

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN LA
INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN POR CO₂ MEDIANTE
UNA IMIDAZOLINA MODIFICADA Y
EL 2-MERCAPTOBENCIMIDAZOL DEL ACERO
API X70

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

ANA KAREN GALVEZ LARIOS

DIRECTOR: Dr. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

SINODALES: Dr. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN

Dr. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA

DRA. MARISOL GÜIZADO RODRÍGUEZ

DRA. MARYNA VASILIVNA VLASOVA

DR. ROY LÓPEZ SESENES

DR. ÁLVARO TORRES ISLAS

CUERNAVACA, MORELOS

SEPTIEMBRE, 2020

Cuernavaca, Morelos, a 02 de septiembre de 2020.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada “EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN LA INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN POR CO₂ MEDIANTE UNA IMIDAZOLINA MODIFICADA Y EL 2-MERCAPTOBENZIMIDAZOL DEL ACERO API X70” que

presenta la alumna **ANA KAREN GALVEZ LARIOS**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**

Atentamente

DRA. MARYNA VASILIVNA VLASOVA

DRA. MARISOL GÜIZADO RODRÍGUEZ

DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN

DR. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA

DR. ROY LÓPEZ SESENES (FCQel)

DR. ÁLVARO TORRES ISLAS (FCQel)

DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

Se adiciona efirma UAEM



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA | Fecha:2020-09-02 17:04:06 | Firmante

YwdMXRHNx8v9yma+ZM60wVH4ATI5djqp8eQaGXvDYLD89CQO8yApsdTPivZC3+px0cPF27G7MowefkVJtJQ1A07qZW4C++u/goWey9oxJWHPhwVb41uxxWIXfqQ9u1bLRZ8mQF92hkiMZlc7xVFO0DI6+SH6DUq5uN8R5XHRrXMddY6fF4DaWX8NJ7NGdM54pVwVeyayuxNaf7obFV/NA0IAeKgd/4H+AooPrAObI0W0tfl0bZp1/3brox2yHCoOqHDEA9jcfPnwWmSWPT329rpV1SfgaB4BunEUfZmcclU8K/8cU2xCNIHn5paYJr/cBhGNhP8U2FmxCwCUw==

JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ | Fecha:2020-09-02 18:25:45 | Firmante

TuQJyMK8EbgEwxfcy9sL510FUO4svWXXY46LnQS/0mbuuGK0w89cXZDENjYhpwGm3Iw27OCUDyLShvQqbMBaiXS28R72xkigfua2vBDKw5iVNWzGF8WzMspk4c2iMsubj9ZMyJJxliNO7LMrIqy92NAHESUPYBTuA70my8sZA6V2JdL5vwoHxdKHaLrEVqg7CvhYPLIRgfbtMcbxY5Bf1W3O/4QF0RcKcxwM/BwrRx0L6WDYfQYtQibD4sQYEARDPXg1sBwxOJn1VFjAXLS7FFk5Ei0SAFRFUK72YtXsYfEipQutC7c76wodOyyABdJYb8ws4ejPbVBRBGz6w==

ROY LOPEZ SEENES | Fecha:2020-09-02 18:28:31 | Firmante

pMndQGOpxMtB09edXXeggEOm8LvvyuRx8GclK4Ivzvaz7ExW8w4FzW01IEPTozU0ULzVxtFpARkGOFdqAKjSU3aMaiFU6LS/oo2HEq4vhYtAQDfsvCDHeQ3zPHK9r8PG+THM+5lHhemVRGiOAs/d7i3Kycs/25JhvPWD/V6A8GgYs6cc7nPmr9FG7I5IRKQ+TqpphAwzjMe9aTsrDsStbVQwmq/oD1EBSx81DcYpD/77ivEsOZa5/RvOKVWguV1LrlyierGryRQo4mZs4VkmarbElij6jOXhvmcnY6zZSWs9tecW5W7kyNjWBeRbxYFRbrkiUsXmV7eyBkQBvUXcw==

