

## ESTUDIO DE LA CORROSIÓN EN SOLDADURAS A TOPE DE ACERO DE ALTA RESISTENCIA MEDIANTE CELDAS MICROCAPILARES

*Z. P. Shen, M. A. Arenas, J.J. de Damborenea*

Departamento de Ingeniería de Superficies, Corrosión y Durabilidad, CENIM-CSIC. Av. Gregorio del Amo, 8, 28040, Madrid, [zhupsl@gmail.com](mailto:zhupsl@gmail.com)

**Resumen:** Las plataformas marinas se sujetan al fondo marino por un sistema de amarre formado por cadenas de acero fabricadas con técnicas de soldadura a tope, que aseguran una unión perfecta y una zona afectada térmicamente (ZAT) mínima. En este trabajo se estudió el comportamiento frente a la corrosión de dos eslabones de acero grado R4: uno que presentó un ataque localizado en la ZAT tras 19 años de servicio en el mar del Norte y, otro de fabricación reciente. Se han usado técnicas micro-electroquímicas, concretamente celdas microcapilares de área 0,004 cm<sup>2</sup>, para analizar independientemente las regiones del eslabón: línea de soldadura, ZAT y material base (M.B.). La caracterización electroquímica no mostró diferencias estadísticamente significativas en la cinética de corrosión de las distintas zonas de los dos eslabones, mientras que la microestructura de la línea de soldadura del eslabón en servicio presentó menor contenido en carburos que las demás zonas evaluadas.

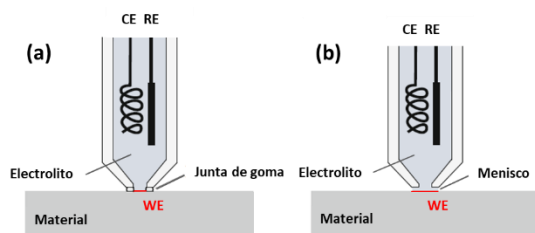
**Palabras clave:** acero, celda microcapilar, electroquímica, eslabón, material base, micro-electroquímica, línea de soldadura, zona afectada térmicamente.

### 1. INTRODUCCIÓN.

Las plataformas marinas u offshore han sufrido un gran desarrollo a partir de la mitad del siglo pasado permitiendo realizar extracciones a distancias y profundidades mayores [1], lo que ha originado el aumento de la producción y el almacenamiento de petróleo y gas en las mismas. El buen funcionamiento de estas plataformas depende del estado de los sistemas de amarre que van a asegurar el rendimiento de la plataforma, la seguridad y el cuidado del medio ambiente. Por ello, se tiene que evaluar la estabilidad de los materiales en los que están fabricados los sistemas de amarre para evitar pérdidas humanas y económicas.

#### Celdas microcapilares (MCC)

Con el objetivo de estudiar el comportamiento frente a la corrosión en áreas de ensayo reducidas, como es el caso de la línea de soldadura en eslabones soldados a tope, se pueden emplear lo que se conoce como técnicas micro-electroquímicas. Entre ellas, destaca las celdas microcapilares (MCC). Las MCC son celdas electroquímicas de tres electrodos donde el área del electrodo de trabajo (material objeto de estudio) es de tamaño reducido (del orden de los cientos de micrómetros) y el electrolito es suministrado a la punta de un capilar aislante, como se muestra en la Figura 1 [2].

