15].

e) Agrietamiento por corrosión bajo tensión

Según la norma ISO 7539-1:2013 [16], la causa principal es la presencia de tensión de tracción estática y un ambiente de corrosión. La apariencia de este tipo de grietas es como fracturas mecánicas frágiles, y normalmente progresan a través del material y perpendicularmente a la tensión que se ha aplicado. A diferencia de otro tipo de corrosión, en este caso, el material no se ataca en toda la superficie. Las grietas finas que se crean se propagan por el área superficial. Estas grietas tienen la forma de una fractura mecánica frágil, y pueden ramificarse; llegando a parecerse a una rama de un árbol. Normalmente, el agrietamiento es desarrollado perpendicularmente a la tensión que se ha aplicado.

Este tipo de fallo puede ocurrir dentro del rango de esfuerzo de diseño. Si el material no se encuentra en ningún tipo de fluido, la estructura del material, la temperatura y la composición son variables clave. Por el contrario, si se encuentra en un fluido, el valor del pH, y la composición también entran a formar parte de los parámetros importantes a tener en cuenta [17].

La **Figura 2.4** muestra dos investigaciones donde se evalúa el agrietamiento por corrosión bajo tensión. El-Yazgi y Hardie [18] (**Figura 2.4a**) evaluaron el agrietamiento del dúplex y superdúplex en un ambiente corrosivo que contiene 20 % HCl y 3 g de $K_2S_2O_3$. La **Figura 2.4b**, muestra un ejemplo de agrietamiento en un tanque de aleación AISI 304, utilizado para almacenamiento de agua caliente en ambiente de geotermia.

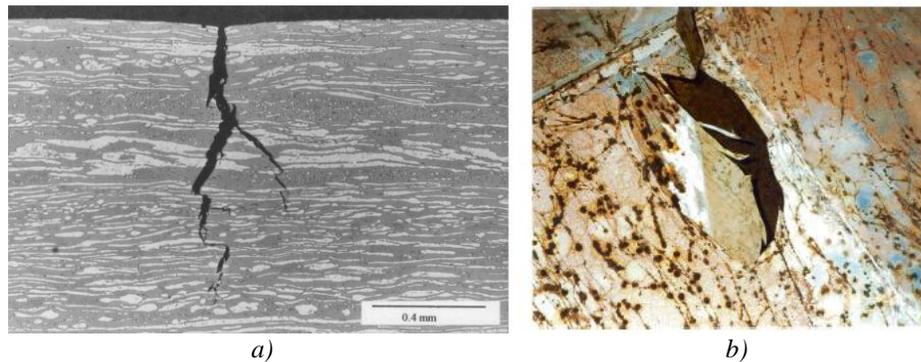


Figura 2.4. a) Grieta observada en dúplex tras ensayo a 20 °C de acuerdo a NACE TM0177-2005 [19], y b) SCC en acero austenítico AISI 304 utilizado para almacenamiento de agua caliente.

El contenido en níquel también provoca una mayor resistencia. La **Figura 2.5** detalla cómo el tiempo de fallo aumenta al aumentar la cantidad de níquel; teniendo peor comportamiento un 316 que el Alloy 825 [15].

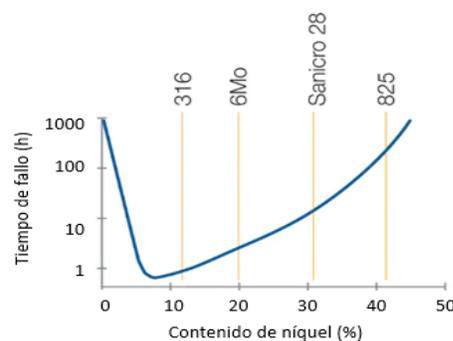


Figura 2.5. Tiempo de fallo de diferentes aleaciones en función del contenido de níquel.

f) Fragilización por hidrógeno

Este tipo de fallo consiste en el daño mecánico de un metal debido a la penetración de hidrógeno en el metal, causando la pérdida de ductilidad y resistencia a la tracción [20]. La **Figura 2.6**, muestra un esquema del proceso que ocurre en este tipo de fallo [21]. Tras el proceso de hidrogenación, los átomos de hidrógeno disueltos interactúan con el metal expuesto. Cabe destacar que existe algo de controversia en la comunidad científica en este tipo de fallo [22].

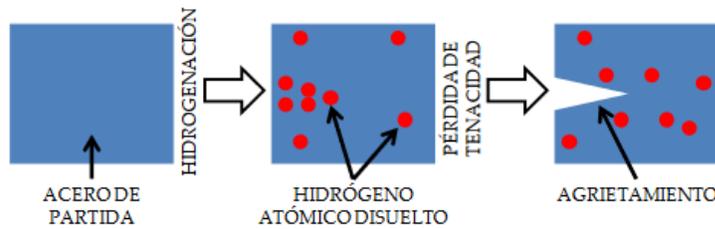


Figura 2.6. Esquema de la secuencia del agrietamiento por hidrógeno.

Para finalizar, en la **Figura 2.7**, se muestra el fallo de una tubería de vapor geotérmico en Islandia [8].



Figura 2.7. Tubería de vapor geotérmico en Islandia que presenta fragilización por hidrógeno (HE).

g) Agrietamiento bajo tensión de sulfuros

Es un tipo especial de fragilización por hidrógeno (HE) en estado sólido [23,24], y se produce en los metales a causa del efecto combinado de las tensiones de tracción y la corrosión por presencia de H_2S [25].

En ambientes geotérmicos con vapor, el H_2S reacciona con la superficie y forma una película de corrosión (FeS y MnS) e iones de hidrógeno libres (H^+). El ion hidrógeno libre normalmente no se difunde en el metal, pero el ion sulfuro (S^{2-}) actúa como un veneno y promueve la absorción del hidrógeno, que queda atrapado en la estructura del metal y provoca la fragilización del metal [9,17].

A diferencia de lo que ocurre en el agrietamiento por corrosión bajo tensión (SCC), la gravedad de SSC disminuye a medida que aumenta la temperatura y el nivel de pH, y a medida que disminuyen la concentración de H_2S , el límite elástico y la tensión. El hecho de aumentar el riesgo a bajas temperaturas es debido a la ductilidad del material. Se sabe que el oxígeno tiene poco o ningún efecto sobre el mecanismo SSC. Se trata de un fallo catastrófico debido a una fractura frágil [26].

La **Figura 2.8** muestra la superficie de fractura de material ferrítico tras el ensayo de velocidad de deformación lenta (SSRT) [24].

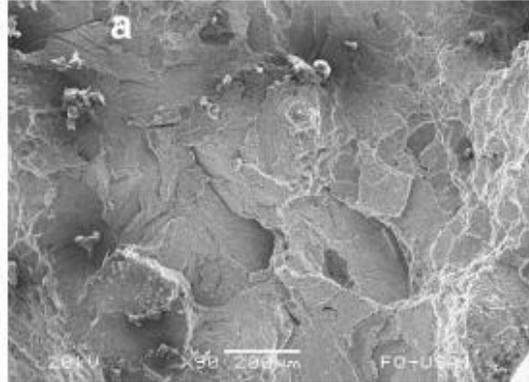


Figura 2.8. Micrografía de la superficie de fractura para un material ferrítico tras el ensayo SSRT a 25 °C.

La norma NACE MR0175 [27] da una idea de la severidad del ambiente que se encuentra en un entorno de H_2S . Esta norma sirve como recurso para la selección de los materiales en equipos que son utilizados en ambientes de petróleo y gas.

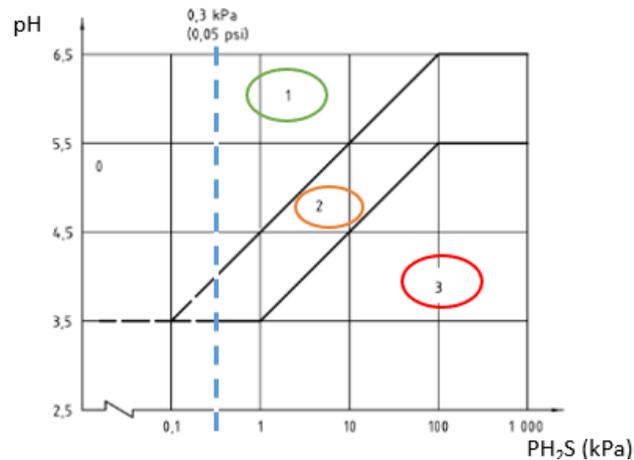


Figura 2.9. Región de severidad para el agrietamiento por tensión de sulfuros (SCC), en función del pH y de la presión parcial de H_2S .

Puede observarse en la **Figura 2.9** como los requerimiento de los materiales suele empezar a partir de una presión parcial de H_2S de 0,3 kPa (0,05 psi). La región 1, es la región donde es poco probable que se dé SCC; no presenta ningún tipo de restricciones especiales. La región 2, por el contrario, es la zona de transición. No siendo necesario un material específico y calificado para la corrosión. Por último, la zona 3, donde se puede dar SCC. Aquí es necesario realizar ensayos que son calificados para la corrosión (dureza o tracción entre otros).

La aparición de SSC depende de la resistencia del acero, la concentración de tensiones y sus niveles, la composición química, la microestructura del acero y la concentración de hidrógeno. Los aceros de alta

resistencia son más susceptibles a SSC que los aceros de baja resistencia [28]. Aleaciones de níquel (Alloy 825 o Alloy 625, C-276 o Alloy 400) pueden ser soluciones potenciales para evitar este tipo de corrosión.

h) Agrietamiento inducido por hidrógeno

Este tipo de agrietamiento ocurre cuando los iones de hidrógeno (H^+) se difunden en las interfases débiles que presenta el metal; tales como, laminaciones, inclusiones o huecos. Se recombinan y forman hidrógeno molecular, causando la formación de grietas [17,29,30]. Las grietas causadas por la acumulación de hidrógeno generalmente se propagan paralelas a la superficie del material. Bajo la influencia de la tensión de tracción residual o aplicada, las grietas pueden enlazarse y propagarse de manera escalonada hasta que ocurre una falla catastrófica [17]. La **Figura 2.10** muestra un ejemplo de una grieta en sección transversal de un material ferrítico [29].

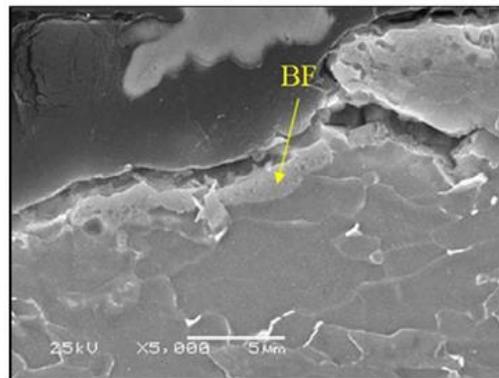


Figura 2.10. Imagen obtenida mediante el SEM donde se observa la propagación de la grieta de un material ferrítico tras agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC).

La **Figura 2.11** muestra regiones de estabilidad y riesgo para el HIC, en un sistema con H_2S y CO_2 . Las regiones de estabilidad se modifican en función del pH [31]. Si se compara la **Figura 2.11a** con la **2.11b**, se observa como cuanto menor sea el valor de pH, el riesgo a HIC aumenta. Esta fragilización de hidrógeno puede ser evitada seleccionando un material que contenga un porcentaje de níquel entre 10 % y 30 % [32].

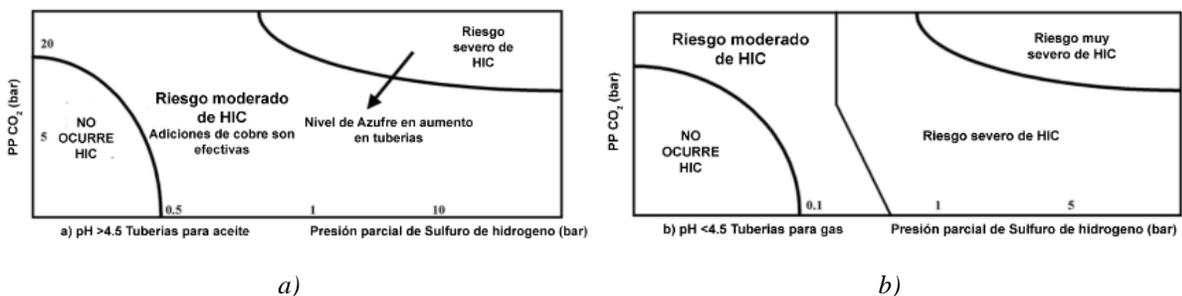


Figura 2.11. Rango de estabilidad y de riesgo de agrietamiento inducido por hidrógeno, cuando el pH es a) > 4,4 y b) < 4,5.

De esta manera en la **Figura 2.12** puede observarse como aleaciones que presentan este contenido tienen poca fragilidad. Mientras que, aleaciones con contenido menor del 10 % o superior al 30 %, se vuelven frágiles [15].

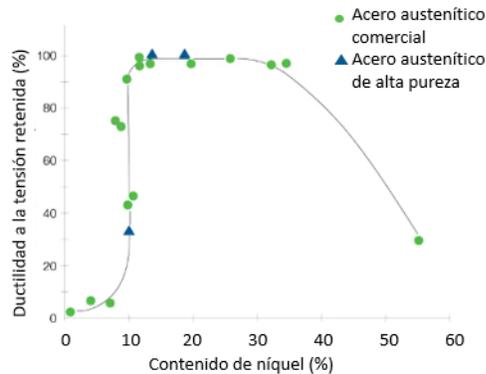


Figura 2.12. Ductilidad retenida en función del contenido en níquel de la aleación.

i) Corrosión por fatiga

Consiste en una fractura prematura cuando se imponen esfuerzos cíclicos sobre un material en un ambiente corrosivo, y presenta mayor peligro en los medios donde se ha producido corrosión por picaduras. Estas picaduras actúan como tensión, e inician grietas por fatiga, que conducen a la falla por corrosión por fatiga [26].

Puede ocurrir en tuberías que transportan vapor o líquidos calientes a temperaturas variables debido a las tensiones cíclicas de la vibración causada por la presión variable, y la expansión y contracción periódicas de la tubería causadas por ciclos térmicos. También puede ocurrir en piezas de turbinas utilizadas en centrales eléctricas geotérmicas debido a la carga cíclica y al entorno corrosivo [33].

Tras realizar pruebas de fatiga por corrosión en campos geotérmicos de alta temperatura para diferentes materiales. Algunas investigaciones han demostrado que la vida útil de fatiga del acero era menor en el vapor geotérmico que en el aire y dependía de la microestructura del acero. Los aceros martensíticos tuvieron una vida útil más corta en el vapor geotérmico que los aceros austeníticos. En la **Figura 2.13**, se muestra una micrografía obtenida de la superficie de fractura del 13Cr [34].

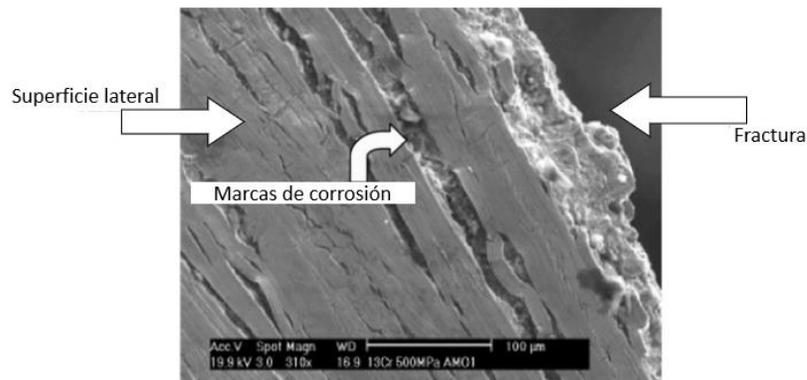


Figura 2.13. Superficie lateral del 13Cr, donde se detectan las marcas de corrosión que pueden ser inicio de rotura.

2.1.2. ASPECTO CINÉTICO DE LA REACCIÓN

2.1.2.1. Curva de polarización potenciodinámica

La medida electroquímica realizada consiste en un ensayo potenciodinámico para la obtención de la curva de polarización (PDP, *Potentiodynamic Dynamic Polarization*). Fue diseñado en 1960, y el objetivo final es predecir la tasa de corrosión o degradación localizada y la resistencia a la corrosión en un corto intervalo de tiempo [35].

Se utiliza en materiales o aleaciones en las que presentan un comportamiento de pasivación espontáneo y están sometidos a corrosión localizada [36]. La curva de polarización relaciona los valores de potencial (frente a un electrodo de referencia) con la densidad de corriente por medio de un potenciostato. Se van realizando barridos del potencial en sentido anódico y catódico para obtener valores de potencial e intensidad de acuerdo a la norma ASTM G61 [37]; formando de esta manera la composición de la curva de polarización (**Figura 2.14**) [38].

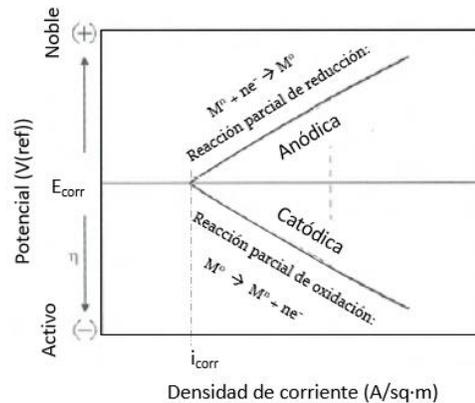


Figura 2.14. Diagrama de polarización con electrodo reversible.

Los potenciales de referencia pueden ser diferentes, y para la realización de una correcta comparativa se debe tener en cuenta que el electrodo de referencia sea el mismo.

Cuando un electrodo metálico está en equilibrio, la corriente parcial para la reacción directa (oxidación) y la corriente para la reacción inversa (reducción) son exactamente iguales y opuestas; no hay flujo de corriente neto (sobretensión); obteniendo el potencial de corrosión (E_{corr}) de la **Figura 2.14**. Al valor de E_{corr} le corresponde un valor de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), definido como la suma de la densidad de corriente de los electrones y la de los huecos; esto es, la cantidad de corriente por unidad de superficie que se encuentra en movimiento en el metal [39].

Con polarización grande, en la región potencial donde predomina la velocidad de una sola reacción de corrosión parcial, la representación gráfica potencial frente al logaritmo de la densidad de corriente proporciona dos líneas rectas. Gracias al método de la extrapolación de Tafel [40] se pueden obtener el E_{corr} y

la i_{corr} . Se extrapola la corriente en las dos regiones de Tafel (reacciones de la curva anódica y catódica), dando lugar a un punto de corte donde se obtienen los dos parámetros. Obsérvese la **Figura 2.15** [38,41].

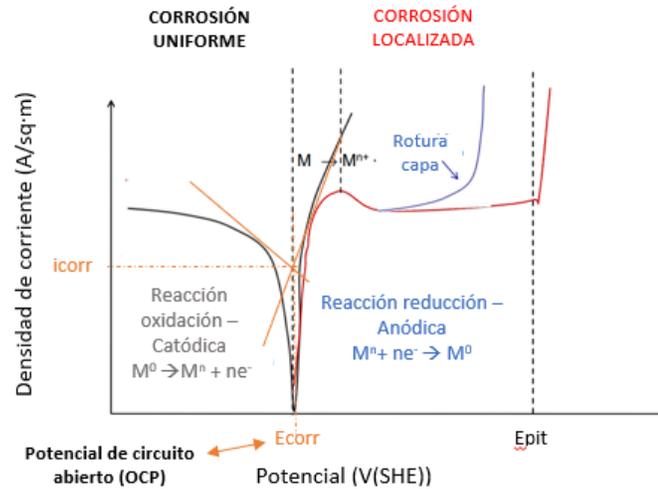


Figura 2.15. Curva de polarización con los parámetros relevantes y extrapolación de Tafel.

En ese punto la i_{corr} es cero; la intensidad de la reacción de oxidación es la misma que la de la reacción de reducción; al potencial de corrosión también se le denomina el potencial de circuito abierto (OCP, *Open Circuit Potential*). Dicho de otra manera, los electrones que se ceden en la reacción de oxidación se consumen en la reacción de reducción. En este momento, el potenciostato no mide corriente [42].

Este método de extrapolación gráfica puede presentar diversas desventajas, y debido a ello puede conducir a varios valores: [38,43,44]:

- La geometría de la muestra necesita un control estricto para obtener una corriente uniforme en todo momento.
- La probeta puede ser dañada por alta corriente.
- La región de Tafel puede estar oculta por la existencia de más de una polarización de activación; se selecciona mal la pendiente, y por consiguiente el valor de la densidad de corriente de corrosión o potencial puede variar en un factor de 5 a 10.

2.1.2.2. Fenómeno de pasivación

Este fenómeno tiene como fundamento la polarización, y se entiende como la propiedad de permanecer inertes diferentes metales y aleaciones en un medio determinado. Forman una película muy delgada e invisible (capa) de un óxido que protege el acero del ambiente corrosivo; actuando como aislante [45]. Si se observa este fenómeno por el aspecto termodinámico de los materiales, debería tener un comportamiento activo; esto es, disolverse por medios de corrosión electroquímica a una determinada velocidad. Se dice que presenta el fundamento de la polarización debido a que la superficie del metal o aleación es inmune a la corrosión cuando alcanza el grado de polarización; esto ocurre a potenciales más negativos.

Como la capa actúa de aislante, presenta baja porosidad, y los productos oxidados proporcionan una capa de poco espesor y compacta, la cual está adherida al metal. También puede formarse debido a la presencia de capas de oxígeno u otro gas que son absorbidas en la superficie del metal. Puede ocurrir que el metal a pesar de tener un potencial de corrosión bajo, se pasive en condiciones atmosféricas. Se alea con otros metales y provoca el aumento de su resistencia a la corrosión [46,47].

La curva típica de polarización de un material pasivable se muestra en la **Figura 2.16**; destacada en los aceros inoxidable [9,38,48]. Por encima del potencial de corrosión (E_{corr}) y por debajo del potencial de picadura (E_{pit}), el material se pasiva de forma espontánea.

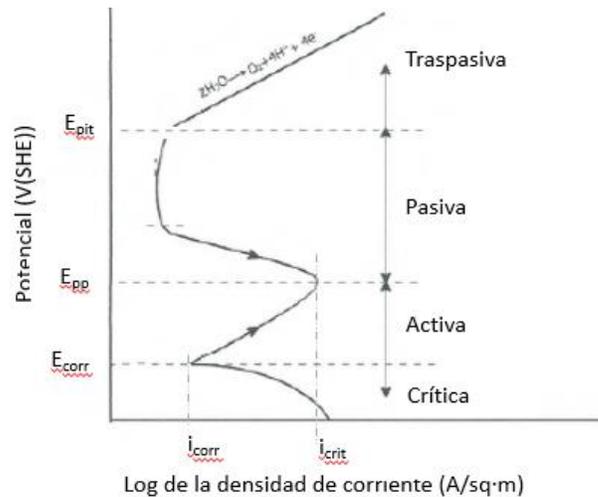


Figura 2.16. Comportamiento típico de disolución anódica de un metal activo-pasivo; donde E_{corr} es el potencial de corrosión, E_{pp} es el principal potencial de pasivación, y E_{pit} es el potencial de picadura.

En la **Figura 2.16**, se observa la región activa de oxidación; produciéndose la oxidación hasta la pasivación primaria. En el potencial de pasivación primaria (E_{pp}), la superficie comienza a pasivarse y la corriente se invierte. La densidad de corriente a este potencial es la necesaria para la formación de la película crítica del ánodo (I_{crit}). En este punto, la superficie metálica está cubierta con una película protectora.

Al aumentar el potencial, la corriente disminuye, pero se detiene en la densidad de corriente pasiva, debido a la formación completa de la película protectora. El aumento de potencial ya no afecta a la corriente debido a la película de pasivación sobre la superficie del metal y la corriente es una constante en esta región y se conoce como la región pasiva. La corriente no cambia con el aumento del potencial en esta región. El gran aumento del potencial en la zona pasiva es debido a la reacción de descomposición del agua (evolución del oxígeno), o la rotura de la capa pasiva y el fenómeno de corrosión localizada. En este punto se obtiene el valor del potencial de picadura (E_{pit}). A pesar de ello, esta película es inestable en presencia de iones de cloruro y puede desaparecer. Cuanto mayor es el potencial de picadura (E_{pit}) más resistente es el material a este tipo de ataque [49].

Por último se tiene un rápido aumento en la corriente anódica [50], llegando a la región transpasaiva; y en función del material a estudio, el potencial a la que ocurre es diferente [14]. El alto potencial comienza a destruir la película pasiva. Aumentando así la corriente y por lo tanto la corrosión [35].

En el caso de un material en un ambiente corrosivo, la formación de la capa pasiva presenta dos pasos. Por un lado, la película pasiva que es rica en cromo se va disolviendo en la solución, para luego seguidamente adentrarse el cromo en el material y difundirse en el metal. Una vez formada la película pasiva, la velocidad de reacción del metal irá disminuyendo. La película pasiva presenta una capa interna de Cr_2O_3 y una porosa externa de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Según va aumentando la temperatura, el primer paso es mucho más rápido que el segundo; provocando que la capa pasiva sea más fina y con más posibilidad de rotura [51–53]. Puede darse el caso, que ocurra una segunda pasivación, tal y como se puede observar en la **Figura 2.17**.

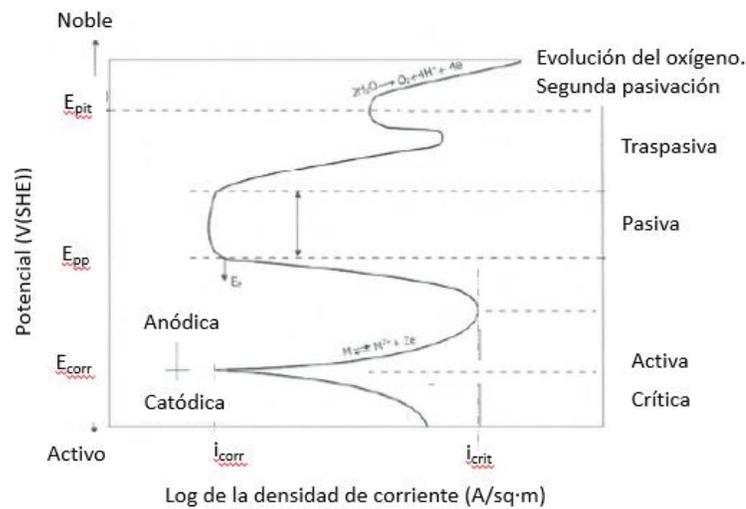


Figura 2.17. Comportamiento típico de una disolución anódica de un metal activo-pasivo; añadiendo una segunda región pasivante.

En función del ciclo de histéresis, se puede tener una idea del comportamiento del material. La **Figura 2.18** muestra un ejemplo de las dos condiciones posibles.

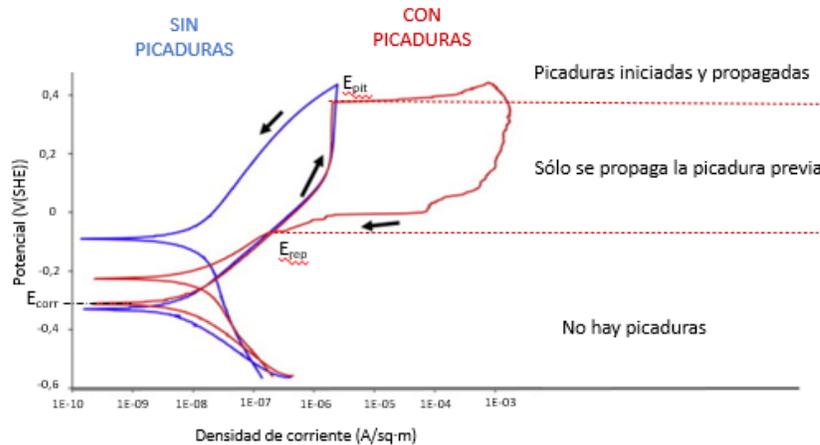


Figura 2.18. Curvas de polarización con picaduras (corrosión localizada) y sin picaduras.

En la **Figura 2.18** se observa un nuevo parámetro; potencial de repasivación (E_{rep}); definido como el potencial en el que se detiene la velocidad de crecimiento de las picaduras. Por debajo de este valor, el material se encuentra en estado pasivo (forma una capa que inhibe las reacciones) [48]. Si la histéresis es hacia valores más positivos (valor de la densidad de corriente de la curva hacia adelante o curva de exploración menor que la curva inversa), será indicativo de corrosión localizada o por picaduras. En estos casos, la picadura puede continuar y perforar la muestra. La cantidad de corrosión localizada o picaduras viene determinada por la diferencia que existe ($E_{pit}-E_{rep}$), donde E_{rep} debe ser más pequeño que E_{corr} . Por el contrario, si la curva inversa presenta valores más negativos, la picadura se repasiva y no habrá inicio de corrosión localizada. En este caso, E_{rep} presenta valores más nobles que E_{corr} [35,54].

En función de donde se encuentre el potencial, podemos tener tres escenarios [35]:

- Entre el potencial de repasivación (E_{rep}) y el potencial de corrosión (E_{corr}): la zona donde la película pasiva es estable, y no se van a iniciar ni crecer las picaduras. Se trata de la zona de pasividad perfecta.
- Entre el potencial de picadura (E_{pit}) y el potencial de repasivación (E_{rep}): sólo se propagan las picaduras que existían ya, pero no se nuclean nuevas.
- Si el potencial es mayor al potencial de picadura (E_{pit}): la picadura se va a seguir iniciando y propagándose.

Los aceros inoxidable, para una buena pasivación, sólo requieren cantidades muy pequeñas de especies oxidantes. Ambientes como el aire y el agua son suficientes para pasivar los aceros inoxidable. El daño químico o mecánico a la película pasiva puede curar o volver a pasivar en ambientes oxidantes. Vale la pena señalar que los aceros inoxidable son los más adecuados para su uso en ambientes oxidantes neutros o débilmente reductores. Pero no son particularmente adecuados para ambientes con ácido clorhídrico [45].

Por último, se observa en la **Figura 2.19** el efecto que presentan diferentes parámetros (temperatura, composición química, acidez o basicidad) en la curva de polarización.

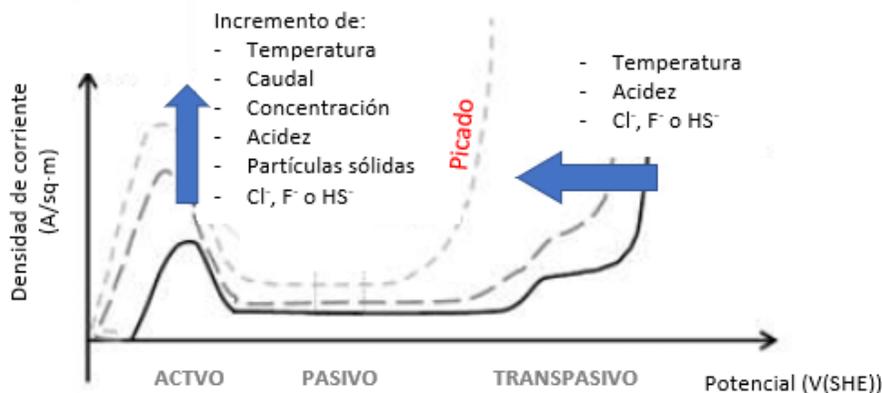


Figura 2.19. Efecto de la variación de la temperatura, acidez del medio o composición, en la curva de polarización, y en la resistencia a la corrosión.

La acidez, los cloruros o la temperatura, provocan un efecto negativo; observando como aumenta la probabilidad de picado, rompiendo la capa pasiva y disminuyendo el valor de la corriente [63]. Los iones despasivantes, provocan la desviación de la curva anódica a valores de corriente altos (efecto no deseado). Un pH y temperatura alto provocan un efecto positivo en el rango de pasivación, evitando así un incremento de la velocidad de corrosión y una disminución del rango de pasivación [56,57].

2.1.2.3. Velocidad de corrosión

Si se desea conocer cuál es la cantidad del metal en gramos (m) que ha sido corroído o electrodepositado en el cátodo en la disolución acuosa, se tiene la ecuación de Faraday:

$$m = \frac{I \cdot M \cdot t}{F \cdot n} \quad (2.1)$$

donde I es el flujo de corriente generada durante todo el proceso de corrosión en A, t es el tiempo al que está expuesto la corrosión en s, M es la masa atómica del metal en g/ mol, n es el número de electrones producido o consumido en el proceso (valencia atómica) en mol y F es la constante de Faraday la cual tiene un valor de 96500 C/mol o 96500 A·s/mol.

En ocasiones, la cantidad de metal corroído en g/s, se expresa en función de la densidad de corriente o intensidad de corriente (i) en unidades de A/cm², quedando la ecuación de la cantidad de metal corroído como la ecuación (2.2) en unidades de g/cm². s:

$$m \left(\frac{g}{cm^2 \cdot s} \right) = \frac{i_{corr} \cdot M \cdot t}{F \cdot n} \quad (2.2)$$

Conocida la pérdida de masa o la densidad de corriente, puede obtenerse la velocidad de corrosión o la penetración de ataque realizando una serie de modificaciones [58]. La velocidad de corrosión es directamente proporcional a la intensidad que circula, y es definida como la ecuación siguiente [59]:

$$v_{corr} (\mu m/año) = 36,5 \cdot \frac{m}{\rho} \quad (2.3)$$

Donde ρ es la densidad del metal en g/m³ y m es la pérdida de masa en g/m³.s. Esta velocidad de corrosión determina como el material se va deteriorando de manera generalizada.

Existen valores de aceptación para el acero en función del valor obtenido en la velocidad de corrosión. La **Tabla 2.1** muestra los valores de aceptación o de rechazo para la velocidad de corrosión [60]. El valor límite bueno/excelente se encuentra en 5 MPY o 0,1 mm/año. Mientras que a valores mayores de 20 MPY o 0,5 mm/año, el material se considera pobre o inaceptable.

2. Fundamento teórico

Tabla 2.1. Valores de velocidad de corrosión y densidad de corriente para una excelente resistencia o para ser rechazado el material.

Resistencia	V_{corr}	
	MPY ($\mu\text{m/año}$)	mm/año
Excepcional	<1	<0,02
Excelente	1-5	0,02-0,1
Bueno	6-20	0,2-0,5
Aceptable o regular	21-50	0,6-1
Pobre	51-200	1-5
Inaceptable o rechazo	>200	>5

En un tubo de acero inoxidable resistente a la corrosión, es aceptable hasta una velocidad de 0,1 mm/año. Mientras que en las cadenas de mar existe un rango de velocidades de corrosión (0,1-0,3 mm/año). Para otros materiales de alto valor añadido, no es aceptable una velocidad mayor de 1 $\mu\text{m/año}$. Un valor de velocidad de corrosión menor de 1 MPY o 0,02 mm/año significa que el material a estudio presenta una pérdida de peso en la superficie metálica o una pérdida de material aceptable; esto es, el material tiene un comportamiento excelente. Por el contrario, si el material presenta una velocidad de corrosión mayor de 200 MPY o 5 mm/año, el material tendrá un comportamiento inaceptable, y debe ser rechazado. Un material puede ser aceptado con una velocidad de corrosión hasta 6 - 20 MPY o 0,2 - 0,5 mm/año.

El porcentaje de cromo también provoca un efecto positivo en la velocidad de corrosión. En la **Figura 2.20** se muestra la evolución de la velocidad de corrosión con la adición del cromo [45].

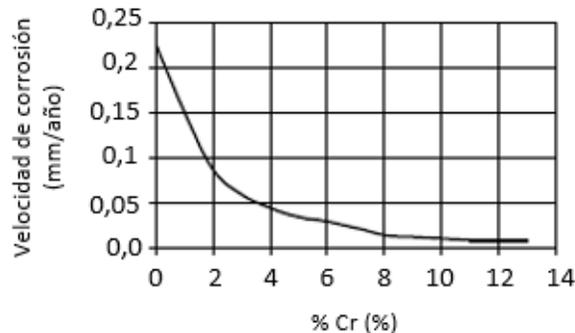


Figura 2.20. Efecto de la adición de cromo en la pasividad y la velocidad de corrosión.

A medida que se agrega cromo al acero, se observa una rápida reducción de la tasa de corrosión alrededor del 10 % debido a la formación de esta capa protectora o película pasiva. Para obtener una película pasiva compacta y continua, se requiere un contenido de cromo de al menos el 11 %. La pasividad aumenta al aumentar el contenido de cromo hasta aproximadamente un 12 % de cromo. Esta es la razón por la que muchos aceros inoxidables contienen un 17-18 % de cromo.

Por lo tanto, como conclusión puede decirse que el cromo es el elemento que más efecto tiene en la resistencia a la corrosión del acero inoxidable. Junto con éste, también se encuentra el molibdeno, nitrógeno y níquel. En un entorno con ácido sulfúrico, el cobre también contribuye a la buena resistencia. Por el contrario, en ambientes de alta temperatura, el silicio o el aluminio provocan un efecto positivo.

2.1.2.4. Factores que afectan la cinética de la reacción

Existen varios factores relacionados con el fluido geotérmico que influyen en el proceso de corrosión [7,8]:

a) Temperatura

La velocidad de corrosión generalmente aumenta con el aumento de la temperatura (conocida como corrosión seca). Aun así, los efectos de la temperatura son complicados, y a mayor temperatura, la velocidad de corrosión puede disminuir debido a la disminución de la solubilidad de los gases. Esto puede ocurrir en un sistema con oxígeno, donde el aumento de la temperatura puede provocar primero una velocidad de corrosión elevada, pero luego una disminución a causa de la disminución de la solubilidad del oxígeno y la concentración de oxígeno [33].

Una temperatura más alta aumenta la probabilidad de agrietamiento por corrosión bajo tensión (SCC), mientras que se reducen las posibilidades de agrietamiento por tensión de sulfuros (SSC). La susceptibilidad al agrietamiento por tensión de sulfuros (SSC) alcanza un máximo alrededor de la temperatura ambiente, pero luego disminuye con el aumento de la temperatura en el rango de 25 a 200 °C [17]. Existe un punto donde la tasa de corrosión disminuye con el aumento de la temperatura, debido a la formación de capas protectoras.

b) pH

Por regla general, la velocidad de corrosión aumenta con la disminución del pH, cuando la acidez del fluido aumenta (medio menos alcalino). En la ecuación (2.4) se puede observar el cálculo de la medida de concentración de iones hidrógeno:

$$pH = -\log_{10} [H^+] \quad (2.4)$$

El nivel de pH influye en la pasividad de muchas aleaciones metálicas. La formación de la película pasiva de estos metales depende del nivel de pH, si es demasiado bajo el pH (medio ácido), la película no se puede formar y la aleación es vulnerable a la corrosión [26]. Esto puede ocurrir en áreas localizadas de la superficie del metal y dar lugar a formas graves de corrosión, tales como la corrosión por grietas, agrietamiento por corrosión bajo tensión (SCC) y picaduras [3]. A pesar de eso, esta aclaración entra en conflicto con la adición del H₂S o CO₂; la cual va a mencionarse a continuación.

c) Dióxido de carbono (CO₂)

El nivel de pH de los fluidos geotérmicos está controlado en gran medida por el CO₂. Una mayor concentración de CO₂ da como resultado una disminución del nivel de pH y una mayor acidez. El CO₂ es muy soluble en agua, 100 veces más soluble que el oxígeno, por lo cual puede acelerar la corrosión uniforme. Junto con la presencia de H₂S, es la razón principal de la corrosión del acero y las aleaciones de hierro en los fluidos geotérmicos [61]. En el apartado siguiente, se va a detallar con gráficas el efecto de esos dos gases, en el valor del pH.

Cuando un material se encuentra expuesto a gases que contienen carbono; tales como, CO₂, CO o CH₄, puede aparecer el denominado proceso de carburización. El carbono es recogido por la superficie del acero, formando así los denominados carburos de cromo principalmente. La absorción de dicho elemento provoca que el acero inoxidable se fragilice intergranularmente. La capa protectora del acero se rompe, difundándose así hasta el interior; los granos se separan rápidamente de la superficie del acero, siendo un ataque rápido y serio. La captación del carbono puede ocurrir desde una temperatura de 400 °C hasta 800 °C en atmósferas reductoras; esto es, en cantidades escasas de oxígeno libre y otros gases oxidantes. También puede provocar un empobrecimiento de cromo; teniendo un efecto negativo en el valor de la resistencia a la sulfuración u oxidación [45].

El grado de carburización depende en gran medida de la temperatura, cantidad de oxígeno y carbono que exista en el ambiente, y de la composición química que presente el acero en cuestión. La **Tabla 2.2** muestra un ejemplo del grado de carburización para diferentes materiales expuestos a 910 °C durante 7340 horas [62]. Como puede observarse en la **Tabla 2.2** el cromo y el níquel son elementos de aleación que proporcionan un efecto bueno en la resistencia a la carburación; observando un grado de carburación del 0%.

Tabla 2.2. Carburación después de 7340 horas a 910 °C en una atmósfera de 34 % H₂, 14 % CO, 12,4 % CH₄, 39,6 % N₂.

Grado	Composición (%)			% Carbono
	Cr	Ni	Otros	
304	18	9	-	2,6
302B	18	9	2,5 Si	0,1
321	18	10	Ti	1,5
347	18	10	Nb	0,2
316	17	11	2 Mo	1,0
309S	23	13	-	0
310S	25	20	-	0
314	25	20	2,5 Si	0
330	15	35	-	0,9

d) Sulfuro de hidrógeno (H₂S)

El H₂S es, junto con el CO₂, la razón principal de la corrosión del acero en los fluidos geotérmicos, debido a que el H₂S reacciona con el acero para formar películas de corrosión. En caso de romperse, puede causar un ataque de corrosión acelerado. También presenta un efecto importante en el valor del pH tal y como ocurre en el caso del CO₂ [63].

En un ambiente con H₂S en contacto con una tubería, pueden formarse diferentes capas superficiales de sulfuros de hierro [64]. Estos minerales se pueden clasificar dentro de la categoría de sulfuros, carbonatos y nitratos, u óxidos [65]. La troilita o la mackinawita son minerales sulfuros (FeS). Mientras que la siderita (FeCO₃) dentro de los minerales carbonatos y nitratos. Por último, la magnetita (Fe²⁺Fe³⁺₂O₄) es de los denominados minerales óxidos [66]. Esta última, es una de las primeras capas que se forman normalmente [31]. La **Figura 2.21** presenta un diagrama esquemático de la formación de la capa [67].

La temperatura en la formación de esta capa es un factor a tener en cuenta también. La primera capa (magnetita), puede formarse hasta una temperatura de 90 °C, mientras que, a partir de ésta, la troilita. Con la excepción de un contenido en cromo elevado, el sulfuro de hierro (FeS) provoca un efecto muy importante de corrosión. Debido a ello, los aceros que presentan un contenido bajo en níquel son utilizados para ambientes que contengan azufre o compuestos que sean reductores de azufre. Dicho de otra manera, aleaciones al cromo; presentan una muy buena resistencia a la sulfuración, y debido a ello, son útiles en ambientes geotérmicos que generalmente contienen H₂S [45].



Figura 2.21. Esquema del proceso de corrosión a 150 °C, en ambiente a) libre de H₂S, y b) con H₂S.

Es la principal fuente de hidrógeno para la fragilización por hidrógeno (HE) y el agrietamiento por tensión de sulfuros (SSC) de metales en entornos geotérmicos [61]. La **Tabla 2.3** muestran una serie de materiales, junto con la velocidad de corrosión del material en ambiente de H₂S entre 400-500 °C [45].

Tabla 2.3. Velocidad de corrosión para diferentes aceros inoxidable en un ambiente de H₂S a presión atmosférica.

Grado	Composición (%)		Velocidad de corrosión (mm/año)	
	Cr	Ni	400 °C	500 °C
Acero con 5 % Cr	5	-	6,1	25,4
Acero con 9 % Cr	9	-	5,1	17,8
403	13	-	3,3	10,2
431	17	-	2,3	5,1
446	26	-	No ataque	2,5
304	18	9	2,0	2,1
310S	25	20	1,5	2,5

El acero inoxidable austenítico (porcentaje de cromo de 18 %), presenta una velocidad de corrosión de 1,5 mm/año; mientras que otro acero con un 5 % de cromo; tiene una velocidad de corrosión de 6,1 mm/año. El acero con 5 % de cromo experimenta un ataque más rápido, y más grave.

e) Sulfatos (SO₄²⁻)

En la mayoría de los fluidos geotérmicos, el sulfato tiene poco efecto sobre la corrosión. En algunas corrientes que contienen bajas cantidades de cloruro, el sulfato puede ser un anión agresivo pero, rara vez causa el mismo ataque severo localizado que el cloruro [3].

Para evaluar el efecto de la temperatura y la concentración en un entorno específico, se realizan los denominados diagramas de isocorrosión. Representan los límites del material en un rango de concentración y temperatura determinadas. La **Figura 2.22** muestra un ejemplo de la combinación concentración y temperatura para diferentes aleaciones. Correspondientes a una velocidad de corrosión de 0,1 mm/año; limitación de resistencia para considerar que un material es resistente a la corrosión [68].