MARISOL GUIZADO RODRIGUEZ | Fecha:2020-09-02 18:30:09 | Firmante

LABPNvEzMwf4+BHUvmQeYuwDBnuGyRXq8cGPV/ANh2vUvpblSbln8YDEu/wlGeXT00ALEXd4hc06Q8rQ29y+2PD6hRoAKWxKQ4Yin2kBi1019JNzNoD+54fUVIIsdLswY/INpc0voo6mesyEFyJjkjZJ+jEgNqQW/BwCZLdRvM9drUbnJZzAhUy0x4G+SgKPhuLHuzvyH7KC/QXYHWtrFn1+brX07tfnGfMhtcVvmEyyBqCDyiXlBqYA9BoxBjkytnC4Q2wkJ0uwScd79DLffkJPvZHYhL6ohZcS8rZqjBolwq2VQvK9Ar4O81a+F6ajBow1+nSkH57pkspg==

ALVARO TORRES ISLAS | Fecha:2020-09-02 22:25:26 | Firmante

KB4TstZAnoo6Qmf7mR5JCRqpxZ72YQrdnQvK5LgVatRngnV/faHJShEbk931PSCkP8tUJ5wsPLYIK9ifUjqfujH7x1NZz5DL+ea5nZichMwVCjind3GO6Hc5dQ+flpLc7YvSH1CgDXHIS27UvUkFPf66TLNyOR46fwx0rON4QqMo+4UgmeK+yhFUztpSzToJ9csImzHw/W7WDqda1qmpE5B1Gawx85nAqndF9TQwopHfL02P71tbjFT75ZJDFXMWU+GuYFgt91DKTX8BY9qS14FlbxMK7bCpXcwLvo7Vp1m1cbDSHR60V4oi9dch63Q2Baj8EmhSfrVV3PsD9fG1Pw==

JORGE URUCHURTU CHAVARIN | Fecha:2020-09-03 12:23:20 | Firmante

CJStMQOp6VpXZMO3UusyvkCqy7b0PXg5l3aXoldQQTzO21mYwCOpEXP0jcuMPaEo4kYFs2oDqmT9DG0Jv1ByQdjKrmvdFYy6OidD/6goa+fFav8dOwMH12grLTzf+bLbdtP9WlgQylEzupqFX032+ZGLzekvYA2s7pC1MiPflwrFXpAUu7AVslw42DiGBsgXpmQrpm+Syd3YxXjU5QbY3eA1J30aMuyA4gHjmSnMbmC8hSKhCECojZC+vmuWuOVozY22mYcGD5aaXCcvQsmoGO8GXUFA4keYOLCV46hW8AfnsvujcXHSADbw04RraxGiW+Fj61wBkCtQsfCkQnW==

MARYNA VASILIVNA VLASOVA | Fecha:2020-09-03 13:29:58 | Firmante

cDdjDgMcg68sPs2w2hYS3Xs4VMyuEm8alWOS500yZKU69wFIAOhuD514Hx9zAtAzYS9a4h0bpl0V1ZPA0SVy0vRf6Y8WkPfsyfigeVPIGrJye4ikiXmeveGgKdue6MY+Bfw8zflsKaPYx8kXRqBtC90aFbH8rSHu1c3Frlw977sSo0J2eXo3or9VRyuAd4Eihdx1gs/M/BjRRlQsMT527ZhuPuGx6oEvwSvegKts7Nd3+JVQPmawUGzJ62u+9OId9sfmhGDL/dYDjUvU9d3VAq2XyVKSkrcteKve1fvH73CPUOrq1Ou5oppoVJDK+jkw6Cd6v/are6LnPzp6bQ==



Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:

NjrwRs

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/4a6ZX0xkTwWgWa4Pfy4beWNV40qWm9u>



RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se analizó el efecto de la microestructura del acero API X70 sobre su resistencia a la corrosión en una solución 3.5% NaCl (% en peso) saturada con CO₂ a 50 °C en presencia y ausencia de inhibidores de la corrosión. El acero fue evaluado en su condición de llegada y tratado térmicamente (temple y recocido). Los inhibidores de la corrosión analizados fueron: una imidazolina derivada de aceite de pulidura de arroz y el 2- mercaptobencimidazol. Para el análisis se utilizaron técnicas electroquímicas, como potencial de circuito abierto, espectroscopia de impedancia electroquímica, curvas de polarización potenciodinámicas y resistencia a la polarización lineal.