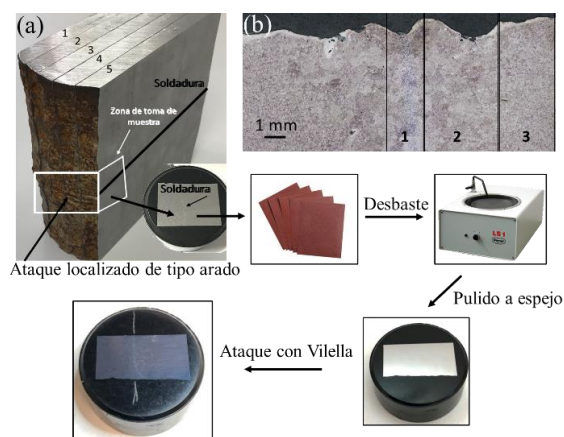


**Figura 1.** Celda microcapilar (MCC) de (a) tipo junta de goma “rubber gasket” y (b) tipo menisco [2].

### 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.

#### Descripción de las muestras

- Eslabón R4-19 años: Acero de alta resistencia de grado R4 procesado con soldadura a tope. Tras 19 años de servicio en el mar del Norte se observó un ataque localizado de tipo arado en la ZAT (figura 2a). En el corte transversal de la sección 3 (figura 2b) se puede observar con mayor detalle la línea de soldadura-1, la ZAT-2 y el M.B.-3, respectivamente.
- Eslabón R4-nuevo: Acero de alta resistencia de grado R4 de fabricación reciente y procesado con técnica de soldadura a tope optimizada que permitió reducir el tamaño de la ZAT.



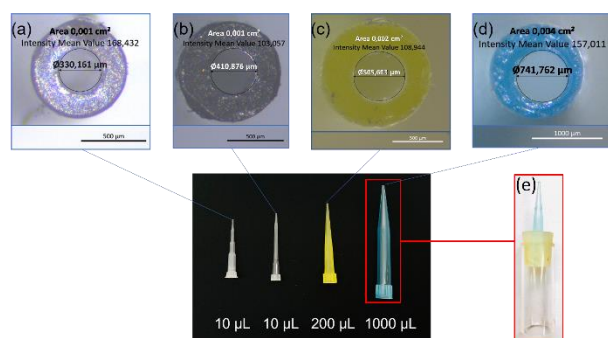
**Figura 2.** (a) Imagen macroscópica del eslabón R4-19 años cortado en cinco secciones y del proceso de preparación de las muestras para su caracterización electroquímica. (b) Micrografía del corte transversal de la sección 3 mostrando la microestructura de las diferentes zonas, línea de soldadura (1), ZAT (2) y MB (3).

### Caracterización electroquímica

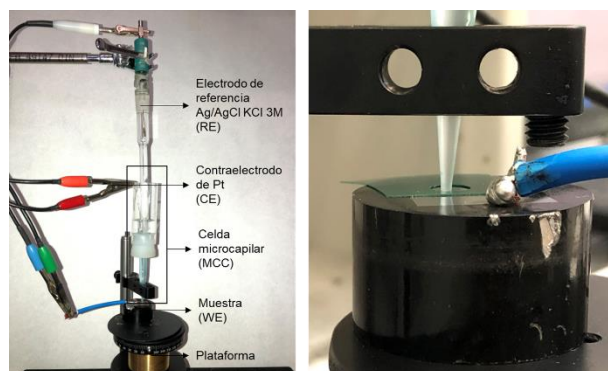
La caracterización electroquímica se realizó para estudiar la estabilidad termodinámica y cinética de los materiales en el medio de interés. Se realizaron ensayos de curvas de polarización potenciodinámicas, evolución del potencial a circuito abierto (OCP) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) aplicando técnicas macro- y micro-electroquímicas. En todos los casos el medio agresivo fue una disolución salina de NaCl 3,5 % wt., y los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, en condiciones aireadas y por triplicado.

Previo a los estudios electroquímicos, las muestras, tomadas cerca de la línea de soldadura, se embutieron en baquelita, y se desbastaron con lijas de SiC de diferente grano y pulieron a espejo a 3 µm (figura 2a). Por último, se realizó un ataque con reactivo Vilella para revelar la línea de soldadura y la ZAT.

Los ensayos micro-electroquímicos se llevaron a cabo en las tres zonas de interés de ambos eslabones. Para ello, se ensambló la MCC con puntas de micropipetas para realizar el estudio electroquímico en áreas reducidas, permitiendo estudiar cada una de las zonas del material de forma independiente. Se escogieron cuatro puntas diferentes (figura 3), siendo la punta azul de 1000 µL, con un área de 0,004 cm<sup>2</sup> (figura 3d) la más adecuada para llevar a cabo el estudio, ya que por la geometría estrecha del resto de puntas se producía acumulación de óxidos durante el ensayo.



**Figura 3.** Puntas de micropipetas de 10 µL (a) tipo Gilson 0,001 cm<sup>2</sup> (Ø 330,161 µm) y (b) tipo Eppendorf 0,001 cm<sup>2</sup> (Ø 410,876 µm), de 200 µL (c) 0,002 cm<sup>2</sup> (Ø 505,603 µm) y 1000 µL (d) 0,004 cm<sup>2</sup> (Ø 741,762 µm) con sus respectivas áreas y diámetros determinados mediante estereoscopio. (e) celda microcapilar (MCC).