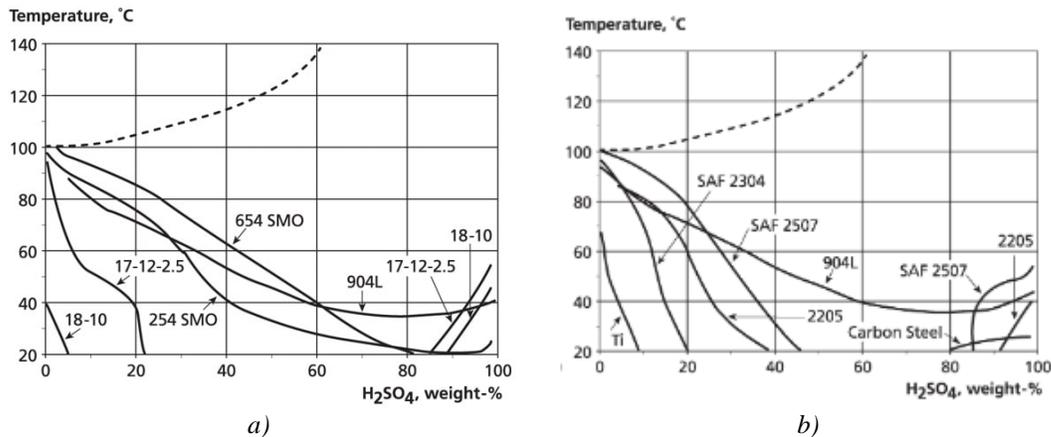


Figura 2.22. Diagrama de isocorrosión en ambiente de ácido sulfúrico puro, con una velocidad de corrosión de 0,1 mm/año, en a) aceros austeníticos [69], y b) aceros inoxidables dúplex y superdúplex o aceros al carbono [70].

En la **Figura 2.22a**, cabe destacar que la agresividad del H_2SO_4 aumenta al aumentar la temperatura, es más alta para concentraciones en el rango de 40-70 %. Por el contrario, el ácido sulfúrico concentrado (concentraciones mayores de 80 %) presenta menor agresividad, que disoluciones más diluídas. Por ejemplo, la aleación 904L, tiene una buena resistencia a la corrosión en todo el intervalo de adición de H_2SO_4 ; debido a ello, es uno de los recomendados para ambientes que presentan ácido sulfúrico. Por el contrario, el 17-12-2.5 (UNS 1.4410 o 316) ofrece una ventaja significativa sobre el 18-10 (UNS 1.4301 o 316) en bajas concentraciones. Hasta un 22 % a temperatura ambiente, solo disminuyendo gradualmente con una temperatura de hasta 40 °C y luego más rápidamente a alrededor del 5 % a 60 °C.

La **Figura 2.22b**, muestra el caso de aceros inoxidables dúplex y superdúplex. Para el acero 2205 (UNS 1.4462), a temperatura ambiente es aceptada una composición hasta un 40 %, pero a una temperatura de 80 °C cae en un 12% aproximadamente. Por el contrario, para el caso del superdúplex 2507 (UNS 1.4410), tiene una mejora al 45 % a temperatura ambiente [71].

A pesar de ello, también se puede evaluar el efecto que tienen los diferentes elementos de aleación en la máxima concentración de cloruros que puede tener para evitar la pérdida de pasividad (**Figura 2.23**) [45]. Los altos niveles de cromo, níquel y molibdeno afectan positivamente a la concentración máxima que se puede tener para una resistencia óptima; a mayor porcentaje, mayor cantidad de H_2SO_4 es aceptada.

Grado	Composición (%)		
	Cr	Ni	Mo
904L	20	25	4,5+Cu
254 SMO	20	18	6,2
2205	22	6	3
329	25	5	1,5
316	17	12	2,7
304	18	9	-
440C	17	-	-
4108	13	-	-

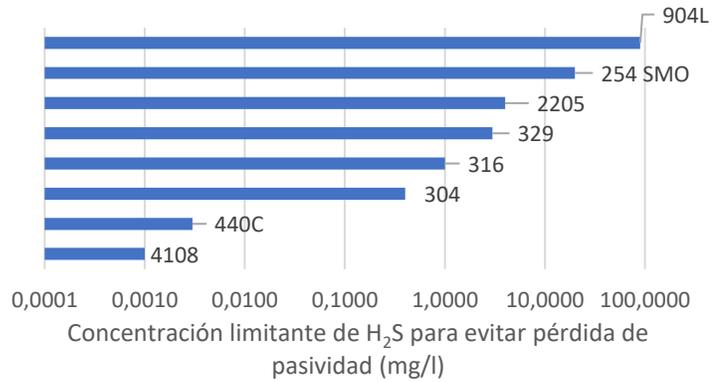


Figura 2.23. Concentraciones limitantes de ácido sulfúrico en mol/l, para evitar la pérdida de pasividad en varios aceros inoxidables a 25 °C.

f) Iones cloruro (Cl⁻)

Al igual que ocurre con la temperatura, el aumento de la concentración de iones cloruro aumenta la corrosión uniforme. El aumento de Cl⁻, promueve la activación y disolución del ánodo en el metal; intensificando el proceso de corrosión, **Figura 2.24a**. El pequeño tamaño de la molécula y la fuerte penetración (el cloruro penetra en la superficie de la matriz), provocan la descomposición local de los metales que forman películas pasivas, dando como resultado una disminución de la resistencia a la corrosión del metal y provocando una corrosión localizada; más grave que la corrosión uniforme [72]. Estos iones junto con los de hidrógeno, aceleran la velocidad de disolución de la mayoría de los metales; ambos pueden estar presentes en la grieta como resultado de la migración y la hidrólisis, **Figura 2.24b** [9].

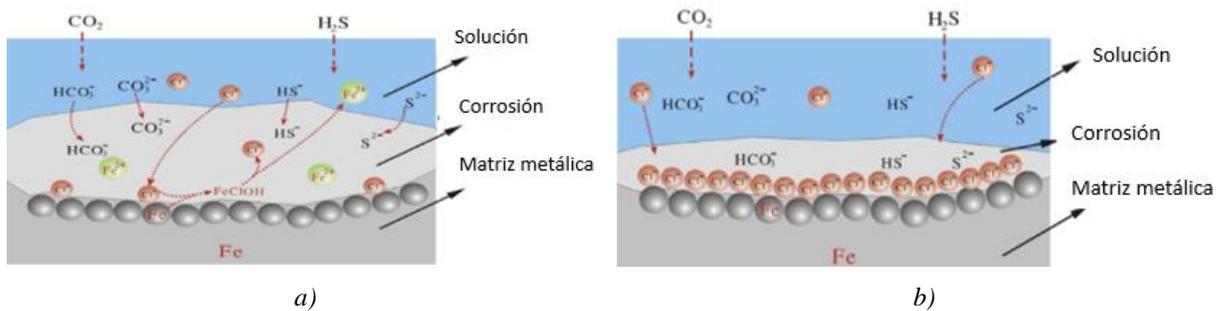


Figura 2.24. Diagrama esquemático de los iones cloruro como a) mecanismo de activación, y b) barrera.

Al romperse localmente la película, se puede producir un aumento en el riesgo de agrietamiento por corrosión bajo tensión (SCC), y corrosión por picaduras y grietas. El mayor riesgo de SCC ocurre cuando el vapor se condensa con iones cloruro en la superficie del acero, de modo que la concentración de cloruros se acumula y aumenta drásticamente la susceptibilidad de SCC [8]. La fuente de iones cloruro en el vapor geotérmico puede ser salmuera (NaCl) en áreas geotérmicas cercanas al mar o cloruro volátil transportado como HCl [73].

La **Figura 2.25** muestra la comparativa de líneas de isocorrosión para una aleación níquel-cromo-molibdeno (UNS 2.4819 o C-276) en ácido sulfúrico con 200 ppm de iones cloruro (marcado con línea punteada) y líneas de isocorrosión en ácido sulfúrico (marcado con línea continua). Ambos ensayos se han realizado en solución acuosa de H_2SO_4 y se muestran para una velocidad de corrosión de 50 mm/año o para 5 mm/año [74]. Cabe destacar de la **Figura 2.25**, que los iones cloruro contenidos en el ácido sulfúrico, incluso en cantidades muy pequeñas, pueden acelerar significativamente la tasa de corrosión del material.

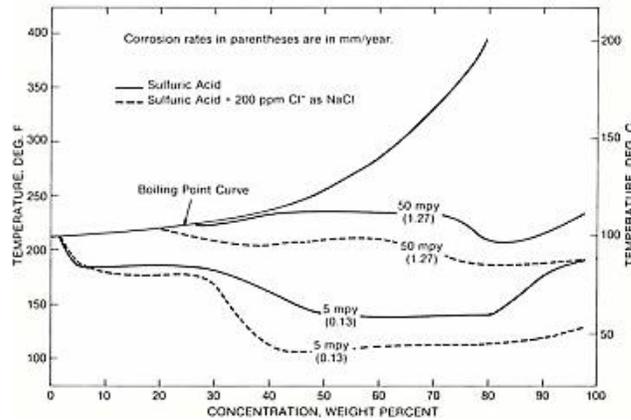


Figura 2.25. Diagrama de isocorrosión de la aleación níquel-cromo-molibdeno (UNS 2.4819) en ambiente de ácido sulfúrico con 200 ppm de iones cloruro.

2.1.3. ASPECTO TERMODINÁMICO DE LA REACCIÓN

A parte del aspecto cinético de la reacción, se debe tener en cuenta el aspecto termodinámico. Este nos da una indicación de la tendencia de las reacciones de los electrodos que se producen.

Para ello, se va a estudiar el diagrama de Pourbaix, el cual va a ayudar a determinar la presencia de corrosión [75]. Se trata de un diagrama de equilibrio electroquímico donde se representa el potencial (abcisas) en función del pH en ordenadas y ofrece información sobre fases termodinámicamente estables en un sistema electroquímico acuoso. Se trata de una combinación de los potenciales de los electrodos, junto con datos de solubilidades de óxidos o hidróxidos, y constantes de equilibrio [76]. Es una herramienta muy útil en el ámbito de la corrosión, celdas eléctricas, tratamiento de aguas o electrolisis industrial entre otras aplicaciones [77].

Normalmente suele ser en condiciones termodinámicamente estándar; esto es, agua a 25 °C. Se tiene en cuenta tanto el equilibrio químico como el electroquímico entre el electrolito (agua o disolución) y el metal. En este tipo de diagramas es incompatible obtener la velocidad a la que se da la corrosión. Solo ofrece información de las condiciones en las que se da dicha corrosión [78].

Los diagramas de Pourbaix normalmente se determinan mediante simulación debido a que es un proceso laborioso y costoso. Son construidos basándose en cálculos de la ecuación de Nernst y constantes de

equilibrio de los diferentes compuestos metálicos que presenta el sistema a estudio. Se puede obtener experimentalmente información con la utilización de la ecuación de equilibrio constante de Van't Hoff entre otras [9,77].

Nos ayudan a predecir zonas de pasivación, inmunidad o corrosión del metal en un medio agresivo determinado. Se van a determinar los tipos de óxidos que se forman y si se encuentran en disolución o no.

En la **Figura 2.26a** se muestra un diagrama de Pourbaix simplificado para el caso de níquel y agua a 25 °C. Mientras que en la **Figura 2.26b** el diagrama completo para el caso del dúplex 2205 sumergido en una solución geotérmica a 150 °C y 27,4 bar de presión parcial de CO₂ [79].

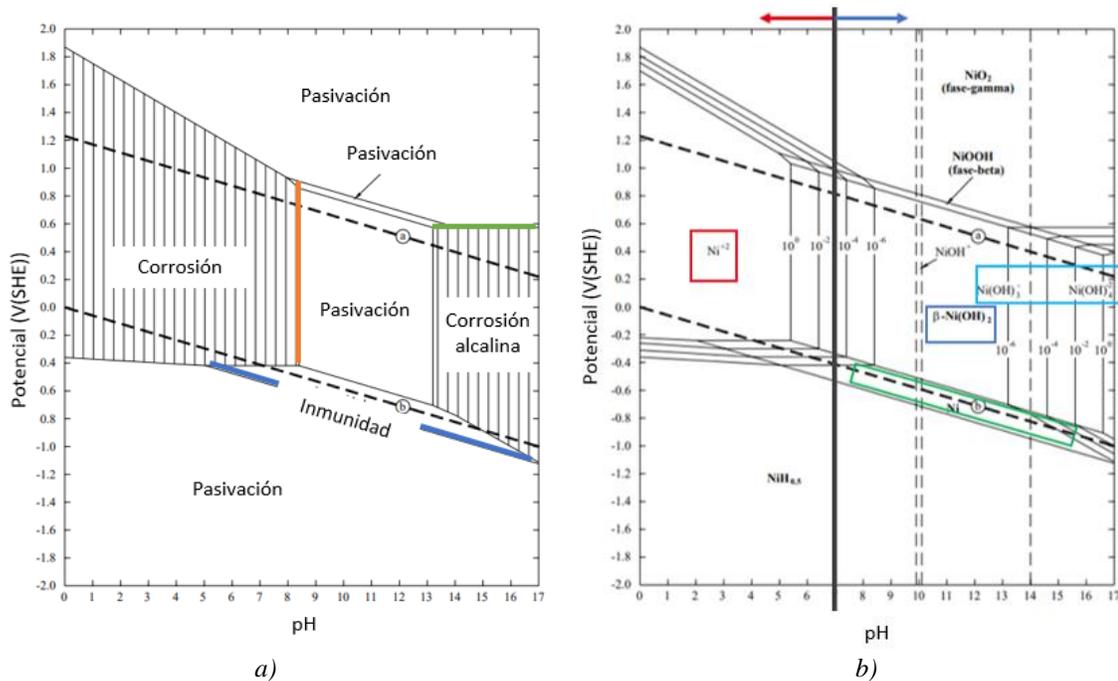


Figura 2.26. Diagrama de Pourbaix a) simplificado, y b) completo; para el caso de un sistema níquel agua a 25 °C.

Pueden observarse como existen tres líneas principales, las cuales presentan trazado diferente:

- Líneas horizontales (línea verde). Las reacciones existentes sólo tienen dependencia con el potencial.
- Líneas verticales (línea naranja). Las reacciones existentes sólo presentan dependencia con el pH.
- Líneas oblicuas (línea azul). Las reacciones existentes presentan dependencia tanto del potencial como del pH.
- Trazado continuo fino. Representa un equilibrio entre una especie sólida y una especie soluble.
- Trazado discontinuo fino. Equilibrio entre dos especies solubles.
- Trazado discontinuo grueso. Está representado en la **Figura 2.26**, mediante “a” y “b”. La región que queda entre ambas da idea de la estabilidad del agua respecto al oxígeno y el hidrógeno. La línea discontinua “a” representa el equilibrio de descomposición del agua con desprendimiento del oxígeno, mientras que “b” es desprendimiento del hidrógeno. Por el contrario, por encima de “a”, el

sistema se encuentra en condición oxidante, oxidación del agua. El agua se descompone, se libera oxígeno en forma de gas. Por debajo de “b”, las condiciones son reductoras, reducción del agua; esto es, el agua es descompuesta y forma hidrógeno gaseoso.

También pueden observarse las diferentes zonas mencionadas anteriormente: inmunidad, pasivación y corrosión [38].

- Zona de inmunidad. El metal en estudio se encuentra en su forma elemental. Los electrones se encuentran de forma ordenada y consumiendo la menor cantidad de energía posible. En esta región no puede ocurrir corrosión.
- Zona de pasivación. La forma estable del metal debe ser el compuesto sólido. En este caso se pueden encontrar los hidróxidos, óxidos o los hidruros entre otros. Se crea una capa de óxido en el aire en la superficie metálica. En presencia de H₂S y CO₂, se pueden formar las capas de Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeCO₃ y FeS entre otras.
- Zona de corrosión. El catión o ion con carga eléctrica positiva es la fase termodinámicamente estable. El anión, indica que nos encontramos en corrosión alcalina. Este último caso ocurre con metales anfóteros tales como el aluminio.

El cuadrado verde (**Figura 2.26b**) representa la zona de inmunidad, en él se encuentra el níquel de forma elemental. En condiciones ácidas (flecha y cuadro rojo de la **Figura 2.26b**), el níquel se corroe a través de la actividad del ion Ni²⁺. En disoluciones básicas (pH > 13), el níquel se corroe a través de la formación del Ni(OH)₃⁻ y Ni(OH)₂⁻²; véase cuadro azul claro de la **Figura 2.26b**. Se trata de un anión, por lo que nos indica que nos encontramos en corrosión alcalina; se están liberando iones hidroxilo. Por último, en valores de pH entre 10 y 13 (cuadrado azul de la **Figura 2.26b**); el níquel se pasiva debido a la formación de compuestos sólidos tales como Ni(OH)₂. El material se encuentra en su zona de pasivación. El potencial que se encuentra en el eje de abscisas presenta unidades de V, potencial respecto al electrodo de hidrógeno estándar (SHE) [38].

En la **Figura 2.27** podemos ver el diagrama de Pourbaix para un dúplex 2205 a 150 °C en un sistema con CO₂, cloruros y agua. Se ha considerado que el valor inicial de pH es de 5,26; y el potencial de corrosión - 0,48 V(SHE). En el círculo azul mostrado en la **Figura 2.27**, se observa la presencia de Cr(OH)₃. Este compuesto nos indica la existencia de una película pasiva que actúa como barrera a la posible corrosión.

Esa capa externa de hidróxido de cromo (III) se forma por la transformación del Cr₂O₃ en agua, tal y como se observa en la ecuación (2.5).



Otros estudios, tales como Bischoff et al. [80], demostraron que al realizar la medición del pH in situ en la superficie de un acero austenítico 316L en estado pasivo, el pH cerca de la superficie aumentaba considerablemente con el tiempo de inmersión.

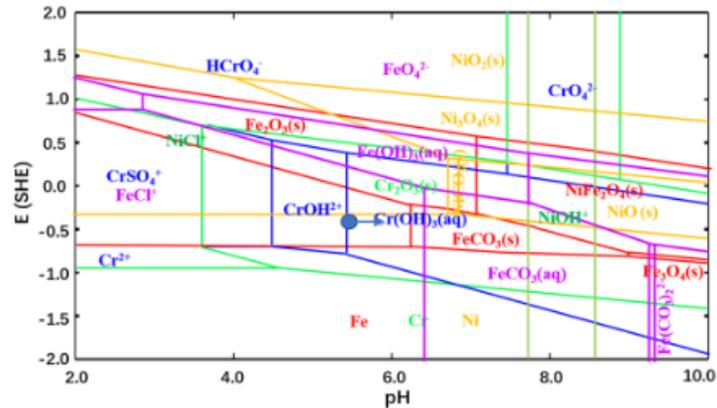


Figura 2.27. Diagrama de Pourbaix para el dúplex 2205 en inmersión en una solución geotermal a 150 °C y 27,4 bar de presión parcial de CO_2 .

2.1.4. EFECTO DEL CO_2 Y H_2S EN EL pH

El valor del pH es un factor que influye de manera importante en la aparición de la corrosión en un material. En esta sección, se va a profundizar en el efecto que tienen las presiones parciales de CO_2 y H_2S en este parámetro, para un ambiente corrosivo determinado.

Para entender bien este efecto, se debe determinar si estos ácidos son débiles o fuertes a partir del cálculo de la constante de ionización (K_a). Se observará que efecto tiene la variación de las presiones parciales o de la temperatura en un sistema que solo tiene CO_2 o solo H_2S . Y se estudiará un sistema que presente los dos tipos de gases.

2.1.4.1. Comportamiento acuoso del CO_2

Para empezar, se debe conocer que el CO_2 seco no es corrosivo, pero si se disuelve en agua, se producen una serie de reacciones químicas que pueden provocar que la solución resultante sea corrosiva. La **Tabla 2.4** muestra las diferentes reacciones químicas que tienen lugar.

Tal y como puede observarse en la **Tabla 2.4**, el CO_2 con agua se hidrata a H_2CO_3 (ácido carbónico), y dicho ácido se disocia en los iones HCO_3^- (ion bicarbonato) y CO_3^{2-} (ion trióxido de carbono). Por lo tanto, el balance del CO_2 nos queda [82]:

$$[\text{CO}_2(aq)] = [\text{H}_2\text{CO}_3(aq)] + [\text{HCO}_3^-(aq)] + [\text{CO}_3^{2-}(aq)] \quad (2.6)$$

Las constantes de ionización de las reacciones correspondientes a la disociación del ácido carbónico (ecuación (2.16)) y del ión bicarbonato (ecuación (2.18)) son las siguientes [83]:

$$K_1 = \frac{[H_{aq}^+][HCO_3^-(aq)]}{[H_2CO_3(aq)]} \xrightarrow{\text{tomando log}} -\log K_1 = -\log[H_{aq}^+] - \log \frac{[HCO_3^-(aq)]}{[H_2CO_3(aq)]} \quad (2.7)$$

$$K_2 = \frac{[H_{aq}^+][CO_3^{2-}(aq)]}{[HCO_3^-(aq)]} \xrightarrow{\text{tomando log}} -\log K_2 = -\log[H_{aq}^+] - \log \frac{[CO_3^{2-}(aq)]}{[HCO_3^-(aq)]} \quad (2.8)$$

de donde se obtiene que:

$$pK_1 = pH_1 - \log \frac{[HCO_3^-(aq)]}{[H_2CO_3(aq)]} \quad (2.9)$$

$$pK_2 = pH_2 - \log \frac{[CO_3^{2-}(aq)]}{[HCO_3^-(aq)]} \quad (2.10)$$

Tabla 2.4. Reacciones químicas que ocurren en un sistema acuoso de CO₂ y sus respectivas expresiones en equilibrio [81].

Nombre	Reacción química	Nº Ecuación	Expresión en equilibrio	Nº Ecuación
Disolución de CO ₂ (K _{sol})	CO _{2(g)} ⇌ CO _{2(aq)}	(2.11)	$K_{sol} = \frac{c_{CO_2}}{p_{CO_2}}$	(2.12)
Hidratación de CO ₂ (K _{hyd})	CO _{2(aq)} + H ₂ O(l) ⇌ H ₂ CO _{3(aq)}	(2.13)	$K_{hyd} = \frac{c_{H_2CO_3}}{c_{CO_2}}$	(2.14)
Disociación del ácido carbónico (K _{ca})	H ₂ CO _{3(aq)} ⇌ H ⁺ _(aq) + HCO ₃ ⁻ _(aq)	(2.15)	$K_{ca} = \frac{c_{HCO_3^-} \cdot c_{H^+}}{c_{H_2CO_3}}$	(2.16)
Disociación del ion bicarbonato (K _{bi})	HCO ₃ ⁻ _(aq) ⇌ H ⁺ _(aq) + CO ₃ ²⁻ _(aq)	(2.17)	$K_{bi} = \frac{c_{CO_3^{2-}} \cdot c_{H^+}}{c_{HCO_3^-}}$	(2.18)
Disociación del agua (K _{wa})	H ₂ O(l) ⇌ H ⁺ _(aq) + OH ⁻ _(aq)	(2.19)	$K_{wa} = c_{H^+} \cdot c_{OH^-}$	(2.20)

Si se tiene en cuenta el diagrama de la concentración de las especies carbonatadas en agua en función del pH de la **Figura 2.28** se puede concluir que, en el momento de la disociación, cuando las concentraciones de ácido y base se igualan, los valores son mucho mayores que 1 y por tanto el ácido CO₂ es un ácido débil:

$$pK_1 = pH_1 - \log 1 = 6,4 = pH_1 \quad (2.21)$$

$$pK_2 = pH_2 - \log 1 = 10,2 = pH_2 \quad (2.22)$$

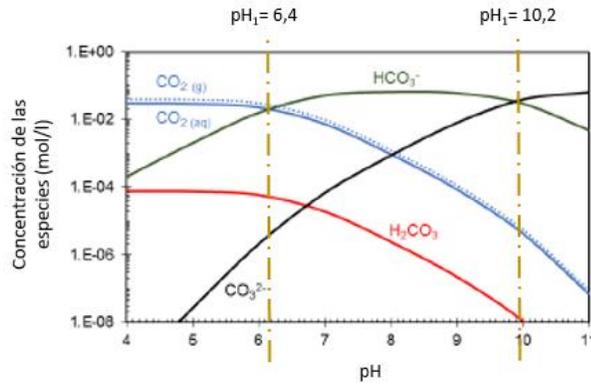


Figura 2.28. Concentración de las especies carbonatadas en función del pH en un sistema cerrado a una presión parcial de CO_2 de 1 bar, 1 % en peso de NaCl a 25 °C [81].

En la **Figura 2.28** se observan las diferentes formas de disociación del CO_2 , cuando se añade una cantidad de CO_2 constante y se varía el pH. A pH bajos (entre 4 y 6,4), el CO_2 tiende a disociarse en las especies HCO_3^- , H_2CO_3 y CO_3^{2-} . Según se aumenta el valor de pH (entre 6,4 y 10,2) se va formando HCO_3^- , obteniendo incluso el pico de máxima cantidad de la especie. A partir de pH 10,2; el HCO_3^- se va disociando en CO_3^{2-} , llegando a ser la especie más estable.

En la **Figura 2.29** se muestra el efecto de la presión parcial de CO_2 y la temperatura en el pH [84,85]. Podemos ver que un aumento de la temperatura provoca un aumento del valor de pH. Se considera que el medio sería más agresivo ya que a pesar de aumentar el pH, la temperatura también aumenta, y por consiguiente la cinética de la reacción. Para una presión de 10 MPa, cuando la temperatura aumenta de 160 °C a 280 °C, el valor de pH aumenta de 3,5 a 4,2.

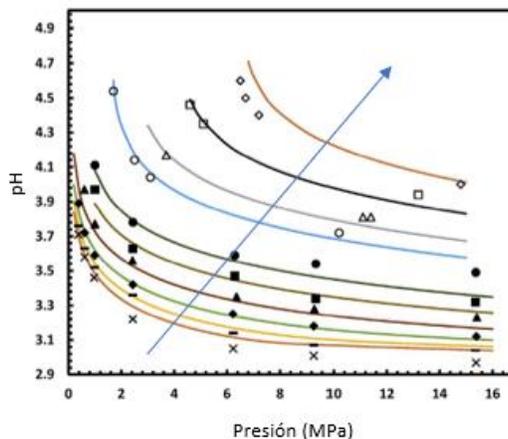


Figura 2.29. Valores de pH en función de la presión parcial de CO_2 en MPa en un sistema acuoso para diferentes valores de temperatura (de arriba abajo: 280 °C, 250 °C, 220 °C, 200 °C, 159 °C, 125,15 °C, 94,95 °C, 69,85 °C, 49,85 °C y 35,15 °C). Los símbolos representan datos experimentales de Peng et al. [84], y las líneas sólidas la predicción del modelo de Haghi et al. [85].

Para conocer la cinética química, se debe conocer el valor de la constante de velocidad (k), la cual se define por la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \quad (2.23)$$

“A” es el denominado factor pre-exponencial adimensional, que va unido a la orientación de las moléculas en el momento de la colisión. “Ea” (J/mol) representa la energía de activación. “R” (J/(mol·K)) es la constante universal de los gases. Y “T” la temperatura absoluta en grados kelvin [86].

Por el contrario, un aumento de la presión parcial de CO₂ provoca una disminución del pH. En la **Figura 2.29**, podemos ver que a una temperatura de 200 °C y una presión parcial de 4 MPa, se tiene un valor de pH de 3,9; mientras que, si la presión es 14 MPa, será 3,6. Podemos decir que el efecto de la variación de la presión parcial de CO₂ no es tan acusado como el efecto de la temperatura

Por último, se ha hecho una comparativa de los resultados obtenidos mediante el software de simulación OLI, junto con los encontrados en la bibliografía [84,85], **Figura 2.30**.

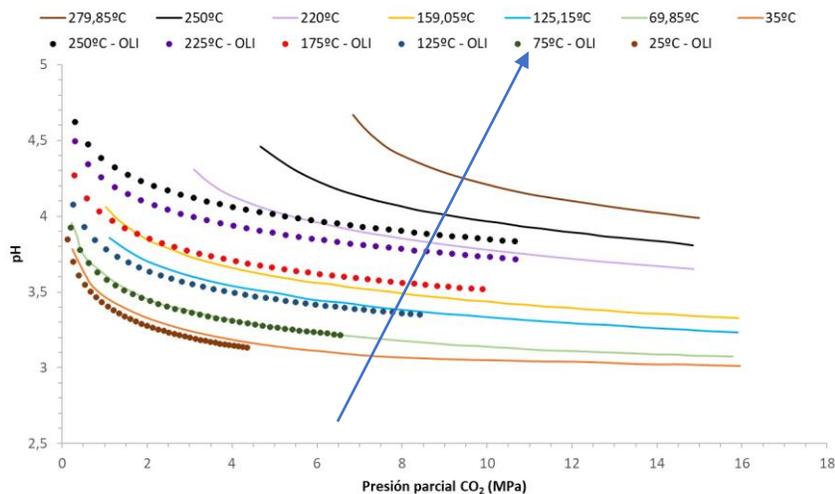


Figura 2.30. Valores de pH en función de la presión parcial de CO₂ en MPa en un sistema acuoso para diferentes valores de temperatura (25-250 °C), donde la línea sólida representa los datos experimentales de la predicción del modelo de Haghi et al. [85], y los puntos, datos obtenidos mediante el software de simulación OLI.

Los resultados experimentales en varias revisiones bibliográficas (línea sólida) y mediante la simulación OLI son bastantes coincidentes. Si se aumenta la temperatura, existe una mayor desviación. Esto puede ser debido a que un modelo puede ser más adecuado para altas temperaturas que otro, y porque a bajas temperaturas la simulación es más sencilla que a altas. También puede observarse como a alta temperatura la curva no presenta valores a bajas presiones parciales. Esta diferencia puede explicarse con la relación entre el volumen total del recipiente y el volumen de la disolución. La relación es de 0,9; mientras que, en los resultados simulados mediante el software OLI, es de 0,5. Debido a que no existe apenas espacio entre el líquido y el gas en el primer caso, la presión aumenta más, y de ahí la explicación de la desviación.

Para finalizar con la comprobación, se realiza la simulación con una relación de volumen de 0,9 (**Figura 2.31**). Puede comprobarse como existe un pequeño cambio entre los datos obtenidos con una relación de volumen de 0,5; con los datos obtenidos con una relación de volumen de 0,9. Cuanto mayor relación de volumen exista a baja temperatura, la curva se desplaza mínimamente a un valor de presión parcial más alto. Por lo demás, no existe diferencia apreciable entre el resto de los valores. A una temperatura mayor de 150 °C, el software no obtiene una convergencia a partir de dicha temperatura.

A pesar de ello, podemos concluir que un aumento de la temperatura (a una misma presión parcial de CO₂), provoca un aumento del pH importante; mientras que si aumenta la presión parcial de CO₂ (a una misma temperatura), el pH disminuye, pero de forma no tan pronunciada.

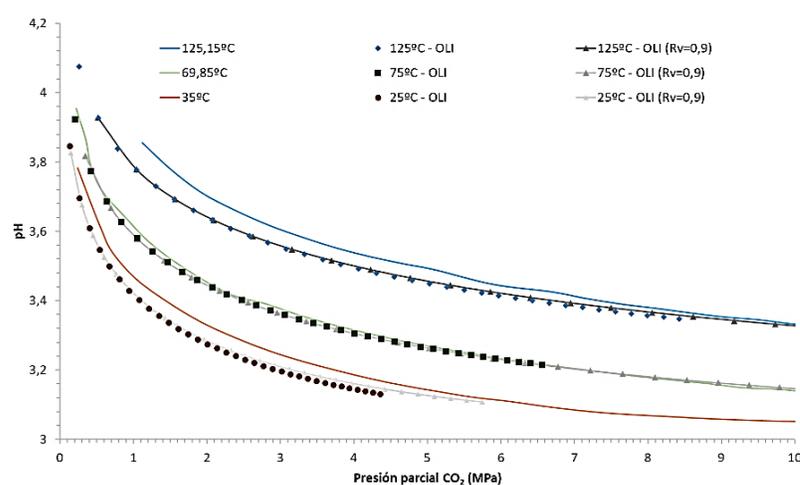


Figura 2.31. Valores de pH en función de la presión parcial de CO₂ en MPa en un sistema acuoso para diferentes valores de temperatura (25-125 °C). La línea sólida representa los datos experimentales de la predicción del modelo de Haghi et al. [85], los puntos son los datos obtenidos mediante el software de simulación OLI con una relación de volumen de 0,5, y la línea sólida con puntos son los datos obtenidos mediante el software de simulación OLI con una relación de volumen de 0,9.

2.1.4.2. Comportamiento acuoso del H₂S

El H₂S puede disociarse parcialmente para producir iones H⁺, y a baja presión, la solubilidad del gas H₂S puede calcularse mediante la ley de Henry. En la **Tabla 2.5**, se muestran las diferentes reacciones químicas que tienen lugar cuando el H₂S está en presencia de agua.

En la **Tabla 2.5**, puede observarse que el H₂S no presenta etapa de hidratación, sino una etapa de disolución del gas, para disociarse el H₂S acuoso en el anión HS⁻ (bisulfuro), y seguidamente en S²⁻ (anión disulfuro). En función de las reacciones químicas parciales, el balance del H₂S en disolución quedará:

$$[H_2S_{(aq)}] = [H_2S] + [HS_{(aq)}^-] + [S_{(aq)}^{2-}] \quad (2.24)$$

Tabla 2.5. Reacciones químicas que ocurren en un sistema acuoso de H₂S con sus respectivas expresiones en equilibrio.

Nombre	Reacción química	Nº ecuación	Expresión en equilibrio	Nº ecuación
Disolución de gas H ₂ S (K _{sol(H2S)})	$H_2S_{(g)} \rightleftharpoons H_2S_{(aq)}$	(2.25)	$K_{sol(H_2S)} = \frac{c_{H_2S}}{p_{H_2S}}$	(2.26)
Disociación H ₂ S (K _{hs})	$H_2S_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + HS^-_{(aq)}$	(2.27)	$K_{hs} = \frac{c_{HS^-} \cdot c_{H^+}}{c_{H_2S}}$	(2.28)
Disociación del ion HS ⁻ (K _{bs})	$HS^-_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$	(2.29)	$K_{bs} = \frac{c_{S^{2-}} \cdot c_{H^+}}{c_{HS^-}}$	(2.30)

Las constantes de ionización de las reacciones correspondientes a la reacción de disociación del ácido sulfhídrico (ecuación (2.28)) y disociación del anión bisulfuro (ecuación (2.30)) serán:

$$K_a = \frac{[H^+_{aq}][HS^-_{aq}]}{[H_2S_{aq}]} \xrightarrow{\text{tomando log}} -\log K_a = -\log[H^+_{aq}] - \log \frac{[HS^-_{aq}]}{[H_2S_{aq}]} \quad (2.31)$$

$$K_b = \frac{[H^+_{aq}][S^{2-}_{(aq)}]}{[HS^-_{(aq)}]} \xrightarrow{\text{tomando log}} -\log K_b = -\log[H^+_{aq}] - \log \frac{S^{2-}_{(aq)}}{[HS^-_{(aq)}]} \quad (2.32)$$

de donde se obtiene que:

$$pK_a = pH_a - \log \frac{[HS^-_{aq}]}{[H_2S_{aq}]} \quad (2.33)$$

$$pK_b = pH_b - \log \frac{S^{2-}_{(aq)}}{[HS^-_{(aq)}]} \quad (2.34)$$

Para conocer los valores de constante de ionización, se debe observar el diagrama de la concentración de las especies sulfuradas en agua en función del pH (**Figura 2.32**). En el momento de la disociación, cuando las concentraciones de ácido y base se igualan, los valores son mucho mayores que 1 y por tanto el ácido H₂S es un ácido débil:

$$pK_a = pH_a - \log 1 = 6,9 = pH_a \quad (2.35)$$

$$pK_b = pH_b - \log 1 = 12,9 = pH_b \quad (2.36)$$

Si observamos la **Figura 2.32** vemos que a pH bajos (hasta 4), el H₂S gas tiende a disociarse en HS⁻ y H₂S acuoso. Por el contrario, si se aumenta el valor de pH (4-12,9), la disolución deja de estar saturada con H₂S, y pasa a ser la especie estable el anión bisulfuro (S²⁻). Mientras que a pH mayores de 13 la forma estable es S²⁻.

Si comparamos los valores de pH para el H₂S (6,9 y 12,9) con los obtenidos en el caso del CO₂ (6,4 y 10,2); podría decirse que el ácido sulfhídrico es más débil que el dióxido de carbono; debido a que su valor de pKa o

pH es más alto. Por consiguiente, será menos ácido y se disociará menos. Como el CO_2 hidratado se disocia más, se generarán más protones; acidificando más que el H_2S .

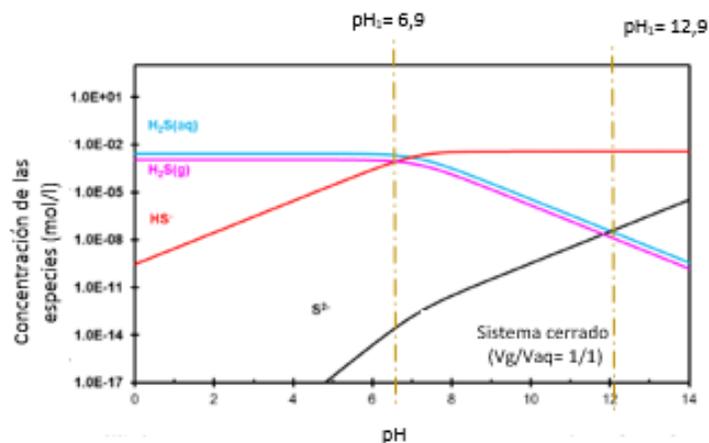


Figura 2.32. Distribución de las especies del sulfuro en función del pH [87].

La **Figura 2.33** representa los valores de pH en función de la presión parcial de H_2S obtenido mediante el software de simulación OLI a temperaturas entre 25-250 °C y volumen constante. En ella puede observarse que un aumento de la temperatura provoca un aumento del pH, un ambiente más alcalino. Por el contrario, un aumento de la presión parcial de H_2S , provoca una disminución del pH.

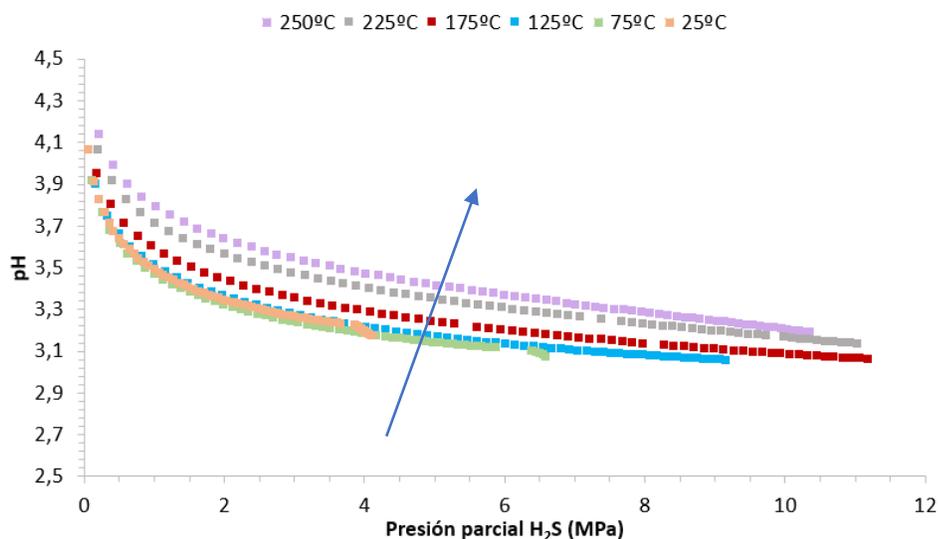


Figura 2.33. Valores de pH en función de la presión parcial de H_2S en MPa en un sistema acuoso para temperaturas entre 25-250 °C.

Se ha realizado la representación gráfica para tres temperaturas diferentes de la evolución del pH con la variación de la presión parcial del CO_2 o del H_2S obtenida a través del software de simulación OLI, **Figura 2.34**.

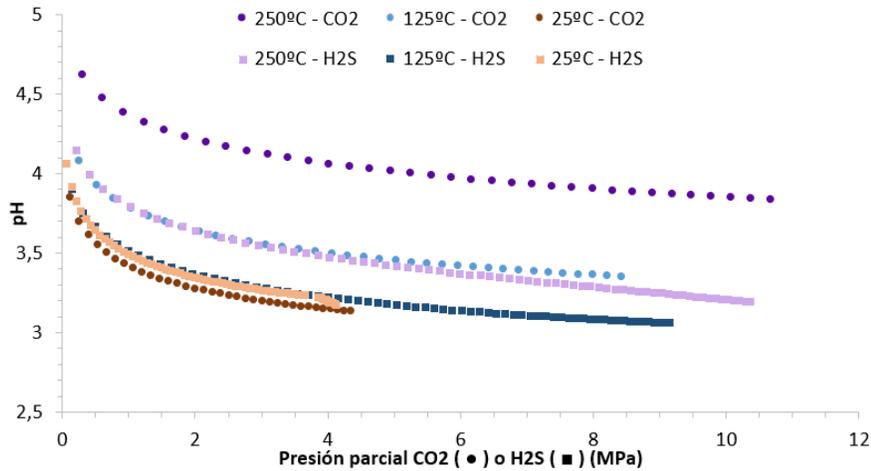


Figura 2.34. Valores de pH en función de la presión parcial de CO₂ o H₂S en MPa en un sistema acuoso para valores de temperatura de 25 °C, 125 °C y 250 °C.

En ella, existe una diferencia fundamental entre la relación del pH a altas temperaturas (125-250 °C) frente a la obtenida a baja (25 °C). A altas temperaturas, el pH para el caso del CO₂ tiene valores mayores que con el H₂S. Para bajas temperaturas, por el contrario, la diferencia es mínima, incluso la evolución del pH para el H₂S supera a los del CO₂.

Por lo tanto, podemos decir que un aumento de la temperatura para un sistema con una determinada presión parcial de H₂S, provoca un aumento del pH (no tan importante como ocurre con el CO₂), mientras que un aumento de la presión parcial de H₂S o de CO₂, provoca una disminución del pH.

2.1.4.3. Comportamiento acuoso del H₂S y CO₂

Cuando un sistema corrosivo no tiene en cuenta los dos gases, se deben tener en cuenta las tablas de las reacciones químicas que ocurren en el sistema acuoso del CO₂ y del H₂S (Tabla 2.4 y Tabla 2.5); junto con las ecuaciones empíricas para calcular las constantes de equilibrio. Esto ocurre normalmente en la industria petrolera, en ambientes de *Oil & Gas*.

Observando las Tabla 2.4 y Tabla 2.5 vemos que el CO₂ acuoso experimenta un proceso de hidratación formando H₂CO₃, y luego se disocia. El H₂S acuoso puede disociarse directamente sin necesidad del proceso de hidratación previo. Por ello, el H₂S_(aq) que se crea tras el proceso de disociación es más débil que el H₂CO_{3(aq)}.

Para conocer la relación que existe entre ambos gases antes del proceso de disociación, se necesita la concentración de ambos:

$$C_{H_2CO_3} = k_{hyd} \cdot k_{sol\ CO_2} \cdot P_{CO_2} \quad (2.37)$$

$$C_{H_2S} = k_{sol\ H_2S} \cdot P_{H_2S} \quad (2.38)$$

donde los valores de $k_{sol\ CO_2}$, k_{hyd} y $k_{sol\ H_2S}$, se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$k_{sol\ CO_2} = \frac{14,5}{1,00258} \cdot 10^{-(2,27+5,65 \times 10^{-3} \cdot T_f - 8,06 \times 10^{-6} \cdot T_f^2 + 0,075I)} \left(\frac{mol}{bar} \right) \quad (2.39)$$

$$k_{hyd} = 2,58 \times 10^{-3} \quad (2.40)$$

$$k_{sol\ H_2S} = 10^{-(634,27+0,2709 \cdot T_k - 0,00011132 \cdot T_k^2 - \frac{16719}{T_k} - 261,9 \log_{10} T_k)} \left(\frac{mol}{bar} \right) \quad (2.41)$$

T_f es la temperatura en grados Fahrenheit, T_k es la temperatura absoluta en Kelvin e I es la fuerza iónica molar. En las tres expresiones, el parámetro de variación es la temperatura, como podemos observar en la **Tabla 2.6**.

Tabla 2.6. Relación entre el cálculo de la constante de equilibrio para el H_2CO_3 acuoso y el H_2S acuoso.

Temperatura (°C)	20	40	60	80
$k_{sol\ CO_2} \cdot K_{hyd}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
$k_{sol\ H_2S}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$
Relación H_2S frente a CO_2	$1,1 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$

La relación de H_2S frente a CO_2 para diferentes temperaturas es del orden de 1000 en todos los casos, a una misma presión parcial del H_2S y CO_2 :

$$Ratio = \frac{C_{H_2S}}{C_{H_2CO_3}} = \frac{k_{sol\ H_2S} \cdot P_{H_2S}}{k_{hyd} \cdot k_{sol\ CO_2} \cdot P_{CO_2}} = 1000 \cdot \frac{P_{H_2S}}{P_{CO_2}} \quad (2.42)$$

Si un sistema tiene la misma presión parcial de CO_2 y H_2S , la concentración de H_2S será 1000 veces mayor que la del H_2CO_3 , y por lo tanto la presión parcial también.