El análisis de las curvas de polarización potenciodinámicas mostró que ambos inhibidores de la corrosión evaluados actúan como inhibidores de tipo mixto. Mediante los estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica y resistencia a la polarización lineal se observó que la eficiencia de los inhibidores depende de la microestructura del acero. Se observó que en su condición de llegada la eficiencia de inhibición es mayor a la observada en la condición de temple y recocido. Sin embargo, en ausencia del inhibidor la resistencia a la corrosión del acero es mayor con el tratamiento térmico, siendo mayor en su condición de temple.

El análisis morfológico de las muestras corroídas mostró que ambos inhibidores son capaces de reducir sustancialmente la degradación del acero a las concentraciones óptimas de inhibición.

ABSTRACT

In the present research work, the effect of API X70 steel microstructure on its resistance to corrosion was analyzed in a 3.5 % NaCl (% by weight) solution saturated with CO₂ at 50 °C in the presence and absence of corrosion inhibitors. The Steel was evaluated in its arrival condition and heat treated (tempering and annealing). The corrosion inhibitors analyzed were: an imidazoline derived from rice bran oil and 2 – mercaptobenzimidazole. Electrochemical techniques such as open-circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization curves and linear polarization resistance were used for the analysis.

Analysis of the potentiodynamic polarization curves showed that both inhibitors evaluated corrosion inhibitors act as mixed-type inhibitors. Through the studies of electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization resistance, it was observed that the efficiency of the inhibitors depends on the microstructure of the steel. It was observed that in its arrival condition the inhibition efficiency is higher than that observed in the tempering annealing condition. However, in the absence of an inhibitor, the corrosion resistance of the steel is greater with heat treatment, being greater in its tempering condition.

Morphological analysis of the corroded samples showed that both inhibitors are capable of substantially reducing the Steel degradation at optimal inhibition concentrations.

AGRADECIMIENTOS

Quiero dar las gracias al Dr. José Gonzalo Rodríguez por su orientación y apoyo brindado para el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. Jesús Porcayo Calderón por su invaluable aporte para este trabajo de investigación, mi mas sincera gratitud por la motivación y críticas que me brindo.

También quiero agradecer al Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín, Dr. Sergio Serna Barquera, Dra. Marisol Güizado Rodríguez, Dra. Marina Vlasova, Roy López Sesenes y Álvaro Torres Islas por su amabilidad y tiempo empleado en la revisión de este trabajo.

Agradezco al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas por las facilidades dadas para el desarrollo de esta tesis.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de Doctorado.

DEDICATORIA

*“La inteligencia consiste no sólo en el conocimiento, sino también en la destreza de aplicar los conocimientos en la práctica”.
(Aristoteles).*

A mi familia

ÍNDICE

CONTENIDO	PÁGINA
RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE TABLAS	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS	xvii
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivo general	3
1.2.1 Objetivos específicos	3
1.3 Justificación	4
1.4 Hipótesis	4
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	5
2.1 Definición de corrosión	5
2.2 Tipos de corrosión en las tuberías de hidrocarburos	6
2.2.1 Corrosión por CO ₂	6