**Figura 4.** (a) Montaje experimental del sistema para ensayos micro-electroquímicos y (b) detalle de la punta con el electrodo de trabajo.

Los ensayos macro-electroquímicos se realizaron para estudiar el comportamiento frente a la corrosión únicamente del M.B. de ambos eslabones, de modo que en todos los casos el área de ensayo fue de 0,5 cm<sup>2</sup>. En este caso, también se emplea una celda de tres electrodos como en los ensayos micro-electroquímicos (figure 4). Para ambos tipos de ensayo, se ha empleado un electrodo de referencia de Ag/AgCl KCl 3M, un contraelectrodo de hilo de platino y el material objeto de estudio como electrodo de trabajo.

El registro de las curvas de polarización se realizó mediante un barrido lineal de potencial desde -0,3 V hasta +0,3 V vs. OCP a una velocidad de 0,17 mV/s. Para el registro de la evolución del OCP vs. t se realizaron ensayos de duraciones superiores a las 72 h tomando un dato cada 180 s. Los ensayos se realizaron en modo potencioestático vs. OCP en el intervalo de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz, tomando 10 pto/s/dec., e imponiendo una señal sinusoidal con una amplitud de 5 mV.

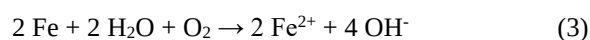
### Caracterización microestructural y composicional

La caracterización microestructural de las muestras se llevó a cabo mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM). Mientras que para la caracterización composicional se ha empleado la espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS).

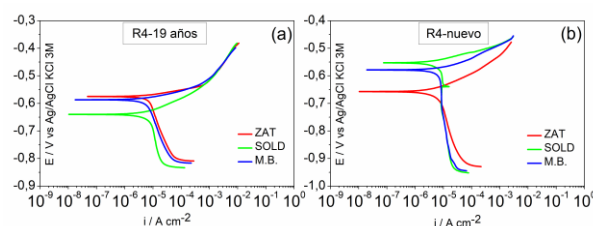
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### Caracterización electroquímica. Curva de polarización

Las curvas de polarización registradas (figura 5 y figura 6) mostraron, en todos los casos, la aparición de un tramo anódico que está controlado por activación y una rama catódica controlada por difusión. Por tanto, el proceso corrosivo viene determinado por la velocidad a la que el reactivo catódico (O<sub>2</sub>) alcanza la superficie del metal al trabajar en condiciones de aireación. A continuación, se muestra la reacción anódica (1), catódica (2) y la reacción global (3) del proceso electroquímico.

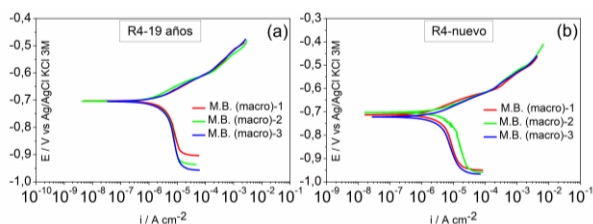


Las curvas de polarización, de las tres zonas de interés registradas mediante la técnica micro-electroquímica en los eslabones R4-19 años (figura 5a) y R4-nuevo (figura 5b), mostraron que ambos eslabones presentan propiedades cinéticas (densidad de corrosión,  $i_{\text{corr}}$ ) y termodinámicas (potencial de corrosión,  $E_{\text{corr}}$ ) similares.



**Figura 5.** Curvas de polarización registradas mediante micro-electroquímica en los eslabones (a) R4-19 años y (b) R4-nuevo.

Los resultados de los ensayos macro-electroquímicos mostraron que no existen diferencias significativas entre ambos eslabones (figura 6a y figura 6b).

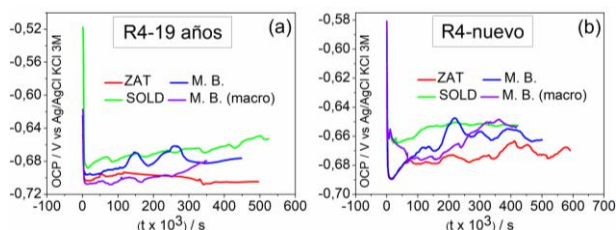


**Figura 6.** Curvas de polarización registradas mediante macro-electroquímica en los eslabones (a) R4-19 años y (b) R4-nuevo.