Por este motivo, el H_2S se disocia en H^+ (protones) y HS^- , este hace que el material se corroa. Por el contrario, el CO_2 al disociarse provoca H^+ (protones) y HCO_3^- ; siendo este el elemento corrosivo [31].

2.1.5. ENSAYOS DE CORROSIÓN

Para la evaluación de la resistencia a la corrosión bajo tensión, y los diferentes tipos de corrosión mencionados, existen varios ensayos a realizar. Entre los más destacados y los que se encuentran bajo norma tenemos el ensayo de tracción con baja velocidad de deformación o SSRT (ensayo clasificado como 4, el más agresivo), el método A (clasificado como 2) y el doblado 4 puntas o 4PB (clasificado como 1, menos agresivo). Existen dos ensayos que no se encuentran bajo norma; la prueba cíclica de velocidad de deformación lenta de Ripple o CSSRT (clasificado como 3) y prueba de agrietamiento por estrés de hidrógeno inducido galvánicamente o GHSC (clasificado como 1). A continuación, vamos a detallar los procedimientos de ensayo, el método de evaluación y los criterios pasa/no pasa de cada uno de ellos.

2.1.5.1. Prueba de velocidad de deformación lenta

La prueba de velocidad de deformación lenta o *Slow Strain Rate Testing* (SSRT) se trata de un método para el cribado de aleaciones resistentes a la corrosión (CRAs) al agrietamiento por corrosión bajo tensión en servicios de yacimientos petrolíferos ácidos en aceros inoxidables y aleaciones en base níquel. Se realiza de acuerdo con la norma NACE TM0198 -2020 [88].

La prueba SSRT, que es de duración relativamente corta, somete el material a tracción con una velocidad de deformación constante. Produce una aceleración del inicio del agrietamiento en materiales susceptibles, simulando así condiciones bastante severas. La muestra se expone a un ambiente inerte para cada temperatura, y luego se expone a cada uno de los ambientes ácidos a esa temperatura. Gracias a esto, se evalúa la resistencia del material al agrietamiento por tensión de sulfuro y agrietamiento por corrosión bajo tensión.

En la **Figura 2.35**, se observan las secciones y dimensiones que debe presentar la probeta.

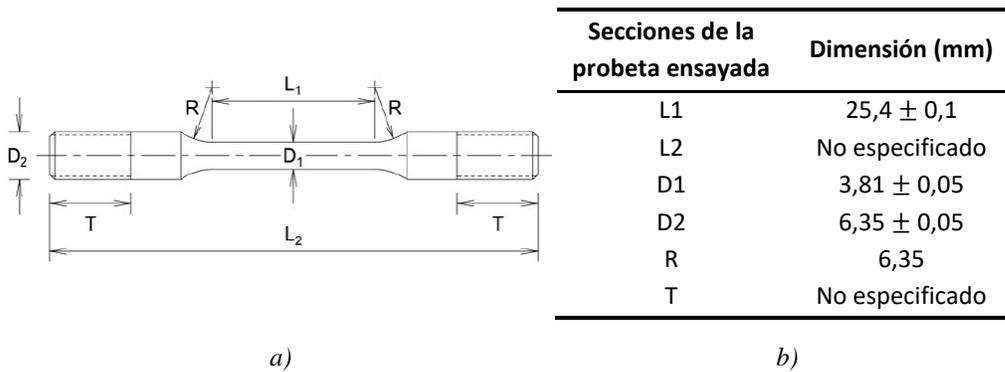


Figura 2.35. Estándares para la probeta SSRT, a) secciones, y b) dimensiones bajo norma.

Las muestras se desengrasan, limpian con un detergente solvente, y se enjuagan con acetona durante 15 minutos en el baño de ultrasonidos a temperatura ambiente. Luego, se colocan en un recipiente de 0,5 litros. El recipiente de prueba se desairea aplicando ciclos alternos de vacío y purga de nitrógeno. En la **Figura 2.36** se observa el esquema típico del equipo utilizado para la realización de este ensayo.

El ensayo finaliza cuando el material rompe. Una vez acabado el ensayo, se miden los ratios de ductilidad promedio del tiempo total hasta la rotura; alargamiento (elongación) total (E_p), relación de deformación plástica a rotura (E_{pR}) y reducción de área (RAR). El criterio de aceptación consiste en que si la proporción entre la muestra ensayada en solución y en aire es inferior a un 0,8 se considera fallo del material.

A continuación, examinamos las muestras al SEM, en busca de evidencia de fractura dúctil o frágil en la superficie de la fractura primaria. También para la detección de posibles grietas secundarias (SC) en la longitud del calibre lejos de la fractura primaria. La presencia de fragilidad del área se considera un fracaso. La ausencia de SC es indicativa de una buena resistencia a SCC del material. Por el contrario, la presencia de SC se considera un fracaso [88].

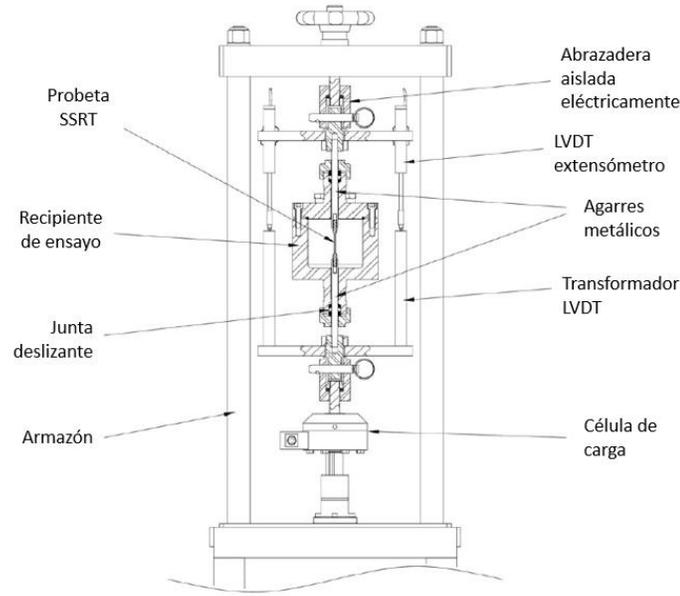


Figura 2.36. Esquema típico de la máquina para el ensayo SSRT.

En base a las relaciones de ductilidad calculadas y los resultados del examen visual, a las muestras de ensayo ambiental se les puede asignar clase 1-4 de clasificación visual. Donde clase 1 y 2 determinan un comportamiento dúctil del material; con una pérdida de ductilidad de 1 %. En la clase 1 no puede haber indicios ni de agrietamiento ni de SSC. En la 2 por el contrario, pueden existir fisuras en el cuello de la sección reducida, pero no agrietamiento en la superficie de fractura primaria. Por el contrario, en la clase 4 ya se encuentran probetas donde se ha perdido ductilidad (mayor del 20 %). También se pueden desarrollar fisuras en el cuello de la sección reducida, pero no agrietamiento. Por último, la clase 4 presenta evidencias significativas de SCC en la sección reducida y/o agrietamiento secundario. En la **Figura 2.37** se observa el diagrama de flujo donde se detalla el esquema a seguir para conocer la clase de inspección visual.

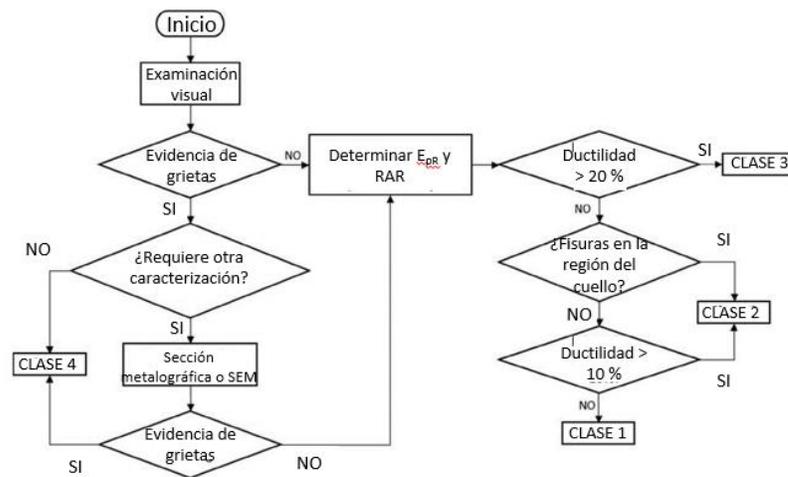


Figura 2.37. Diagrama de flujo para detectar la clasificación visual tras el ensayo SSRT.

2.1.5.2. Prueba cíclica de velocidad de deformación lenta de Ripple

La prueba cíclica de velocidad de deformación lenta de Ripple o más conocida como CSSRT o RSSRT (*Cyclic Slow Strain Rate Test*) consiste en someter a las muestras a ensayos de tracción. Las muestras se ciclan alrededor del límite elástico del material para romper la película pasiva dentro del ambiente corrosivo durante la prueba. Generalmente, se ejecuta durante 250 ciclos, 7 días (168 horas) o fractura; y cualquier falla que ocurra dentro del período de prueba puede ser indicativa de susceptibilidad a agrietamiento por tensión por sulfuros (SCC) / fragilidad por hidrógeno (HE). Este ensayo se puede realizar a temperatura ambiente o temperaturas y/o presiones elevadas [89].

El proceso consiste en desengrasar cada muestra en un solvente, seguido de un enjuague con solvente en alcohol, y luego en acetona y se seca al aire a temperatura ambiente. Cada muestra se instala en un recipiente de 0,5 litros, se ensamblan en varillas de tracción superdúplex para evitar efectos galvánicos, y se verifica la resistencia eléctrica entre el conjunto de muestra. Se desairea el recipiente de prueba aplicando ciclos alternos de purga de nitrógeno y vacío antes de transferir la solución de prueba desaireada. En la **Figura 2.38**, se muestra una de las instalaciones de *Arista Materials & Consulting* (Houston, Texas) donde se han hecho diferentes ensayos [90].



Figura 2.38. Equipo situado en Arista Materials & Consulting para la realización del ensayo CSSRT.

Acabado el ensayo, la muestra de prueba se retira, se limpia y se examina visualmente con un aumento de 20x bajo un microscopio óptico de baja potencia para detectar cualquier evidencia de agrietamiento. En caso de evidencias de agrietamiento y corrosión localizada, se considera que el material no pasa.

2.1.5.3. Prueba uniaxial de tracción

La prueba uniaxial de tracción es probablemente uno de los estándares de ensayos en condiciones ácidas más referenciadas que se realiza en metales sometidos a tensiones de tracción para determinar la resistencia a la rotura en entornos acuosos de bajo pH que contienen H_2S [19]. Nació de la original “NACE solution”, la cual es ahora NACE TM0177 Solución A. Esa norma describe los cuatro métodos de ensayo que evalúan el

agrietamiento por tensión por sulfuros (SSC) y agrietamiento por corrosión bajo tensión (SCC). En este caso la explicación se va a detallar en el método A, que es el que hemos utilizado.

- Método A (*Tensile*): Prueba de tracción estándar con solución acidificada, o acidificada y taponada. Las muestras están completamente mecanizadas, y deben ser de una geometría estándar y de tamaño subdimensionado de acuerdo con la **Figura 2.39**.

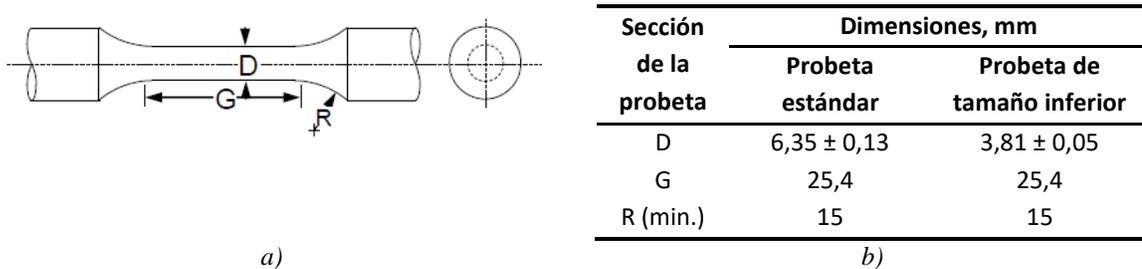


Figura 2.39. a) Secciones, y b) dimensiones de la probeta para la prueba de tracción estándar TM0177 Solución A.

La carga debe ser mediante dispositivos de "carga sostenida" (dispositivo cargado por resorte, como un anillo de prueba) o "carga constante" (peso muerto o carga hidráulica). La norma advierte que una ligera relajación de la carga en un dispositivo de carga sostenida puede significar que la muestra se agrieta, sin fallar, y por lo tanto estipula un examen visual de los especímenes después de la prueba. Con el fin de generar una tensión, las muestras se prueban en un rango de cargas de hasta 720 horas cada una. En la **Figura 2.40** se muestra un ejemplo de la disposición de una ensayo de tracción en base a la norma NACE TM0177 Método A [91].

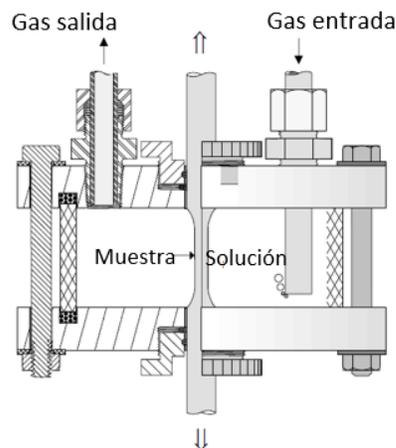


Figura 2.40. Especimen de ensayo de tracción en una cámara ambiental para la prueba de tracción estándar.

Se ensayan tres muestras por material, sometiéndolas a una tensión constante (normalmente un porcentaje del límite elástico del material), durante 720 horas. Después de la exposición, las superficies de la sección de calibre de las probetas deben limpiarse e inspeccionarse en busca de evidencia de agrietamiento. Se considera que el material no pasa cuando:

- La muestra del ensayo rompe.
- Si existen visualmente grietas en la sección de calibre de la muestra de prueba de tracción a 10x después de completar la duración de la prueba de 720 horas. Se pueden utilizar técnicas de investigación que empleen metalografía, microscopía electrónica de barrido o pruebas mecánicas para determinar si las grietas en la sección del calibre son evidencia de agrietamiento ambiental (EC). Si se verifica que las grietas son evidencias de EC, entonces la muestra no pasa el ensayo.

2.1.5.4. Pruebas de flexión de cuatro puntos

Las pruebas de flexión de cuatro puntos (4PB, *Four point bending system*) se utilizan ampliamente en la industria del petróleo y el gas para evaluar la resistencia de los metales al agrietamiento por tensión por sulfuros (SSC) y por corrosión bajo tensión (SCC).

Se realiza bajo la norma NACE TM0316-2016 [92], con materiales que presentan una ductilidad alta. A pesar de la aparente simplicidad de la prueba, hay muchos factores que pueden influir en los resultados de la prueba.

La muestra está mecanizada de acuerdo con las especificaciones NACE TM0316-2016, tal y como se muestra en la **Figura 2.41a**. El esquema típico de este tipo de ensayo se muestra en la **Figura 2.41b** y **Figura 2.41c**; donde se utiliza una plantilla de carga similar para aplicar una deflexión constante a la muestra [92,93].

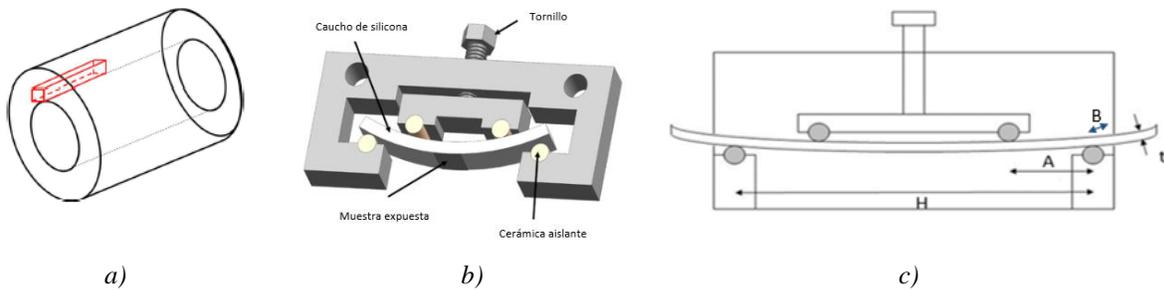


Figura 2.41. a) Esquema de la sección donde se obtiene la probeta, b) diagrama esquemático del portamuestras para el ensayo 4PB, y c) dimensiones de las secciones de la probeta.

Donde “A” es la distancia entre el centro de los rodillos al exterior, “B” es la distancia entre los rodillos exteriores y “t” es el espesor de la muestra a ensayar. Las dimensiones elegidas para la probeta deben cumplir la ecuación (2.43):

$$A = \frac{H}{4} \quad (2.43)$$

Para evitar cualquier tipo de problemas, el espesor de las muestras debe ser como máximo de 5 mm. El espaciado entre rodillos (distancia entre el centro de un rodillo interior al centro) 40 - 60 mm, entre exteriores de 90 - 130 mm, y el diámetro del rodillo entre 5 - 10 mm.

El ensayo consiste en someter la probeta a una fuerza en su eje perpendicular, la cual está apoyada en sus extremos, sin tensión y cargada en dos puntos equidistantes. Se ensayan tres muestras por material. Una vez finalizado el ensayo se realiza un examen detallado que incluye:

- Inspección inicial visual 10x (con microscopio de baja potencia) en la región de la fuerza ejercida. Cualquier agrietamiento debe ser anotado.
- Complemento adicional: Evaluación no destructiva de la presencia de grietas; utilizando, por ejemplo, inspección de partículas magnéticas (MPI) o pruebas de líquidos penetrantes para detectar grietas en la superficie. Se registrará cualquier tipo de grieta.
- Evaluación en una sección transversal de las muestras sobre cualquier característica sospechosa anotada en los dos pasos anteriores.

En caso de no detectar ningún tipo de grieta en la superficie, se debe realizar un corte longitudinal en dos ubicaciones (típicamente a 1/3 y 2/3 del ancho), seguido de una preparación metalográfica y examen de la sección de las caras cortadas a un aumento de 100x. De esta manera nos aseguramos que no presenta indicios de corrosión que puedan continuar propagándose y formar grietas si la prueba es de mayor duración. Para evaluar esa posibilidad, se debe determinar la profundidad máxima de la picadura (ver ISO 11463 [94]).

2.1.5.5. Prueba de agrietamiento por tensión de hidrógeno inducido galvánicamente

La prueba de agrietamiento por tensión de hidrógeno inducido galvánicamente (GHSC, *Galvanic Induced Hydrogen Stress Cracking*) evalúa la resistencia del material en ambientes ácidos a 232 °C (entornos de producción de yacimientos petrolíferos ácidos) mediante ensayos de tensión constante o tensión sostenida de tipo acoplado galvánicamente con acero al carbono.

Es muy parecido al 4PB, la única variación consiste en que la muestra (marcado en negro en la **Figura 2.42**) está acoplada a un acero al carbono (mostrado en azul en la **Figura 2.42**). Se somete a una tensión constante y aplicando una carga a través de otros dos rodillos. Este ensayo tiene una duración de 720 horas.

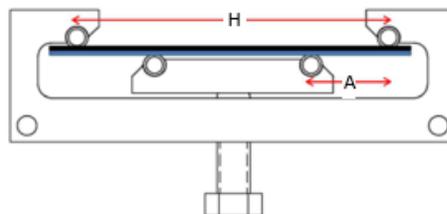


Figura 2.42. Diagrama esquemático del portamuestras para el ensayo GHSC, donde se observa el acoplamiento de acero al carbono en azul.

Con ello, evaluamos la fragilización de la probeta sometida a tensión mediante hidrógeno cuando está acoplada galvánicamente. La muestra actúa como cátodo y el acero al carbono como ánodo. A consecuencia de ello, el acero al carbono se corroe y se genera hidrógeno atómico. Este hidrógeno atómico puede absorberse en el metal y promover el agrietamiento.

La evaluación de la resistencia del material a GHSC se realiza de la misma manera que para el ensayo 4PB. Las muestras se limpian con agua destilada y se secan con acetona, para examinar la región sometida a tensión de tracción y detectar las grietas. En el caso de presencia de grietas secundarias o picaduras, se considera que el material no pasa. Para posibles comparaciones, también se examina una muestra no ensayada.

2.2. MATERIALES PARA AMBIENTES CORROSIVOS

Los aceros inoxidable y aleaciones base níquel que se utilizan en el ámbito de la geotermia y el sector del *Oil & Gas*; deben ser resistentes a la corrosión. Estos materiales son denominados como aleaciones resistentes a la corrosión (CRAs). El material debe presentar resistencia al CO₂ y en algún caso también al H₂S. Aparte de estos dos parámetros, se debe tener en cuenta la temperatura, el pH, y la concentración de cloruros entre otros.

Dentro del proyecto, los CRAs bajo estudio se pueden dividir en tres familias:

- Austenoferríticos: 22Cr (aleación 2205 o UNS S31803/S32205) o 25Cr (aleación 2507 o UNS S32750); aceros inoxidable dúplex y superdúplex.
- Superausteníticos: 904L (UNS N08904), 310 (UNS S31000), 625 (UNS N06625) o Alloy 28 (N08028).
- Aleaciones base Níquel: Alloy 825 (N08825), aleación G-3 (N06985) y G-50 (N06950).

Los aceros austenoferríticos presentan susceptibilidad mayor a la rotura en condiciones de servicio severas [31]. La **Tabla 2.7** muestra los 6 materiales utilizados en ambiente de *Oil & Gas* o geotermia, junto con las diferentes denominaciones que puede tener. Todos estos datos se han ido obteniendo en función de la norma internacional API5CRA/ISO 13680 [95].

Tabla 2.7. Denominación de los materiales utilizados en ambientes corrosivos en función de la norma API5CRA/ISO 13680.

Denominación del acero	UNS	Categoría (%Cr-%Ni-%Mo)	EN	DIN	Nombre comercial
Dúplex	S31803/S32205	22-5-3	1.4462	X2CrNiMoN 22-5-3	2205
Superdúplex	S32750	25-7-4	1.4410	X2CrNiMoN 25-7-4	2507
Alloy28	N08028	27-31-4	1.4563	X1NiCrMoCu 31-27-4	Alloy 28
Alloy825	N08825	21-42-3	2.4858	Ni Cr21 Mo	Alloy 825
G3	N06985	22-50-7	2.4619	NiCr22Mo7Cu	Alloy G-3
G50	N06950	20-54-9	-	-	Alloy G-50

Ueda [96] identificó el esquema mostrado en la **Figura 2.43**, para la selección de CRAs.

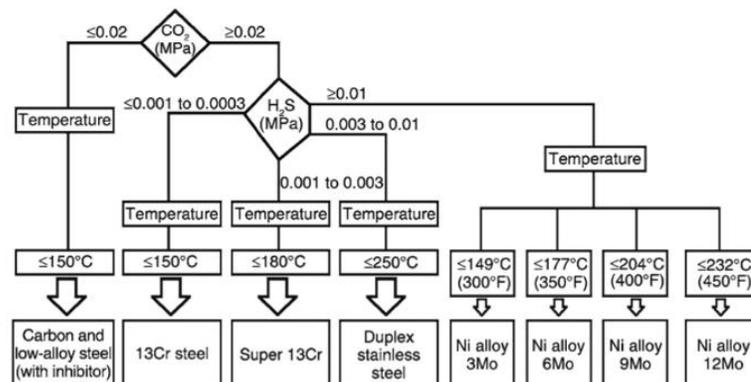


Figura 2.43. Esquema para la selección de materiales resistentes a la corrosión.

Existen diferentes diagramas que a simple vista dan información sobre el comportamiento del material en un ambiente que se encuentra en presencia de agentes corrosivos y ausencia de agrietamiento. Estos diagramas han sido obtenidos con datos de laboratorio, y se basan en índices de corrosión menor o igual a 0,05 mm/año (2 mpy).

Uno de los parámetros más críticos en la resistencia es la temperatura, es por ello que uno de los ejes de los diagramas siempre representa la temperatura. Se debe tener en cuenta que los diagramas proporcionan las condiciones en el que el acero es resistente al agrietamiento, y que se deben tomar como guía únicamente. Son datos obtenidos en el laboratorio; más conservadores que los obtenidos en planta. El comportamiento de resistencia a la corrosión de diferentes aceros inoxidable en presencia de diferentes agentes corrosivos lo podemos ver en la **Figura 2.44** [97].

Para un sistema que se encuentra a 100 °C, con una presión parcial de 500 psi de CO₂, una concentración de NaCl de 50 g/l y sin presencia de H₂S; los seis materiales mencionados en la **Figura 2.44** serían válidos. Por el contrario, en un sistema que se encuentra a 200 °C, con una presión parcial de 500 psi de CO₂ y 50 psi de H₂S, la aleación 825 no sería aceptable.

Los principales aceros inoxidable dúplex utilizados para productos tubulares de fondo de pozo son las aleaciones 22Cr (tipo S31803) y una variedad de aleaciones 25Cr o superdúplex S32750. Esta última presenta una mayor resistencia a la picadura que el dúplex 22Cr, aumentando el rango de uso generalmente en 30 °C para cualquier conjunto de condiciones en comparación con el grado 22Cr. Los aceros inoxidable 22Cr (**Figura 2.44a**) son altamente resistentes a la corrosión, y muestran poca sensibilidad a la presión parcial de CO₂ (constante en todo el intervalo de presión parcial) [98]. Se utilizan para evitar la corrosión general, la localizada y el agrietamiento por corrosión bajo tensión [15].

Las **Figura 2.44b**, **Figura 2.44c** y **Figura 2.44d** muestran diagramas obtenidos en base a datos bibliográficos, con niveles de cloruro entre 25000 y 100000 ppm. La aleación 625 (**Figura 2.44b**), presenta una resistencia creciente a corrosión por H₂S con el aumento de la temperatura. Son generalmente inmunes a todas las concentraciones de CO₂; teniendo la limitación en la concentración de H₂S y temperatura. Tampoco son muy sensibles a la concentración de cloruros. Esta aleación es ideal para ambientes con ácido clorhídrico y nítrico; evitando así corrosión intergranular, por grietas o picaduras a altas temperaturas [15]. La aleación 28 (**Figura 2.44c**) se ha utilizado con éxito para revestimientos de tuberías y revestimientos de fondo de pozo en muchos pozos de petróleo y gas. Es altamente resistente a ambientes que contienen H₂S. Tiene una resistencia limitada al agrietamiento por corrosión bajo tensión del azufre elemental y aplicaciones que contienen azufre en combinación con cloruros y H₂S. La aleación 825 (**Figura 2.44d**), tiene un comportamiento muy similar a la 625; en cuanto a la resistencia creciente por H₂S con el aumento de la temperatura. Diseñada para evitar agrietamiento por corrosión bajo tensión, corrosión general o grietas y picaduras. Es resistente a la corrosión intergranular, y apta para trabajar tanto en condiciones ácidas (sulfúrico) como reductoras (fosfórico) [15].

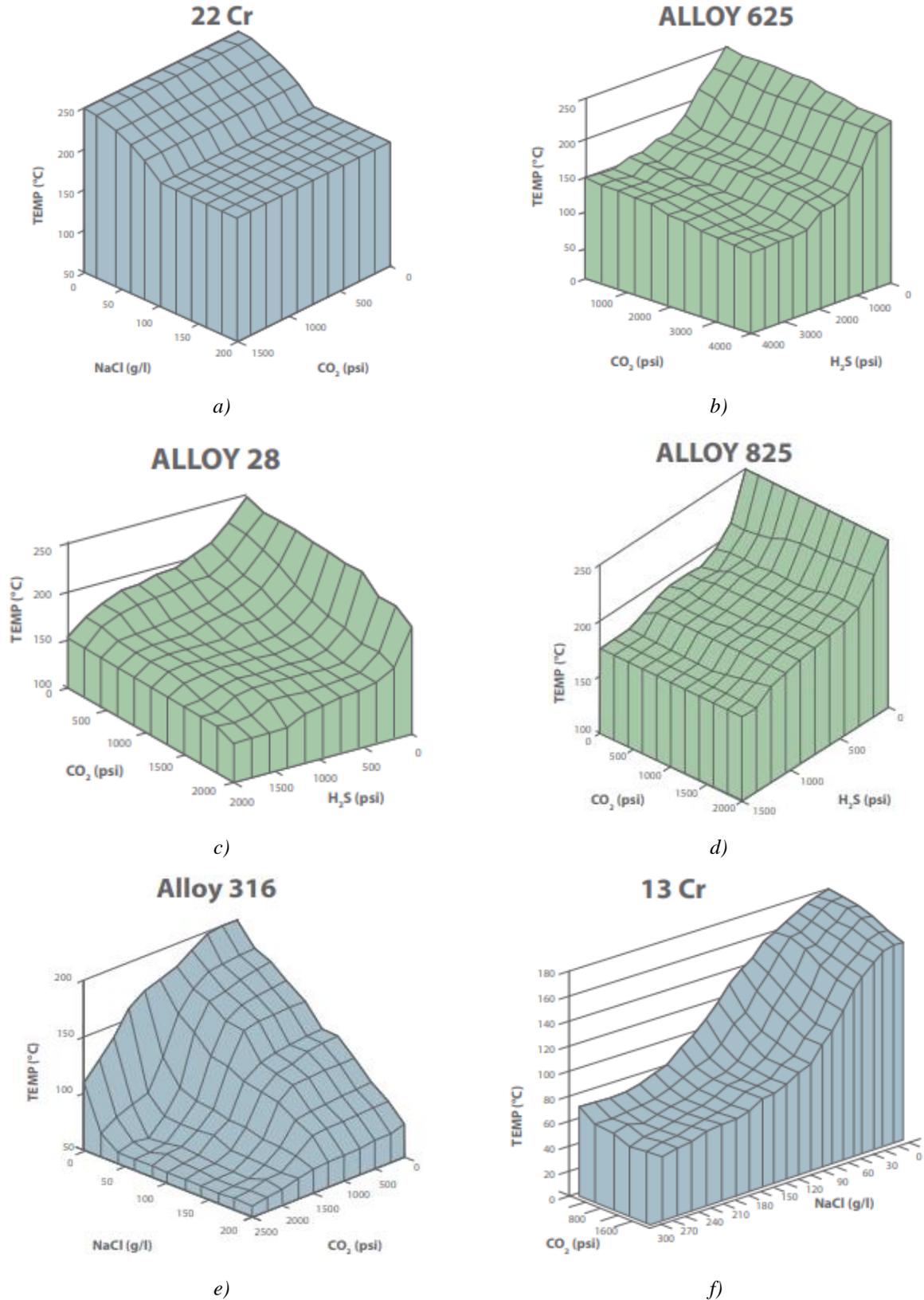


Figura 2.44. Límites de servicio para evaluar la resistencia a corrosión de aceros inoxidable en diferentes ambientes. a) 22Cr (S31803/S32205), b) Alloy 625 (N06625), c) Alloy 28 (N08028), d) Alloy 825 (N08825), e) austenítico 316 y f) martensítico 13Cr.

La aleación 316 y 13Cr (**Figura 2.44e** y **Figura 2.44f** respectivamente) muestran regiones aceptables en ausencia de oxígeno y sulfuros de hidrógeno, y en presencia de CO₂ y cloruros. Pequeñas cantidades de oxígeno pueden causar graves picaduras. Dado que la aleación 316L se usa ampliamente para tuberías de superficie, se deben tomar revestimientos de recipientes y tuberías revestidas para garantizar que esté completamente desaireada y que no contenga H₂S. En presencia de oxígeno, la 316L se perforará incluso en agua de mar fría. En entornos que no contienen cloruros (<50 ppm), la 316 proporciona un servicio fiable en instalaciones de manejo de gas, pero la picadura se inicia fácilmente cuando existe presencia de iones cloruro.

En los diagramas observados hasta ahora, el material se encuentra tras el tratamiento térmico final y presentan como principal elemento diferente el cromo, níquel y molibdeno (este último en menor medida). También tienen otros elementos en menor proporción, que proporcionan al material características únicas y diferentes al resto. Cuando las condiciones de corrosión son más agresivas se utilizan grados más aleados en cuanto al contenido en cromo, níquel y molibdeno. En la **Tabla 2.8** y **Tabla 2.9** vemos la composición química nominal de los elementos aleantes principales y los elementos aleantes secundarios respectivamente [95].

Tabla 2.8. Composición química máxima (elementos aleantes principales) en porcentaje en peso obtenida en base a la norma API 5CRA de aleaciones resistentes a la corrosión.

CATEGORÍA	UNS	Nombre comercial	Composición química de elementos aleantes principales					
			Cr	Mn	Ni	Si	Mo	PREN
22-5-3	S31803/S32205	2205	21 a 23	2	5,5 a 7,5	1	2,5 a 3,5	35 a 40
25-7-4	S32750	2507	24 a 26	1,2	6 a 8	0,8	3 a 4	40 a 45
27-31-4	N08028	Alloy 28	26 a 28	2,5	29,5 a 32,5	1	3 a 4	≥ 39
21-42-3	N08825	Alloy 825	19,5 a 23,5	1	38 a 46	0,5	2,5 a 3,5	31
22-50-7	N06985	Alloy G3	21 a 23,5	1	Bal.	1	6 a 8	-
20-54-9	N06950	Alloy 050 (G50)	19 a 21	1	50 min	1	8 a 10	-

Tabla 2.9. Composición química máxima (elementos aleantes secundarios) en porcentaje en peso obtenida en base a la norma API 5CRA de aleaciones resistentes a la corrosión.

UNS	Composición química (máximo % en fracción en masa) de elementos aleantes secundarios											
	C	P	S	N	Fe	Co	Cu	Ti	Nb+Ta	V	W	Al
S31803/S32205	0,03	0,03	0,02	0,08 a 0,2	Bal.	-	-	-	-	-	-	-
S32750	0,03	0,035	0,02	0,24 a 0,32	Bal.	-	-	-	-	-	-	-
N08028	0,03	0,03	0,03	-	Bal.	-	0,6 a 1,4	-	-	-	-	-
N08825	0,05	0,03	0,03	-	Bal.	-	1,5 a 3	0,6 a 1,2	-	-	-	0,2
N06985	0,015	0,04	0,03	-	18 a 21	5	1,5 a 2,5	-	0,5	-	1,5	-
N06950	0,015	0,04	0,015	-	15 a 20	2,5	0,5	-	0,5	0,04	1	-

En base a la bibliografía encontrada [10, 98–100] para la selección de materiales en este tipo de condiciones, se va a investigar el grado de agresividad de los medios de corrosión de las aleaciones austenoferríticas.

2.3. DÚPLEX Y SUPERDÚPLEX COMO PRODUCTO EN CONDICIONES EXTREMAS

Vamos a detallar la documentación recopilada de las propiedades metalúrgicas y mecánicas típicas de cada familia de aceros. En particular, se han buscado las normas internacionales que se aplican a este tipo de productos. Para la realización de la presente Tesis Doctoral se ha empleado el acero inoxidable superdúplex 2507 (UNS35750). Estos resultados obtenidos podrían tener un alto potencial de aplicación en el sector energético, en concreto en la geotermia.

Los aceros austenoferríticos (dúplex o superdúplex) presentan proporciones de ferrita y austenita similares. Poseen propiedades excelentes que no tienen ni los aceros inoxidables austeníticos ni los ferríticos [101].

En la **Figura 2.45**, se puede ver la microestructura típica obtenida mediante el microscopio óptico. Este revelado se obtiene realizando un electroataque con ácido oxálico al 10 % junto con hidróxido sódico al 20 %, un voltaje de 2 V y durante un período de 8 segundos aproximadamente. Al realizar el ataque, se colorea la ferrita de color marrón, y la austenita de color blanca.

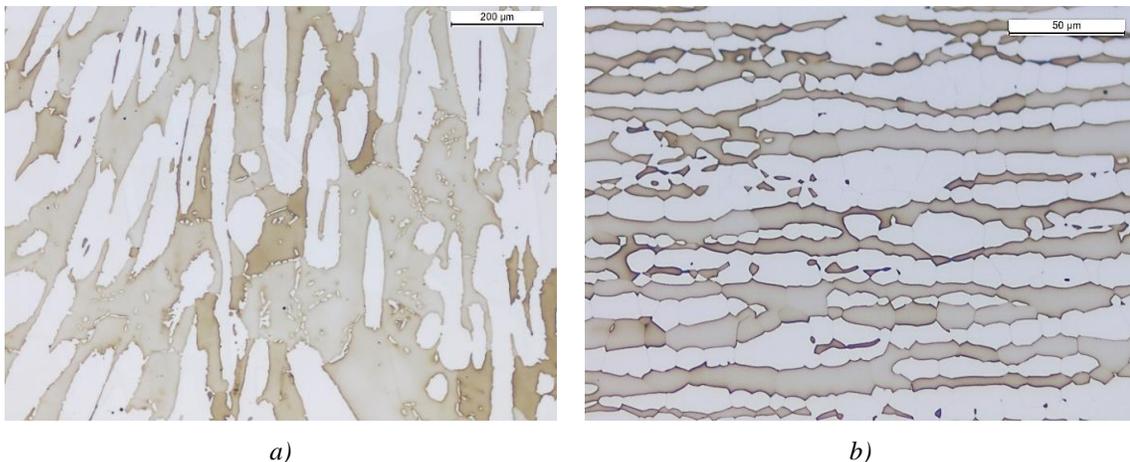


Figura 2.45. Micrografías obtenidas tras realizar el electroataque a la muestra con ácido oxálico al 10 % e hidróxido de sodio al 40 % de a) barra (R430) de dúplex (S31803/S32205) forjada en GAINZA, y b) desbaste de superdúplex (S32750).

Los aceros austenoferríticos modernos abarcan la misma amplia gama de resistencia a la corrosión que los aceros austeníticos. Se caracterizan por una alta resistencia, buena tenacidad, en general muy buena resistencia a la corrosión y al agrietamiento por corrosión bajo tensión, y a la fatiga por corrosión en particular.

Tienen un alto límite elástico según se va aumentando el contenido en carbono y nitrógeno. Dentro de los límites aceptados, un mayor contenido de ferrita también implicará mayor resistencia. Su ductilidad es buena, y exhiben un fuerte endurecimiento por deformación.

Tal y como puede observarse en la **Figura 2.46**, la tensión máxima (límite elástico) que puede experimentar un material austenoferrítico 2205 es mayor que el de un ferrítico o austenítico. Por el contrario, es más dúctil que un material ferrítico, pero más frágil que un austenítico [102].

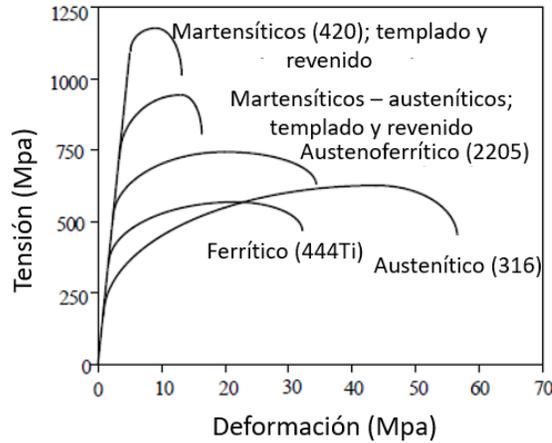


Figura 2.46. Curvas tensión-deformación para algunos aceros inoxidables (austeníticos, dúplex, ferríticos o martensíticos).

Las proporciones de las cantidades de elementos aleantes provocan un efecto importante en la resistencia a la corrosión del material (Pitting). Mayores contenidos en ferrita, o en el contenido de cromo, nitrógeno o molibdeno, provocan un efecto positivo en la resistencia del material [103]. Esta resistencia a la corrosión está directamente relacionada con el número PREN (*Pitting Corrosion Resistant Number*) o número equivalente de resistencia a picaduras. Se calcula de acuerdo con la norma ISO 15156-3:2020 [27]:

$$PREN = \%Cr + 3,3 (\% Mo + 0,5 \%W) + 16\% N \quad (2.44)$$

Este valor es indicativo de la resistencia del material a la corrosión en base a su composición química, no evalúa ni la microestructura ni el tratamiento térmico realizado. En la **Figura 2.47** se pueden observar diferentes valores de PREN para varias aleaciones. Observamos que un mayor valor de cromo, molibdeno y nitrógeno aumenta la resistencia a la corrosión, mientras que un valor de nitrógeno más alto contribuye a un aumento adicional de la resistencia.

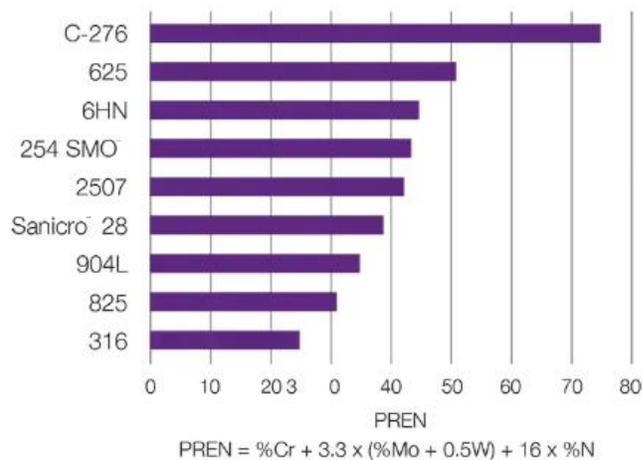


Figura 2.47. Resistencia a la corrosión para diferentes metales y aleaciones.

Existen cinco elementos principales de aleación en el caso del superdúplex: cromo, níquel, molibdeno, silicio y manganeso. El cromo, molibdeno y silicio entran dentro de los conocidos elementos alfégenos o estabilizadores de la ferrita. Por el contrario, el níquel y manganeso entran dentro de los gammágenos o estabilizadores de la austenita. El hecho de tener una proporción determinada de cada uno de ellos provoca que se puedan diferenciar las dos fases presentes en el acero austenoferrítico, mediante análisis puntual. También podemos encontrar como elementos aleantes el nitrógeno, wolframio, cobre, niobio o titanio.

En la **Figura 2.48** se puede ver un diagrama del efecto que presentan los elementos de aleación en la resistencia a la corrosión por picaduras o *pitting* [55].

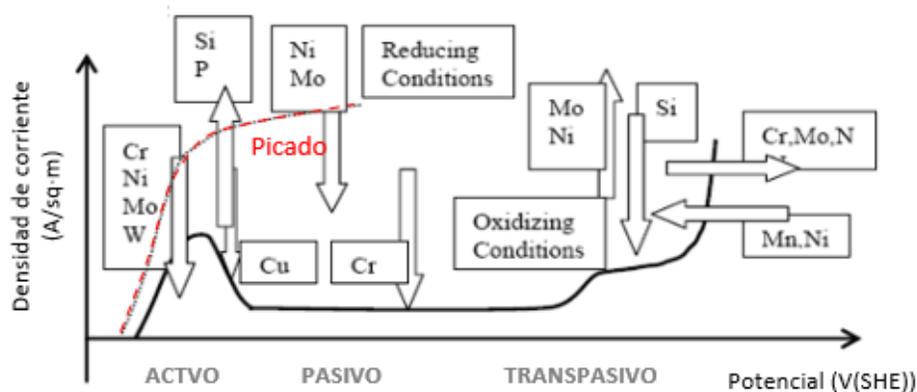


Figura 2.48. Influencia de los elementos aleantes en la resistencia a la corrosión.

Tal y como puede observarse en la **Figura 2.48**, en función de la región de la curva de polarización en la que nos encontremos (valor del potencial), el elemento de aleación puede provocar un efecto positivo o negativo. En la región de activación; elementos como cromo, níquel, molibdeno, wolframio o cobre provocan una disminución de la densidad de corriente crítica; dando lugar así un efecto positivo en la resistencia a la corrosión por picaduras, por el contrario, el silicio y el potasio provocan un efecto negativo.

En la región de pasivación, el níquel, molibdeno y cromo provocan un efecto positivo en la resistencia a la corrosión, mejoran la formación de la capa pasiva. Por último, en la región transpasiva; el níquel, molibdeno, nitrógeno y cromo provocan un aumento en el valor del potencial de picadura; aumentando así la resistencia a la corrosión por picaduras.

La resistencia a la corrosión, junto con la resistencia al impacto, son unas de las principales características de los aceros inoxidable superdúplex. La tenacidad normalmente aumenta con el incremento de la temperatura. En la **Figura 2.49** puede observarse dicha evolución en las cuatro familias de aceros inoxidable. Los aceros inoxidable austeníticos presentan un valor de tenacidad elevado en todo el intervalo de temperatura (-200 a 100 °C), mientras que los martensíticos presentan un comportamiento frágil con bajos valores de tenacidad. Existe una diferencia fundamental a baja temperatura (-200 °C a 100 °C), donde los austeníticos destacan frente a los dúplex, ferríticos y martensíticos en la cantidad de energía absorbida [102].