2.2.2 Corrosión por H ₂ S	8
2.2.3 Corrosión por O ₂	9
2.2.4 Corrosión erosión-corrosión	10
2.2.5 Corrosión galvánica	11
2.2.6 Corrosión por hendiduras	12
2.2.7 Corrosión bajo tensión	13
2.2.8 Corrosión microbiana	14
2.3 Mecanismo de corrosión por CO ₂	15
2.4 Factores que afectan la corrosión por CO ₂	17
2.4.1 Efecto del pH	17
2.4.2 Efecto de la temperatura	18
2.4.3 Efecto de la velocidad de flujo	19
2.4.4 Efecto de la presión parcial de CO ₂	20
2.4.5 Efecto de la microestructura	20
2.5 Aceros microaleados	21
2.6 Inhibidores de la corrosión	23
2.6.1 Inhibidores utilizados en la corrosión por CO ₂	26
2.6.2 Inhibidores a base de imidazolina	28
2.6.3 Inhibidores a base de imidazol	32
2.7 Factores que afectan la eficiencia de inhibición	33

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	34
3.1 Material	34
3.2 Tratamientos térmicos	34
3.3 Preparación	36
3.3.1 Preparación de los electrodos de trabajo	36
3.3.2 Preparación de la solución de prueba	36
3.3.3 Preparación del inhibidor	36
3.4 Ensayos electroquímicos	37
3.4.1 Potencial de circuito abierto (OCP)	37
3.4.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	38
3.4.3 Curvas de polarización potenciodinámicas (CPP)	39
3.4.4 Resistencia a la polarización Lineal (LPR)	40
3.5 Ensayo de tensión	41
3.6 Análisis de las muestras corroídas	42
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
4.1 Prueba de tensión	43
4.2 Microestructuras del acero API X70	44
4.3 Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CPP)	47
4.4 Potencial de circuito abierto (OCP)	57
4.5 Resistencia a la polarización Lineal (LPR)	62

4.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	73
4.7 Caracterización superficial	99
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	116
CAPÍTULO 6. REFERENCIAS	118

LISTA DE TABLAS

2.1 Especificaciones API para el acero microaleado en varios grados.	22
2.2. Tipos de microestructuras de los aceros microaleados API en varios grados.	23
2.3. Investigaciones sobre la imidazolina modificada con compuestos de origen natural.	31
3.1 Composición química del acero API X70 (% en peso)	34
4.1. Propiedades mecánicas del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido obtenidas de los resultados de la prueba esfuerzo-deformación.	43
4.2. Efecto de la concentración de la imidazolina sobre los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las CPP del acero API X70 sin y con tratamientos térmicos en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO ₂ a 50 °C	55
4.3. Efecto de la concentración del 2-MBI sobre los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las CPP del acero API X70 sin y con tratamientos térmicos en una solución de NaCl al 3.5 % saturada con CO ₂ a 50 °C.	56
4.4. Efecto de la concentración de la imidazolina sobre los parámetros electroquímicos obtenidos de los datos de EIS del acero API X70 sin y con tratamientos térmicos en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO ₂ a 50 °C	96

4.5. Efecto de la concentración del 2-MBI sobre los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de los datos de EIS para el acero API X70 sin y con tratamientos térmicos en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

98

LISTA DE FIGURAS

2.1. Tipos de corrosión por CO ₂ en las tuberías de hidrocarburos a) Picadura y b) Tipo mesa.	7
2.2. Corrosión por H ₂ S	8
2.3. Corrosión por O ₂ .	9
2.4. Corrosión erosión – corrosión	10
2.5. Corrosión galvánica	11
2.6. Corrosión por hendiduras	12
2.7. Tipos de corrosión bajo tensión a) Intergranular y b) transgranular.	14
2.8. Representación esquemática de la función de las bacterias reductoras de sulfato (SRB) en la corrosión inducida microbiológicamente (MIC).	15
2.9. Relación entre la velocidad de corrosión y la temperatura a diferentes presiones de CO ₂ .	19
2.10. Relación entre la concentración del inhibidor y a) la velocidad de corrosión y b) la eficiencia de inhibición.	24
2.11. Estructura molecular del cloruro de alquilbencildimetilamonio utilizado como inhibidor de la corrosión por CO ₂ .	27
2.12. Esquema del mecanismo de acción del inhibidor de corrosión en una tubería de hidrocarburos.	28
2.13. Estructura de la imidazolina.	29
2.14. Imidazolinas con diferentes sustituyentes R ¹ y R ² .	30