Comparando los resultados macro- ( $E_{\text{corr}} = +0,708$  V vs. Ag/AgCl KCl 3M;  $i_{\text{corr}} = 9,43 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>) y micro-electroquímicos ( $E_{\text{corr}} = +0,695$  V vs. Ag/AgCl KCl 3M;  $i_{\text{corr}} = 1,38 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>) obtenidos con la bibliografía, se concluye que son similares a los publicados en [3].

#### Caracterización electroquímica. Evolución del OCP

El estudio termodinámico de ambos eslabones, eslabón R4-19 años (figura 7a) y R4-nuevo (figura 7b), se realizó mediante la evolución del OCP con el tiempo usando una celda convencional macro y una MCC.



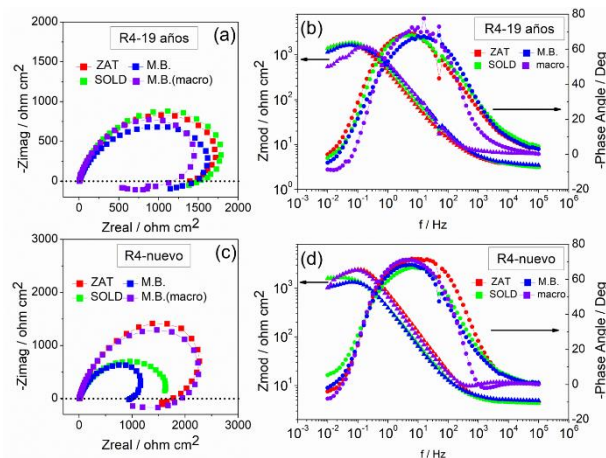
**Figura 7.** Evolución de OCP vs.  $t$ , de las diferentes zonas usando una celada macro para el material base (M.B.) y una MCC, en los eslabones (a) R4-19 años y (b) R4-nuevo.

Se observó que la ZAT es la zona más activa termodinámicamente en ambos eslabones. No obstante, las diferencias existentes entre zonas no superan los 50 mV en ambos eslabones, por lo que, no cabría esperar que en una zona se desarrollase el proceso corrosivo de manera preferencial. En la bibliografía se recogen valores de OCP de unos -0,740 V vs. Ag/AgCl KCl 3M [4] para el M.B., lo que son ligeramente más negativos que los encontrados en el presente trabajo (aproximadamente -0,670 V vs. Ag/AgCl KCl 3M).

#### Caracterización electroquímica. EIS

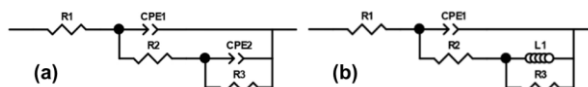
Los diagramas de Nyquist de los eslabones R4-19 años (figura 8a) y R4-nuevo (figura 8c) presentaron dos constantes de tiempo, una a altas-medias frecuencias que se manifiesta como un semicírculo deprimido con valores de  $-Z_{\text{imag}}$  por encima de cero y otra en el rango de las bajas frecuencias en forma de un bucle inductivo (fenómenos de adsorción). El eslabón R4-19 años mostró la misma respuesta en todas las zonas analizadas, con una resistencia de transferencia de carga ( $R_{\text{ct}}$ ) de  $\sim 1500$  ohm cm<sup>2</sup>. El máximo del ángulo en el diagrama de Bode (figura 8b) asociado a este semicírculo (a altas-medias frecuencias) presenta un valor de 70°. En cuanto al

eslabón R4-nuevo, la ZAT presenta mayor  $R_{\text{ct}}$ ,  $\sim 2300$  ohm cm<sup>2</sup> que las otras zonas, en las que se observan semicírculos más deprimidos en los diagramas de Nyquist. En este eslabón, el ángulo del máximo también se sitúa a 70° en el diagrama de Bode (figura 8d).