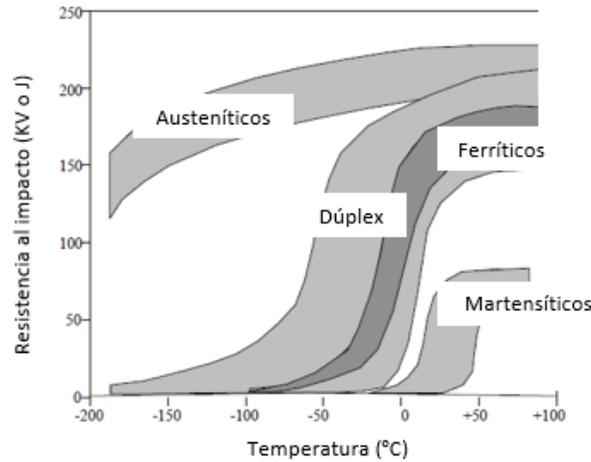


Figura 2.49. Valores de tenacidad para diferentes familias de aceros inoxidables (austeníticos, dúplex, ferríticos o martensíticos).

Este valor de tenacidad depende de diferentes parámetros tales como tamaño o morfología del grano [104,105], composición química o existencia de segundas fases [101,106]. Tucker et al. (2015) demostraron que la aleación 2205 debe limitarse a una temperatura de trabajo de 260 °C utilizando un criterio de resistencia al impacto de 47 J [107].

Otros estudios también mencionan el efecto de la microestructura o la composición química en los valores de la tenacidad. Según Kokawa et al. [108] si se aumenta el porcentaje de nitrógeno, esto provoca un aumento en el valor de la tenacidad, debido a que la austenita aumenta y disminuyen la cantidad de nitruros. Tavares et al. [104] demostraron que tratamientos que provocan un aumento de la austenita, disuelven los precipitados tales como los nitruros o carburos de cromo. Por último, en la investigación de Lacerda et al. [109] vemos que un mayor contenido en cromo y molibdeno provoca resistencia a la corrosión uniforme y por picaduras. Singh y Shahi [110] dedujeron que la resistencia a la corrosión disminuye con la cantidad de fase sigma que tengan.

Debido a la microestructura de austenita y ferrita en dos fases, las aplicaciones de los aceros austenoferríticos son aquellas que requieren alta resistencia, resistencia a la corrosión y baja susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo tensión; o una combinación de estas propiedades. El contenido en ferrita, les confiere magnetismo a estos aceros.

Entre la gran cantidad de aplicaciones de ingeniería que utilizan este tipo de aceros, los requerimientos más destacados son una buena resistencia a la corrosión, ductilidad, soldabilidad, tenacidad o bajo agrietamiento por corrosión bajo tensión [45].

La aleación 2705 (UNS S32750) de alta aleación, es utilizada normalmente en tuberías para la industria offshore (explotación de pozos petrolíferos desde plataformas marinas) o en equipos que trabajan con mayores concentraciones de cloruro como es el caso del agua de mar [45]. Por el contrario, la aleación 2205 (UNS S31803/S32205, EN 1.4462 o X2CrNiMoN22-5-3) es utilizada normalmente en tanques de carga para transportar productos químicos, componentes de transferencia de calor en la industria química o petroquímica,

recipientes que contienen concentraciones de cloruros, por ejemplo, sistemas de tuberías o equipos de la industria del petróleo y el gas [45]. También se pueden utilizar como materiales de revestimiento en reactores o sistemas de refrigeración entre otros [101].

En la **Tabla 2.10** mostramos los valores de límite elástico al 0,2 % (Rp 0,2%), resistencia a tracción (Rm), elongación (E) y dureza HRC para varios aceros inoxidable utilizados en el ámbito de materiales resistentes a la corrosión. En función de la condición del producto (solubilizado (SA) o endurecido por deformación en frío (CH)); los valores de las propiedades varían.

Tabla 2.10. Propiedades mecánicas de diferentes aceros, donde se incluye el límite elástico al 0,2 %, la resistencia a tracción, el % de elongación y el valor de dureza HRC. Estos valores se incluyen para los diferentes grados que presenta cada material.

MATERIAL			UNS	Grado	Condición de entrega *	Rp 0,2% (ksi)		Rm (ksi)	E (%)	Dureza
GRUPO	ESTRUCTURA	CATEGORÍA				Mínimo	Máximo			
2	Dúplex / austenoferrítico	22-5-3	S31803	65	SA	65	90	90	25	26
				110	CH	110	140	125	11	36
				125	CH	125	150	130	10	37
				140	CH	140	160	145	9	38
2	Superdúplex / austenoferrítico	25-7-4	S32750	80	SA	80	105	110	20	28
				90	SA	90	105	115	20	30
				110	CH	110	140	125	12	36
				125	CH	125	150	130	10	37
3	Austenítico base Fe	27-31-4	N08028	140	CH	140	160	145	9	38
				110	CH	110	140	115	11	35
				125	CH	125	150	130	10	37
4	Austenítico base Ni	21-42-3	N08825	140	CH	140	160	145	9	38
				110	CH	110	140	115	11	35
4	Austenítico base Ni	22-50-7	N06985	125	CH	125	150	130	10	37
				140	CH	140	160	145	9	38
				110	CH	110	140	115	11	35
4	Austenítico base Ni	20-54-9	N06950	125	CH	125	150	130	10	37
				140	CH	140	160	145	9	38
				110	CH	110	140	115	11	35

*** SA -Solution-annealed - Solubilizado**
 Tratamiento térmico que altera la estructura metalúrgica de un material para cambiar sus propiedades mecánicas. Por lo general, este proceso se utiliza para disminuir la sensibilidad a las grietas metálicas del material envejecido que debe devolverse a un estado soldable. Este proceso implica la aplicación de enfriamiento de aire después del calor.

CH -Cold-hardened- . Endurecido por deformación en frío o acritud.
 Consiste en el endurecimiento del material debido a una deformación plástica. Como se encuentra en la zona plástica del material, se incrementa la densidad de dislocaciones del material; lo que conlleva una disminución del movimiento de ellas, y un aumento del endurecimiento del material.

2.3.1. TRANSFORMACIÓN DE FASES Y EFECTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

Las aleaciones que presentan un porcentaje de cromo mayor del 17 %, pueden formar precipitados intermetálicos o fases secundarias, tales como fase chi (χ), sigma (σ), nitruros de cromo (Cr_2N) o carburos ($M_{23}C_6/M_7C_3$) a temperaturas elevadas [111,112]. Los aceros dúplex son más propensos que los aceros austeníticos a la precipitación de fases que provocan fragilización y resistencia a la corrosión.

En la **Figura 2.50** se muestra el diagrama tiempo-temperatura-transformación de los precipitados que pueden aparecer en función de la temperatura para el caso de los aceros inoxidable dúplex y superdúplex [113].

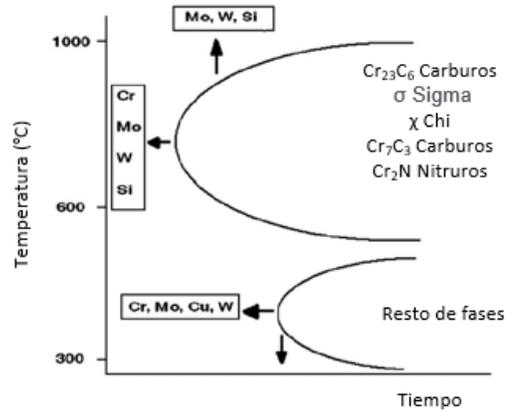


Figura 2.50. Diagrama tiempo-temperatura-transformación de precipitados de fases secundarias en aleaciones dúplex y superdúplex.

Las aleaciones que presentan mayores contenidos de cromo, molibdeno o wolframio, provocan que los grados sean más propensos a la transformación de fases intermetálicas sigma o chi, nitruros de cromo o carburos entre otros. Este efecto ocurre tanto a alta como a baja temperatura.

a) Fase sigma (σ)

La formación de compuestos intermetálicos; tales como la fase sigma (σ), ocurre a temperaturas entre 600–950 °C y la fragilización entre 350-525 °C; ocurriendo ésta última cuando el tratamiento es lento. La exposición del material a dicha temperatura debe ser evitado. Tiene una estructura cristalina tetragonal, no magnética, frágil y dura, y está relacionada con el proceso de deformación en caliente que experimenta a una temperatura entre 800-900 °C [114,115]. En la **Figura 2.51** se observa un ejemplo de fase sigma detectada mediante el microscopio óptico en una barra de superdúplex fabricada en Tubacex.

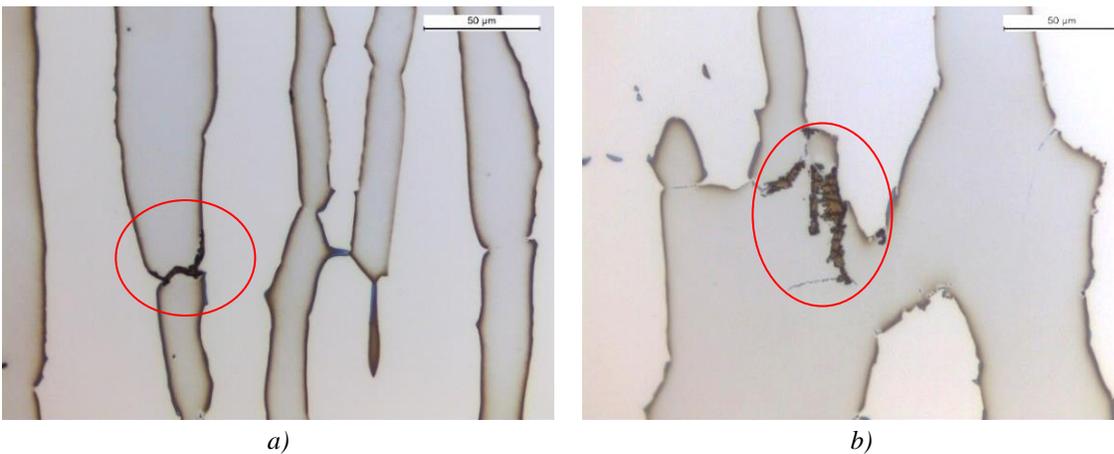


Figura 2.51. Fase sigma observada a 500x mediante el microscopio óptico, a) entre los límites de grano de la ferrita, y b) propagada hacia el interior de la ferrita.

Las micrografías se han obtenido tras realizar el electroataque doble; denominado Statoil (ácido oxálico al 10 % junto con hidróxido sódico al 20 %).

Esta fase se suele formar habitualmente en el límite de grano de la ferrita (α - α) o entre ferrita-austenita (α - γ), y suele propagarse hacia el interior de la ferrita [116]. Se trata de un compuesto intermetálico rico en cromo y molibdeno (**Figura 2.52**).



Concentración en masa normalizada (%)						
Espectro	C	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
P 1057	1,30	0,59	25,19	58,00	4,60	6,33
P 1058	1,12	0,61	27,06	61,71	5,50	3,99

a)

b)

Figura 2.52. a) Fase intermetálica sigma obtenida mediante el microscopio electrónico de barrido, y b) análisis composicional mediante EDX.

Debido a no estar completamente controlado el proceso de fabricación, se crea una inestabilidad en la ferrita y una disminución del coeficiente de difusión del cromo y molibdeno en la mencionada matriz. En estas condiciones, el material pierde cromo y molibdeno; precipitando así la fase intermetálica sigma [117–119].

En el estudio realizado por Nilson y Wilson [120], se observó que el acero inoxidable superdúplex tras un tratamiento térmico de envejecimiento a una temperatura entre 800 y 1000 °C, reduce su valor de tenacidad de 240 J a 27 J cuando presenta una cantidad de fase sigma entre 4-25 %. A una temperatura mayor de 1000 °C, no se observa el efecto de la fragilización. Este efecto negativo de la fase sigma, también se ha observado en otras investigaciones tales como las de Ibrahim et al. [121], Topolska y Labanoski [122], Kim et al. [123] o Fargas et al. [124]. Por último, Martins y Casteletti [125], demostraron en su investigación que el valor de tenacidad y endurecimiento que se pierde debido a la presencia de fase sigma, puede ser reversible. Con tratamientos superiores a 1060 °C, se consigue recuperar las propiedades del material.

Biezma et al. [126] observaron la pérdida de ductilidad en la superficie de fractura de la probeta. El material pasa de presentar una rotura dúctil; apariencia más fibrosa, con deformación plástica y presencia de microhuecos, a una rotura frágil. La rotura frágil está caracterizada por tener una apariencia más brillante, sin deformación plástica, y una rápida propagación de la grieta con grietas secundarias. Otros estudios detectaron la pérdida de la resistencia a la corrosión localizada. Las zonas más cercanas a la fase intermetálica σ son las responsables de este efecto negativo [127–129].

La fase sigma se forma debido a la descomposición de la ferrita en fase sigma y austenita secundaria, tal y como se observa en la reacción eutéctode [130].



b) Fase chi (χ)

Además de la fase sigma, también puede precipitar la fase chi ($\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$) [131]. A diferencia de la fase σ , la precipitación de la fase χ en los aceros inoxidable dúplex es termodinámicamente no estable y presenta una microestructura cúbica centrada en las caras. Es tan frágil y dura como la fase σ , y afecta negativamente a las propiedades del material. Se diferencia de la fase sigma en el mayor porcentaje de molibdeno. En la **Figura 2.53** se observa la micrografía obtenida en la investigación de Llorca-Isern et al. [115] para un acero inoxidable superdúplex.

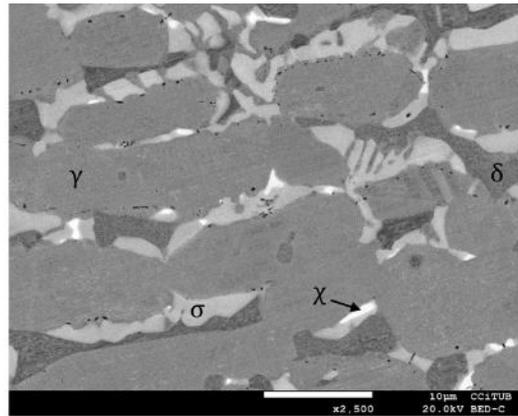


Figura 2.53. Imagen obtenida mediante el SEM del acero inoxidable superdúplex envejecido 1 hora a 830 °C, en el que la ferrita es la fase más oscura (α), la austenita el gris oscuro (γ), fase sigma (σ) el gris claro y la fase chi (χ) la más brillante.

Varias investigaciones han demostrado que dicha fase precipita antes que la fase sigma (entre 750-850 °C) [101,115,120,132]. A medida que la fase chi va desapareciendo, empieza a aparecer la fase sigma. Incluso, se han encontrado residuos disueltos de fase sigma en fase chi [133]. La fase se forma a partir de la ferrita, tal y como puede observarse:



Dominguez et al. [134] demostraron que cuando el material se encuentra en presencia de cloruros, la formación de picaduras es favorecida en las zonas donde se encuentra la fase chi.

c) Nitruros de cromo (CrN o CrN_2)

Tal y como puede observarse en la **Figura 2.50**, este tipo de precipitación es debido a la adición de nitrógeno como elemento de aleación en el intervalo de temperaturas entre 700 y 900 °C [114].

Los nitruros de cromo precipitan en los límites de grano ferrita-ferrita o austenita-ferrita. Aparecen antes que la fase sigma y chi (600-950 °C) y promueven la nucleación de dichas fases [115]. Pueden presentar diferente morfología en función de la composición química. Sathirachinda et al. [135] por ejemplo, clasificaron los

nitruros en tres clases diferentes: punteados, circulares o aciculares, tal y como puede observarse en la micrografía de la muestra de acero inoxidable tras enfriamiento al agua de la **Figura 2.54**.

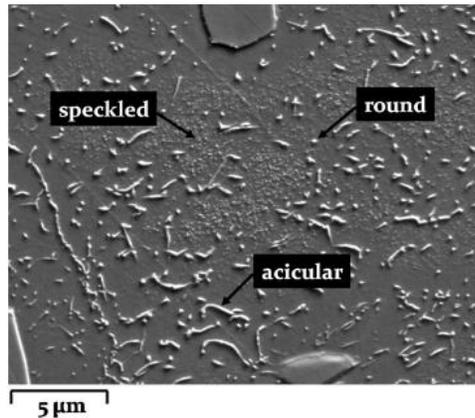


Figura 2.54. Micrografía obtenida mediante el SEM de la muestra enfriada al agua, donde se identifican las diferentes morfologías de las partículas de nitruro.

Los nitruros de cromo pueden detectarse tras realizar el electroataque con ácido oxálico (**Figura 2.55a**) o tras observar la muestra electropulida al SEM (**Figura 2.55b**).

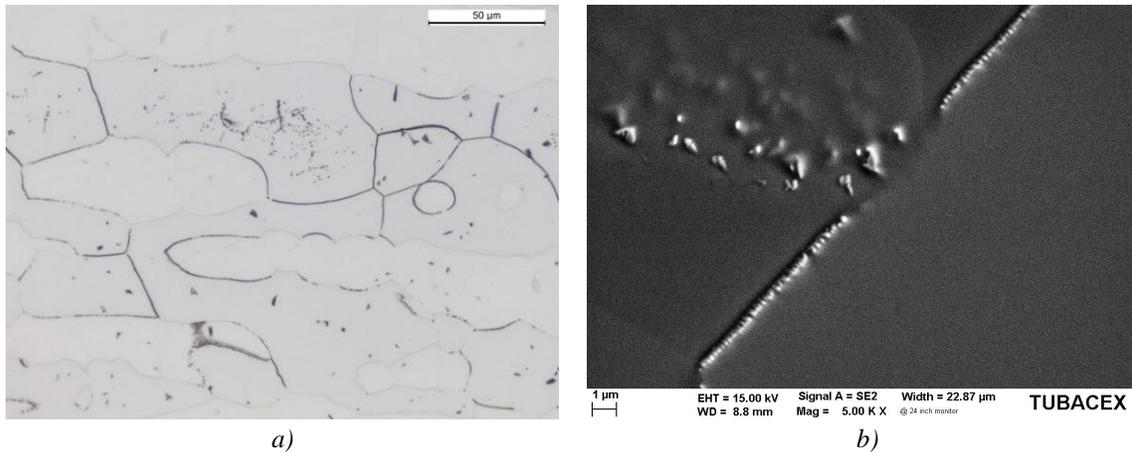


Figura 2.55. Micrografías obtenidas tras un tratamiento doble de una barra de superdúplex donde se detectan los nitruros intergranulares e intragranulares, a) al microscopio óptico, electroatacada con ácido oxálico al 10 %, y b) al SEM, electropulida con ácido perclórico; realizado en Tubacex Innovación.

Nilsson [136] señala que la precipitación intragranular de los nitruros de cromo es debido al enfriamiento rápido de la muestra tras el tratamiento térmico a una temperatura elevada. La fase ferrítica se sobresatura de nitrógeno. Pettersson et al. [137] demostraron que la presencia de grandes cantidades de precipitados tales como nitruros de cromo, afectan a la resistencia a las picaduras [53]. Kobayashi y Wollynec [139] analizaron la corrosión en el acero inoxidable dúplex una vez sumergido a temperatura ambiente en una disolución de agua con 3,5 % de NaCl, obteniendo una corrosión localizada originada en los límites de la austenita-ferrita, propagándose hacia la austenita, y provocando corrosión selectiva.

d) Resto de fases intermetálicas, carburos de tipo M_7C_3 o $M_{23}C_6$, o austenita secundaria.

En los aceros dúplex y superdúplex, la precipitación de los carburos no es de tanta importancia como para el resto de las fases intermetálicas mencionadas hasta ahora. La temperatura del rango de precipitación de los carburos tipo $M_{23}C_6$ es menor que las de tipo M_7C_3 . Los tipos $M_{23}C_6$ presentan una cinética elevada, la formación a $800\text{ }^\circ\text{C}$ de este tipo de precipitados se realiza en menos de minutos. Normalmente, estos carburos son precipitados que se forman en los límites de grano, lo que provocan que sean puntos de nucleación de la fase sigma (σ). Este tipo de precipitación tiene lugar en aceros inoxidable austeníticos. La aparición de los $M_{23}C_6$ provoca que el contenido de carbono en el límite de grano disminuya, dando lugar a la conocida precipitación intergranular, véase **Figura 2.56**.

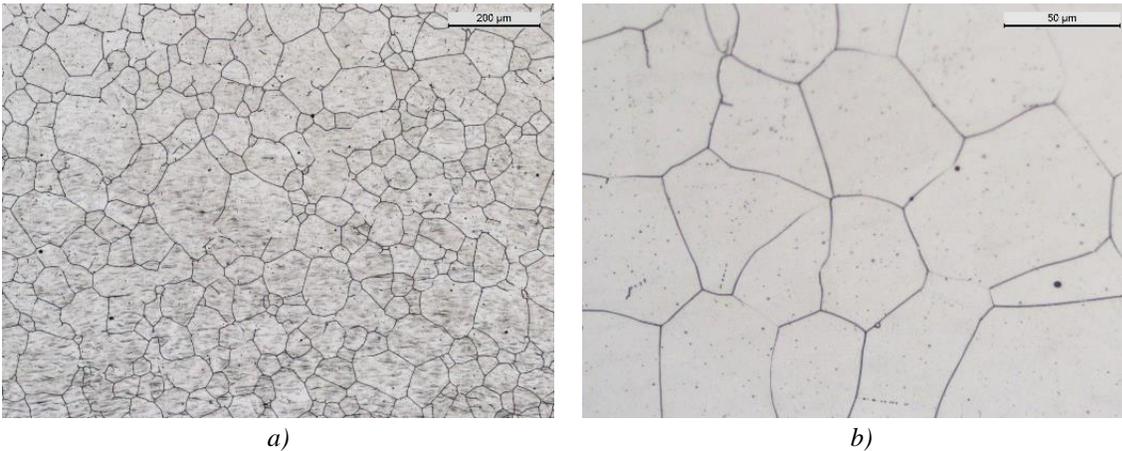


Figura 2.56. Micrografías obtenidas mediante el microscopio óptico tras el ataque con HNO_3 a un tubo de aleación 304.

Por el contrario, los M_7C_3 , precipitan a una temperatura entre $950\text{-}1050\text{ }^\circ\text{C}$, en la interfase ferrita-austenita ($\alpha\text{-}\gamma$). Tal y como ocurre para el caso de los $M_{23}C_6$, este tipo de precipitación suele ocurrir en materiales con contenido en carbono más alto que los superdúplex [114,140].

La austenita secundaria (γ_2) aparece debido a la reacción eutéctode de la descomposición de la ferrita inicial en austenita secundaria y fase sigma entre $650\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$. Esta última, reduce el contenido en cromo y molibdeno; la austenita secundaria también se encuentra empobrecida en ambos elementos. Debido a la aparición de estas fases, el contenido de ferrita se reduce hasta en un 70 %. A parte de la aparición de la austenita secundaria, también aparece la fase sigma. La reacción eutéctode de la transformación a austenita secundaria quedará [136]:



2.4. SOFTWARE DE SIMULACIÓN OLI

Se trata de una herramienta idónea para la simulación de medios químicos, que presenta la capacidad de predecir con exactitud el comportamiento de éste. De esta manera, se pueden comparar los datos obtenidos con los resultados realizados en los ensayos acelerados (*Machine Learning*) y los realizados en el laboratorio. También se van a detallar las limitaciones que presenta el software junto con una serie de validaciones.

2.4.1. FUNCIONAMIENTO

OLI Systems (OLI) es una empresa de tecnología con una competencia en termodinámica de electrolitos, simulación de procesos y corrosión acuosa. Ofrece su tecnología a través de un software riguroso y de primeros principios que predice las propiedades y la composición química de los sistemas acuosos y no acuosos multifásicos. La **Figura 2.57** muestra la pestaña inicial del software de simulación OLI, junto con los comandos principales.

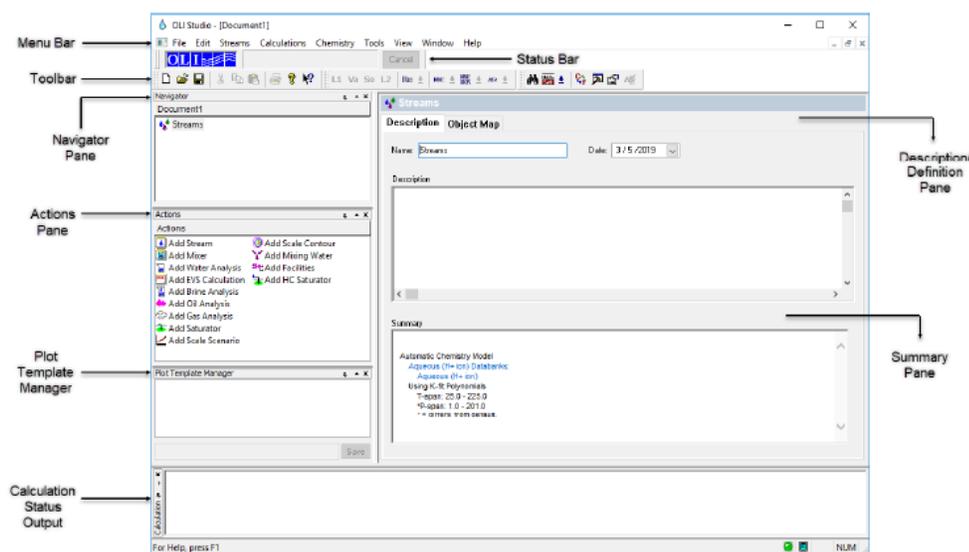


Figura 2.57. Pestaña con las diferentes secciones que presenta el software de simulación OLI al iniciarlo.

Hay tres marcos termodinámicos principales. A continuación, se proporciona una descripción detallada de cada marco, con sus respectivas ventajas respecto a los demás [141].

I. Modelo acuoso (AQ)

Es utilizado cuando más del 70 % de la corriente se encuentra en fase acuosa (disolución diluida). En su base de datos se encuentran 6000 especies de disoluciones para más de 80 metales y no metales en múltiples estados de oxidación. Es un modelo de coeficiente de actividad de electrolitos que predice las propiedades de soluciones de hasta una fuerza iónica molal de 30. Contiene datos básicos para la termodinámica, física o transporte [142].

Este modelo es adecuado para aplicaciones que involucran electrolitos, gases e hidrocarburos disueltos en agua. En él se encuentra una lista de una base de datos adicional, la cual tiene el modelo acuoso seleccionado por defecto, geoquímica, cerámica, corrosión, baja temperatura, aleaciones, intercambio iónico o modelo de doble capa de complejo superficial. Debido a la escasez de datos que existe, este modelo presenta un límite de presión entre 1000-1500 bar. Esta limitación de la presión en el modelo siguiente se subsanó; llegando a superar en algún sistema los 4000 bar de presión [143].

II. Modelo de electrolito con disolvente mixto (MSE)

Este modelo tiene en cuenta las interacciones de largo y corto alcance, y las interacciones iónicas. Es utilizado cuando se tiene agua u otros solventes, tales como etanol. Ofrece importantes ventajas respecto al modelo acuoso (AQ):

- Sin limitaciones con respecto a la concentración de electrolitos. Esto permite simular sistemas de electrolitos desde dilución infinita hasta límites de soluto puro.
- Precisión en la predicción de las propiedades de sistemas multicomponente con múltiples fases sólidas en competencia.
- Simular los efectos de componentes orgánicos importantes (glicol o metanol) sobre el comportamiento de los electrolitos.
- Reproducción de las propiedades de sistemas con dos fases líquidas iónicas.
- Incluye el cálculo de los equilibrios sólido-gas (o sublimación) además de los equilibrios vapor-líquido, sólido-líquido y líquido-líquido.

A pesar de ello, también presenta una serie de limitaciones:

- Incapacidad para reproducir el comportamiento crítico de mezclas no electrolíticas
- Discontinuidades en el comportamiento de fases de sistemas con componentes supercríticos en puntos de transición entre equilibrios vapor-líquido y líquido-líquido que surgen del uso de diferentes formulaciones para la fase gaseosa y la segunda fase líquida.

La base de datos que presenta este modelo tiene 3500 especies básicas (sólidos, vapor, acuoso u orgánico). A pesar de tener menos especies que el modelo AQ; cada versión va aumentando su número de especies.

III. Modelo MSE para sistema de electrolito, utilizando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (MSE-SRK)

Está dirigido a productos químicos procedentes del petróleo y gas, y productos químicos relacionados, que contienen hidrocarburos ligeros y CO₂, que requieren alta presión ($P > 80$ atm). Está diseñado para eliminar las deficiencias que obstaculizaron el uso de MSE para estas aplicaciones.

El modelo MSE-SRK se basa en el marco de electrolitos de solventes mixtos (MSE). Proporciona una representación precisa de los sistemas de electrolitos tanto en disolventes acuosos como mixtos [144].

La base de datos del modelo MSE o MSE-SRK (seleccionada por defecto), contiene corrosión, geoquímica, urea o modelo de doble capa de complejo superficial. La diferencia en el tratamiento de los sistemas que pueden formar dos fases líquidas tiene consecuencias para las mezclas que contienen componentes orgánicos e inorgánicos ligeros como el CO₂ y el H₂S.

Este modelo ha sido diseñado principalmente para sistemas que comprenden actividades de exploración y producción del petróleo y gas, electrolitos en agua, agua, sales, hidrocarburos, gases ácidos y otros componentes ligeros (tales como hidrocarburos ligeros, CO₂, H₂S o N₂ entre otros), especialmente si se consideran amplios rangos de presiones.

OLI Studio presenta cuatro módulos principales: *Stream Analyzer*, *Corrosion Analyzer*, *EVS Analyzer* y *ScaleChem* [141].

a) *Stream analyzer*

Stream Analyzer es un software independiente y es la interfaz principal de OLI Studio. Es una herramienta termodinámica completa que calcula la especiación, los equilibrios de fase, las entalpías, las capacidades caloríficas y densidades en sistemas multicomponentes de disolventes mixtos.

Para todos los cálculos de esta interfaz, se creará una o varias corrientes denominadas como “*Add Stream*”. Las cuales presentan una composición química, temperatura y presión determinada. A continuación, se muestran los diferentes cálculos que se pueden hacer, junto con el pictograma del propio software.

- Cálculos de punto único: encontrar pH, volumen, especiación, etc. en un estado de equilibrio específico.
- Cálculos topográficos: traza cambios en los parámetros de la corriente en función de la temperatura, la presión o la composición.
- Análisis de agua: ingresa flujos iónicos (aniones o cationes).
- Mezcladores: mezcla diferentes flujos (mezcla de un solo punto, multiplicador, proporción y volumen).
- Cálculo del diagrama químico: creará un mapa de estabilidad para las especies en función de la concentración y otros parámetros como el pH. Se crea un mapa de contorno que muestra al usuario dónde algunos sólidos son estables y dónde otros no.



En nuestro caso, se ha podido simular con los cálculos de punto único procesos isotérmicos o isocóricos de determinadas corrientes. También se han simulado todos los ensayos de corrosión del superdúplex realizados experimentalmente en el autoclave. Con el autoclave el software simula un recipiente de volumen constante

en el que se permite que varíen la masa, la presión y la temperatura para alcanzar una fracción molar o concentración especificada por el usuario, o la presión parcial de los gases clave en la fase de vapor.

b) Corrosion analyzer

Se utiliza para predecir las velocidades de corrosión (corrosión generalizada), la preferencia de las aleaciones a sufrir corrosión localizada, los perfiles de empobrecimiento de las aleaciones tratadas térmicamente y la estabilidad termodinámica de los metales y aleaciones. Permite a los usuarios abordar las causas de la corrosión acuosa mediante la identificación de sus razones mecánicas. Los usuarios toman medidas informadas sobre cómo mitigar o eliminar este riesgo.

La corrosión se calcula mediante la cuantificación química, los fenómenos de transporte y las reacciones superficiales a través de un módulo termofísico y electroquímico. Reproduce la transición del material activo a pasivo y los efectos de las especies de solución en la pasividad. A parte de esto, se incluyen los efectos de las temperaturas, la presión, el pH, la concentración y la velocidad sobre la corrosión.

Por lo tanto, el pictograma de los diferentes análisis que se pueden realizar son los siguientes:

- Diagrama de estabilidad: estabilidad de metales, iones metálicos, óxidos, etc., en función de la temperatura, presión o/y composición de la solución. Se obtienen rangos de inmunidad a la corrosión, posible pasivación y disolución de metales en presencia de especies que favorecen o inhiben la corrosión. Es utilizado para obtener el aspecto termodinámico de la reacción; diagramas de Pourbaix.
- Velocidad de corrosión: predice la velocidad de corrosión general, la propensión a que se produzca corrosión localizada (picaduras o grietas) o las curvas de polarización. También se incluyen los efectos de la temperatura, la presión, el pH, la concentración de especies y la velocidad sobre la corrosión.



c) EVS analyzer y scalechem

La estadística de valores extremos (EVS) es una de las técnicas estadísticas más poderosas que se han utilizado ampliamente para extrapolar el daño de muestras pequeñas (profundidad máxima del pozo) en el laboratorio a muestras de áreas más grandes en el campo.

Scalechem por el contrario, predice problemas de incrustación durante la producción de petróleo y gas. Cuando el fluido que se encuentra en equilibrio se altera, provoca precipitación de sólidos. Esta alteración puede ser debido a la presión, temperatura o la mezcla de fluidos entre otras. Se puede utilizar para mezclar aguas en proporciones especificadas por el usuario, para encontrar aguas compatibles, y tiene la capacidad de saturar un agua con respecto a uno o más sólidos para simular las condiciones del yacimiento.

Estos dos módulos no han sido utilizados para la realización de nuestros cálculos.

2.4.2. OBTENCIÓN DEL ASPECTO CINÉTICO Y TERMODINÁMICO

Para la obtención de estos dos aspectos, se deben simular los medios en el autoclave con el objetivo de obtener la composición química de la corriente simulada.

En primer lugar, se crea la corriente en el autoclave, con el *Stream Analyzer*. Y, en segundo lugar, se añade un cálculo de punto único denominado autoclave.

Realizada esta simulación, se tiene la corriente de salida junto con su composición y los diferentes parámetros característicos. A partir de esta corriente se puede obtener la curva de polarización, el potencial de corrosión en función de la temperatura o el diagrama de Pourbaix entre otros.

2.4.2.1. ASPECTO CINÉTICO

El objetivo principal es determinar el grado en que aparece la corrosión generalizada y localizada. Para ello, se va a determinar la curva de polarización, la velocidad de corrosión y la máxima densidad de corriente de picadura para cada uno de los ensayos de corrosión efectuados hasta la fecha. Estos parámetros son conseguidos mediante el módulo *Corrosion Analyzer*. Esta curva es obtenida en función de la composición química de la corriente del autoclave a la salida; la cual se encuentra a una temperatura determinada.

Se debe realizar un cálculo denominado “*corrosion rate*” en el software de simulación OLI. Para ello, indicamos al software cual es el material que se va a utilizar para realizar dicha simulación.

En la **Figura 2.58**, se muestra una curva de polarización tipo obtenida para el caso de un acero inoxidable dúplex.

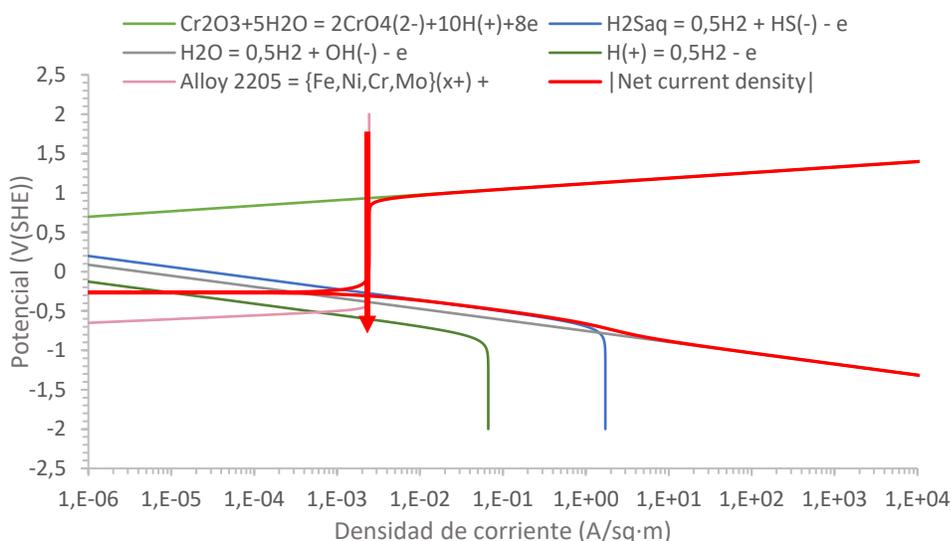


Figura 2.58. Curva de polarización para un acero dúplex en un sistema a 80 °C, una concentración de cloruros de 50000 mg/l, una presión parcial de H₂S de 2,9 psi y 13,05 psi de CO₂.

La **Figura 2.58** relaciona los valores de potencial con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE) en función de la densidad de corriente (A/m^2). Los datos de potencial son obtenidos en función del SHE y los datos que obtendremos con la simulación son en función del electrodo de referencia plata-cloruro de plata (Ag/AgCl). En el *Capítulo 3* se detalla la realización del factor de conversión necesario en función de la temperatura.

La curva de densidad de corriente neta o curva de polarización (línea roja de la **Figura 2.58**) se calcula a partir de la suma de las diferentes reacciones que aparecen. Con estas curvas, se obtiene el valor de potencial de corrosión, potencial espontáneo tras introducir el material metálico en el medio. A dicho potencial el material se corroe con una determinada velocidad de corrosión, la cual se obtiene mediante la extrapolación de Tafel de las curvas de polarización anódica y catódica (**Figura 2.58** marcado con flecha roja). El software nos proporciona estos potenciales de corrosión en función de la temperatura; tal y como se muestra en la **Figura 2.59**.

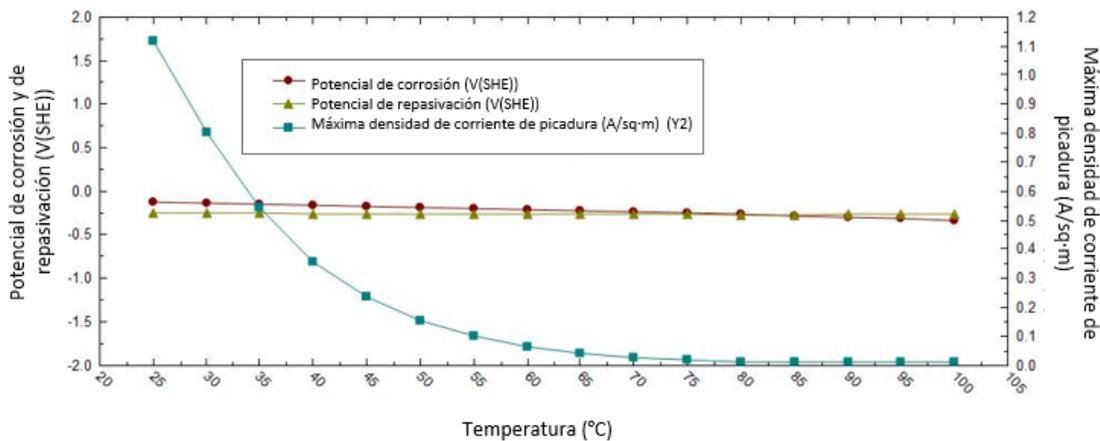


Figura 2.59. Curva de potencial de corrosión, potencial de repasivación y densidad de corriente para un sistema a 80 °C, con una concentración de cloruros de 50000 mg/l, una presión parcial de H_2S de 2,9 psi y 13,05 psi de CO_2 .

En la **Figura 2.59** se observan valores de potencial de corrosión para diferentes temperaturas (línea roja), y valores de potencial de repasivación (línea verde). Este parámetro aparece cuando la capa pasiva del material se va degradando de forma localizada. Por último, la curva de densidad de corriente (línea azul), indica cuando el material presenta sensibilidad a la corrosión localizada. En este caso, el material presenta sensibilidad a corrosión localizada en un intervalo de temperaturas 25-100 °C.

En la **Figura 2.60** se observa un ejemplo de la evolución de la velocidad de corrosión y el pH con la temperatura. La curva de velocidad de corrosión (línea roja) representa como el material se va deteriorando de manera generalizada en función de la temperatura. Por el contrario, la línea verde representa valores de pH para cada temperatura; de esta manera se puede observar que según se aumenta la temperatura el valor de pH también aumenta.

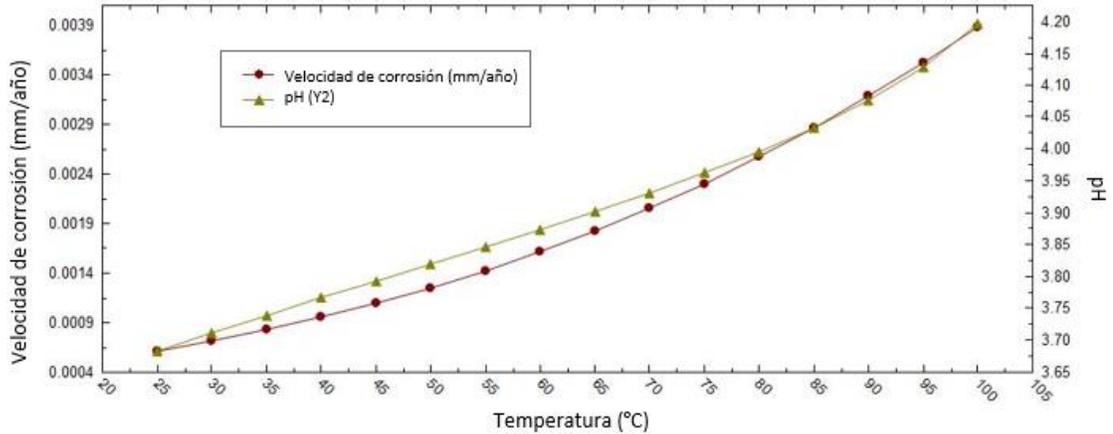


Figura 2.60. Curva de velocidad de corrosión y pH en función de la temperatura, para un sistema a 80 °C, con una concentración de cloruros de 50000 mg/l, una presión parcial de H₂S de 2,9 psi y 13,05 psi de CO₂.

2.4.2.2. ASPECTO TERMODINÁMICO

Mediante el cálculo de los diagramas de Pourbaix se tiene una idea de los óxidos de corrosión que se puedan formar. Con este diagrama principalmente se realiza el cálculo del aspecto termodinámico de la reacción del entorno agresivo en el material.

La Figura 2.61 muestra un ejemplo de un diagrama de Pourbaix para un sistema hierro agua a 25 °C obtenido mediante el software OLI.

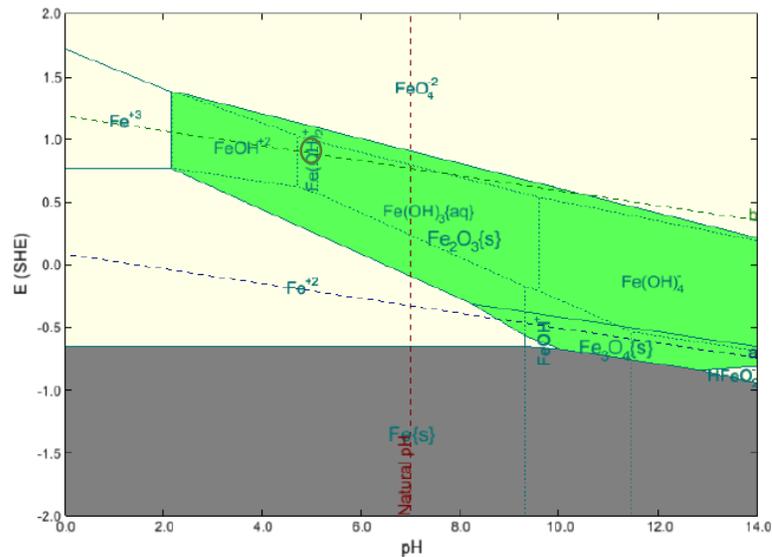


Figura 2.61. Diagrama de Pourbaix para un sistema hierro agua a 25 °C.

2.4.3. LIMITACIONES

En el software de simulación OLI se han realizado diferentes simulaciones para comprobar si se tiene en cuenta o no la rotura de la capa de óxido de la superficie del material. La capa de óxido que presenta el material no es perfecta, hay zonas de nucleación de picaduras. Se va a comprobar si el software es capaz de representar esta sensibilidad a la corrosión localizada.

Se ha representado un medio con NaCl, que provoca un aumento de la corrosión uniforme y la descomposición de los metales que forman la película pasiva; dando lugar a una corrosión localizada (fenómeno más grave que la corrosión uniforme). Al romperse la capa pasiva del material, se produce la corrosión por picaduras y grietas, aumentando el riesgo de agrietamiento de SCC. Por otro lado, se ha representado un medio con sulfato de sodio (Na_2SO_4). En este caso, el ion sulfato no presenta un efecto tan importante sobre la corrosión como ocurre con el cloruro de sodio.