2.15. Estructura química del imidazol.	32
2.16. Estructura química del 2-MBI.	33
3.1. Etapas del tratamiento térmico a) templado y b) recocido.	35
3.2. Circuito eléctrico equivalente para simular la respuesta experimental de la EIS.	38
3.3. Curvas de polarización (Diagrama Evans) y extrapolación Tafel para un proceso de corrosión. M, metal; O, oxidante; R, especies reducidas.	40
3.4. Diagrama esfuerzo-deformación de un material dúctil.	41
3.5. Esquema de las probetas de acero API X70 para el ensayo de tensión.	42
4.1 Microestructuras del acero API X70 en las condiciones de a) llegada, b) templado y c) recocido	45
4.2. CPP del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido inmersos en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO ₂ a 50 °C.	47
4.3. Efecto de la concentración de la imidazolina en las CPP del acero API X70 en las condiciones de a) llegada, b) templado y c) recocido inmersos en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO ₂ a 50 °C.	50
4.4. Efecto de la concentración del 2-MBI sobre las CPP del acero API X70 en las condiciones de a) llegada, b) templado y c) recocido inmersos en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO ₂ a 50 °C.	52

- 4.5. Valores de OCP del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C. 57
- 4.6. Efecto de la concentración de la imidazolina sobre los valores de OCP del acero API X70 en las condiciones de a) llegada, b) templado y c) recocido, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C. 59
- 4.7. Efecto de la concentración del 2-MBI sobre los valores de OCP del acero API X70 en las condiciones de a) llegada, b) templado y c) recocido, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5 % saturada con CO₂ a 50 °C. 61
- 4.8. Valores de R_p del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C 63
- 4.9. Efecto de la concentración del inhibidor tipo imidazolina sobre los valores de R_p del acero API X70 en las condiciones de a) llegada, b) templado y c) recocido, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C. 65
- 4.10. Efecto de la concentración del inhibidor tipo imidazolina sobre la eficiencia de inhibición del acero API X70 en las condiciones de a) llegada, templado y recocido, durante 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C. 67

- 4.11. Efecto de la concentración del inhibidor 2-MBI sobre los valores de la RP del acero API X70 en las condiciones de a) llegada, b) templado y recocido, después de 24 h en una solución NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C 70
- 4.12. Efecto de la concentración del inhibidor 2-MBI sobre la eficiencia de inhibición del acero API X70 en las condiciones de a) llegada, b) templado y recocido, después de 24 en una solución de NaCl al 3.5% con CO₂ a 50 °C. 72
- 4.13. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b y c) para el acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C. 75
- 4.14. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b y c) para el acero API X70 en su condición de llegada, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5 % saturada con CO₂ a 50 °C. 78
- 4.15. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b y c) para el acero API X70 en su condición de templado, después de 24 h en una solución saturada de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C. 81
- 4.16. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b y c) para el acero API X70 en su condición de recocido, después de 24 h en una solución saturada de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ y diferentes concentraciones del inhibidor tipo imidazolina a 50 °C 84

- 4.17. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b y c) para el acero API X70 en su condición de llegada, después de 24 h en una solución saturada de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ y diferentes concentraciones del inhibidor 2-MBI a 50 °C. 87
- 4.18. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b y c) para el acero API X70 en su condición de templado, después de 24 h en una solución saturada de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ y diferentes concentraciones del inhibidor 2-MBI a 50 °C. 90
- 4.19. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b y c) para el acero API X70 en su condición de recocido, después de 24 h en una solución saturada de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ y diferentes concentraciones del inhibidor 2-MBI a 50 °C. 93
- 4.20. Aspectos morfológicos del acero API X70 en su condición de llegada, temple y recocido después del ensayo de corrosión en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C. 100
- 4.21. Aspectos morfológicos del acero API X70 en su condición de llegada después del ensayo de corrosión en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C y diferentes concentraciones del inhibidor tipo imidazolina. 102
- 4.22. Aspectos morfológicos del acero API X70 en su condición de templado después del ensayo de corrosión en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C y diferentes concentraciones del inhibidor tipo imidazolina. 104