**Figura 8.** Espectros EIS obtenidos aplicando técnicas macro- y micro-electroquímicas. Diagrama de (a) Nyquist y (b) Bode de las diferentes zonas del eslabón R4-19 años. Diagrama de (c) Nyquist y (d) Bode de las diferentes zonas del eslabón R4-nuevo.

En base a los resultados obtenidos se propusieron dos circuitos equivalentes (figura 9a y figura 9b) para simular el comportamiento del sistema con el software ZView.



**Figura 9.** Circuitos equivalentes con (a) elemento de fase constante (CPE) y (b) elemento inductivo (L), para la simulación de la parte inductiva.

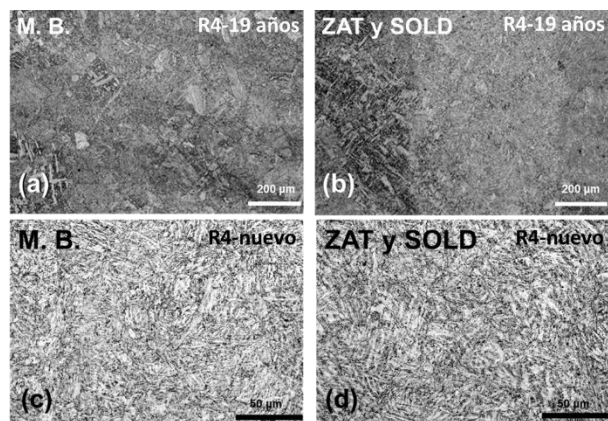
A partir de las simulaciones se determinó que, si se emplea un CPE para describir el comportamiento inductivo, observado en los ensayos EIS, la resistencia  $R_3$  ha de ser negativa. Por otro lado, si se emplea un elemento inductivo  $L$  el valor de la resistencia  $R_3$  es positivo. Las simulaciones concluyeron que el circuito equivalente con el elemento inductivo  $L$  se ajusta mejor a los resultados experimentales.

#### Caracterización microestructural. Microscopía óptica y SEM

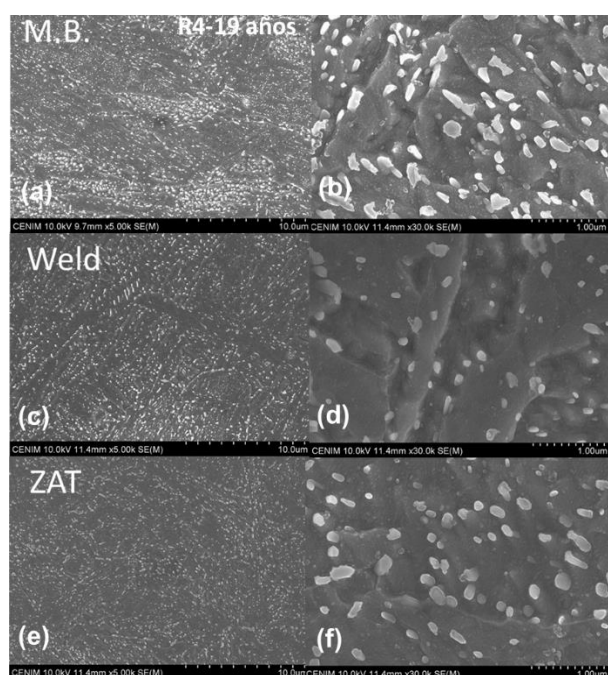
Los eslabones estudiados presentan una microestructura de martensita revenida. Mediante microscopía óptica se pudo observar la presencia de placas de ferrita y una dispersión de cementita (partículas blanquecinas) en el M.B. del R4-19 años (figura 10a). Mientras que la soldadura (figura 10b) presenta una microestructura más refinada, a diferencia de la ZAT (figura 10b) que presenta un carácter más acicular.

En el R4-nuevo no se pudo diferenciar el M.B. (figura 10c) de la ZAT y la soldadura (figura 10d) debido a que la técnica de soldadura a tope se ha optimizado.