A modo de prueba, se ha cogido un ensayo de corrosión realizado a una temperatura de 80 °C, con una presión parcial de ácido sulfhídrico de 1,16 psi y una concentración de cloruro de sodio de 166000 mg/l. Para que el ensayo sea lo más representativo posible, se calculan los moles de Na_2SO_4 que serían esos 166000 mg/l de NaCl; de esa manera en el simulador meteríamos los mismos moles de Na_2SO_4 .

Vamos a evaluar el comportamiento del software de simulación OLI en ambos tipos de corrosión. Por un lado, la corrosión generalizada mediante la evolución de la velocidad de corrosión y el pH con la temperatura (**Figura 2.62**). Por otro lado, la corrosión localizada mediante la evolución de la máxima densidad de corriente de picadura frente a la temperatura (**Figura 2.63** y **Figura 2.64**), o la curva de polarización (**Figura 2.65** y **Figura 2.66**) para ambos casos.

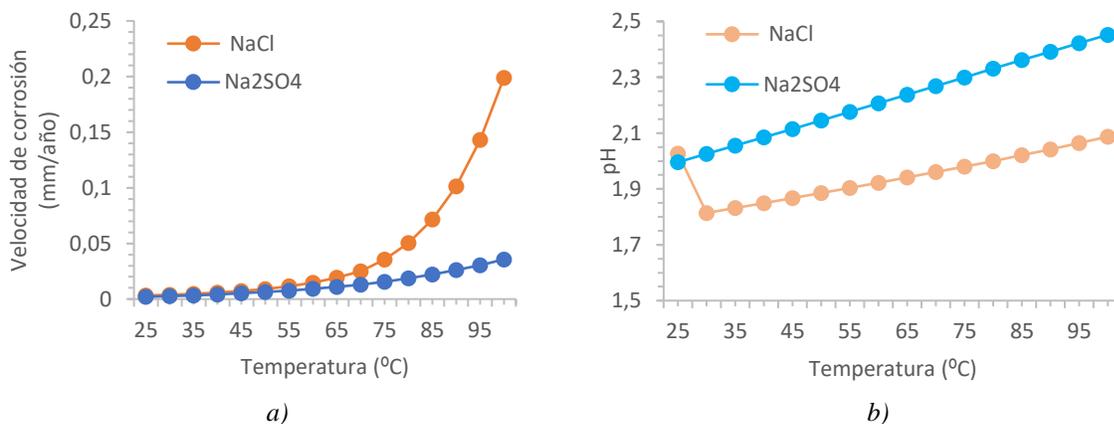


Figura 2.62. Evolución de a) velocidad de corrosión, y b) pH, para diferentes temperaturas, en un sistema con NaCl o Na_2SO_4 .

Los valores de velocidad de corrosión (**Figura 2.62a**) oscilan en el caso del escenario con NaCl entre 0,002 mm/año a 25 °C hasta 0,19 mm/año para una temperatura de 100 °C. Para el Na_2SO_4 ; los valores fluctúan entre 0,002 mm/año a 25 °C a 0,035 mm/año a 100 °C. Hasta una temperatura de 50 °C presentan un comportamiento muy parecido. A partir de 55 °C la velocidad de corrosión con el NaCl asciende casi

exponencialmente, mientras que para el Na_2SO_4 el ascenso es casi lineal. A $100\text{ }^\circ\text{C}$ se tiene una velocidad de corrosión 5 veces más que con Na_2SO_4 . Esto es debido al efecto que presenta la cantidad de cloruros en la velocidad de corrosión.

El pH por el contrario (**Figura 2.62b**), tiene un efecto prácticamente lineal con la temperatura, teniendo en cuenta que a una misma temperatura la sal sulfato de sodio tiene siempre un valor de pH más alto. Debido a que el HCl es más fuerte, y por consiguiente tiene menos tendencia a captar protones.

El software presenta dos maneras de evaluar el comportamiento respecto a la corrosión localizada. La corrosión localizada desde un punto de vista estadístico, nos da una idea de si se tiene o no, pero no se sabe ni cuánto, ni el tamaño. En primer lugar, se va a mostrar la probabilidad de picadura que tienen ambos escenarios en un intervalo de temperatura de $25\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$, véase **Figura 2.63** y **Figura 2.64**.

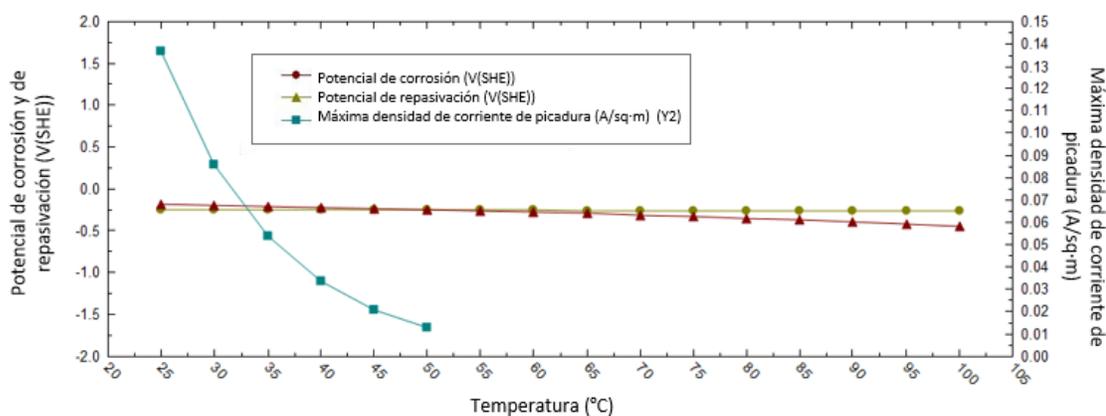


Figura 2.63. Valores de potencial de repasivación, potencial de corrosión y máxima densidad de corriente de picadura para diferentes valores de temperatura, en un sistema que se encuentra a $80\text{ }^\circ\text{C}$, con una $P_{\text{H}_2\text{S}}$ de 1,16 psi, y una concentración NaCl de 166000 mg/l.

Cuando la sal es el NaCl (**Figura 2.63**), aparece una probabilidad de picadura entre $25\text{-}50\text{ }^\circ\text{C}$, tal y como se ha comentado anteriormente, los cloruros tienen un importante efecto en la corrosión del material, y son promotores de la corrosión localizada. Por el contrario, en la **Figura 2.64** se observa que para el caso del Na_2SO_4 , la probabilidad de picadura desaparece (no existe curva azul que aparecía en la **Figura 2.63**), debido a que el sulfato rara vez genera la conocida corrosión localizada.

En la **Figura 2.65** y **Figura 2.66** se muestran la representaciones gráficas de la curva de polarización obtenida a $80\text{ }^\circ\text{C}$ en ambos casos, junto con sus respectivas reacciones parciales. En ambas gráficas se observa el mismo comportamiento; un pico de activación claro (círculo azul), donde se crean los diferentes óxidos. En este pico de activación, el material se oxida, y pasa a tener un comportamiento pasivo, formándose diferentes óxidos y cubriéndose la capa. Tras esta etapa de pasivación, se detecta otro pico (círculo amarillo), que no debe confundirse con el potencial de picadura, y que corresponde a la reacción de hidratación del Cr_2O_3 . Al proporcionar más energía, la capa va creciendo, pero debido a los cloruros que se meten en las cavidades, la capa se rompe. El potencial de picadura debería estar en la reacción de oxidación del hierro,

2. Fundamento teórico

pero en la curva de polarización no se muestra. Por lo demás, no existe ninguna diferencia apreciable en ambas gráficas. Ambos sistemas tienen las mismas reacciones individuales, para la obtención de la curva de polarización.

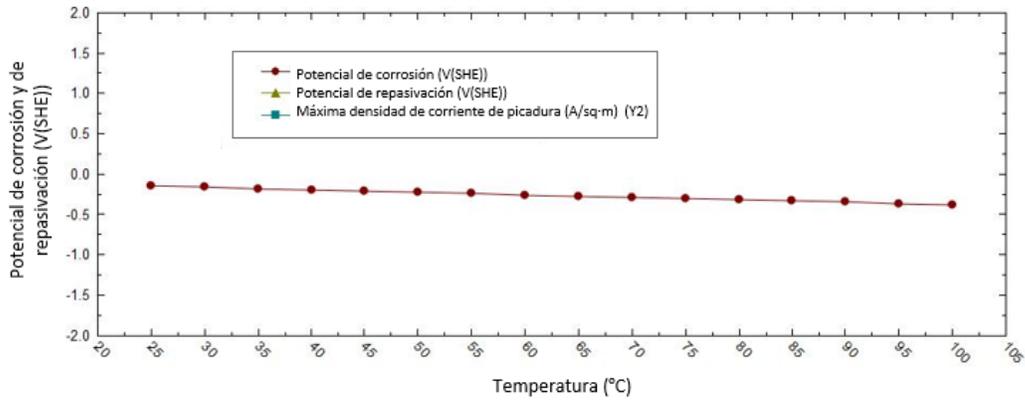


Figura 2.64. Valores de potencial de repasivación, potencial de corrosión y máxima densidad de corriente de picadura para diferentes valores de temperatura, en un sistema que se encuentra a 80 °C, con una P_{H_2S} de 1,16 psi, y una concentración de Na_2SO_4 de 142000 mg/l.

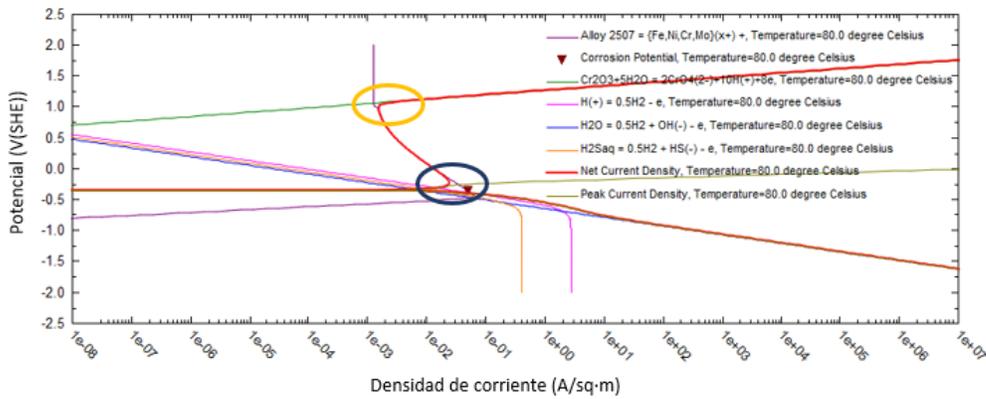


Figura 2.65. Curva de polarización para el sistema que se encuentra a 80 °C, con una P_{H_2S} de 1,16 psi, y una concentración de $NaCl$ de 166000 mg/l.

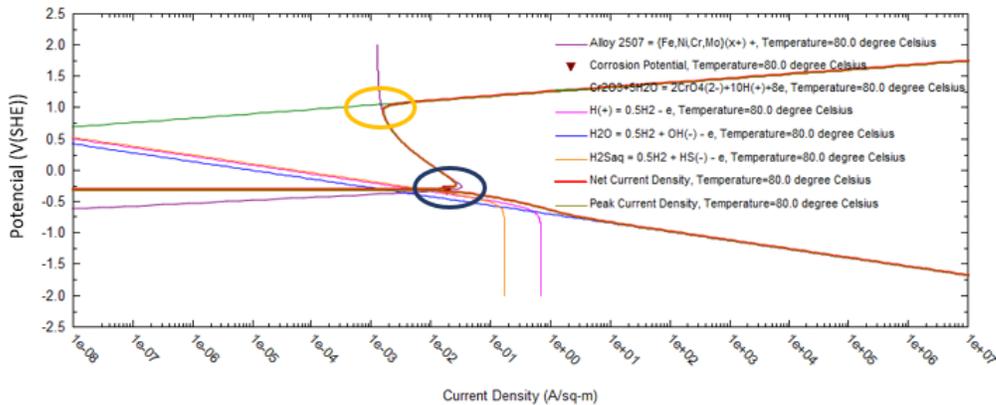


Figura 2.66. Curva de polarización que se encuentra a 80 °C, con una P_{H_2S} de 1,16 psi, y una concentración de Na_2SO_4 de 142000 mg/l.

Por último, se van a analizar las curvas de polarización para ambos sistemas a dos temperaturas diferentes (25 y 100 °C), véase **Figura 2.67** y **Figura 2.68**. En ambas se observa como al aumentar la temperatura, la curva de polarización se desplaza hacia la derecha en valores de densidad de corriente, y a valores más negativos de potencial de corrosión.

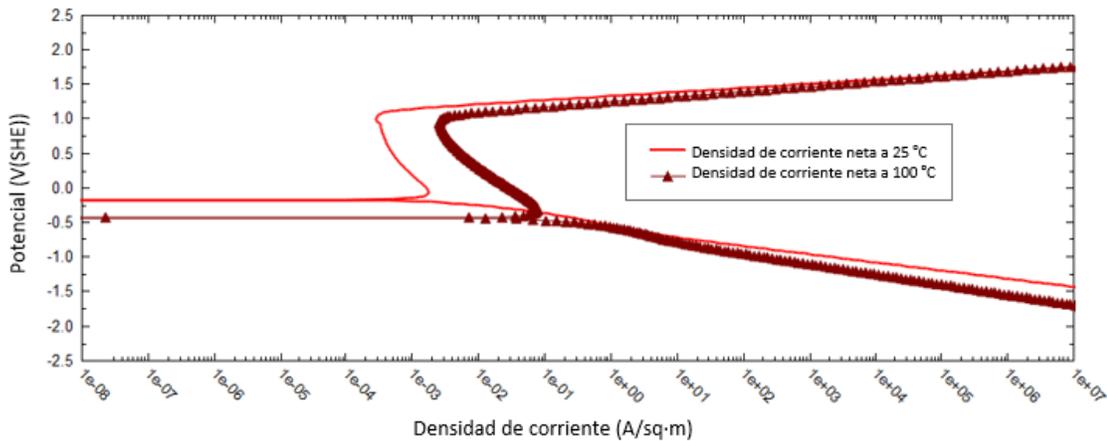


Figura 2.67. Curva de polarización para el sistema que se encuentra a 25-100 °C, con una P_{H_2S} de 1,16 psi, y una concentración de NaCl de 166000 mg/l.

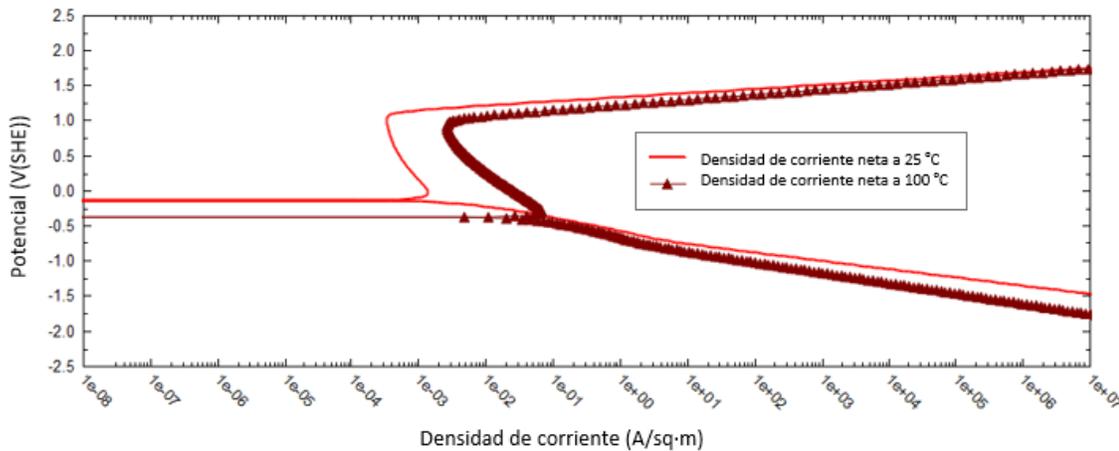


Figura 2.68. Curva de polarización para el sistema que se encuentra a 25-100 °C, con una P_{H_2S} de 1,16 psi, y una concentración de Na_2SO_4 de 142000 mg/l.

Hemos representado la curva de polarización a una temperatura de 40 °C y a 80 °C (a 80 °C en ninguna condición hay probabilidad de picadura según lo observado en las **Figura 2.63** y **Figura 2.64**). En la **Figura 2.69** puede observarse que independientemente de la sal utilizada, el comportamiento de la curva de polarización es el mismo. Ésta no tiene en cuenta la rotura de la capa de óxido ni la corrosión localizada (picadura). El software no es capaz de predecir la picadura. La curva es obtenida cuando el control principal lo presenta la temperatura, la conductividad y el H_2S . La curva de polarización obtenida simula termodinámicamente, pero no tiene en cuenta las imperfecciones de la capa del material. También se debe

tener en cuenta que la curva de vuelta en la simulación no se observa, el software no muestra el valor del potencial de picadura real, debido a que la reacción que ocurre en la superficie no es la de oxidación del hierro.

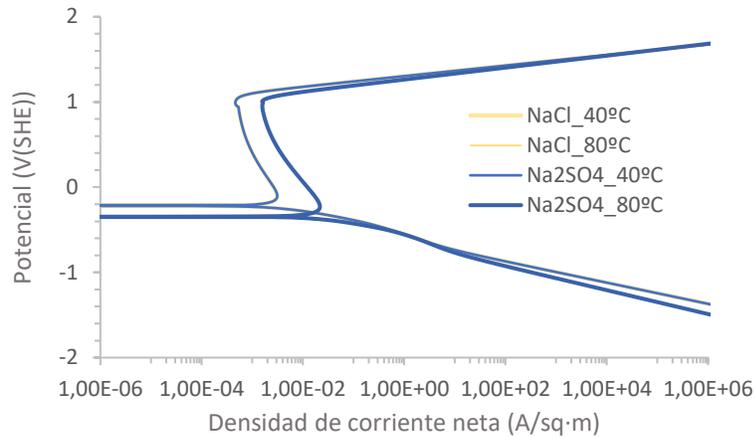


Figura 2.69. Curva de polarización para el sistema que se encuentra a 40 °C y 80 °C, con una P_{H_2S} de 1,16 psi, y una concentración de Na_2SO_4 de 142000 mg/l o de NaCl de 166000 mg/l.

Una última limitación en cuanto al software se basa en la forma en que el OLI simula el autoclave. Para realizar un ensayo de corrosión experimental en autoclave, se debe realizar en un sistema cerrado, debido a la cantidad de gas que se debe introducir, es un proceso isocórico. En la **Figura 2.70** se observa un diagrama esquemático del autoclave electroquímico aislado; que puede trabajar a alta temperatura y presión [145].

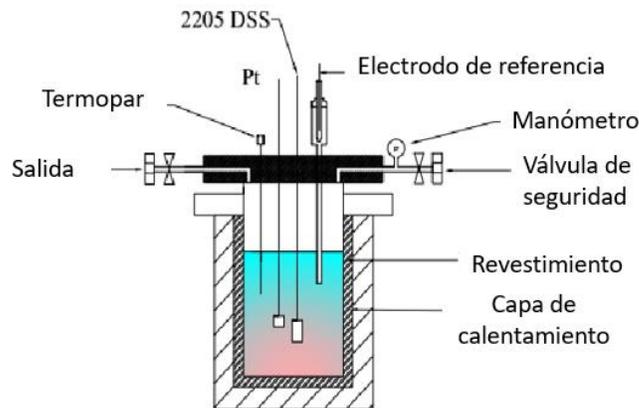


Figura 2.70. Diagrama esquemático de un autoclave electroquímico aislado.

Al obtener la velocidad de corrosión de cada uno de los diferentes ensayos de corrosión efectuados, no se puede realizar un ensayo de velocidad de corrosión en modo isocórico (a volumen constante). El ensayo se realiza como un reactor discontinuo o *batch*; esto es, se carga la disolución y el gas empleado. En estas condiciones, la temperatura y la composición presentan alguna variación constante, pero la masa es constante. En este tipo de reactores se tiene un agitador o agitadores para una mezcla homogénea en todo momento. En el ensayo experimental electroquímico esto no es posible.

No se puede obtener una relación clara entre la simulación y los ensayos pasa o no pasa. En la simulación solo se tiene en cuenta la corrosión generalizada y la localizada parcialmente; pero en los ensayos experimentales la SCC (el efecto mecánico del medio con la superficie, la tracción a velocidad lenta y la fragilización por hidrógeno). En el software de simulación, el material puede presentar corrosión generalizada, y debido a ello entrar el hidrógeno y producir el fallo en el material; sin necesidad de tener picaduras.

Existe otra limitación en el software de simulación OLI. El modelo utilizado para el cálculo de la velocidad de corrosión, curva de polarización y máxima densidad de corriente de picadura, es el modelo acuoso (AQ). Este modelo es utilizado cuando más del 70 % de la corriente se encuentra en fase acuosa (disolución diluida). Esto no corresponde con lo que se tiene, la corriente está saturada con cloruros. También surge la limitación de no poder obtener la curva de polarización a una temperatura mayor de 100 °C. Por lo tanto, se va a simular el ensayo en autoclave con la temperatura de la corriente que presenta el ensayo experimental realizado, y se va a modificar la temperatura, y obtener la temperatura a 80 °C en todos los casos.

2.4.4. VALIDACIONES

Antes de comenzar a reproducir los medios corrosivos con el software OLI, se ha comprobado el comportamiento del software, simulando varios medios conocidos. Se ha simulado un gas ideal y se ha observado si las condiciones de salida coinciden con la bibliografía. Seguidamente, se han simulado una serie de medios para observar la evolución de la presión de vapor en cada caso; y percibir que no varía. Para finalizar, se ha observado el efecto de la temperatura en la curva de polarización, pudiendo comparar estos datos con la bibliografía.

2.4.4.1. COMPROBACIÓN DE GAS IDEAL

Se ha simulado un medio con un gas ideal, como es el caso del nitrógeno, obteniendo la **Figura 2.71**.

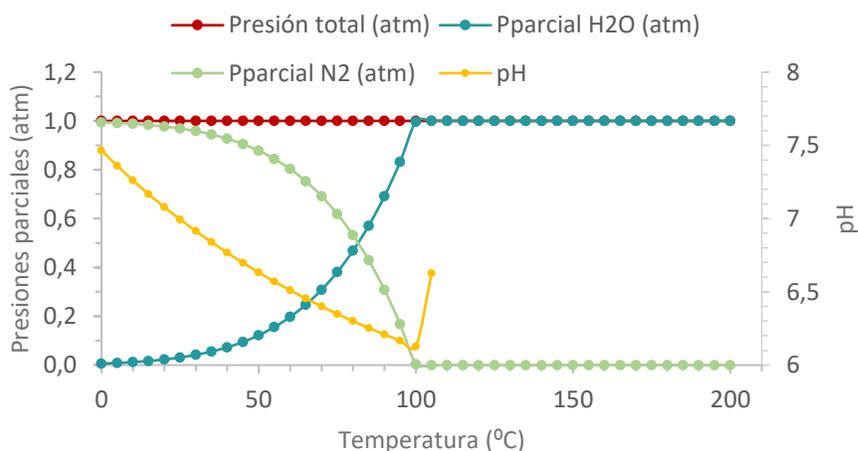


Figura 2.71. Evolución de la presión total, P_{N_2} y P_{H_2O} y pH, en un sistema que se encuentra a 25 °C, 1 atm, y una concentración de NaCl de 1000 mg/l y 100 mg/l de N_2 .

Pueden observarse las diferentes presiones parciales del nitrógeno, agua y presión total, junto con el pH para distintas temperaturas. El pH disminuye paulatinamente con la temperatura; a 105 °C existe un salto donde se eleva el valor del pH, y a partir de ahí no hay valores ya que a esa temperatura no hay más fase líquida en el sistema.

Respecto a las presiones parciales, presentan el siguiente comportamiento: hasta una temperatura de 80 °C, la presión parcial del N₂ es mayor que la de H₂O, y a partir de esta temperatura va prevaleciendo más la presión del H₂O, y queda en segundo plano la presión parcial del N₂ (la cual es mínima). En todo momento la presión total del sistema es 1 atm; tal como se comporta un gas ideal.

En un escenario un poco más complejo, se estudió el efecto de la adición de ciertas cantidades de cloruros (altas concentraciones) en el medio; **Figura 2.72**. No se han observado diferencias ni de la presión parcial del H₂O, ni de la presión parcial del N₂, al ir variando la concentración de cloruros. Las líneas están superpuestas. El valor del pH a una temperatura entre 100-105 °C sufre una pequeña variación en función de la cantidad de concentración de cloruros. A partir de 105 °C no existe valor de pH debido a que no hay líquido; tal y como se pudo observar en el primer caso (véase **Figura 2.71**).

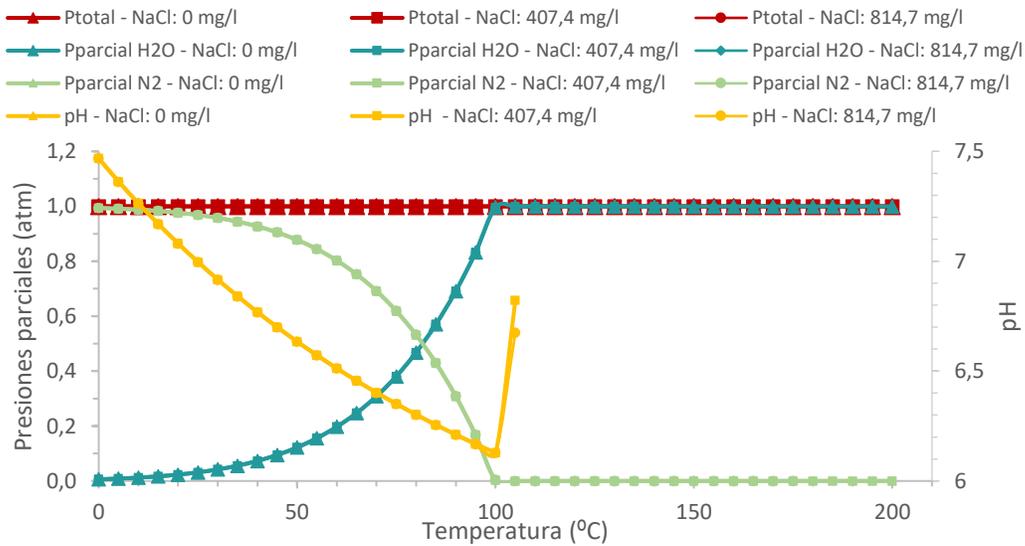


Figura 2.72. Evolución de la presión total del sistema, junto con P_{H_2O} , P_{N_2} , y el pH, para el sistema a 25 °C, 1 atm, y una concentración de N₂ de 100 mg/l y de NaCl variante entre 0 y 1000 mg/l.

Hasta una temperatura de 80 °C la presión parcial que prevalece es la del N₂, mientras que a mayores temperaturas la que prevalece es la del H₂O. En todo momento vemos que la presión total del sistema es 1 atm; tal como se comporta un gas ideal.

Se ha simulado la adición de H₂S al sistema y se ha comprobado cómo evoluciona (**Figura 2.73**). El ácido sulfhídrico es otro de los agentes agresivos que influye en el grado de corrosividad del medio en los pozos de geotermia y de *Oil & Gas*. Tampoco existen diferencias en la presión parcial del H₂O ni en la presión total del sistema.

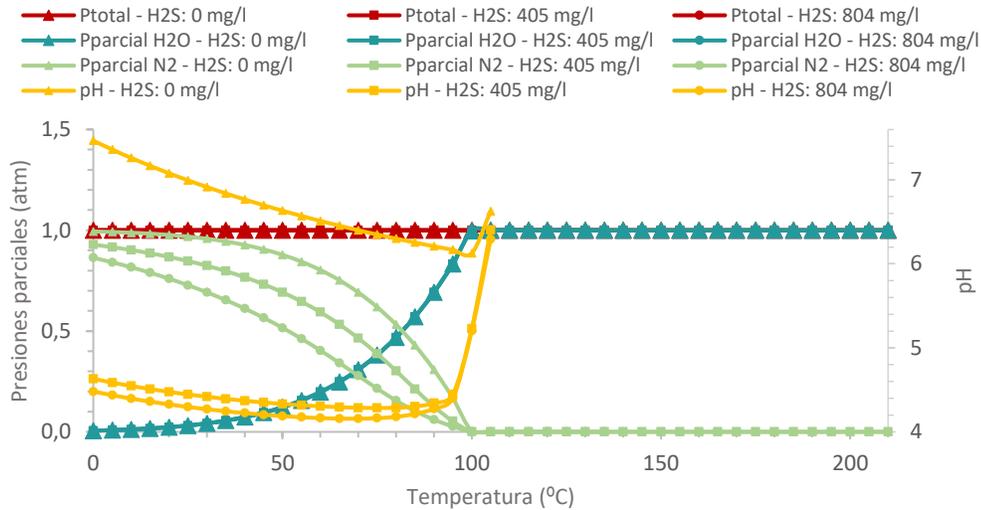


Figura 2.73. Evolución de la presión total del sistema, P_{H_2O} , P_{N_2} y el pH, para un sistema que se encuentra a 25 °C, 1 atm, y concentración de NaCl de 25000 mg/l y de H₂S variable entre 0 y 10000 mg/l.

Por el contrario, si se aumenta la concentración de H₂S en el medio, el pH va decayendo considerablemente. A una concentración de 804 mg/l le corresponde una presión parcial de H₂S de 0,13 atm (2 psi). Para el caso de los ensayos de corrosión efectuados del acero inoxidable superdúplex, existen medios simulados que presentan este tipo de presiones parciales de H₂S y mayores. A medida que aumenta la concentración de H₂S, disminuye la presión parcial de nitrógeno. Por lo tanto, la presión de vapor de agua aumenta de modo que su suma es igual a 1 atm, tal como se comportaría un gas ideal.

Se considera que el programa reproduce correctamente el comportamiento de un gas ideal para diferentes medios. La adición de cloruros no afectaría al comportamiento de los gases, mientras que la adición de altas cantidades de H₂S influiría tanto en el pH como en la presión parcial de nitrógeno.

Se ha realizado una comprobación de la influencia en la modificación del volumen total del sistema en los cuatro parámetros como son la presión total, presión parcial de nitrógeno y agua, y el valor del pH. Para ello, se han realizado tres simulaciones diferentes, variando sólo el volumen total del sistema (2, 4 y 6 l de volumen total). El sistema seleccionado se encuentra a 80 °C, y la concentración introducida de cloruros es de 25000 mg/l. En la **Tabla 2.11** se detallan las condiciones analizadas.

Tabla 2.11. Presión total, presión parcial de H₂O, cantidades de fase acuosa y vapor, y pH del sistema a 80 °C y 25000 mg/l de concentración de NaCl.

ISÓCORO, 80 °C, 25000Cl ⁻							
Cantidad de flujo (l)	Volumen total (l)	P_{total} (atm)	P_{H_2O} (atm)	Cantidad de fases		pH	
				Acuoso (g)	Vapor (g)		
1	2	0,46	0,46	988,99	0,287	6,26	
1	4	0,46	0,46	988,41	0,861	6,26	
1	6	0,46	0,46	987,84	1,436	6,26	

Apenas hay variaciones en los diferentes parámetros y la presión total coincide con la presión parcial del H₂O. Se puede concluir que el volumen total del sistema no afecta a ningún parámetro [146].

Se observó si el valor de las variables introducidas como datos de entrada del sistema de los diferentes ensayos de corrosión realizados se mantenía constante durante la simulación. Por ejemplo: si el sistema tenía como condición de entrada 0,4 psi de presión parcial de H₂S, a la salida tendría ese mismo valor.

2.4.4.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA CURVA DE POLARIZACIÓN

Se han escogido dos ensayos de corrosión realizados (un pasa y otro no pasa). Los parámetros más relevantes de estos ensayos se muestran en la **Tabla 2.12**.

Tabla 2.12. Parámetros que definen la agresividad del medio para los dos ensayos elegidos.

Identificación del ensayo	Tipo de ensayo	Tª (°C)	P _{H₂S} (psi)	P _{CO₂} (psi)	pH de salida a Tª ensayo	[Cl ⁻ liq] (mg/l)	[NaCl] (mg/l)	Resultado
SD1_80_100606	SSRT	80	1,2	0,0	2,0	95903	169317	Pasa
SD11_90_65000	4PB	90	3	0,0	4,0	62993	107057	No pasa

La **Figura 2.74** muestra el cálculo de la curva de polarización con el software de simulación de medios OLI. En los dos ensayos mostrados en la **Figura 2.74**, se observa un mismo comportamiento cuando se modifica la temperatura de obtención de la curva de polarización. Un aumento de la temperatura provoca un aumento de la densidad de corriente neta y una disminución del potencial de corrosión.

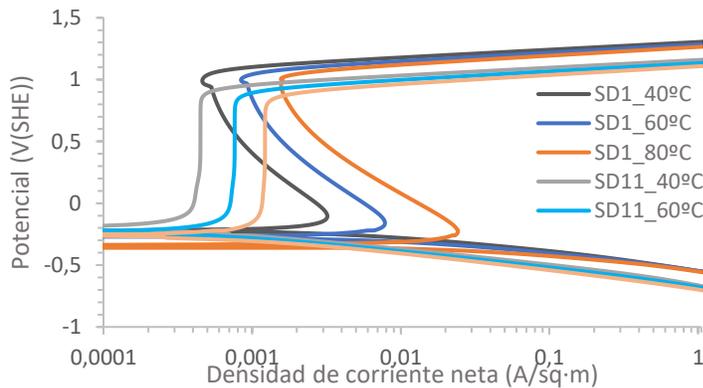


Figura 2.74. Curva de polarización obtenida a 80 °C a través del software de simulación OLI, donde se observa la evolución del potencial frente a la densidad de corriente. Los ensayos evaluados son los denominados SD1 y SD11.

Comparando estos valores con diferentes investigaciones que se han realizado para el caso de los aceros inoxidable dúplex, estos resultados coinciden. No existe una tendencia lineal del comportamiento del material con la temperatura, sino que depende del material y del medio en el que se encuentre el ensayo. En la **Tabla 2.13** se representan los parámetros electroquímicos obtenidos tras la curva de polarización cíclica.

Tabla 2.13. Parámetros electroquímicos (E_{corr} e i_{corr}) del ensayo SD1 y SD11 para una temperatura de 40 °C, 60 °C y 80 °C.

Temperatura (°C)	Parámetro	Ensayos	
		SD1	SD11
40	E_{corr}	-0,22	-0,18
	i_{corr}	$5,62 \cdot 10^{-03}$	$4,5 \cdot 10^{-04}$
60	E_{corr}	-0,28	-0,22
	i_{corr}	$1,44 \cdot 10^{-02}$	$7,64 \cdot 10^{-04}$
80	E_{corr}	-0,35	-0,27
	i_{corr}	$4,92 \cdot 10^{-02}$	$1,22 \cdot 10^{-03}$

Guiñón [147] demostró como el potencial de corrosión y la densidad de corriente para la Alloy 31 (aleación austenítica altamente aleada), se desplazan hacia valores más positivos conforme aumenta la temperatura del ensayo. Para la aleación 900 (EN 1.4462, superdúplex), el efecto es el contrario; el potencial de corrosión apenas disminuye o permanece si se aumenta la temperatura. La densidad de corriente aumenta con la temperatura. En cuanto al potencial de picadura, para los casos del Alloy 31 y Alloy 900, aumenta cuando disminuye la temperatura; por lo que es más susceptible a la corrosión por picadura al aumentar la temperatura. Landolt [148] predijo este mismo comportamiento para aceros inoxidable. Como conclusión, se observó que conforme se disminuía el contenido de níquel del material, el potencial de corrosión disminuía con la temperatura [147]. El efecto de la temperatura en la velocidad de corrosión electroquímica de los metales se ha demostrado en varias investigaciones [149–151].

A medida que la temperatura aumenta también lo hace la velocidad de los procesos de corrosión, pero a su vez también acelera la velocidad de formación de la capa pasiva en las superficies metálicas [149,152–155]. Cristofaro et al. [156] también observaron un aumento de la estabilidad de la capa pasiva con el aumento de la temperatura en un acero inoxidable dúplex en una disolución tampón de ácido bórico-borato con y sin cloruros. Dong et al. [51] y Villagrán [157] realizaron una investigación para observar el efecto de la temperatura en la curva de polarización de un acero inoxidable dúplex 2205 sumergido en una disolución 0,1 M, 0,01 M o 1 M de NaCl. Los resultados se muestran en la **Figura 2.75**, y se han obtenido con una velocidad de barrido de 1 mV/s. El aumento de la temperatura provoca una variación en la zona de pasivación de la curva; tal y como se ha observado en la **Figura 2.74** (la curva se desplaza hacia la derecha). Los valores de densidad de corriente aumentan con la temperatura, pero el potencial de corrosión disminuye. La velocidad de corrosión aumenta al aumentar la temperatura. En este caso, la temperatura de picadura en NaCl es de 45 °C [157]. Cabe destacar como se obtienen resultados similares en las diferentes curvas de polarización a pesar de variar la concentración de NaCl.

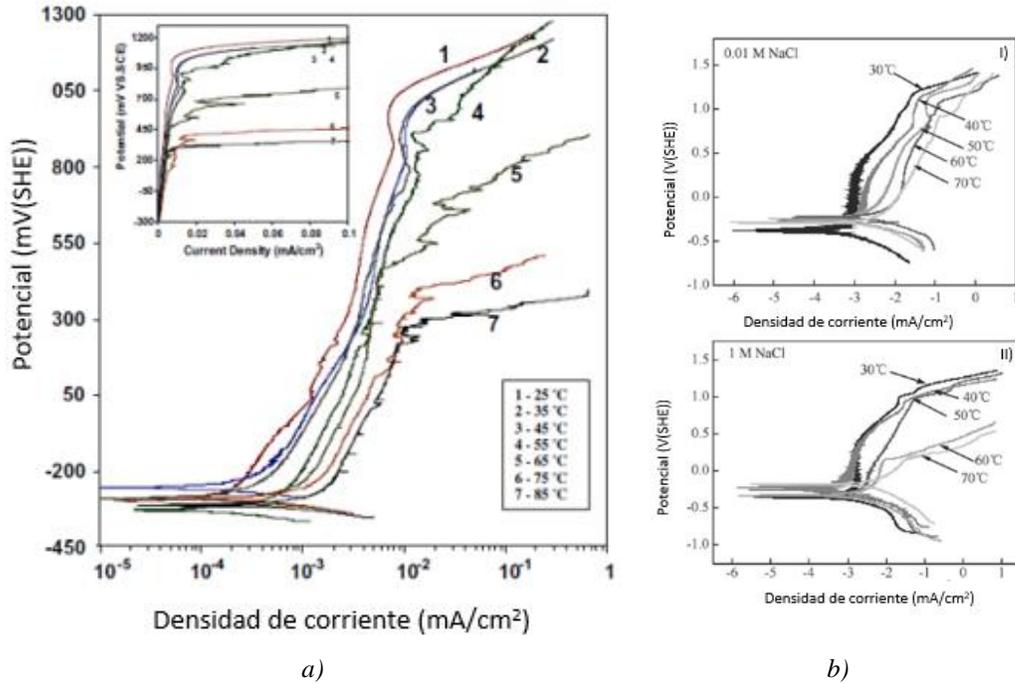


Figura 2.75. Curva de polarización potenciodinámica para diferentes temperaturas de un acero inoxidable dúplex 2205, que se encuentra a a) 0,1M de NaCl, y b) 0,01M o 1M.

Los valores de potencial de corrosión (E_{corr}) y densidad de corriente (i_{corr}) no presentan un mismo comportamiento siempre. El material y las condiciones experimentales provocarán diferente comportamiento en la parte catódica, en la anódica, o en ambas; provocando así que, en función de éste, se modificarán los dos parámetros electroquímicos.

2.5. MACHINE LEARNING

En el contexto de los ensayos de corrosión efectuados para diferentes grados de aceros, se quiere maximizar el número de ensayos favorables aplicando las condiciones más agresivas a las muestras. Matemáticamente, esto se corresponde con encontrar el espacio de soluciones que delimita las regiones en las que el ensayo es favorable o no [158,159].

La inteligencia artificial (IA, *Artificial Intelligence*) presenta como principal objetivo la construcción de máquinas inteligentes [160]. Dentro de la inteligencia artificial existen diferentes ramas o aprendizajes automáticos (*Machine Learning, ML*); en los que se pueden incluir las redes neuronales artificiales (ANN, *Artificial Neural Networks*), máquinas de vectores soporte (SVR/SVM, *Support Vector Regression / Machines*), bosque aleatorio (RF, *Random Forest*), árbol de clasificación y regresión (CART, *Classification And Regression Tree*) y la regresión lineal (LR, *Linear Regression*) [161,162].

El estudio se ha realizado con dos técnicas diferentes: *Random Forest* (RF) y máquinas de vectores soporte (SVM). La técnica de *Machine Learning Random Forest* (RF) es utilizada cuando se desea obtener una buena capacidad de procesamiento y se tienen datos con alta variabilidad [163,164]. La **Figura 2.76** muestra el esquema que se sigue en el clasificador [165].

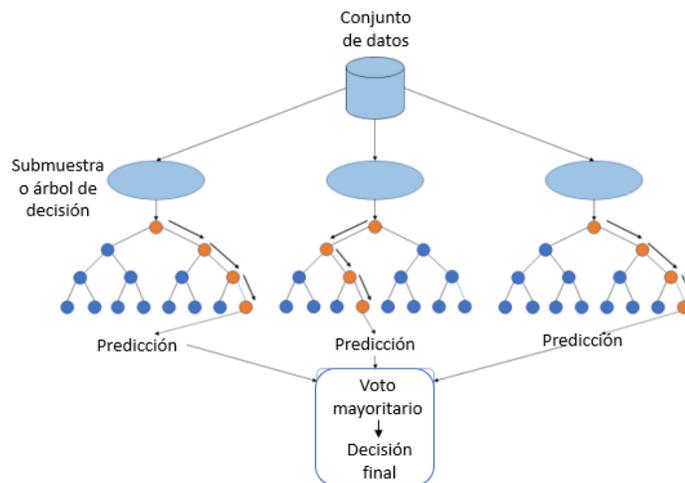


Figura 2.76. Esquema del funcionamiento de un árbol aleatorio o *Random Forest*.

El clasificador (véase **Figura 2.76**), presenta diferentes árboles de decisión en diferentes subconjuntos de datos, y toma el promedio para obtener una mejor precisión relativa. Va tomando las predicciones y detectando los votos mayores, predice el resultado final. Cuanto mayor sea el número de árboles en el bosque, mayor precisión, y evita el sobreajuste. Para nuestro caso, de las 16 condiciones seleccionadas, se utiliza el 80 % para entrenar el clasificador, y el 20 % para testear el resultado.

El segundo aprendizaje automático utilizado son las máquinas de vectores soporte (SVM) [166]; empleando *GridSearch*. Esta máquina fue presentada en 1992 por Vladimir Vapnik [167]. El algoritmo SVM trata de encontrar el hiperplano óptimo que delimita si un elemento de entrada pertenece a una categoría o a la otra.

Este método automático funciona de acuerdo al principio de minimización estructural (SRM); el cual se basa en un aprendizaje automático [168]. El proceso consiste en ir obteniendo una serie de conclusiones partiendo de unas premisas [169]. *GrisSearch* es una técnica que realiza validaciones cruzadas y en cuadrícula. Con los parámetros de entrada que se introducen, se van extrayendo los valores y combinaciones más óptimas de los parámetros [170,171].

En la **Figura 2.77** se puede ver un ejemplo de la representación gráfica de dos clases, junto con el denominado hiperplano y los clasificadores [172].

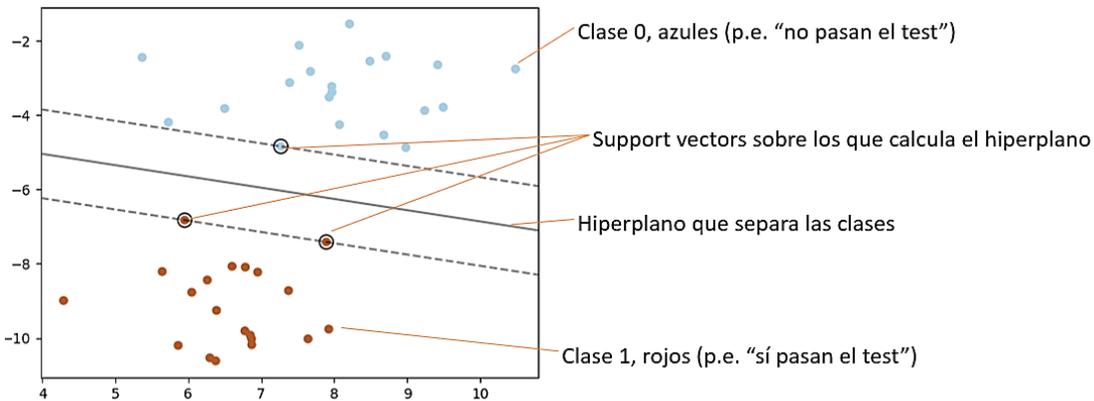


Figura 2.77. Ejemplo de la representación gráfica utilizando un clasificador de máquina de vectores soporte con núcleo lineal que separa el hiperplano dentro de un conjunto de datos separando dos clases.