- 4.23. Aspectos morfológicos del acero API X70 en su condición de recocido después del ensayo de corrosión en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C y diferentes concentraciones del inhibidor tipo imidazolina. 106
- 4.24. Aspectos morfológicos del acero API X70 en su condición de llegada después del ensayo de corrosión en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C y diferentes concentraciones del inhibidor 2-MBI. 109
- 4.25. Aspectos morfológicos del acero API X70 en su condición de temple después del ensayo de corrosión en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C y diferentes concentraciones del inhibidor 2-MBI. 111
- 4.26. Aspectos morfológicos del acero API X70 en su condición de recocido después del ensayo de corrosión en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C y diferentes concentraciones del inhibidor 2-MBI. 113

LISTA DE ABREVIATURAS

AF	Ferrita de forma acicular
API	Instituto Americano del petróleo
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
B	Bainita
β_a	Pendiente anódica de Tafel
β_c	Pendiente catódica de Tafel
CBT	Corrosión bajo tensión
C_{dl}	Capacitancia a la doble capa
C_f	Capacitancia de la película
C_{inh}	Concentración del inhibidor
CPP	Curvas de polarización potenciodinámicas
dec	Década
e	Elongación
ϵ	Deformación
E	Limite elástico
E_{corr}	Potencial de corrosión
E.I	Eficiencia de inhibición
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
F	Ferrita
f_{max}	Frecuencia máxima
HSLA	Acero de baja aleación
i_{corr}	Densidad de corriente de corrosión
KHz	Kilohertz
Ksi	Kilolibras de fuerza por pulgada cuadrada
mA	Miliampererio

mF	Milifaradio
MBI	Mercaptobenzimidazol
MIC	Corrosión inducida microbiológicamente
mV	Milivolts
LPR	Resistencia a la polarización Lineal
OCP	Potencial de circuito abierto
P	Perlita
PF	Ferrita poligonal
ppm	Partes por millón
R¹	Sustituyente hidrófobo
R²	Sustituyente hidrófilico
R_{ct}	Resistencia a la transferencia de carga
R_f	Resistencia de la película
R_P	Resistencia a la polarización
R_s	Resistencia a la solución
RSB	Bacterias reductoras de sulfato
σ	Esfuerzo
SEM	Microscopio electrónico de barrido
UTS	Resistencia ultima de rotura

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

Los aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA, por sus siglas en inglés: High Strength Low Alloy) del tipo API (American Petroleum Institute), X42, X52, X60, X65, X70, entre otros, son utilizados comúnmente en la producción, transporte y refinación del petróleo y gas natural [1] debido a su costo relativamente bajo, buen mecanizado, rendimiento y resistencia a la corrosión, sin embargo, son muy susceptibles a la corrosión por dióxido de carbono (CO_2) [2].

La corrosión por CO_2 es una de las formas de ataque más frecuentes en la industria petrolera, la cual causa fallas en las tuberías provocando pérdidas económicas, baja productividad y daños al medio ambiente [3].

Esto se debe a que existen múltiples factores que afectan y promueven este tipo de corrosión, tales como el flujo, pH y temperatura del medio, la concentración del gas disuelto y la microestructura presente en el acero [4].

Uno de los métodos más utilizados para prevenir y controlar la corrosión es la aplicación de inhibidores de la corrosión [5]. Su mecanismo de acción se basa en la formación de una capa hidrófoba sobre la superficie del metal, lo que dificulta la transferencia de sustancias y cargas relacionadas con reacciones de corrosión [6]. La formación de la capa se debe a la adsorción de compuestos orgánicos que contienen principalmente heteroátomos de nitrógeno, oxígeno y azufre en la superficie metálica [7].