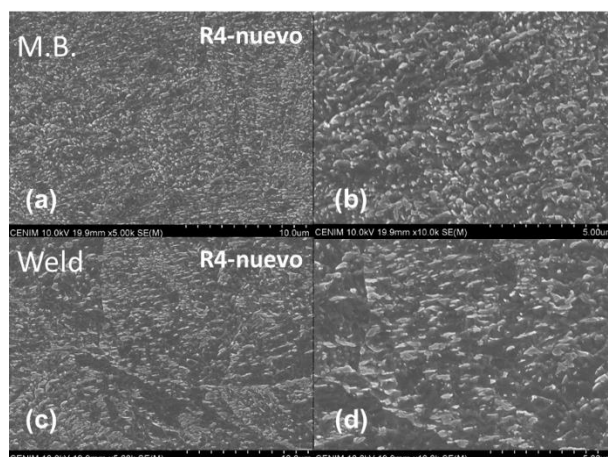




**Figura 10.** Micrografías ópticas de la microestructura del (a) material base (M.B.), (b) la soldadura y ZAT del eslabón R4-19 años y microestructura del (c) material base, y (d) la soldadura y ZAT del eslabón R4-nuevo.



**Figura 11.** Imágenes SEM del (a) y (b) material base (M.B.), (c) y (d) línea soldadura (Weld) y (e) y (f) de la ZAT del eslabón R4-19 años con aumentos de 5,00 y 30,00 k.



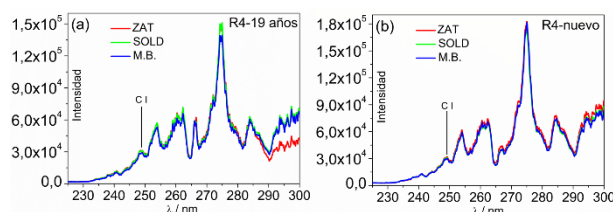
**Figura 12.** Imágenes de la microestructura del (a) y (b) material base (M.B.) y la (c) y (d) soldadura (Weld) del eslabón R4-nuevo con aumentos de 5,00 y 10,00 k.

En las micrografías SEM, de las tres zonas del eslabón R4-19 años a diferentes magnificaciones (figura 11), se pudo observar que dependiendo de la zona existe diferente concentración de carburos (cementita) (partículas blanquecinas), determinando que en el M.B. y la ZAT presenta mayor contenido que en la soldadura.

En cuanto al R4-nuevo (figura 12) no se pudo determinar la posición de la ZAT y, por tanto, su estudio por SEM no se llevó a cabo. El M.B. y la soldadura presentan una distribución homogénea de cementita.

#### Caracterización composicional. LIBS

Se ha estudiado la composición de las tres zonas de ambos eslabones mediante LIBS (figura 13), con el objetivo de relacionar el posible ataque preferencial del R4-19 años con diferencias en el contenido en carbono en las distintas zonas. Sin embargo, la línea espectral más intensa del carbono (C I) (247,86 nm), se encuentra solapada con la línea espectral del hierro y, al ser éste el elemento mayoritario no fue posible confirmar la existencia de una diferencia en el contenido en carbono.



**Figura 13.** Espectros LIBS de las diferentes zonas de los eslabones (a) R4-19 años y (b) R4-nuevo.

#### 4. CONCLUSIONES.

- El uso de la MCC permite estudiar de forma individual el comportamiento electroquímico en áreas reducidas.
- Los resultados obtenidos revelan que ambos eslabones presentan una cinética de corrosión y una termodinámica similares, no habiendo tampoco diferencias entre las distintas zonas.
- Los resultados EIS muestran la existencia de procesos de adsorción de especies a frecuencias bajas.
- Para disminuir el tamaño de las puntas utilizadas en la MCC sería necesario trabajar en condiciones de flujo para evitar la acumulación de productos de corrosión en las puntas, siendo ésta una futura línea de investigación.

#### 5. REFERENCIAS

- [1]: Chakrabarti, S., et. al. "Historical Development of Offshore Structures", Ed. Elsevier, 2005.
- [2]: Ohtsuka T., et. al. "Micro-electrochemical Approach for Corrosion Study", Ed. SpringerBriefs in Molecular Science, 2018.
- [3]: Kavipriya K., et. al. "The Inhibitive Effect of DTPMP on The Corrosion of Carbon Steel in Sea Water", Ed. Eur. Chem. Bull., 2013.
- [4]: Escalante-Pérez M. E., et. al. "Effect of the Depth of the Solution Layer on the Atmospheric Corrosion of Carbon Steel", Ed. Int. J. Electrochem. Sci., 2015.