Observando la **Figura 2.77**, existen dos parámetros críticos. Se encuentra el hiperplano que separa las clases, y es definido por la línea que separa las dos clases en el espacio dimensional que nos encontremos (ya sea bidimensional o tridimensional). Y los conocidos *Support vector* o el hiperplano de margen máximo, ya que no se puede establecer una línea que se encuentre “en el medio” (véase **Figura 2.78**), por lo que estos vectores soporte proporcionan la línea que separa las dos clases, adoptando la distancia máxima de cualquiera de las líneas del hiperplano que podrían ser [173].

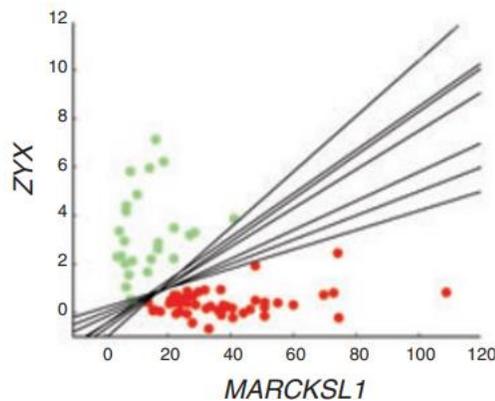


Figura 2.78. Ejemplo de los hiperplanos de separación posibles.

La clasificación se realiza al maximizar el margen de separación del hiperplano que existen entre la clase pasa y no pasa; esto es, entre los denominados vectores soporte que delimitan las dos clases. Estas máquinas de vectores son un conjunto de métodos de aprendizaje supervisado que se utilizan para la clasificación, la regresión y la detección de valores atípicos.

Las ventajas que presentan estas máquinas son las siguientes [173]:

- Eficaces en espacios de altas dimensiones, incluso en casos donde el número de dimensiones es mayor que el número de muestras.
- Utilizan los denominados vectores soporte; subconjunto de puntos de entrenamiento en la función de decisión.
- Versátiles: se pueden especificar diferentes funciones de Kernel para la función de decisión. Éstas son las que ayudan a convertir un problema no lineal (**Figura 2.79a**), en un espacio dimensional separable en el espacio (**Figura 2.79b**).

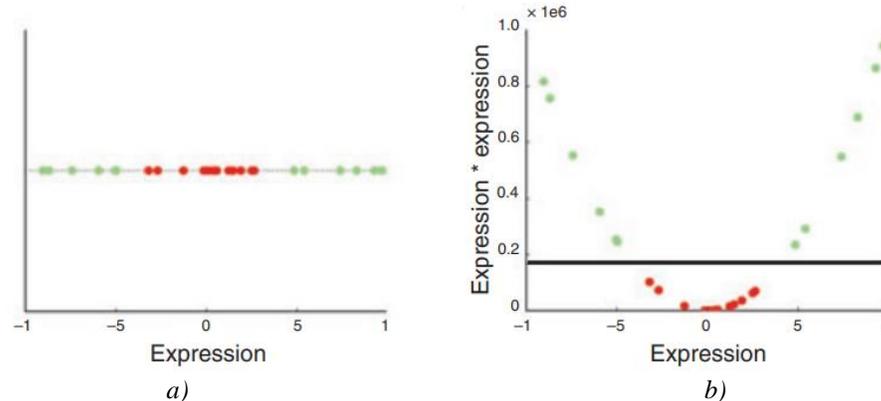


Figura 2.79. Ejemplo del funcionamiento de la función Kernel, donde a) conjunto de datos unidimensionales no separables, y b) datos separados tras utilizar la función Kernel.

Las desventajas de las máquinas de vectores soporte incluyen:

- Evitar un ajuste excesivo de los datos cuando el sistema a analizar presenta mayor número de funciones que de muestras.
- No proporciona directamente estimaciones de probabilidad, éstas se calculan mediante una costosa validación cruzada de cinco veces.

El esquema de clasificación SVM y RF se entrenó utilizando un esquema clásico de validación cruzada de k-fold (cv=3). El objetivo era obtener valores óptimos de los hiperplanos. También se ha realizado una comprobación de la capacidad de generalización de los resultados a través de un esquema loocv (*Leave One Out Cross-Validation*). Es una variación de la metodología clásica k-fold y funciona entrenando todas las variables menos una; repitiendo el proceso tantas veces como condiciones se tenga. De cada condición se obtiene una observación, se vuelve a ajustar el modelo y finalmente se calcula el error promedio [174].

Realizando una búsqueda bibliográfica, existen diferentes investigaciones en las que se ha aplicado técnicas de inteligencia artificial para llegar a comprender el efecto de varios parámetros y entender el proceso de degradación del material en el entorno de corrosión estipulado.

Gray et al. (1989, 1990) [175] y [176] investigaron el efecto del pH y la temperatura en los mecanismos de corrosión de un acero al carbono en presencia de una solución acuosa de CO₂. Demostraron que el valor de la densidad de corriente es proporcional a la inversa de la temperatura hasta una temperatura de 60 °C. A partir de esta temperatura la dependencia se reduce. El valor de la densidad de corriente es independiente del pH. La zona de la curva de polarización anódica donde se encuentra el potencial de corrosión, se ve influenciada por la presencia del CO₂ a pH entre 6-10. Existe otra investigación de aceros al carbono, donde George et al. [177] desarrollaron un modelo electroquímico para predecir los barridos potenciodinámicos y la velocidad de corrosión. Demostraron que, si se utiliza ácido acético como agente corrosivo, el efecto negativo en la velocidad de corrosión es muy notorio. Siendo muy pronunciado a presiones parciales de H₂S bajas y temperaturas altas.

En cuanto a materiales para la industria del transporte del petróleo y gas, Peng et al. [178] realizaron un modelo que predice la velocidad de corrosión en un oleoducto. Por otro lado, McCallum et al. [179] desarrollaron una herramienta para evaluar la probabilidad el fallo de un equipo o sistema de tuberías que presenta riesgo de corrosión a picaduras o degradación del recubrimiento. Por último, se encuentra una investigación realizada para aleaciones de base níquel, las cuales están muy relacionadas en ambientes muy corrosivos del uso petrolero o depósitos nucleares. Haudet et al. [180] compararon la resistencia a la corrosión a picaduras a una temperatura de 60 °C y diferentes concentraciones de cloruros (0,1 M, 1 M y 10 M). Obtuvieron como resultado que el potencial de repasivación del material presenta una tendencia lineal con el valor del PREN y el logaritmo de la concentración de cloruros. Esa predicción lo han realizado con otras aleaciones, mostrando resultados satisfactorios.

En otras áreas, Chou et al. [181] estudiaron mediante la utilización de técnicas avanzadas de inteligencia artificial, predecir el riesgo por picaduras del hormigón armado (mezcla de concreto/hormigón y acero) y la velocidad de corrosión del acero al carbono en agua marina.

Puede concluirse que las técnicas de inteligencia artificial, presentan una base teórica sólida, y se encuentran resultados empíricos en diferentes aplicaciones; tales como biológicas [182], clasificación del cáncer [183] o perfiles de leucemia [184], detección automatizada de fase sigma en dúplex [185] o detección de grietas en la superficie de un acero inoxidable austenítico 304 [186], entre otros. En todos estos casos, se han mostrado resultados satisfactorios o con errores de predicción menores que los modelos de regresión lineal utilizados hasta el momento para conocer en tiempo real lo que le ocurre al acero en cuestión cuando está sometido a un ambiente corrosivo. Por lo que puede concluirse que puede ser una herramienta útil y de gran ayuda.

2.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Nogara, S.J. Zarrouk, Corrosion in geothermal environment: Part 1: Fluids and their impact, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 82 (2018) 1333–1346. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.098>.
- [2] IRENA (International Renewable Energy Agency), *Geothermal Power: Technology brief*, in: Abu Dhabi, 2017.
- [3] P. Ellis, M.F. Conover, A. Curzon, *Materials selection guidelines for geothermal energy utilization systems*, *Am. Soc. Test. Mater., Spec. Tech. Publ.*; (United States). (1981) 596. <https://doi.org/10.2172/6664808>.
- [4] I. Thorbjörnsson, S. Karlsdóttir, Á. Einarsson, K. Ragnarsdóttir, *Materials for Geothermal Steam Utilization at Higher Temperatures and Pressure*, in: 2015. https://www.researchgate.net/publication/303462143_Materials_for_Geothermal_Steam_Utilization_at_Higher_Temperatures_and_Pressure (accessed October 26, 2021).
- [5] I. Thorbjörnsson, Corrosion fatigue testing of eight different steels in an Icelandic geothermal environment, *Materials & Design - MATER DESIGN*. 16 (1995) 97–102. [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(95\)00023-R](https://doi.org/10.1016/0261-3069(95)00023-R).
- [6] J. Mohtasham, Review Article-Renewable Energies, *Energy Procedia*. 74 (2015) 1289–1297. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.774>.
- [7] R.G. Tayactac, B. Basilia, *Corrosion in the Geothermal Systems: A Review of Corrosion Resistance Alloy (CRA) Weld Overlay Cladding Applications*, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 1008 (2022) 14. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1008/1/012018>.
- [8] S.N. Karlsdóttir, 7.08 - Corrosion, Scaling and Material Selection in Geothermal Power Production, in: *Comprehensive Renewable Energy*, Elsevier, 2012: pp. 241–259. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087872-0.00706-X>.
- [9] G. Fontana, N. Green, *Corrosion Engineering*, 2nd edn, New York: McGraw-Hill, 1978.
- [10] T. Kaya, P. Hoshan, *Corrosion and Material Selection for Geothermal Systems*, in: Antalya, Turkey, 2005: pp. 24–29. <https://www.semanticscholar.org/paper/Corrosion-and-Material-Selection-for-Geothermal-Kaya-Ho%C5%9Fhan/c17309e99167b3dd9eabd1bec631c31fb8d202b8> (accessed February 14, 2022).
- [11] T. Kaya, P. Hoshan, *Corrosion and Material Selection for Geothermal Systems*, *Material Science*. 24–29 (2005) 5.
- [12] S.-T. Kim, S.-H. Jeon, I.-S. Lee, Y.-S. Park, Effects of rare earth metals addition on the resistance to pitting corrosion of super duplex stainless steel – Part 1, *Corrosion Science*. 52 (2010) 1897–1904. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.043>.
- [13] Chapter C.8 - Crevice corrosion | Elsevier Enhanced Reader, (n.d.). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099925-8.00020-X>.

- [14] P. Koutsoukos, N. Andritos, Corrosion in geothermal plants. Paper presented at the International Summer School on Direct Application of Geothermal Energy, Organized by IGA and UNESCO, 2002.
- [15] Types of Corrosion | Materials Selection Guide, Swagelok. (n.d.). <https://www.swagelok.com/en/toolbox/material-selection-guide/corrosion-types> (accessed January 10, 2023).
- [16] UNE-EN-ISO 7539-1:2012, Corrosion of metals and alloys — Stress corrosion testing — Part 1: General guidance on testing procedures, ISO. (2012). <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/05/43/54369.html> (accessed November 15, 2022).
- [17] R.D. Kane, M.S. Cayard, Roles of H₂S in the behavior of engineering alloys: A review of literature and experience., *Corrosion* 274. (1998) 28.
- [18] A.A. El-Yazgi, D. Hardie, Stress corrosion cracking of duplex and super duplex stainless steels in sour environments, Elsevier Enhanced Reader. Pergamon. 40 (1998) 900–930. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00022-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00022-5).
- [19] NACE INTERNATIONAL, TM0177-2016, Standard Test Method Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments, AMPP Store. (2016). <https://store.ampp.org/tm0177-2016> (accessed July 5, 2021).
- [20] U. Schmidtchen, FUELS – SAFETY | Hydrogen: Overview, in: J. Garche (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, Amsterdam, 2009: pp. 519–527. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00842-X>.
- [21] G. Artola, Susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno de aceros de alta resistencia: comportamiento en ambientes marinos y modelización de patrones de agrietamiento, Universidad de Navarra. Escuela superior de ingenieros, 2018. <https://dadun.unav.edu/bitstream/10171/56315/1/Garikoitz%20Artola.pdf>.
- [22] S. Linch, Mechanisms and Kinetics of Environmentally Assisted Cracking: Current Status, Issues, and Suggestions for Further Work, *Material Science. Metallurgical and Materials Transactions A*. 44A (2013) 1209–1229. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1359-2>.
- [23] B.J. Berkowitz, F.H. Heubaum, The Role of Hydrogen in Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels, *Corrosion*. 40 (1984) 240–245. <https://doi.org/10.5006/1.3581948>.
- [24] E. Ramírez, J.G. González-Rodríguez, A. Torres-Islas, S. Serna, B. Campillo, G. Dominguez-Patiño, J.A. Juárez-Islas, Effect of microstructure on the sulphide stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel, *Corrosion Science*. 50 (2008) 3534–3541. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.014>.
- [25] R.A. King, 11 - Sulfide stress cracking, in: A.M. El-Sherik (Ed.), *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, Woodhead Publishing, Boston, 2017: pp. 271–294. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101105-8.00011-5>.
- [26] M. Conover, P. Ellis, A. Curzon, Material selection guidelines for geothermal power systems - an overview, *Am. Soc. Test. Mater., Spec. Tech. Publ.; (United States)*. 717 (1980) 24–40.

- [27] ISO 15156-3:2020, Petroleum and natural gas industries — Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production — Part 3: Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys, ISO. (2020). <https://www.iso.org/standard/79660.html> (accessed November 22, 2022).
- [28] H.F. Lopez, R. Bharadwaj, J.L. Albarran, L. Martinez, The role of heat treating on the sour gas resistance of an X-80 steel for oil and gas transport, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 30 (1999) 2419–2428. <https://doi.org/10.1007/s11661-999-0250-2>.
- [29] W. Kim, S. Koh, B. Yang, K. Kim, Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels, *Corrosion Science*. 50 (2008) 3336–3342. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2008.09.030>.
- [30] J. Kittel, V. Smanio, M. Fregonese, L. Garnier, X. Lefebvre, Hydrogen induced cracking (HIC) testing of low alloy steel in sour environment: Impact of time of exposure on the extent of damage, *Corrosion Science*. 52 (2010) 1386–1392. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.11.044>.
- [31] R.E. Soria, Efecto y control de la corrosión por H₂S en tuberías de producción, Universidad Nacional Autónoma de México UNAM., 2016. <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/handle/132.248.52.100/9907> (accessed November 22, 2022).
- [32] G.R. Caskey, Hydrogen compatibility handbook for stainless steels, Du Pont de Nemours (E.I.) and Co., Aiken, SC (USA). Savannah River Lab., United States, 1983. <https://doi.org/10.2172/5906050>.
- [33] S.L. Chawla, R.K. Gupta, Materials selection for corrosion control, ASM International, Materials Park, OH, 1993.
- [34] R.M. Schroeder, I.L. Müller, Fatigue and corrosion fatigue behavior of 13Cr and duplex stainless steel and a welded nickel alloy employed in oil and gas production, *Materials and Corrosion*. 60 (2009) 365–371. <https://doi.org/10.1002/maco.200805093>.
- [35] S. Esmailzadeh, M. Aliofkhaeaei, H. Sarlak, Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals: A Review, *Prot Met Phys Chem Surf*. 54 (2018) 976–989. <https://doi.org/10.1134/S207020511805026X>.
- [36] Silverman, Practical Corrosion Prediction Using Electrochemical Techniques, in: *Materials Science*, 2011. <https://doi.org/10.1002/9780470872864.CH85>.
- [37] ASTM INTERNATIONAL G61-86 (Reapproved 2014), Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys, in: West Conshohocken, 2014. <https://www.astm.org/g0061-86r18.html>.
- [38] Z. Ahmad, Principles of corrosion engineering and corrosion control., Elsevier science & Technology Books, 2006.
- [39] A. Marian, Montaje y puesta a punto de un potencióstato comercial para llevar a cabo medidas de corrosión electroquímica., Universidad Carlos III de Madrid. Departamento de Física, 2009. <http://hdl.handle.net/10016/8799>.

- [40] F. MANSFELD, Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurements, *Corrosion*. 29 (2013) 397–402. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-29.10.397>.
- [41] G.E. Badea, A. Carabana, M. Sebesan, S. Dzitac, P. Cret, A. Setel, Polarisation measurements used for corrosion rates determination, *Journal of Sustainable Energy*. Vol 1, NO 1 (2010).
- [42] ASTM INTERNATIONAL G5-14, Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, in: 2021.
- [43] A. Coy Echeverria, Evaluación de la modificación de elementos aleantes(Mo,Mn,Ti)en el comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos, (2011).
- [44] ASTM INTERNATIONAL G59-97 (2020), Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, in: 2020. <https://www.astm.org/standards/g59>.
- [45] B. Leffler, STAINLESS - Stainless steels and their properties, (2013). <http://www.hazmetal.com/f/kutu/1236776229.pdf> (accessed March 3, 2021).
- [46] B. Roncero, Estudio de recubrimientos protectores en ambiente marino para la aleación de magnesio AZ31B mediante el líquido iónico LMP-102., Universidad Politécnica de Cartagena, 2011.
- [47] A. Mellado Valero, Corrosión galvánica entre implantes dentales y superestructuras protésicas diseñadas con aleaciones de distinta naturaleza, Universidad de Valencia, departamento de estomatología, 2011.
- [48] A.M. El-Sherik, 9 - Pitting corrosion, in: *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, In Woodhead Publishing Series in Energy, Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies, Woodhead Publishing, 2017: pp. 215–248. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101105-8.00009-7>.
- [49] E.E. Stansbury, R.A. Buchanan, *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*, ASM International, 2000.
- [50] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, Springer Science & Business Media, 2010.
- [51] C. Dong, H. Luo, K. Xiao, T. Sun, Q. Liu, X. li, Effect of Temperature and Cl⁻ Concentration on Pitting of 2205 Duplex Stainless Steel, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 26 (2011) 641–647. <https://doi.org/10.1007/s11595-011-0283-4>.
- [52] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II.: EIS interpretation of corrosion behaviour, *Corrosion Science*. 45 (2003) 1257–1273. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00214-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00214-7).
- [53] C. Liu, Q. Bi, A. Matthews, EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution, *Corrosion Science*. 43 (2001) 1953–1961. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00188-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00188-8).
- [54] M. Rincón Ortiz, M. Rodríguez, R. Carranza, R. Rebak, Determination of the Crevice Corrosion Stabilization and Repassivation Potentials of a Corrosion-Resistant Alloy, *Corrosion*. 66 (2010) 105002–1. <https://doi.org/10.5006/1.3500830>.
- [55] J. Charles, P. Chemelle, The history of duplex developments, nowadays DSS properties and duplex market future trends, in: Beaune, France, 2010: p. 50. <https://onx.la/4f0ec> (accessed January 2, 2023).

- [56] Tema 5: Cinética de la corrosión. Corrosión (Ingeniería Química), Universidad de Alicante, departamento de Química Física, n.d.
- [57] W.R. Roser, F.E. Rizzo, Corrosión engineer's look at passive alloys, *Mater.Prot.Perform.* 12 (1973) 51–54.
- [58] E. Briz, Evaluation of 2205 duplex stainless steel and 2001 lean duplex stainless steel reinforcements behaviour under stress corrosion cracking in chloride contained simulated concrete pore solution, Universidad de Cantabria., 2016.
- [59] ASTM INTERNATIONAL G 102-89, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, in: 2023. <https://www.astm.org/g0102-89r15e01.html> (accessed June 7, 2023).
- [60] Unidad 12. Fundamentos de corrosión y protección, Universidad Politécnica de Valencia. (n.d.). https://www.upv.es/materiales/Fcm/Indice_FCM.html (accessed January 3, 2022).
- [61] J. Banaś, U. Lelek-Borkowska, B. Mazurkiewicz, W. Solarski, Effect of CO₂ and H₂S on the composition and stability of passive film on iron alloys in geothermal water, *Electrochimica Acta.* 52 (2007). <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2007.01.086>.
- [62] N. Corp, Corrosion resistance of the austenitic chromium-nickel stainless steel in chemical environments., International Nickel. (n.d.). https://www.academia.edu/40433059/CORROSION_RESISTANCE_OF_THE_AUSTENITIC_CHROMIUM_NICKEL_STAINLESS_STEELS_IN_CHEMICAL_ENVIRONMENTS (accessed November 2, 2022).
- [63] I. Sutton, Chapter 17 - Chemicals, in: I. Sutton (Ed.), *Plant Design and Operations (Second Edition)*, Gulf Professional Publishing, 2017: pp. 465–489. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812883-1.00017-6>.
- [64] V.F. Buchwald, The mineralogy of iron meteorites | *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, *Philosophical Transactions of the Royal Society A.* 286 (1977) 453–491.
- [65] R.P. Lozano, Iron meteorites: the example of Retuerta del Bullaque (Ciudad Real, Spain), *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra. Museo Geominero (Instituto Geológico y Minero de España, IGME)*. (2013) 283–292.
- [66] J.E. Vela, Determinación de la velocidad de corrosión asistida por flujo (FAC) en zonas de cambio de dirección en tuberías de transporte de hidrocarburos para el acero API 5L X65., Instituto Politécnico Nacional,ESIQIE, 2017. <http://tesis.ipn.mx:8080/xmlui/handle/123456789/20849> (accessed November 22, 2022).
- [67] H. Liu, Y. Hua, S. Shi, X. Lin, A. Neville, Y. Wang, J. Sun, Stability of passive film and pitting susceptibility of 2205 duplex stainless steel in CO₂/H₂S-containing geothermal environment, *Corrosion Science.* 210 (2023) 11. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110832>.
- [68] Avesta Sheffield Corrosion Handbook for Stainless Steels, Avesta Sheffield AB and AB Sandvik Steel, 1994.

- [69] Corrosion charts, Graphite Technology. (2020). <https://graphite-technology.com/es/services/corrosion-charts/> (accessed November 2, 2022).
- [70] Selection of stainless steels for handling sulphuric acid (H₂SO₄), British Stainless Steel Association. (n.d.). https://bssa.org.uk/bssa_articles/selection-of-stainless-steels-for-handling-sulphuric-acid-h2so4/ (accessed November 2, 2022).
- [71] General Corrosion Resistance, Australian Stainless Steel. Development Assoc. (n.d.). <https://www.assda.asn.au/blog/266-general-corrosion-resistance> (accessed November 2, 2022).
- [72] E.T. Eliasson, A. Einarsson, Corrosion in Icelandic high temperature geothermal systems., *Material Performance*. 10 (1982) 12.
- [73] E. Viviani, A. Paglanti, F. Sabatelli, B. Tarquini, Abatement of hydrogen chloride in geothermal power plants. In *Proceedings of World Geothermal Congress*, section, 1995.
- [74] Corrosion Resistance of Hastelloy C-276 to Sulfuric Acid, MTS-Ferrous and Nonferrous Alloy Piping. (n.d.). <http://www.metalspiping.com/corrosion-resistance-of-hastelloy-c-276-to-sulfuric-acid.html> (accessed November 2, 2022).
- [75] E. Otero Huerta, *Corrosión y degradación de materiales*, Segunda edición corregida y ampliada, Editorial Síntesis, 2012.
- [76] M. Pourbaix, *Lecciones de corrosión electroquímica*, Instituto Español de Corrosión y Protección, 1987.
- [77] ASM Handbook, *Corrosion: Materials*, ASM International, 2005. <https://www.asminternational.org/>.
- [78] M.J. Muñoz, *Características y usos de los diagramas de Pourbaix*, (n.d.).
- [79] Revealing the temperature effects on the corrosion behaviour of 2205 duplex stainless steel from passivation to activation in a CO₂-containing geothermal environment | Elsevier Enhanced Reader, *Corrosion Science*. 187 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109495>.
- [80] J. Bischoff, A.T. Motta, Oxidation behavior of ferritic–martensitic and ODS steels in supercritical water, *Journal of Nuclear Materials*. 424 (2012) 261–276. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.03.009>.
- [81] S. Nestic, Y. Zheng, N. Jing, S.N. Esmaeely, Z. Ma, *Freecorptm 2.0. Theoretical background and verification*, Institute for Corrosion and Multiphase Technology. (2018) 101.
- [82] C. Fuentes, *Prediction of CO₂ + H₂S Corrosion on Carbon Steel Pipelines*, *Scientia et Technica*. (2007).
- [83] I.D. Barceló, I. Allende, H.E. Solís, A.-L. Bussy, Determinación del estado de equilibrio de un sistema hídrico, *Revista de la Sociedad Química de México*. 46 (2002) 93–104.
- [84] C. Peng, J.P. Crawshaw, G.C. Maitland, J.P. Martin Trusler, D. Vega-Maza, The pH of CO₂-saturated water at temperatures between 308K and 423K at pressures up to 15MPa, *The Journal of Supercritical Fluids*. 82 (2013) 129–137. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.07.001>.
- [85] R.K. Haghi, A. Chapoy, L.M.C. Peirera, J. Yang, B. Tohidi, pH of CO₂ saturated water and CO₂ saturated brines: Experimental measurements and modelling, *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 66 (2017) 190–203. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.10.001>.

- [86] T. Engel, A. Bastida Pascual, W. Hehre, P. Reid, A. Requena Rodríguez, J. Zuñiga Román, Química física, Pearson Addison Wesley, San Francisco [etc.], 2006.
- [87] Hydrogen Sulfide and the Reef Aquarium by Randy Holmes-Farley - Reefkeeping.com, (n.d.). <http://reefkeeping.com/issues/2005-12/rhf/index.php> (accessed June 22, 2022).
- [88] NACE INTERNATIONAL, TM0198-2020, Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service, AMPP Store. (2020). <https://store.nace.org/tm0198-2020-slow-strain-rate-test-method-for-screening-corrosion-resistant-alloys-for-stress-corrosion-cracking-in-sour-oilfield-service-> (accessed July 5, 2021).
- [89] Slow Strain Rate Testing (SSRT), Element; Tecnología de Materiales de Elementos. (2021). <https://www.element.com/energy/corrosion-testing-services/slow-strain-rate-testing-ssrt> (accessed October 26, 2021).
- [90] Our Gallery, Arista Materials & Consulting. (2023). <http://www.aristaus.com/index.php/gallery> (accessed March 7, 2023).
- [91] NACE TM0177 – Sour Test Methods, TWI Ltd (Head Office). (n.d.). <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/job-knowledge/nace-tm0177-sour-test-methods-149.aspx> (accessed October 25, 2021).
- [92] NACE INTERNATIONAL, TM0316-2016, Four-Point Bend Testing of Materials for Oil and Gas Applications, AMPP Store. (2016). <https://store.ampp.org/tm0316-2016> (accessed July 5, 2021).
- [93] L. Chen, W. Liu, B. Dong, Y. Zhao, T. Zhang, Y. Fan, W. Yang, Insight into electrochemical passivation behavior and surface chemistry of 2205 duplex stainless steel: effect of tensile elastic stress, Corrosion Science. 193 (2021) 109903. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109903>.
- [94] UNE-EN ISO 11463:2020, Corrosion of metals and alloys — Guidelines for the evaluation of pitting corrosion, ISO. (2020). <https://www.iso.org/standard/73318.html> (accessed January 3, 2023).
- [95] ANSI/API SPECIFICATION 5CRA, Specification for Corrosion Resistant Alloy Seamless Tubes for Use as Casing, Tubing and Coupling Stock (ISO 13680), American Petroleum Institute. (2010).
- [96] M. Ueda, 2006 F.N. Speller Award Lecture: Development of Corrosion-Resistance Alloys for the Oil and Gas Industry—Based on Spontaneous Passivity Mechanism, CORROSION. 62 (2006) 856–867. <https://doi.org/10.5006/1.3279895>.
- [97] B.D. Craig, L. Smith, Corrosion Resistant Alloys (CRAs) in the oil and gas industry, (2011).
- [98] Wood Group, Corrosion Review and Materials Selection for Geothermal Wells, (2017) 145.
- [99] S.N. Karlsdóttir, K.R. Ragnarsdóttir, I.O. Thorbjörnsson, A. Einarsson, Corrosion testing in superheated geothermal steam in Iceland, Geothermics. 53 (2015) 281–290. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2014.06.007>.
- [100] E.L. Hibner, B.C. Puckett, J. Patchell, Comparison Of Corrosion Resistance Of Nickel-Base Alloys For Octg’s And Mechanical Tubing In Severe Sour Service Conditions, in: 2005: p. NACE-05101.
- [101] M. Pohl, O. Storz, T. Glogowski, Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel, Materials Characterization. 58 (2007) 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.03.015>.

- [102] B. Leffler, Stainless steels and their properties, (n.d.).
<http://www.hazmetal.com/f/kutu/1236776229.pdf>.
- [103] S.S.M. Tavares, A.C. Gonzaga, J.M. Pardal, J.N. Conceição, E.O. Correa, Nitrides Precipitation and Preferential Pitting Corrosion of Ferrite Phase in UNS S39274 Superduplex Stainless Steel, *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 9 (2020) 685–694. <https://doi.org/10.1007/s13632-020-00685-8>.
- [104] S.S.M. Tavares, V.F. Terra, J.M. Pardal, M.P.C. Fonseca, Influence of the microstructure on the toughness of a duplex stainless steel UNS S31803, *Journal of Materials Science*. 40 (2005) 145–154. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5700-7>.
- [105] V. Muthupandi, P. Bala Srinivasan, V. Shankar, S.K. Seshadri, S. Sundaresan, Effect of nickel and nitrogen addition on the microstructure and mechanical properties of power beam processed duplex stainless steel (UNS 31803) weld metals, *Materials Letters*. 59 (2005) 2305–2309. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.03.010>.
- [106] V. Muthupandi, P. Bala Srinivasan, S.K. Seshadri, S. Sundaresan, Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds, *Materials Science and Engineering: A*. 358 (2003) 9–16. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00077-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00077-7).
- [107] J.D. Tucker, M.K. Miller, G.A. Young, Assessment of thermal embrittlement in duplex stainless steels 2003 and 2205 for nuclear power applications, *Acta Materialia*. 87 (2015) 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.12.012>.
- [108] H. Kokawa, M. Tomita, T. Kuwana, Effect of nitrogen on impact toughness of duplex stainless steel weld metal, *Welding International*. 9 (1995) 217–224. <https://doi.org/10.1080/09507119509548783>.
- [109] J.C. de Lacerda, L.C. Cândido, L.B. Godefroid, Effect of volume fraction of phases and precipitates on the mechanical behavior of UNS S31803 duplex stainless steel, *International Journal of Fatigue*. 74 (2015) 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2014.12.015>.
- [110] J. Singh, A.S. Shahi, Impact Toughness, Fatigue Crack Growth and Corrosion Behavior of Thermally Aged UNS S32205 Duplex Stainless Steel, *Trans Indian Inst Met*. 72 (2019) 1497–1502. <https://doi.org/10.1007/s12666-019-01574-7>.
- [111] D.D.S. Silva, T.A. Simões, D.A. Macedo, A.H.S. Bueno, S.M. Torres, R.M. Gomes, Microstructural influence of sigma phase on pitting corrosion behavior of duplex stainless steel/NaCl electrolyte couple, *Materials Chemistry and Physics*. 259 (2021) 124056. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124056>.
- [112] I. Zucato, M.C. Moreira, I.F. Machado, S.M.G. Lebrão, Microstructural Characterization and the Effect of Phase Transformations on Toughness of the UNS S31803 Duplex Stainless Steel Aged Treated at 850 °C, *Materials Research*. 5 (2002) 385–389. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392002000300026>.
- [113] J. Charles, Super duplex stainless steels: structure and properties., Duplex stainless steels' 91, Beaune, Bourgogne, France, 1991.

- [114] M.P. Rodríguez, Cinéticas de transformación de fases a 850 °C de aceros inoxidable dúplex clásicos (2205 y 2507) y de uno nuevo de bajo contenido en níquel y alto en manganeso (DBNi), *Cerámica y Vidrio*. 43 (2004) 237–242.
- [115] N. Llorca-Isern, H. López-Luque, I. López-Jiménez, M. Biezma, Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels, *Materials Characterization*. 12 (2016) 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.12.004>.
- [116] IMO (International Molybdenum Association), *Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels*, (2014). https://www.academia.edu/8558436/Practical_Guidelines_for_the_Fabrication_of_Duplex_Stainless_Steels (accessed November 22, 2022).
- [117] I. Calliari, P. Bassani, K. Brunelli, M. Breda, E. Ramous, Effect of Continuous Cooling on Secondary Phase Precipitation in the Super Duplex Stainless Steel ZERON-100, *Journal of Materials Engineering and Performance*. 22 (2013) 3860–3886. <https://doi.org/10.1007/s11665-013-0689-6>.
- [118] B. Deng, Z. Wang, Y. Jiang, T. Sun, J. Xu, J. Li, Effect of thermal cycles on the corrosion and mechanical properties of UNS S31803 duplex stainless steel, *Corrosion Science*. 51 (2009) 2969–2975. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.015>.
- [119] N. Ebrahimi, M. Momeni, M.H. Moayed, A. Davoodi, Correlation between critical pitting temperature and degree of sensitisation on alloy 2205 duplex stainless steel, *Corrosion Science*. 53 (2011) 637–644. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.10.009>.
- [120] J.O. Nilsson, A. Wilson, Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507, *Materials Science and Technology*. 9 (1993) 545–554. <https://doi.org/10.1179/mst.1993.9.7.545>.
- [121] O.H. Ibrahim, I.S. Ibrahim, T.A.F. Khalifa, Effect of Aging on the Toughness of Austenitic and Duplex Stainless Steel Weldments, *Journal of Materials Science & Technology*. 26 (2010) 810–816. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(10\)60129-6](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60129-6).
- [122] S. Topolska, J. Łabanowski, Effect of microstructure on impact toughness of duplex and superduplex stainless steels, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 36 (2009) 142–149.
- [123] S.-B. Kim, K.-W. Paik, Y.-G. Kim, Effect of Mo substitution by W on high temperature embrittlement characteristics in duplex stainless steels, *Materials Science and Engineering: A*. 247 (1998) 67–74. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00473-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00473-0).
- [124] G. Fargas, M. Anglada, A. Mateo, Influencia de las fases intermetálicas en la conformación de los aceros inoxidable dúplex, in: *VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos*, Gandía, 2002: pp. 77–86.
- [125] M. Martins, L.C. Casteletti, Heat treatment temperature influence on ASTM A890 GR 6A super duplex stainless steel microstructure, *Materials Characterization*. 55 (2005) 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2005.05.008>.

- [126] M.V. Biezma, C. Berlanga, G. Argandoña, Relationship between Microstructure and Fracture Types in a UNS S32205 Duplex Stainless Steel, *Materials Research*. 16 (2013) 965–969. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000085>.
- [127] N. Lopez, M. Cid, M. Puiggali, Influence of σ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels, *Corrosion Science*. 41 (1999) 1615–1631. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00009-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00009-8).
- [128] J.K. Shin, H.J. Jang, K.W. Cho, C.J. Park, Effects of Sigma and Chi Phases on the Localized Corrosion Resistance of SR50A Super Austenitic Stainless Steel, *Corrosion*. 69 (2012) 364–371. <https://doi.org/10.5006/0723>.
- [129] Z. Cvijović, G. Radenković, Microstructure and pitting corrosion resistance of annealed duplex stainless steel, *Corrosion Science*. 48 (2006) 3887–3906. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.003>.
- [130] H.-S. Cho, K. Lee, Effect of cold working and isothermal aging on the precipitation of sigma phase in 2205 duplex stainless steel, *Materials Characterization*. 75 (2013) 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.10.006>.
- [131] M. Martins, S.M. Rossitti, M. Ritoni, L.C. Casteletti, Effect of stress relief at 350 °C and 550 °C on the impact properties of duplex stainless steels, Elsevier, *International Journal of Microstructure and Materials Properties*. 58 (2007) 909–916. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.09.006>.
- [132] F.M. Elsabbagh, R.M. Hamouda, M.A. Taha, On Microstructure and Microhardness of Isothermally Aged UNS S32760 and the Effect on Toughness and Corrosion Behavior, *Journal of Materials Engineering and Performance*. 23 (2014) 275–284. <https://doi.org/10.1007/s11665-013-0619-7>.
- [133] J.-H. Kim, E.-J. Oh, B.-C. Lee, C.-Y. Kang, Effect of Aging Treatment on Impact Toughness and Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steel, *Journal of Materials Engineering and Performance*. 25 (2016) 9–14. <https://doi.org/10.1007/s11665-015-1816-3>.
- [134] M.A. Domínguez-Aguilar, R.C. Newman, Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in halide solutions, *Corrosion Science*. 48 (2006) 2577–2591. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.08.018>.
- [135] N. Sathirachinda, R. Pettersson, S. Wessman, U. Kivisäkk, J. Pan, Scanning Kelvin probe force microscopy study of chromium nitrides in 2507 super duplex stainless steel - Implications and limitations, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 1792–1798. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.038>.
- [136] J.-O. Nilsson, Super duplex stainless steels, *Materials Science and Technology*. 8 (1992) 685–700. <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.8.685>.
- [137] N. Pettersson, R.F.A. Pettersson, S. Wessman, Precipitation of chromium nitrides in the super duplex stainless steel 2507, *Metallurgical and Materials Transactions. A*. 46A (2015) 1062–1072. <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2718-y>.
- [138] P. Paulraj, R. Garg, Effect of Intermetallic Phases on Corrosion Behavior and Mechanical Properties of Duplex Stainless Steel and Super-Duplex Stainless Steel, *Advances in Science and Technology Research Journal*. 9 (2015) 87–105. <https://doi.org/10.12913/22998624/59090>.

- [139] D.Y. Kobayashi, S. Wolyneć, Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels | Semantic Scholar, *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials*. 2 (1999) 239–247. <https://doi.org/10.1590/S1516-14391999000400002>.
- [140] G. Argandoña, Influencia de bajas cantidades de fase sigma en las propiedades mecánicas y en la resistencia a corrosión localizada en tubos de acero inoxidable dúplex UNS S32760, Universidad Pública de Navarra, 2017.
- [141] OLI Systems, OLI Systems-Main Page. New Jersey, USA. (n.d.). https://wiki.olisystems.com/wiki/Main_Page (accessed July 6, 2021).
- [142] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Deckerov, G. Eriksson, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, C. Robelin, S. Petersen, FactSage thermochemical software and databases — recent developments, *Calphad*. 33 (2009) 295–311. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.09.009>.
- [143] AQSIm. OLI electrolyte solutions, Selecting AQ, MSE or MSE-SRK for your Scaling Calculation, (n.d.).
- [144] MSE-SRK, OLI Systems. (n.d.). <https://wiki.olisystems.com/wiki/MSE-SRK> (accessed July 6, 2021).
- [145] Z. Han, C. He, J. Lian, Y. Zhao, X. Chen, Effects of Temperature on Corrosion Behaviour of 2205 Duplex Stainless Steel in Carbon Dioxide-Containing Environments, *Int. J. Electrochem. Sci.* 15 (2020) 3627–3645. <https://doi.org/10.20964/2020.05.73>.
- [146] Presión de vapor - EcuRed, (n.d.). https://www.ecured.cu/Presi%C3%B3n_de_vapor (accessed August 12, 2021).
- [147] V. Guiñón Pina, Estudio de la influencia de la polarización anódica y catódica sobre el comportamiento electroquímico de níquel, cromo y aceros inoxidables en LiBr., Universitat Politècnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear., 2011. <https://doi.org/10.4995/Thesis/10251/14015>.
- [148] D. Landolt, Corrosion and surface chemistry of metals, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, Taylor and Francis Group, LLC, 2007.
- [149] A. Igual Muñoz, J. García Antón, S. López Nuévalos, J.L. Guiñón, V. Pérez Herranz, Corrosion studies of austenitic and duplex stainless steels in aqueous lithium bromide solution at different temperatures, *Corrosion Science*. 46 (2004) 2955–2974. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.05.025>.
- [150] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corrosion Science*. 45 (2003) 33–58. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00072-0).
- [151] K.I. Ismail, A.M. Fathi, W.A. Badawy, The Influence of Ni Content on the Stability of Copper—Nickel Alloys in Alkaline Sulphate Solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*. 34 (2004) 823–831.
- [152] A.I. Muñoz, J.G. Antón, J.L. Guiñón, V.P. Herranz, Effects of solution temperature on localized corrosion of high nickel content stainless steels and nickel in chromated LiBr solution, *Corrosion Science*. 48 (2006) 3349–3374. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.11.010>.
- [153] C.-O.A. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 1093–1104. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00841-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00841-1).

- [154] L. Garfías-Mesias, J. Sykes, Metastable pitting in 25 Cr duplex stainless steel, *Corrosion Science*. 41 (1999). <https://ora.ox.ac.uk/objects/uuid:870a31cd-fd01-4a7f-a1fa-bfe8c3e54d30> (accessed October 21, 2022).
- [155] N.J. Laycock, Effects of Temperature and Thiosulfate on Chloride Pitting of Austenitic Stainless Steels, *Corrosion*. 55 (1999) 590–595. <https://doi.org/10.5006/1.3280500>.
- [156] N. De Cristofaro, M. Piantini, N. Zacchetti, The influence of temperature on the passivation behaviour of a super duplex stainless steel in a boric-borate buffer solution, *Corrosion Science*. 39 (1997) 2181–2191. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00101-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00101-7).
- [157] V.A. Villagrán, Estudio de la corrosión de acero al acarbono en soluciones salinas de NaCl y el efecto de la hidrodinámica., Universidad de Chile. Facultad de Ciencias físicas y matemáticas. Departamento de ingeniería química y biotecnología., 2012.
- [158] M. Foley, Chapter 6 - Support vector machine | Elsevier Enhanced Reader, in: *Supervised Machine Learning*, 2022: pp. 101–121. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815739-8.00006-7>.
- [159] J.S. Chou, N.T. Ngo, Smart grid data analytics framework for increasing energy savings in residential buildings, *Automation in Construction*. 72 (2016) 247–257. <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2016.01.002>.
- [160] W.E.L. Grimson, R.S. Patil, *AI in the 1980s and Beyond*, The MIT Press., Cambridge, Mass, 1989. <https://mitpress.mit.edu/9780262570770/ai-in-the-1980s-and-beyond/> (accessed January 11, 2023).
- [161] J.S. Chou, A.D. Pham, Enhanced artificial intelligence for ensemble approach to predicting high performance concrete compressive strength, *Construction and Building Materials*. 49 (2013) 554–563. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.078>.
- [162] J. Lin, F. Magnago, J.M. Alemany, Chapter 1 - Optimization Methods Applied to Power Systems: Current Practices and Challenges, in: A.F. Zobaa, S.H.E. Abdel Aleem, A.Y. Abdelaziz (Eds.), *Classical and Recent Aspects of Power System Optimization*, Academic Press, Rio Cuarto, Argentina, 2018: pp. 1–18. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812441-3.00001-X>.
- [163] L. Breiman, Random Forests, *Machine Learning*. 45 (2001) 5–32. <https://doi.org/10.1023/A:1010933404324>.
- [164] Y. Bengio, Learning Deep Architectures for AI, *Foundations and Trends® in Machine Learning*. 2 (2009) 1–127. <https://doi.org/10.1561/2200000006>.
- [165] B. Padovese, L.R. Padovese, A Machine Learning Approach to the Recognition of Brazilian Atlantic Forest Parrot Species, (2019). <https://doi.org/10.1101/2019.12.24.888180>.
- [166] Máquinas de vectores de soporte, Wikipedia, la enciclopedia libre. (2022). https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=M%C3%A1quinas_de_vectores_de_soporte&oldid=144346272 (accessed October 19, 2022).
- [167] A.S. Nugroho, A.B. Witarto, D. Handoko, Support Vector Machine -Teori dan Aplikasinya dalam Bioinformatika-, *Kuliah Umum IlmuKomputer*. (2003) 11.
- [168] M. Proust, Capítulo 3. Redes de Regularización y Máquinas de Soporte Vectorial, n.d. <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6178/04Capitulo3.pdf?sequence=4&isAllowed=y>.

- [169] A. Machado, Capítulo 1. Introducción, n.d.
<https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/93490/02Capitulo1.pdf>.
- [170] P. Liashchynskiy, P. Liashchynskiy, Grid Search, Random Search, Genetic Algorithm: A Big Comparison for NAS, (2019). <http://arxiv.org/abs/1912.06059> (accessed March 31, 2023).
- [171] I. Syarif, A. Prugel-Bennett, G. Wills, SVM Parameter Optimization using Grid Search and Genetic Algorithm to Improve Classification Performance, TELKOMNIKA (Telecommunication Computing Electronics and Control). 14 (2016) 1502–1509.
- [172] D. Cournapeau, SVM: Maximum margin separating hyperplane, Scikit-Learn; Machine Learning in Python. (n.d.). https://scikit-learn/stable/auto_examples/svm/plot_separating_hyperplane.html (accessed October 19, 2022).
- [173] W.S. Noble, What is a support vector machine?, Nat Biotechnol. 24 (2006) 1565–1567.
<https://doi.org/10.1038/nbt1206-1565>.
- [174] J. Brownlee, LOOCV for Evaluating Machine Learning Algorithms, MachineLearningMastery.Com. (2020). <https://machinelearningmastery.com/loocv-for-evaluating-machine-learning-algorithms/> (accessed April 3, 2023).
- [175] L.G.S. Gray, B.G. Anderson, M.J. Danysh, P.R. Tremaine, Mechanisms of carbon steel corrosion in brines containing dissolved carbon dioxide at pH 4, in: Paper no, Houston, USA, 1989.
- [176] L.G.S. Gray, B.G. Anderson, M.J. Danysh, P.R. Tremaine, Effect of pH and temperature on the mechanism of carbon steel corrosion by aqueous carbon dioxide, in: Houston, USA, 1990.
- [177] K. George, S. Nestic, K. de Waard, Electrochemical Investigation and Modeling of Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in the Presence of Acetic Acid, in: OnePetro, New Orleans, Louisiana, 2004.
<https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR04/All-CORR04/115745> (accessed January 12, 2023).
- [178] S. Peng, Z. Zhang, F. Liu, W. Liu, W. Qiao, A new hybrid algorithm model for prediction of internal corrosion rate of multiphase pipeline | Elsevier Enhanced Reader, Journal of Natural Gas Science and Engineering. 85 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103716>.
- [179] K. McCallum, J. Zhao, M. Workman, M. Iannuzzi, M. Kappes, J. Payer, C. Clemons, S. Chawla, K. Kreider, N. Mimoto, G. Young, Localized Corrosion Risk Assessment Using Markov Analysis, Corrosion. 70 (2014) 1114–1127. <https://doi.org/10.5006/1184>.
- [180] S.S. Haudet, M.A. Rodriguez, R.M. Carranza, Determining the Effect of the Main Alloying Elements on Localized Corrosion in Nickel Alloys Using Artificial Neural Networks, Procedia Materials Science. 8 (2015) 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.044>.
- [181] J.S. Chou, N.T. Ngo, W.K. Chong, The use of artificial intelligence combiners for modeling steel pitting risk and corrosion rate, Engineering Applications of Artificial Intelligence. 65 (2017) 471–483.
<https://doi.org/10.1016/j.engappai.2016.09.008>.
- [182] B. Schölkopf, K. Tsuda, J.-P. Vert, eds., Support Vector Machine Applications in Computational Biology, in: Kernel Methods in Computational Biology, The MIT Press, 2004.
<https://doi.org/10.7551/mitpress/4057.003.0005>.

- [183] S. Ramaswamy, P. Tamayo, R. Rifkin, S. Mukherjee, C.-H. Yeang, M. Angelo, C. Ladd, M. Reich, E. Latulippe, J.P. Mesirov, T. Poggio, W. Gerald, M. Loda, E.S. Lander, T.R. Golub, Multiclass cancer diagnosis using tumor gene expression signatures, *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 98 (2001) 15149–15154. <https://doi.org/10.1073/pnas.211566398>.
- [184] T.R. Golub, D.K. Slonim, P. Tamayo, C. Huard, M. Gaasenbeek, J.P. Mesirov, H. Coller, M.L. Loh, J.R. Downing, M.A. Caligiuri, C.D. Bloomfield, E.S. Lander, Molecular Classification of Cancer: Class Discovery and Class Prediction by Gene Expression Monitoring, *Science*. 286 (1999) 531–537. <https://doi.org/10.1126/science.286.5439.531>.
- [185] E.M. Silva, L.B. Marinho, P.P.R. Filho, J.P. Leite, J.P. Leite, W.M.L. Fialho, V.H.C. De Albuquerque, J.M.R.S. Tavares, Classification of Induced Magnetic Field Signals for the Microstructural Characterization of Sigma Phase in Duplex Stainless Steels, *Metals*. 6 (2016) 164. <https://doi.org/10.3390/met6070164>.
- [186] P. Fu, B. Hu, X. Lan, J. Yu, J. Ye, Simulation and quantitative study of cracks in 304 stainless steel under natural magnetization field, *NDT & E International*. 119 (2021) 102419. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2021.102419>.

3 TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

3.1. INTRODUCCIÓN

En este apartado se van a detallar los procesos que existen para la fabricación de tubos sin soldadura de aceros inoxidables superdúplex UNS 32750 en el grupo TUBACEX, objeto de este estudio. Utilizado en infraestructuras *offshore*, segmento de extracción y producción de petróleo y gas (OCTG, *Oil Country Tubular Goods*) tanto en tierra como en mar, aplicaciones submarinas o aplicaciones en sectores de generación de energía limpia; geotermia. En todos los casos donde se requieran materiales que resistan a condiciones críticas (alta temperatura, presión y corrosión).

El grupo TUBACEX es una empresa española con sede en Llodio (Álava, España), tiene 20 plantas de producción en todo el mundo: España, Austria, Italia, Estados Unidos, India y Tailandia, además de Noruega, Arabia Saudí, Dubái, Canadá y Singapur a través del Grupo NTS. En ellas se pueden encontrar procesos tales como: laminación en frío, fabricación de tubo para umbilicales, estirado en frío de tubo o fabricación de curvas y accesorios para tuberías [1].

Tubacex Tubos Inoxidables S.L. (T.T.I.) es una filial del Grupo situada en Llodio, dedicada en exclusiva a la fabricación de tubos sin soldadura en acero inoxidable y en altas aleaciones de níquel. Dispone de plantas de acabado de tubo tanto en caliente como en frío para la fabricación de tubos de 19 – 250 mm de diámetro exterior, así como instalaciones especializadas en la fabricación de tubos para extracción y producción de petróleo y gas (OCTG) en condiciones críticas (*offshore* y aguas profundas).

Hoy en día, el grupo TUBACEX trabaja con el compromiso de una huella ambiental más reducida. Para cumplir con este objetivo, se encuentra centrado en la reducción de las emisiones de CO₂ mediante el desarrollo de nuevos materiales que mejoren la eficiencia energética. También está participando en proyectos donde se necesitan iniciativas innovadoras para una transición energética.

Tubacex Innovacion S.L. (Derio, Vizcaya) se dedica a la investigación, desarrollo de nuevos materiales y tecnologías, mejora de la calidad y el producto del grupo TUBACEX; participando activamente en proyectos I+D.

3.2. PROCESO DE FABRICACIÓN DE TUBO

3.2.1. FABRICACIÓN DE LA COLADA

El primer proceso en la acería consiste en la fabricación de coladas de diferentes tipos de acero inoxidable y aleaciones base Níquel. Se parte de una carga de chatarra seleccionada de composición parecida a la del acero a fabricar, y ferroaleaciones ricas en cromo, níquel (**Figura 3.1.a**). La carga completa se fusiona en un horno eléctrico.



a)

b)

Figura 3.1. a) Carga de chatarra, y b) segundo horno denominado convertidor AOD, donde tiene lugar el afino de la composición química del acero.

El acero líquido se lleva a un segundo horno denominado convertidor AOD (*Argon Oxygen Decarburization*) (**Figura 3.1.b**), el cual desarrolla dos funciones principales. Eliminar los elementos indeseados que perjudican la calidad del acero, y, la reducción de la cantidad de carbono mediante la inyección de una mezcla de gases (oxígeno y argón) y el afino de la composición química, S, N, etc.

El acero líquido que proviene del convertidor (el cual presenta una temperatura superior de 1500 °C) es colado en lingoteras para que solidifique. Estas lingoteras son moldes de sección cuadrada y presentan formas troncocónicas; las cuales se van montando en tandas de seis o de ocho sobre las placas, para el posterior proceso de llenado tal y como puede observarse en la **Figura 3.2a**.

El proceso de llenado se realiza en todas las lingoteras de la misma placa por igual, desde la parte inferior hasta la parte superior; y la velocidad debe ser la justa para que no afecte a la calidad del lingote obtenido. Posteriormente, el lingote se deja solidificar durante un tiempo (entre 2 y 3 horas). De esta manera, los lingotes quedan preparados para las posteriores etapas de conformado. Se nombran con un número, el cual depende de la posición que ha tenido en el foso. Para mantener la trazabilidad se debe tener muy presente este número junto con el número de colada.

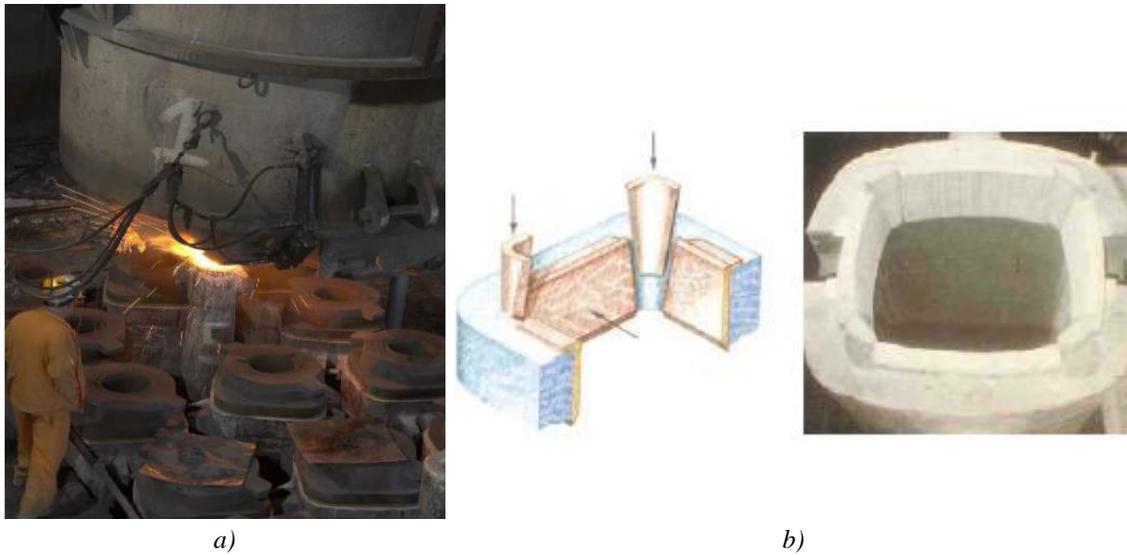


Figura 3.2. a) Moldes de fundición (lingoteras) del proceso de colada, y b) esquema de una mazarota, donde se observa el material refractario o aislante en color marrón.

Para evitar que la superficie superior que ha estado en contacto con el aire se oxide y produzca un rechupe, se utilizan las mazarotas (mostradas en la **Figura 3.2b**) y un conjunto de polvos exotérmicos. Las mazarotas, son un conjunto de placas de material aislante o refractario que se colocan en la parte superior de las lingoteras, para que el metal que está en contacto con ellas este más tiempo en estado líquido que el de la superficie inferior. Los polvos exotérmicos; son colocados entre el final del llenado y la mazarota, reducen por un lado las pérdidas de calor a la atmósfera debido a la radiación, manteniendo el acero a una temperatura más alta durante más tiempo.

La colada tiene un peso aproximado de 56 toneladas. En función del tamaño del lingote (5000kg, 3500 kg o 3000 kg), se pueden llenar entre 11-18 lingoteras.

3.2.2. CONFORMADO EN CALIENTE DE LA MATERIA PRIMA

La segunda etapa consiste en el proceso de conformado en caliente de los lingotes para dar lugar a la materia prima con la que se fabricarán los tubos. Los lingotes fabricados se llevan a la nave de laminación, donde se calientan en los hornos Pit (**Figura 3.3**) a una temperatura adecuada para su deformación en caliente.

La deformación en caliente se puede realizar mediante forja o laminación.

- Forja: se obtiene una barra con un perfil cuadrado o redondo con las dimensiones necesarias (250 - 500 mm de diámetro en sección redonda y 275-510 mm de lado en sección cuadrada). Este proceso se realiza en la prensa hidráulica, donde una pareja de yunques va deformando la pieza presionándola. El material se expande longitudinal y transversalmente. Tras la forja, la barra se puede cargar de nuevo al horno de calentamiento para continuar con su conformado o se puede enfriar si ya se ha alcanzado la dimensión final. El proceso de enfriamiento se puede realizar al aire, al agua (para obtener un

enfriamiento más rápido), o en un cajón de enfriamiento (consiguiendo un enfriamiento intermedio). Una vez fabricado el producto, se despuntan los extremos.

- Laminación: la finalidad del proceso es la misma que la del proceso de forja; reducción de la sección y el aumento de la longitud. Para ello, se hace pasar el lingote entre dos cilindros que giran en direcciones opuestas, ver **Figura 3.4**. De esta manera, debido al sucesivo paso del material, se obtiene la dimensión final deseada mediante la reducción de la sección.

En este proceso, las dimensiones que el tren de laminación acepta son: 140-250 mm de diámetros en barra redonda, y 80-275 mm en barra cuadrada. También se despunta en caliente la barra (tal y como se realiza en el proceso de forja).



Figura 3.3. Horno Pit donde se calientan los lingotes a la temperatura deseada.



Figura 3.4. Tren de laminación de Acerálava.

Una vez obtenido el producto de perfil cuadrado o redondo, se realizan tratamientos térmicos tales como el recocido o el hipertemple, para regenerar la estructura y eliminar tensiones superficiales (recocido) o para disolver precipitados (hipertemple). Las condiciones de tratamiento, temperatura y tiempo de permanencia dependen de la composición del acero y de las dimensiones del producto.

- a) El tratamiento térmico de recocido provoca que el acero presente una estructura blanda y homogénea, la cual es más fácil de cortar y mecanizar en frío. El tratamiento consiste en calentar el producto a una temperatura durante un periodo de tiempo dado, para luego enfriarlo lentamente. Tras este tratamiento térmico, en el material se eliminan las tensiones internas, y regenera la estructura.
- b) El segundo tratamiento térmico más habitual que se puede realizar es el hipertemple. Se calienta el material a la temperatura y un tiempo determinado para que se disuelven los precipitados, y seguidamente se enfría lo más rápido posible en una piscina de agua, evitando que se vuelvan a formar. La finalidad es obtener el acero sin los precipitados y las fases minoritarias dañinas que reducen la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas.

El producto así obtenido y en particular la barra de sección redonda, o bien se vende a terceros o bien se utiliza como materia prima para fabricar el tubo mediante extrusión en caliente.

3.2.3. EXTRUSIÓN EN CALIENTE DEL DESBASTE

Las barras macizas se cortan en múltiplos más pequeños de una longitud determinada. Los múltiplos se calientan a temperaturas alrededor de los 1200 °C, se perforan y a continuación se extruyen, ver **Figura 3.5**. Durante la extrusión, se presiona el material mediante una prensa mecánica o hidráulica a través de una hilera y en torno a un mandrino para obtener el tubo denominado desbaste con una sección transversal (diámetro exterior y espesor) definida. El desbaste puede llevar un tratamiento térmico adicional para conseguir la microestructura óptima.

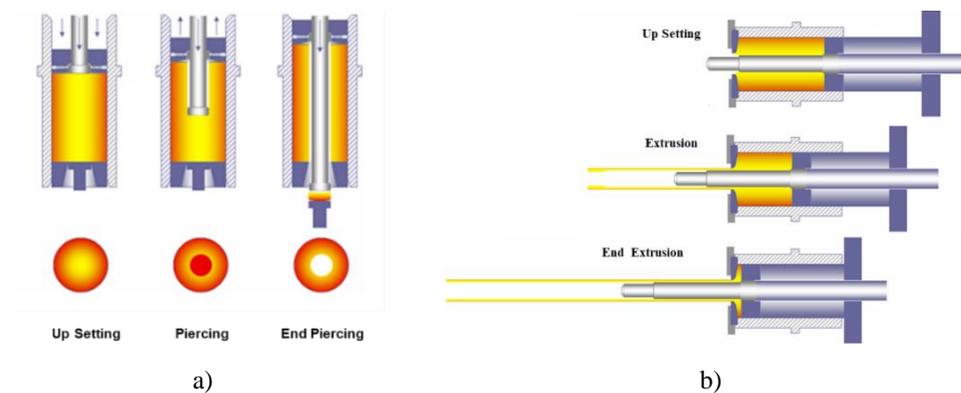


Figura 3.5. a) Proceso de perforación del múltiplo, y b) proceso de extrusión del múltiplo perforado.

3.2.4. LAMINACIÓN EN FRÍO PARA DAR LUGAR AL TUBO FINAL

A partir del desbaste se obtiene el tubo final mediante la laminación en frío en una máquina *Pilger* (**Figura 3.6**). Con de esta operación se logran las dimensiones del tubo final en cuanto a diámetro exterior y espesor. El desbaste con unas dimensiones mayores se deforma plásticamente hasta lograr el tubo con diámetro y espesor menor que el de partida. La deformación en el exterior se realiza mediante dos anillos los cuales contienen en un extremo la dimensión del desbaste, y en el otro la dimensión del tubo acabado. El interior del tubo, por el

contrario, está sujeto a una barra, donde se coloca un mandrino (encargado de dar el espesor y diámetro requerido).

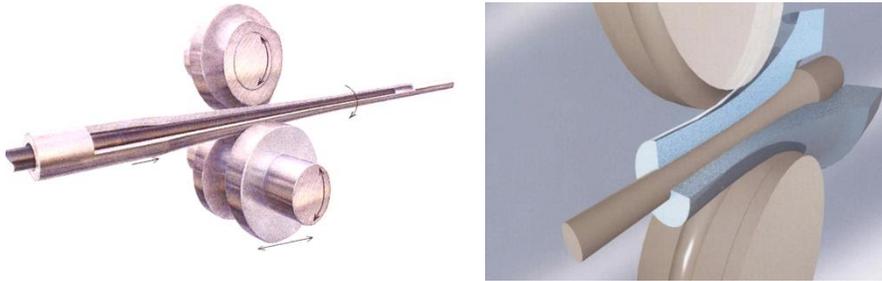


Figura 3.6. Esquema de una máquina pilger: anillos y mandrino.

El producto instalado en geotermia y en pozos de extracción de gas (OCTG), requiere en general una alta resistencia y se suministra normalmente endurecido por deformación en frío o en acritud. La deformación plástica del acero provoca un aumento en su densidad de dislocaciones lo que conlleva un aumento de la dureza y límite elástico del material.

Dependiendo de las propiedades mecánicas en servicio requeridas, a veces, se puede aplicar un tratamiento de solubilizado. Se trata de un tratamiento térmico que recrystaliza la estructura para cambiar sus propiedades mecánicas y disolver las fases o precipitados dañinos que pueden provocar su fragilización o un deterioro de la resistencia a la corrosión. Se realiza en un horno continuo a una temperatura que varía dependiendo de la composición del acero y a una velocidad de paso que depende del espesor del tubo para aplicar un tiempo de permanencia adecuado.

A continuación, se van a observar diferentes esquemas con los procesos mencionados hasta ahora. En la **Figura 3.7** se muestra el proceso de fabricación de la barra en Acerálava, en la **Figura 3.8** el proceso de fabricación de desbaste en TTI Llodio, y por último, en la **Figura 3.9** el proceso de fabricación de tubo.

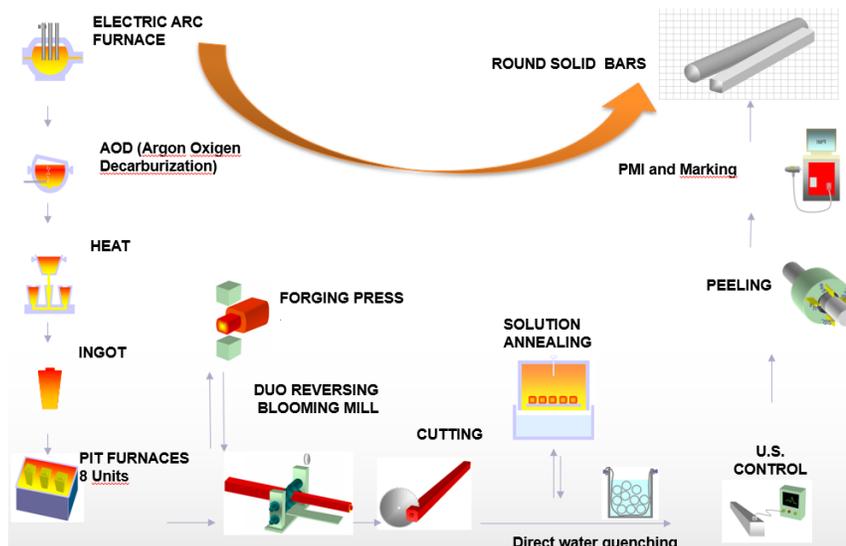


Figura 3.7. Proceso de fabricación de las barras en Acerálava

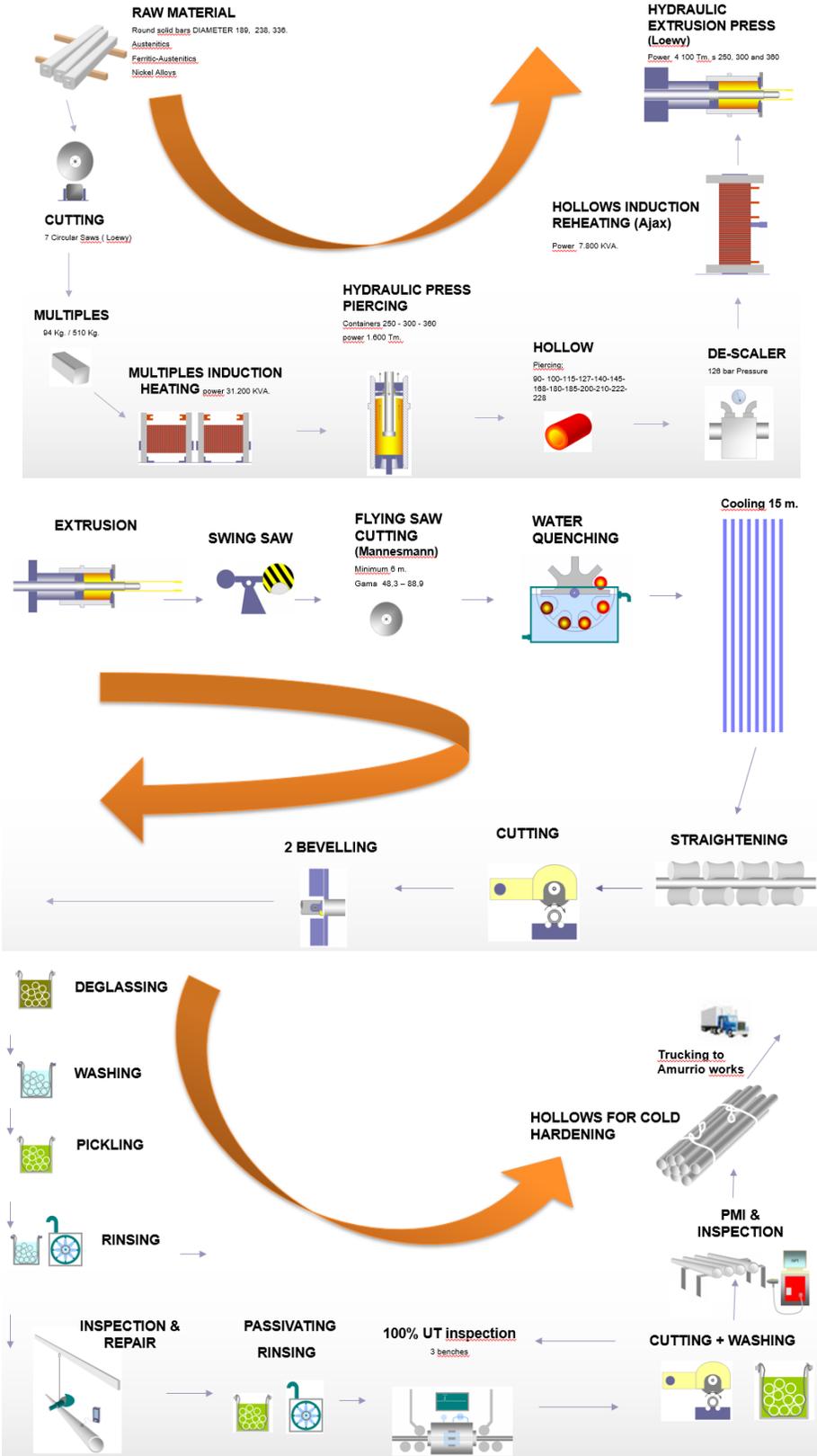


Figura 3.8. Proceso de fabricación de tubo (desbaste) en TTI Llodio.

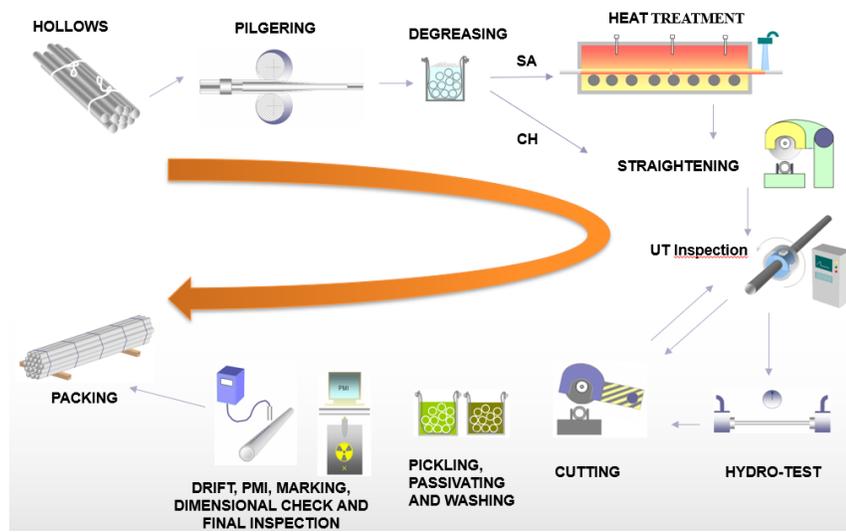


Figura 3.9. Proceso de fabricación de tubo para geotermia y extracción de petróleo y gas.

3.3. PREPARACIÓN METALGRÁFICA

Una vez que el material llega al laboratorio de Tubacex Innovacion, se realizan los siguientes pasos:

- Corte de la sección de la probeta mediante cortadora metalográfica automática Brillant 250 ATM GmbH (Alemania).
- Desbaste manual para eliminar toda rebaba o viruta que haya quedado en la probeta tras el corte.
- Empastillado en caliente de las muestras en resina mediante la empastilladora Opal 460 ATM GmbH (Alemania). El tipo de resina a utilizar depende del estudio que se vaya a realizar. En el caso de utilizar el microscopio electrónico de barrido (SEM) se debe utilizar una resina conductora negra. El nombre comercial es *Duroplast* suministrada por NEURTEK (Gipuzkoa, Eibar). Por el contrario, cuando se va a realizar un estudio en el microscopio óptico (OM), sirve con empastillar la muestra en resina denominada *Baquelita* (NEURTEK, Gipuzkoa, Eibar). Ambas resinas son utilizadas para un montaje en caliente.
- Identificación de las muestras para poder asignar el resultado del ensayo efectuado.
- Lijado y pulido de la muestra mediante la pulidora metalográfica Shapir 550 QAtm Qness GmbH (Mammelzen, Alemania) para obtener una superficie pulida a espejo. Este paso consiste en un lijado sucesivo de la superficie con lijas de carburo de silicio (SiC) de diferente grano. Las lijas utilizadas han sido las de grano FEPA 240 ($44,5 \pm 2,0 \mu\text{m}$), 600 ($9,3 \pm 1,0 \mu\text{m}$) y 1200 ($3,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$) durante 5 minutos (el número entre paréntesis representa el diámetro medio en micras). Este lijado se ha realizado usando agua como lubricante. Para acabar, se han pulido las muestras con paños de pelo fino con suspensión de diamante de diferente granulometría ($6 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}$ o $1 \mu\text{m}$). Posteriormente, se realiza un pulido fino con una suspensión de alúmina o sílice, de granulometría inferior a $1 \mu\text{m}$ ($0,06 \mu\text{m}$ o $0,05 \mu\text{m}$ respectivamente).
- Limpieza y secado final de la muestra bajo el chorro para la eliminación de cualquier resto que haya quedado, seguido de etanol para la eliminación de la humedad, y secado de la muestra con aire caliente.

La **Figura 3.10** muestra los tres equipos necesarios para la correcta preparación metalográfica mencionada.

Una vez empastillada la muestra pasamos a la caracterización microestructural y la evaluación de las propiedades mecánicas. La caracterización microestructural varía en función del material a estudiar y el objetivo deseado.



a)



b)



c)

Figura 3.10. Equipos de preparación metalográfica del laboratorio de Tubacex Innovacion (Derio, España); a) cortadora, b) empastilladora y c) pulidora.

3.4. MICROSCOPIA

En este apartado se van a detallar las diferentes técnicas de microscopía que se han utilizado: el estereomicroscopio, el microscopio óptico (OM) y el microscopio electrónico de barrido (SEM).

3.4.1. ESTEREOMICROSCOPIO

El estereomicroscopio utilizado es el Leica S9i Zoom 9:1, con cámara integrada de 10 Mp, véase **Figura 3.11**.



Figura 3.11. Estereomicroscopio utilizado para la detección de picaduras.

Con este equipo se puede obtener una inspección visual fácil y rápida de la muestra. El hecho de tener la cámara integrada ayuda a obtener las imágenes en tiempo real en el ordenador o dispositivo móvil, documentando así el resultado en foto o en video.

Este equipo se ha utilizado para la observación superficial de la probeta tras el ensayo de corrosión realizado en autoclave a la temperatura estipulada. Tras observar y detectar las picaduras existentes, se han preparado las muestras metalográficamente para la detección de productos de corrosión obtenidos.

3.4.2. MICROSCOPIO ÓPTICO

La observación de la microestructura y la fracción volumétrica de la ferrita se ha realizado a través del microscopio óptico (OM) Leica DM6000M (Wetzlar, Alemania), véase **Figura 3.12**.

Este microscopio óptico presenta dos softwares acoplados. Uno de ellos permite el análisis de la imagen; mientras que el otro la caracterización de inclusiones (Leica Steel Expert).

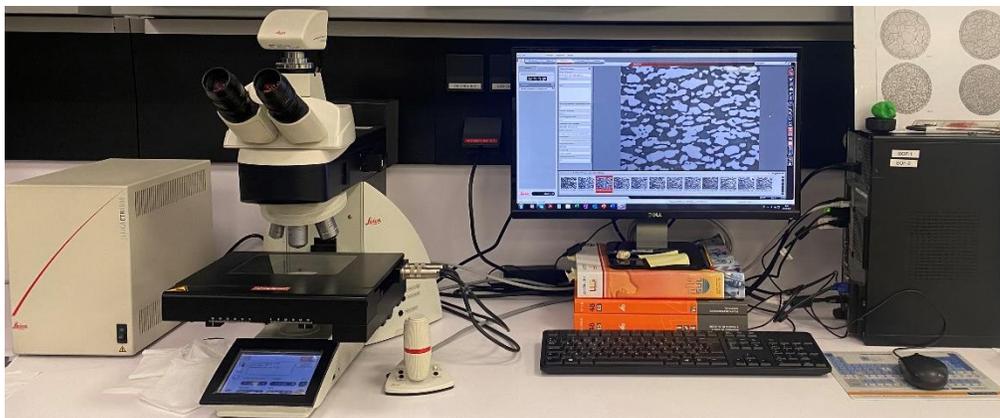


Figura 3.12. Microscopio óptico LEICA utilizado, situado en el laboratorio de Tubacex Innovacion (Derio, España).

3.4.3. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite reproducir imágenes de una amplia gama de materiales y estructuras con mucha precisión y alta resolución. Se puede realizar análisis de materiales orgánicos o inorgánicos sólidos, metales o polímeros, en una escala de nanómetro a micrómetro (μm) [2]. Con esta técnica se puede obtener tamaño, morfología, forma y composición química de las partículas que existan en la muestra, debido a que ofrece una imagen en 3D y hasta de 1000000x aumentos [3].

El SEM utiliza un haz de electrones enfocado para escanear sistemáticamente la superficie de la muestra, produciendo una gran cantidad de señales. Estas señales de electrones eventualmente se convierten en una señal visual.

A la hora de trabajar con este equipo, se debe tener en cuenta que la muestra debe estar seca (para evitar la volatilización), limpia y ser conductora. En caso de tener una muestra que no sea conductora, se debe recubrir la muestra con un material conductor [4]. En nuestro caso la muestra no es conductora, y se ha empastillado a en baquelita conductora negra, o se ha colocado una cinta de doble cara de cobre para proporcionar la conductividad deseada. Debido a que los electrones que emite la muestra son fuertemente dispersados por los gases, se debe trabajar en una atmosfera en vacío (presiones menores de 10^{-3} Pa).

El equipo de SEM (véase **Figura 3.13**) consta de los siguientes componentes [2,5]:

- Una fuente para generar electrones de alta energía, se llama cañón de electrones, donde se encuentra el cátodo y el ánodo.
- Columna donde se aceleran los electrones a través de dos o más lentes electromagnéticas.
- El sistema de deflexión con dos bobinas de exploración.
- Detector de electrones retrodispersados (AsB) y secundarios (SE).
- Una cámara para la muestra.

- Un sistema informático que consiste en una pantalla de visualización para mostrar las imágenes escaneadas y un teclado para controlar el haz de electrones.

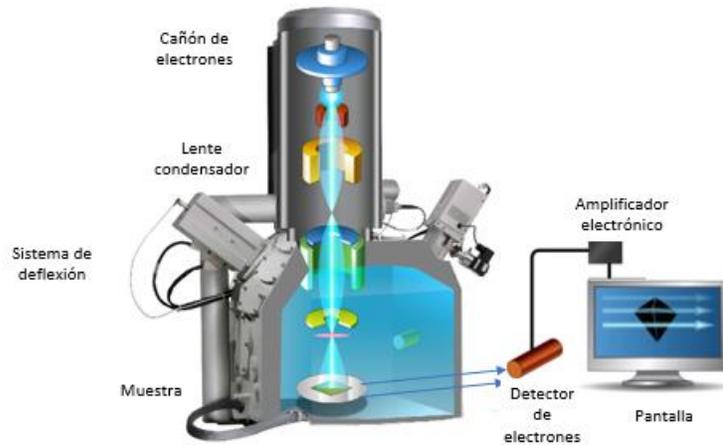


Figura 3.13. Componentes del microscopio electrónico de barrido (SEM).

Como se puede observar en la **Figura 3.13**, el funcionamiento del SEM consiste en emitir un haz de electrones de alta energía (también llamados electrones primarios o incidentes), a través del filamento de tungsteno o hexaboruro de lantano. Este haz presenta un intervalo de energía entre 0,2-40 kV. La muestra, debido a la incidencia de los electrones y al impacto, genera electrones. Pueden ser electrones secundarios (SE) o electrones retrodispersados (BSE); los cuales se detectan gracias a los detectores de electrones que tiene el equipo [3].

El detector secundario de electrones (SE) más común es el Everhart-Thornley (ET), tiene como función convertir los electrones detectados y convertirlos en una señal digital [6]. Ésta es observada como una intensidad de colores y así se puede construir una imagen para poder observarla en la pantalla de televisión [7]. Muestra la topografía/textura de la superficie de la muestra analizada, y es de mayor resolución [8]. Se obtienen imágenes con diferentes contrastes debido a la diferencia de composiciones [9]. En el caso del acero inoxidable dúplex o superdúplex, nos va a permitir observar y diferenciar cada grano de cada una de las fases (austenita y ferrita).

Se detecta con una tonalidad más clara el elemento más pesado (es el que más energía emite y por consiguiente brilla más), y el de menor peso la zona más oscura [10]. Esta imagen es de menor resolución, pero la ventaja radica en obtener diferentes contrastes en función de la variación del número atómico del elemento [11].

El equipo también puede trabajar en atmosferas con muy alto vacío. Esta técnica, denominada *Environmental SEM* (ESEM) o SEM ambiental, se utiliza con muestras que se encuentran en estado líquido, aislantes o susceptibles al vacío o a la radiación, o en procesos como la corrosión, la hidratación y la deshidratación [3].

Las ventajas respecto a la microscopía óptica es la gran resolución que presenta el equipo, la profundidad de campo y un mayor control a la hora de la magnificación de la imagen. Se colocó una cinta de cobre en el soporte antes de introducir las muestras al SEM para mejorar la conductividad.

La espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX) es una técnica de microanálisis químico que se utiliza con el SEM para análisis cualitativos y semicuantitativos [9]. Se realiza un análisis puntual o de área, con un haz estacionario. El detector capta los electrones que proceden de los rayos X; característicos de los elementos que presenta el material analizado.

En la **Figura 3.14** se muestra el dispositivo FE-SEM Zeiss Sigma de alta resolución utilizado.



Figura 3.14. Microscopio electrónico de barrido del laboratorio de Tubacex Innovacion (Derio, España).

Es destinado a la caracterización de materiales y la caracterización analítica. El equipo tiene una resolución de 15 kV: 1,5 nm y la fuente de emisión de electrones de campo térmico utilizada es *Schottky Thermal Field Emitter* y un potencial de aceleración de 0,2-30 kV. Presenta tres detectores: de electrones retrodispersados (AsB), secundarios (SE) y dentro de la lente (In-Lens). Estos últimos están diseñados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración; obteniendo de esta manera un máximo rendimiento.

Entre los diferentes parámetros que se deben tener en cuenta a la hora de trabajar con el SEM, se encuentra la distancia de trabajo. Esta es definida como la distancia que se encuentra entre la muestra y la columna del microscopio referida al eje Z. Normalmente se suele trabajar con una distancia entre 8 y 9 mm, pero si se desea trabajar con el detector AsB o In-lens, la distancia de trabajo puede bajarse hasta 2 mm [12].

3.5. CARACTERIZACIÓN DE PROBETAS

3.5.1. ANÁLISIS DE INCLUSIONES

Un dato importante a determinar es la severidad del análisis de microinclusiones no metálicas a través de la norma ASTM E45 [13]. Las inclusiones son compuestos vítreos o cerámicos que deben estar debidamente cuantificadas debido a que su presencia afecta a las propiedades del material. Su aparición depende del tipo de proceso siderúrgico o el acero utilizado. Esta norma proporciona el método para determinar la cantidad de inclusiones en el acero de una manera macroscópica y microscópica.

Las inclusiones que nos interesa cuantificar son las que provienen de procesos de desoxidación o del proceso de solubilización. Se ha utilizado el método A; que se encuentra dentro de los métodos microscópicos. Se basa en la morfología de la inclusión, no en su composición química.

Las microinclusiones son clasificadas en 4 categorías diferentes en base a la morfología observada; tipo A-Sulfuros, Tipo B-Alúmina, Tipo C-Silicatos y Tipo D-óxidos globulares. La **Figura 3.15** muestra las 4 categorías mencionadas.

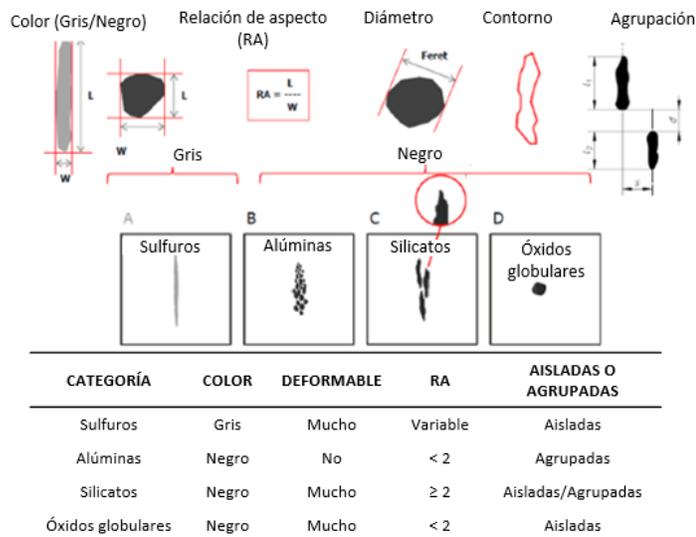


Figura 3.15. Categoría de las inclusiones junto con las características principales.

Dentro de cada una de las categorías, existe una subcategoría donde se clasifican en función de la anchura o el diámetro de la inclusión, en inclusiones finas (F) o gruesas (G). El objetivo consiste en cuantificar mediante valores de severidad las inclusiones y se realiza mediante el software Leica Steel Expert del microscopio óptico.

3.5.2. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

Mediante la microscopía óptica se ha llevado a cabo la observación de la distribución de las fases y la morfología, considerándose secciones transversales y longitudinales (en la dirección de laminación); respectivamente.

a) Cuantificación de fases

En la sección transversal, se ha determinado la fracción volumétrica de ferrita mediante el método automático de detección de fases con diferente contraste de acuerdo a la norma ASTM E1245 “*Standard Test Method for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis*” [14]. La muestra ha sido atacada electroquímicamente con voltaje 6,5 V durante un tiempo de 4 s con hidróxido de sodio suministrado por Panreac (Barcelona, España) al 40 %.

Tal y como puede observarse en la **Figura 3.16**, el ataque electroquímico revela las dos fases presentes que constituyen un acero inoxidable austenoferrítico dúplex o superdúplex. La fase austenítica se ve de color blanco, mientras que la fase ferrítica de marrón. Tras analizar correctamente la microestructura se realiza la cuantificación de fases mediante el microscopio óptico. El contenido promedio de ferrita se mide tomando una serie de campos al azar a los aumentos que la normativa indique.

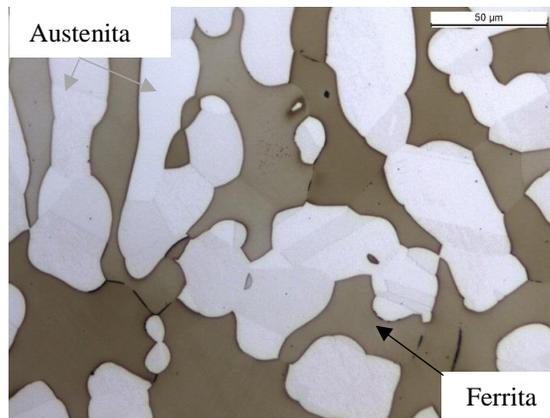


Figura 3.16. Microestructura de un acero inoxidable dúplex tras el ataque con hidróxido de sodio al 40 %.

b) Microestructura

Para la evaluación de la precipitación mediante microscopía óptica, cada muestra ha sido atacada con ataque electroquímico doble en longitudinal. En primer lugar, se realiza un ataque electroquímico con voltaje 5 V, durante un tiempo de 6 s con ácido oxálico al 10 % (Panreac, Barcelona, España). El objetivo de este ataque es el revelado de la precipitación intergranular de nitruros de cromo (CrN); tal y como puede observarse en la **Figura 3.17**.

En la micrografía obtenida a 500 x de la **Figura 3.17a**, puede observarse como la apariencia de los nitruros de cromo es en forma de puntos negros en la matriz ferrítica.

Tras realizar la evaluación de la precipitación de nitruros de cromo, volvemos a atacar sobre esa misma muestra con hidróxido de sodio al 20 % para la detección de fases intermetálicas (tales como fase sigma o chi), con voltaje 2 V, durante un tiempo de 8 s. A modo de ejemplo se muestra la micrografía (**Figura 3.18**) de un acero inoxidable dúplex con presencia de fase sigma (σ) y sin presencia de fase sigma.

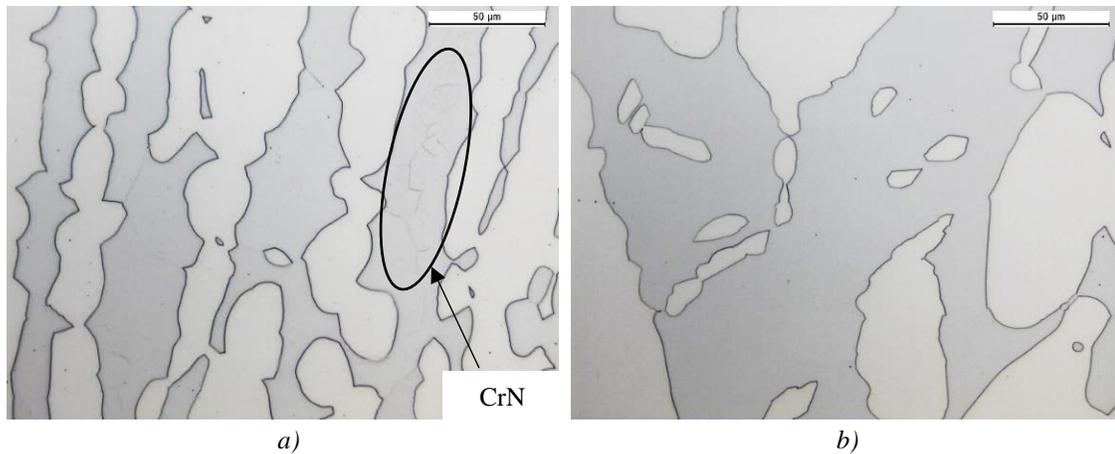


Figura 3.17. Micrografía obtenida en el microscopio óptico a 500x, tras el ataque con ácido oxálico al 10 % en un acero inoxidable dúplex. a) Evidencia de nitruros de cromo dentro de la matriz ferrítica, y b) no existencia de nitruros de cromo.

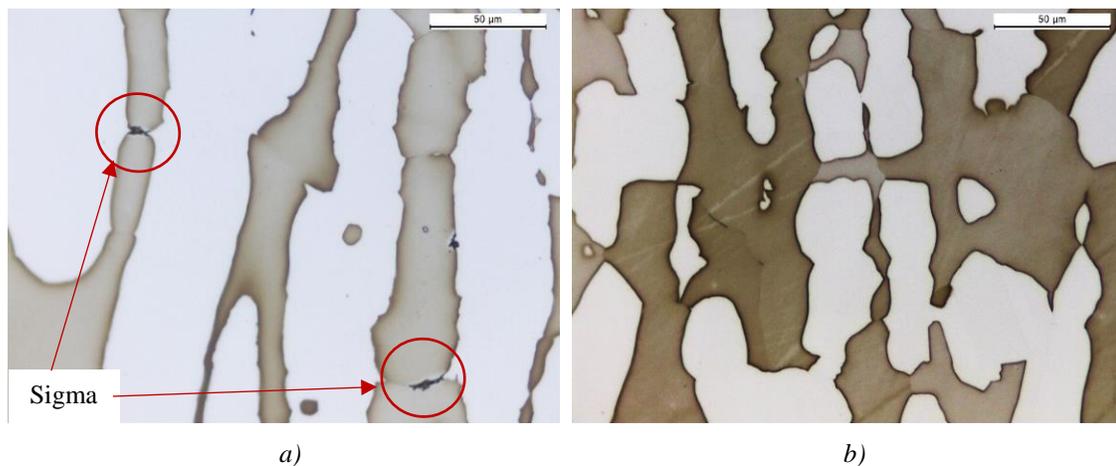


Figura 3.18. Micrografía obtenida en el microscopio óptico a 500x, tras el ataque con hidróxido de sodio al 20 % en un acero inoxidable dúplex. a) Evidencia de fase sigma, y b) no existencia de fase sigma.

Para la identificación de la composición de la precipitación se ha utilizado el análisis EDX en el SEM. Las muestras se han preparado mediante ataque electroquímico con ácido perclórico Panreac (Barcelona, España) a 35 V durante un tiempo de 60 s.

3.5.3. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

Un material durante su vida útil necesita tener una serie de propiedades mecánicas para soportar todo tipo de acciones. Debido a ello, es necesario determinar la resistencia mecánica del material. Mediante el ensayo de dureza, impacto y tracción.

Para la determinación de la macrodureza o microdureza de los aceros inoxidables superdúplex, se han llevado a cabo ensayos de dureza Rockwell y Vickers. Para ello, se utilizó un equipo de microdurezas QNESS 10 A+

(Barcelona, España), tal y como se muestra en la **Figura 3.19**. El material utilizado en el penetrador de este tipo de ensayos es una pirámide de diamante.



Figura 3.19. Durómetro Vickers QNESS 10 A+ del laboratorio de Tubacex Innovación (Derio, Bizkaia).

Se han realizado medidas en diferentes zonas de las muestras con una carga de 0,05 kg, aplicada durante 10 segundos. Los ensayos fueron realizados en función de la norma ASTM E384 [15] y ASTM E92 [16], tomando tres medidas en cada zona, y realizando la media de las tres.

Los ensayos de dureza Rockwell, fueron realizados de acuerdo con la norma ASTM E18 [17], en un durómetro Rockwell Zwick Roell 4150BK (Barcelona, España) (**Figura 3.20**).



Figura 3.20. Durómetro Rockwell Zwick Roell 4150BK del laboratorio de Tubacex Innovación (Derio, Bizkaia).

En función del tipo de penetrador que se tenga y la carga del ensayo, se tendrá una escala de dureza determinada; la cual se expresa con las letras A, B, C, etc. El penetrador que se utiliza puede ser un cono de diamante o una bola de tungsteno de un determinado diámetro. En este caso, se ha determinado dureza Rockwell HRC, que utiliza una carga de 150 kgf con un cono de diamante. Se tomaron tres medidas individuales en cada localización

y se calculó el valor medio en cada caso. En ambos casos, las muestras fueron ensayadas en la dirección transversal.

Los ensayos de tenacidad a impacto se han llevado a cabo con un péndulo Charpy Hoytom (Leioa, Bizkaia) (**Figura 3.21**) con entalla en V, a una temperatura de $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$ y bajo la norma ASTM E23 [18]. Las muestras, se han mecanizado en dirección longitudinal y transversal.



Figura 3.21. Péndulo Charpy Hoytom utilizado para la medida de la tenacidad del acero inoxidable dúplex o superdúplex.

En este tipo de ensayos, se coloca la probeta en el apoyo del péndulo, y se deja caer el péndulo Charpy. A tiempo cero, el péndulo se encuentra a una cierta altura (con una energía potencial determinada) y al acabar el ensayo, el péndulo una vez que rompe la probeta sigue; hasta una determinada altura con una nueva energía potencial. La diferencia entre estas dos alturas nos da la energía absorbida durante el ensayo; y por tanto el valor de la tenacidad. Las unidades de la energía absorbida son J, y a lo largo del informe, las medidas individuales se van a identificar como ECV (*Energy Charpy V*).

Se han realizado ensayos de tracción de acuerdo con la norma ASTM E8 [19] en el equipo situado en el centro tecnológico Azterlan (Durango, Bizkaia). En este tipo de ensayos, una vez que se carga la probeta (mecanizada en la dirección transversal), se lleva hasta la rotura, y se obtiene la curva tensión/deformación del material. Se determina el límite elástico al 0,2 % de deformación ($R_p 0,2\%$) y la resistencia a la tracción (R_m) en base a las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas, y se midió el alargamiento (E %), sobre las muestras ensayadas.

3.5.4. DETERMINACIÓN DE LA CORROSIÓN POR PICADURAS

Se ha evaluado la resistencia a la corrosión por picadura del acero inoxidable dúplex de acuerdo con la norma ASTM G48-11 método A [20]. La muestra se ha sumergido en una disolución de cloruro férrico suministrado por Panreac (Barcelona, España) durante un tiempo de 24 horas y a una temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Transcurrido el tiempo del ensayo, se ha calculado la pérdida de peso en unidades de g/m^2 con una balanza METTLER TOLEDO AB104-6 (Barcelona, España). Todas las superficies de la probeta se examinan 20x aumentos para detectar la presencia de picaduras.

3.6. ENSAYO ELECTROQUÍMICO

El método electroquímico para la determinación de las curvas de polarización experimentales en el laboratorio ha seguido la norma ASTM G61-86 (2018) “*Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys*” [21]. Esta norma proporciona el procedimiento para determinar la susceptibilidad a la corrosión localizada; esto es, picaduras o grietas, en aleaciones base hierro, níquel o cobalto, cuando se encuentran en un entorno con cloruros. Esta susceptibilidad se determina realizando las mediciones de polarización potenciodinámicas cíclicas, mediante un potenciostato. Un indicio de inicio de corrosión localizada viene dado cuando el potencial de la corriente anódica aumenta rápidamente. Este valor es indicativo de la facilidad del material a corroerse.

La polarización potenciodinámica es una técnica comúnmente utilizada para evaluar el mecanismo y la cinética de corrosión de los metales. Mide la variación en la corriente para el potencial de barrido en el lado del cátodo, y del ánodo [22]. En la **Figura 3.22** se muestra un esquema del equipo de autoclave donde se ha realizado el ensayo electroquímico.

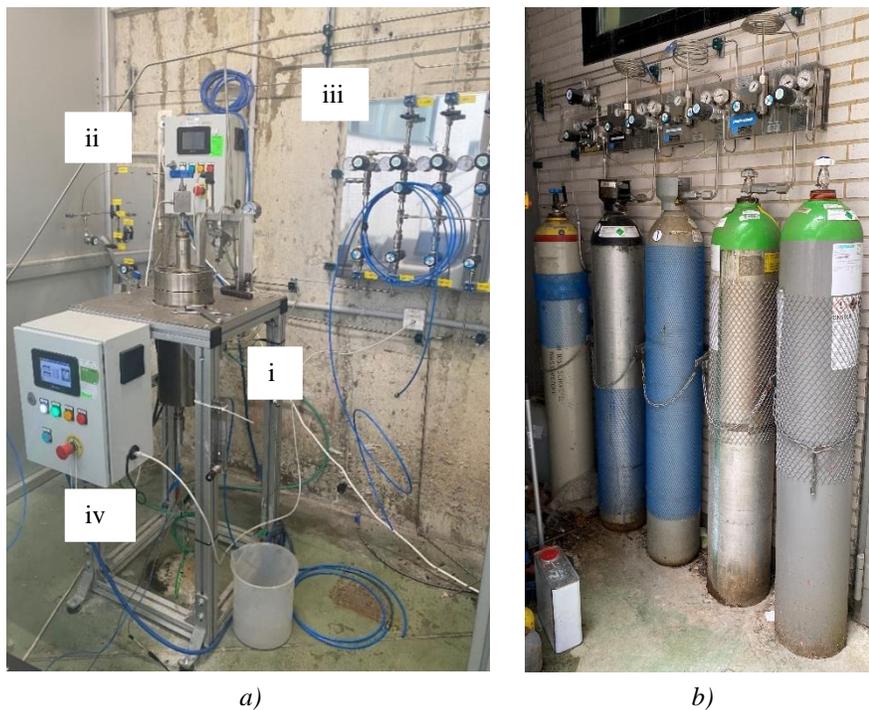


Figura 3.22. a) Autoclave de Tecnalía Research & Innovation, utilizado para la realización de las pruebas electroquímicas; donde i) zona de introducción de electrodos, ii) y iii) zona de válvulas y purgas de gas, y iv) cuadro de mandos. b) Bombonas de gas N_2 , H_2S o CO_2 entre otros.

Estos autoclaves son sistemas con cierres herméticos, los cuales proporcionan la posibilidad de trabajar a presiones y temperaturas elevadas. Se pueden simular procesos industriales reales y tener una idea del comportamiento del material. Las conexiones y el propio autoclave deben soportar de una manera segura las condiciones en servicio. Normalmente, los materiales de los que se fabrican este tipo de autoclaves son de acero inoxidable u otras aleaciones que resisten a la corrosión en ambientes con cloruros, sulfuros o hidróxidos.

En la **Figura 3.22**, pueden observarse las diferentes partes que debe tener el autoclave utilizado. Por un lado, **Figura 3.22a**, zona de colocación de los electrodos principales, junto con las tomas de gases. Por otro lado, **Figura 3.22b**, se encuentra conectada toda la entrada de gases, bombonas de mezcla (1,7% H₂S – 98,3% N₂), dióxido de carbono (CO₂), ácido sulfhídrico (H₂S) o nitrógeno (N₂). En la zona “i” de la **Figura 3.22**, se encuentra la zona de colocación de los tres elementos principales de la celda electroquímica; electrodo de referencia (RE), contraelectrodo (CE) y electrodo de trabajo (WE); los cuales van conectados al potenciostato. Seguidamente, en la zona “ii” y “iii” se ven las válvulas de purga de gas. Para finalizar, la zona “iv” muestra el cuadro de mandos; en el cual se puede introducir la temperatura deseada del ensayo o valores límite de presión o temperatura. La **Figura 3.23** muestra un diagrama esquematizado del ensayo de autoclave.

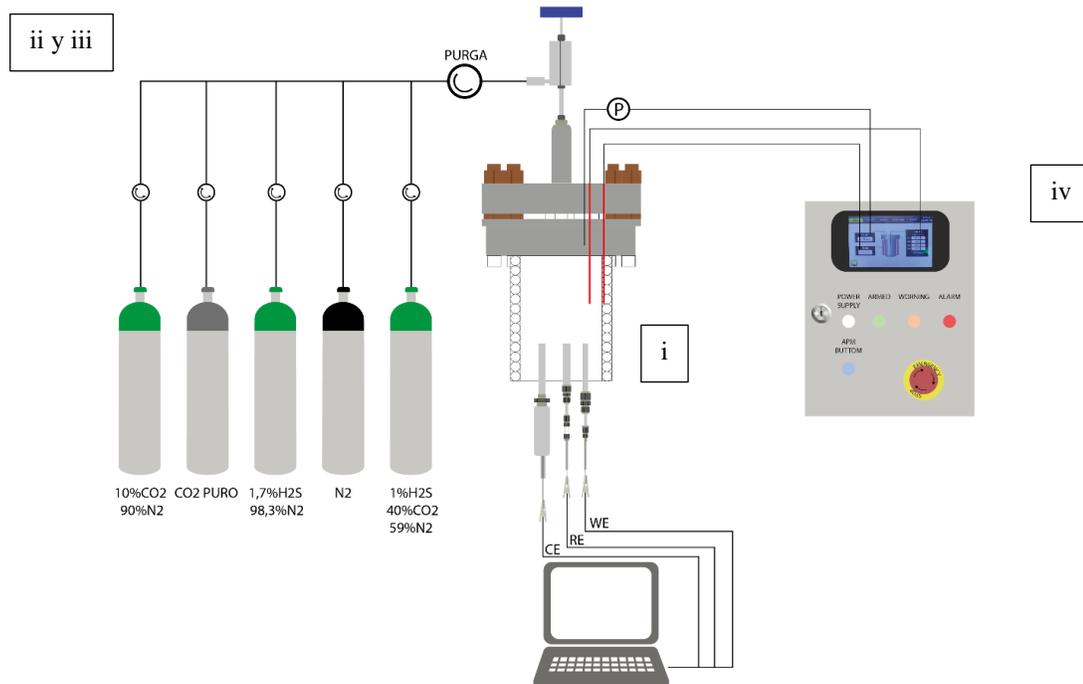


Figura 3.23. Diagrama esquemático del ensayo de autoclave.

El primer paso consiste en identificar el material a ensayar y mecanizar la muestra con la geometría específica bajo norma, tal y como se observa en la **Figura 3.24**. Se prepara la superficie de ensayo, lijando en húmedo la cara del cilindro de 8 mm, con una hoja de lijado P500 Grit.

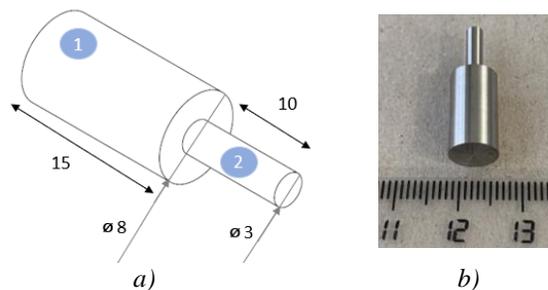


Figura 3.24. a) Dimensiones de la muestra a mecanizar para medida de polarización potenciodinámica cíclica (CPDP), y b) ejemplo de la probeta tras mecanizar.

Seguidamente, se coloca una varilla metálica soldada, de unos 400 mm de longitud, en la cara lijada, obteniendo la probeta de ensayo que se muestra en la **Figura 3.25a**.

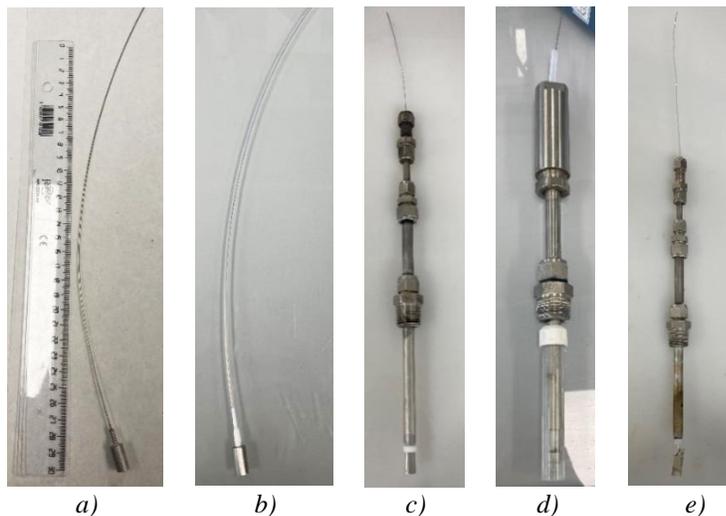


Figura 3.25. a) Muestra mecanizada con la soldadura y el alambre metálico, b) muestra mecanizada, alambre metálico y cubierta con teflón, c) electrodo de trabajo, d) electrodo de referencia, y e) contraelectrodo.

La probeta se debe cubrir con teflón en la parte de la soldadura, y colocar una funda del mismo material (teflón), para que una vez que se meta en el portamuestras, quede totalmente aislada de cualquier contacto (**Figura 3.25b**). Seguidamente, la muestra se coloca en el portamuestras adecuado; formando así el denominado electrodo de trabajo (**Figura 3.25c**). Todas las juntas circulares de TFE-fluorocarbonadas se mecanizan y perforan adecuadamente para minimizar cualquier tipo de grieta. También se debe colocar teflón en la zona donde pueda haber un riesgo de fuga. A parte del portamuestras, la celda electroquímica tiene otros dos componentes principales; el electrodo de referencia (**Figura 3.25d**) y el contraelectrodo o electrodo auxiliar (**Figura 3.25e**).

El electrodo de referencia (**Figura 3.25d**) debe tener un potencial estable y reproducible. El hecho de que sean reversibles, indica que una cantidad de corriente catódica produce la reacción de reducción, mientras que una pequeña corriente anódica produce la reacción de oxidación [23,24]. La mayoría de los métodos potenciométricos emplean una de estas dos medias celdas de referencia comunes: electrodo de calomelanos saturado (SCE) o el electrodo de plata cloruro de plata. En este caso, este último ha sido el utilizado, suministrado por *Cormet Testing Systems* (Vantaa, Finlandia). Es utilizado y adecuado para temperaturas hasta 300 °C, una presión de 18 Mpa (2611 psi) y una vida útil de 2 a 12 meses. Tal y como indica la norma ASTM G5-14 [25] el potencial del electrodo de referencia debe comprobarse a intervalos periódicos para garantizar la precisión.

Los electrodos de referencia deben relacionarse a un electrodo de medida [26]. En este caso, debido a que el electrodo utilizado es de Ag/AgCl, a la hora de obtener la curva de polarización, se debe realizar un cálculo matemático para obtener la relación entre este electrodo y el electrodo de hidrógeno estándar (SHE); ya que las

curvas simuladas en el software de simulación OLI, se obtienen en base a este electrodo de medida. El proveedor Cormet del electrodo de referencia suministra la curva de calibración que se observa en la **Figura 3.26**.

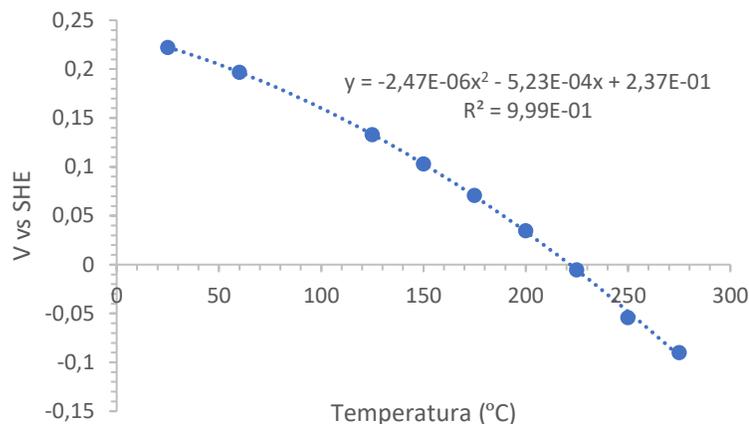


Figura 3.26. Curva de calibración suministrada por el proveedor del electrodo de referencia.

Tal y como se observa en la **Figura 3.26**, en función de la temperatura del ensayo existe una relación entre el potencial y el electrodo de hidrógeno estándar. Este valor se debe sumar o restar al valor de potencial obtenido en el ensayo experimental. Puede observarse como el potencial normal a 25 °C es de 0,22 V frente al electrodo de referencia de hidrógeno.

El contraelectrodo o el electrodo auxiliar (**Figura 3.25e**) sirve para hacer la medición de la corriente, y cerrar el circuito. Para evitar la polarización y la variación del potencial, la corriente no debe pasar por el RE. Debido a ello, se debe poner un material noble, para que la corriente sólo circule por este electrodo y el de trabajo. Normalmente el contraelectrodo suele ser de grafito o de platino; en nuestro caso es de platino [27].

Con los tres electrodos ya preparados, se debe comprobar que no existe conducción entre la muestra, el electrodo de referencia y el contraelectrodo, con la carcasa del electrodo; mediante una prueba de conductividad eléctrica con el multímetro FERVE F-1830 (Tarragona, España). También se realiza una prueba de fugas para evitar que el gas introducido salga por alguna válvula, y se comprueba que los electrodos soportan la presión del ensayo. Para ello, se va al autoclave y se colocan los tres electrodos en la parte inferior del autoclave, véase **Figura 3.27a**.

En la **Figura 3.27a** (de izquierda a derecha) se ve en primer lugar el electrodo de referencia, seguidamente el electrodo de trabajo y, por último, el contraelectrodo. La comprobación de fugas se realiza sin ninguna disolución en autoclave, sólo se introduce una presión determinada de gas N₂ (presión más alta que la total del ensayo), y se deja durante una hora aproximadamente. Se debe ir controlando cada poco tiempo que la presión no baja. También se rocía con un detector de fugas (**Figura 3.27b**) las zonas que han sido apretadas/manipuladas, de tal manera que si aparecieran burbujas sería un indicativo de fuga. Se debe realizar un par de fugas de N₂ en ambas líneas de trabajo, para comprobar que todo lo que entra a la línea es N₂.



Figura 3.27. a) Colocación de los electrodos necesarios durante el ensayo electroquímico (electrodo de referencia, electrodo de trabajo y contraelectrodo). b) Proceso de detección de fugas mediante el detector de fugas de gas.

El electrolito utilizado en todos los ensayos electroquímicos es una disolución con una determinada concentración de cloruro de sodio (NaCl), suministrada por Scharlab.S.L (Barcelona, España). Esta disolución permite un flujo de corriente mediante la conducción iónica. Se pesa la cantidad necesaria de NaCl, y se disuelve en agua, para obtener la concentración necesaria. Posteriormente, se va al autoclave, y se introduce la disolución tal y como se observa en la **Figura 3.28a**.

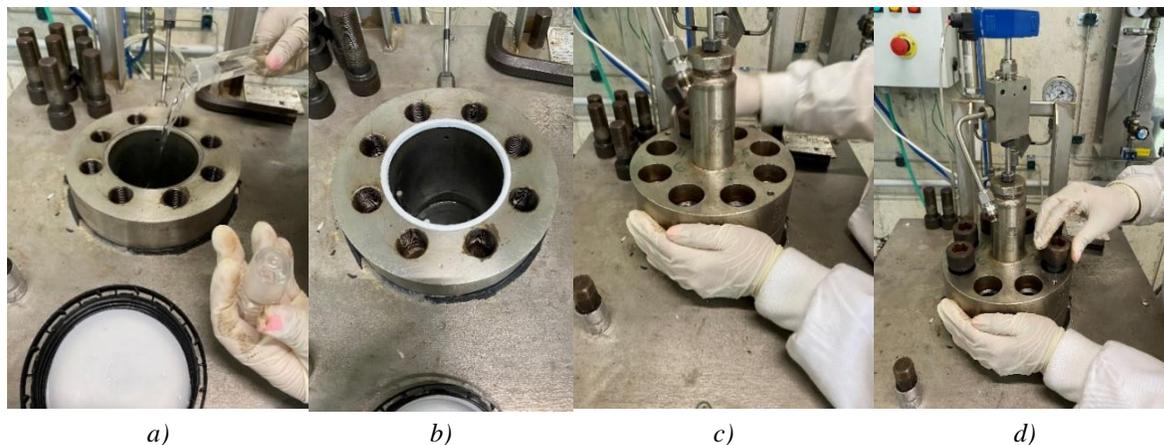


Figura 3.28. Proceso de a) introducción de la disolución, b) colocación de anillo para evitar fugas, c) cierre de la tapa del autoclave, y d) colocación de tornillos.

Posteriormente se inertiza el autoclave con purgas de nitrógeno. En caso de tener H_2S y CO_2 en el sistema, se debe meter primero el H_2S , y esperar una hora (borboteando) para que la disolución se sature de este gas. Seguidamente, se introduce el CO_2 , en base a las proporciones que se hayan calculado (en función de la bombona de gas que se haya utilizado), se deja unos 15 minutos, y se calienta a la temperatura del ensayo.

Se conecta el potenciostato/galvanoestato Autolab PGSTAT12 (Metrohm Hispania, Madrid, España) o el biológico SP-300 (Lambo System, Varsovia) situado en *Tecnalia Research & Innovation* de Donostia. Se debe

conectar cada pinza de cocodrilo con su respectivo electrodo de trabajo (**Figura 3.29a**). La pinza de cocodrilo azul se conecta al electrodo de referencia, el negro al contraelectrodo y el rojo al electrodo de trabajo. El amplificador de electrómetro digital es el que ayuda a conectar cada electrodo con el potenciostato.

Un dato muy importante a tener en cuenta es que el autoclave debe estar libre de todo contacto a tierra. Debe estar aislado, para que la medida sea la correcta, y sólo se mida el material a estudio [28]. Una vez que se ha llegado a la temperatura deseada, se inicia el ensayo electroquímico, el cual dura aproximadamente 2 horas.



Figura 3.29. Potenciostato a) Autolab PGSTAT12 de Metrohm Hispania, y b) biológico SP-300 con tierra flotante; junto con la colocación en el autoclave de cada pinza de cocodrilo.

Es imprescindible realizar revisiones periódicas del electrodo de referencia, para ver que mantiene el potencial de referencia deseado. Se ha comprobado cuál es la diferencia de potencial que existe del electrodo de referencia utilizado en el ensayo electroquímico frente a uno convencional (de laboratorio) en función de la temperatura (20 °C, 40 °C, 60 °C y 80 °C).

Se prepara la celda electroquímica con el electrodo de referencia Ag/AgCl con KCl saturado de laboratorio, el electrodo de referencia utilizado en el ensayo electroquímico, y el electrolito (**Figura 3.30**). El electrodo de referencia del laboratorio está formado por un vidrio que contiene un hilo de Ag, recubierto por AgCl. La varilla interna del electrodo se encuentra saturada en KCl. El electrolito utilizado ha sido una disolución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,5 M.

Se colocan ambos electrodos dentro del vaso de precipitados que contiene H_2SO_4 , y seguidamente se coloca cada uno de ellos a la conexión eléctrica del potenciostato. La pinza de cocodrilo que representa la referencia se debe colocar en el electrodo de referencia del laboratorio, mientras que la referencia 2, en el electrodo del autoclave. De esta manera, nuestro "0" es el electrodo del laboratorio. La celda electroquímica queda tal y como se observa en la **Figura 3.31**.

Se introducen las condiciones de medida en el potenciostato (180 segundos duración total de la medida y de datos cada 2 segundos) y se realiza la medición. La evolución del potencial a lo largo del tiempo se muestra en la **Figura 3.32**.

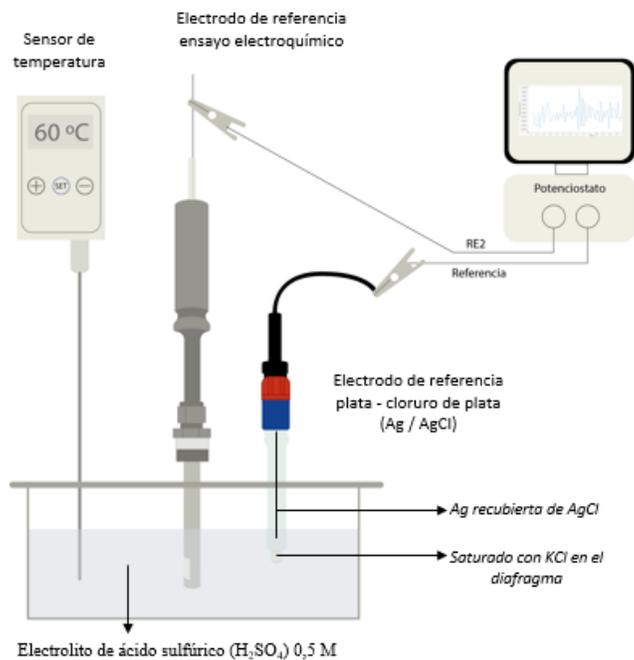


Figura 3.30. Diagrama esquemático de los elementos clave para la calibración de izquierda a derecha: sensor de temperatura, electrodo de referencia del ensayo electroquímico y electrodo de referencia del laboratorio.

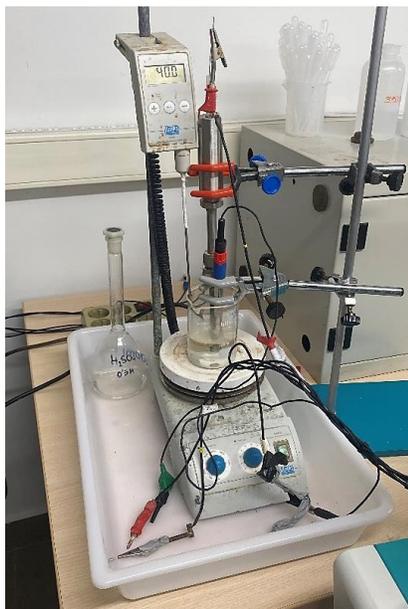


Figura 3.31. Celda electroquímica utilizada para la realización de la calibración del electrodo de referencia (RE).

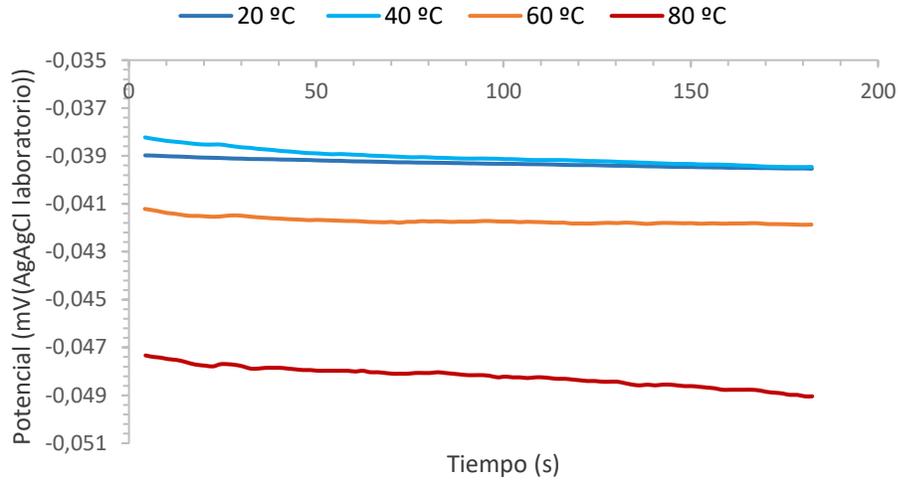


Figura 3.32. Evolución del potencial en función del tiempo para las 4 temperaturas seleccionadas para la calibración.

Observando las 4 medidas de la **Figura 3.32**, se puede decir que el potencial presenta una estabilidad en la medida en el rango de temperatura 20 °C hasta 60 °C. A partir de una temperatura de 60 °C, el potencial a lo largo de los 120 minutos de media empieza a desviarse. El programa nos muestra el valor del potencial en circuito abierto (OCP), el cual puede compararse con la media de todas las medidas de potencial (ΔP) realizadas en los 120 segundos de ensayo.

Se realiza la representación gráfica de estos dos parámetros (OCP y ΔP) en función de la temperatura, obteniendo la **Figura 3.33**. De esta manera también se puede observar si el potencial disminuye con la temperatura, tal y como se ha observado en la calibración que se ha proporcionado en la **Figura 3.26** (electrodo de referencia Ag/AgCl frente al de hidrogeno (SHE)).

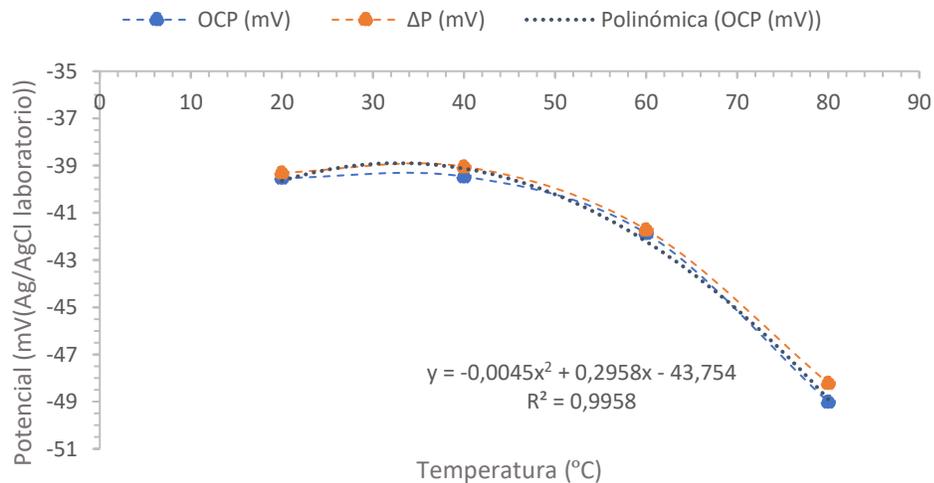


Figura 3.33. Curva de calibración entre el potencial del electrodo de referencia del autoclave y el electrodo del laboratorio, en función de la temperatura.

Observando la curva de la **Figura 3.33**, se detecta como hay una diferencia constante y aceptable entre ambos electrodos hasta una temperatura de 60 °C. Existe un pequeño error de medida aceptable de 40 mV. Esta diferencia a una temperatura mayor se desvía más, llegando a los 49 mV. Con esto se verifica que hasta una temperatura de 60 °C el electrodo de referencia del autoclave realiza una media correcta. A partir de 60 °C se entra en la limitación del propio electrodo de referencia del laboratorio. Por lo tanto, no se puede realizar una calibración exacta a temperaturas mayores de 60 °C, debido a las limitaciones del propio electrodo de referencia de laboratorio.

Tras todo el proceso de calibración, se puede concluir que el electrodo de referencia utilizado para las medidas electroquímicas es adecuado para su uso. La diferencia de voltaje que existe es menor de 50 mV hasta una temperatura de 60 °C; diferencia aceptable. Se ha conseguido un mismo estado fisicoquímico; ambos electrodos se encuentran controlados por el equilibrio de Ag/AgCl, encontrándose dentro de la referencia. Como a temperaturas mayores, presenta desviación, no se va a realizar ningún tipo de ajuste de potencial en los valores de potencial en circuito abierto (OCP) o potencial de corrosión (E_{corr}) experimentales en cuanto al electrodo de referencia Ag/AgCl utilizado. Aun así, nos ha servido como validación y verificación.

3.7. SIMULACIÓN POR ELEMENTOS FINITOS

La simulación por elementos finitos permite simular los perfiles temperatura-tiempo en diferentes localizaciones de la barra a analizar. En este caso se ha realizado la simulación durante el proceso de temple. Gracias a estos perfiles se puede observar y determinar la velocidad de enfriamiento; la cual está directamente relacionada con la microestructura del acero inoxidable.

Gracias a la observación de la curva de enfriamiento continuo (CCT), se puede detectar si el perfil se encuentra dentro de los diagramas de transformación de las fases intermetálicas o precipitación mencionados. En la **Figura 3.34** se muestran diferentes curvas de enfriamiento continuo junto con los diagramas tiempo-temperatura-transformación (TTT) en diferentes búsquedas bibliográficas realizadas.

Haskel et al. [29], basándose en el libro de Sedriks [30], muestra en su investigación las curvas TTT de la fase sigma en diferentes proporciones junto con el diagrama de transformación de enfriamiento continuo para un acero inoxidable dúplex UNS S31803. Debido a que el objetivo era obtener la mayor cantidad de fase sigma, realizaron un tratamiento térmico de 870 °C; que corresponde a la cinética más idónea para la precipitación de la fase sigma.

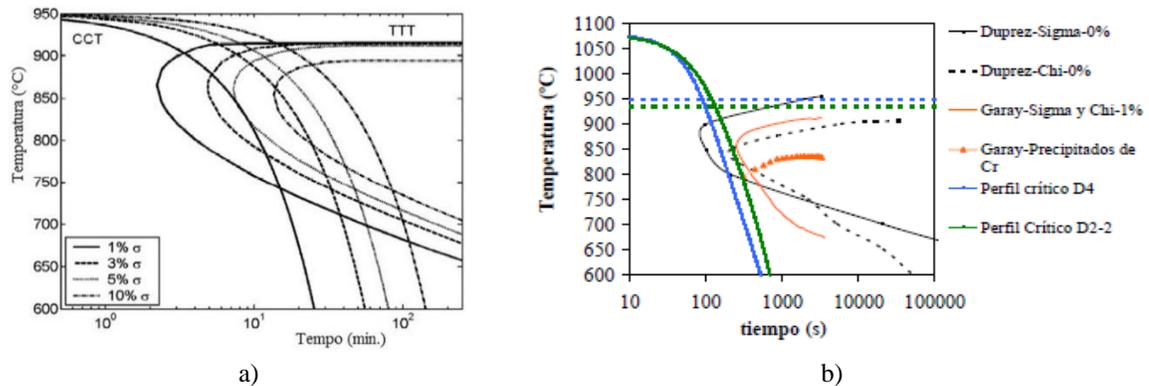


Figura 3.34. Curvas de enfriamiento (CCT) y transformación (TTT) en base a diferentes búsquedas bibliográficas.

En la **Figura 3.34b**, se pueden observar las curvas TTT para un acero inoxidable dúplex UNS S31803 para el caso de una precipitación de fase sigma de 1 %, junto con los precipitados ricos en cromo tal y como demuestra Garay en su tesis doctoral [31]. También se muestran las curvas de precipitación al 0 % de la fase sigma y chi de la investigación de Duprez et al. [32]. Por último las líneas verdes y azules indican los perfiles de enfriamiento de dos aceros de medio contenido en carbono y baja aleación [33].

La simulación mediante elementos finitos de los perfiles de enfriamiento experimentados se ha realizado para una barra maciza y perforada, con el objetivo de obtener nuevo producto de acero inoxidable austenoferrítico. El software Forge® NxT 3.2 (Francia) ha sido el encargado de realizar esta simulación y mostrar el diagrama.

Las propiedades físicas del material; las cuales varían con la temperatura de la pieza analizada, se han tomado directamente de la base de datos del programa. Estas propiedades han sido el calor específico, la conductividad térmica, la emisividad, la densidad y el coeficiente de expansión térmica [34].

3.8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Compañías del grupo, Tubacex (n.d.). <https://www.tubacex.com/es/grupo-tubacex/companias-del-grupo/> (accessed February 3, 2023).
- [2] A. Mohammed, A. Abdullah, Scanning electron microscopy (SEM): A review, Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX (2019) 9.
- [3] J. Clavijo, Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM), E 3 (2013) 14. <https://doi.org/10.15765/e.v3i3.420>.
- [4] P.F.Á. Monsalve, V.A.G. Morán, L.C.D. Chacón, Using image analysis obtained by scanning electron microscopy (SEM) for determination of sphericity in PVC particles., Acta Microscópica 20 (2011) 141–146.
- [5] SEM Basics - Scanning Electron Microscopy, MYSCOPE MICROSCOPY TRAINING (n.d.). https://myscope.training/#/SEMlevel_3_1 (accessed January 2, 2023).
- [6] X. Zhang, X. Cen, R. Ravichandran, L.A. Hughes, K. van Benthem, Simultaneous Scanning Electron Microscope Imaging of Topographical and Chemical Contrast Using In-Lens, In-Column, and Everhart-Thornley Detector Systems, Microsc Microanal 22 (2016) 565–575. <https://doi.org/10.1017/S1431927616000751>.
- [7] D.A. Moncrieff, P.R. Barker, Secondary electron emission in the scanning electron microscope, Scanning 1 (1978) 195–197. <https://doi.org/10.1002/sca.4950010307>.
- [8] J.I. Goldestein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A.D. RomigJr, C.E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis., A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists., New York, London, 1992. <https://shortest.link/hcm7> (accessed November 29, 2022).
- [9] Microscopia electrónica de barrido: Servicio de Microscopía Electrónica, Universidad Politécnica de Valencia (2020). <https://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html> (accessed January 2, 2023).
- [10] A. Innovation, Microscopía electrónica de barrido (SEM), ¿para qué me sirve?, ATRIA Innovation (2020). <https://www.atriainnovation.com/microscopia-electronica-de-barrido-sem-utilidades/> (accessed February 27, 2023).
- [11] M.G. Hall, G.E. Lloyd, The SEM examination of geological samples with a semiconductor back-scattered electron detector, American Mineralogist 66 (1981) 362–368.
- [12] Y. Liao, Practical Electron Microscopy and Database, Libro on-line, 2006.
- [13] ASTM INTERNATIONAL E45-05, Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel, in: West Conshohocken, 2007: p. 19. <https://www.astm.org/e0045-18a.html> (accessed January 17, 2023).
- [14] ASTM INTERNATIONAL E1245-03, Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis, in: West Conshohocken, 2016: p. 8. <https://doi.org/10.1520/E1245-03R16>.

- [15] ASTM INTERNATIONAL E384-08, Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials, in: West Conshohocken, 2022: p. 33. <https://doi.org/10.1520/E0384-17>.
- [16] ASTM INTERNATIONAL E92-17, Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials, in: West Conshohocken, 2017. <https://www.astm.org/e0092-17.html> (accessed August 3, 2022).
- [17] ASTM INTERNATIONAL E18-22, Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials, in: West Conshohocken, 2022: p. 39. <https://doi.org/10.1520/E0018-22>.
- [18] ASTM INTERNATIONAL E23-18, Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials, in: West Conshohocken, 2018: p. 26. <https://doi.org/10.1520/E0023-18>.
- [19] ASTM INTERNATIONAL E8/E8M-22, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, in: 2022: p. 31. https://doi.org/10.1520/E0008_E0008M-22.
- [20] ASTM INTERNATIONAL G48-11, Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution, in: West Conshohocken, 2020: p. 11. <https://doi.org/10.1520/G0048-11R20E01>.
- [21] ASTM INTERNATIONAL G61-86 (Reapproved 2014), Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys, in: West Conshohocken, 2014. <https://www.astm.org/g0061-86r18.html>.
- [22] K.A.A. Al-Sodani, M. Maslehuddin, O.S.B. Al-Amoudi, T.A. Saleh, M. Shameem, Efficiency of generic and proprietary inhibitors in mitigating Corrosion of Carbon Steel in Chloride-Sulfate Environments, *Scientific Reports* (2018) 14. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29413-7>.
- [23] M.-H. Yun, J.-W. Yeon, J. Hwang, C.S. Hong, K. Song, A calibration technique for an Ag/AgCl reference electrode utilizing the relationship between the electrical conductivity and the KCl concentration of the internal electrolyte, *J Appl Electrochem* 39 (2009) 2587–2592. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9955-6>.
- [24] A. Lisseth, Efecto del ruido instrumental en la determinación potenciométrica de cloruros en agua potable y suero fisiológico utilizando como electrodo selectivo un electrodo de vidrio desechado, Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua. Facultad de Ciencias y Tecnología, departamento de Química, 2015.
- [25] ASTM INTERNATIONAL G5-14, Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, in: 2021.
- [26] Electrodo de referencia de cloruro de plata (AgCl / Ag) para productos de obstrucción, Chauvin Arnoux (n.d.). https://catalog.chauvin-arnoux.es/es_es/electrode-de-referencia-br44.html (accessed December 15, 2022).
- [27] J.R. Galvele, G.S. Duffó, Degradación de materiales - Corrosión., Jorge Baudino, Buenos Aires, Argentina, 2006.
- [28] T. Martín, A. Serrano, Primer Principio de la Termodinámica. Sistemas termodinámicos, Curso de Física Básica (Octubre 20214). <https://www2.montes.upm.es/dptos/digfa/cfisica/termo1p/sistema.html> (accessed December 15, 2022).

- [29] H.L. Haskel, L.S. Sanches, P.R.S. Zempulski, H. de A. Ponte, Avaliação da Técnica de Voltametria Linear para Determinação Quantitativa de Fase Sigma no Aço Inoxidável Duplex UNS S31803, *Soldag. insp.* 20 (2015) 333–346. <https://doi.org/10.1590/0104-9224/SI2004.03>.
- [30] A.J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels*, 2nd Edition, Corrosion Monograph Series, sponsored by the Electrochemical Society, New York, 1996. <https://www.wiley.com/en-us/Corrosion+of+Stainless+Steels%2C+2nd+Edition-p-9780471007920> (accessed January 19, 2023).
- [31] A. Garay Araico, Optimización del conformado en caliente y tratamientos térmicos en aceros austenoferríticos, Universidad de Navarra, 2003. <https://shortest.link/hcmZ> (accessed January 19, 2023).
- [32] L. Duprez, B. De Cooman, N. Akdut, Microstructure evolution during isothermal annealing of a standard duplex stainless steel type 1.4462, *Steel Research* 71 (2000) 417–422. <https://doi.org/10.1002/srin.200001338>.
- [33] M.P. Esteban Pascual, Relación microestructura comportamiento mecánico en aceros inoxidables dúplex y simulación de condiciones críticas de enfriamiento, Universidad de Navarra. Escuela superior de ingenieros, 2009.
- [34] E. Martínez, Estado del arte de la modelización numérica de los procesos de soldadura por arco eléctrico empleados en construcción metálica., in: XIII Congreso Internacional de Ingeniería de Proyectos, Badajoz, 2009.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Capítulo confidencial

5 CONCLUSIONES

Capítulo confidencial