Los inhibidores más utilizados en la industria del petróleo y gas natural son del tipo orgánico que contienen compuestos base nitrógeno, tales como aminas, amidas, imidazolinas y sus derivados, sales de amonio cuaternario, sales de moléculas nitrogenadas con ácidos carboxílicos y compuestos que contienen nitrógenos polioxilalquilados. Estos inhibidores se clasifican como surfactantes debido a su estructura molecular anfipática, similar a los lípidos [6].

Entre los diversos tipos de inhibidores de la corrosión, los de tipo imidazolina y el 2-mercaptobenzimidazol han demostrado ser eficaces para controlar la corrosión por CO₂. [8, 9] debido a sus buenas características de adsorción y su capacidad de formar una capa protectora en la superficie del metal [3].

Dado lo anterior, el objetivo principal del presente trabajo de investigación es someter al acero API X70 a dos tratamientos térmicos diferentes para alterar su microestructura y analizar mediante técnicas electroquímicas el efecto de la microestructura sobre la resistencia a la corrosión por CO₂ utilizando una imidazolina derivada de aceite de pulidura de arroz, así como el 2-mercaptobencimidazol como inhibidores.

1.2 OBJETIVO GENERAL

Determinar el efecto de la microestructura del acero API X70 sobre la resistencia a la corrosión por CO₂, a través de técnicas electroquímicas, como Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), Potencial de circuito abierto (OCP), Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) y Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CPP).

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar el efecto de la microestructura en la velocidad y mecanismo de la corrosión por CO₂ del acero API X70 en ausencia y presencia de una imidazolina derivada de aceite de pulidura de arroz y el 2 – mercaptobencimidazol (2-MBI).
- Realizar un análisis morfológico mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), de las muestras de acero API X70 en su condición de llegada y tratado térmicamente (temple y recocido) después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5 % saturada con CO₂ a una temperatura de 50 °C y a concentraciones de inhibidor de 5, 10, 25, 50 y 100 ppm
- Realizar un análisis comparativo de la cinética de corrosión obtenida con las técnicas electroquímicas de EIS, LPR y CPP del acero API X70 en su condición de llegada y tratado térmicamente.

1.3 JUSTIFICACIÓN

La corrosión por dióxido de carbono es una de las principales causas de daños en tuberías y equipos en la industria petrolera. Cuando el dióxido de carbono se disuelve en agua, se forma ácido carbónico, el cual ataca la superficie del acero originando corrosión por dióxido de carbono [10]. Son múltiples los factores que influyen en este fenómeno como la concentración de CO_2 , temperatura, pH, condición de flujo, humectación del agua, composición química, microestructura del acero, entre otros [11]. Debido a esto es importante controlar apropiadamente estas variables de lo contrario podrían generar altas velocidades de corrosión provocando daños catastróficos. Por lo tanto en este estudio se alterará la microestructura del acero API X70 mediante tratamientos térmicos con el fin de reducir la velocidad de corrosión.

1.4 HIPÓTESIS

La microestructura afectará la eficiencia de la imidazolina derivada de aceite de pulidura de arroz y el 2-MBI en la corrosión por CO_2 del acero API X70.

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se describen los tipos de corrosión que se originan en las tuberías de hidrocarburos, el fenómeno de corrosión por CO₂ y las variables que lo afectan, así como los inhibidores a base de imidazolina e imidazol utilizados en la corrosión por CO₂.

2.1 DEFINICIÓN DE CORROSIÓN

La corrosión se ha definido como el deterioro indeseable de un metal debido a la reacción con su entorno que afecta negativamente sus propiedades [12]. La reacción de corrosión consiste en dos reacciones simultáneas en las que el metal se corroe a través de una reacción de oxidación que libera electrones y al mismo tiempo se produce una reacción de reducción en la parte más protegida del metal que acepta los electrones libres [13]. Dado que la corrosión es causada por una reacción química o electroquímica, la velocidad a la cual tiene lugar dependerá de la temperatura y la concentración de los reactantes y productos [14]. Existen diversos tipos de corrosión dependiendo de factores, tales como, el metal, superficie y entorno del metal, entre otros.

2.2 TIPOS DE CORROSIÓN EN LAS TUBERÍAS DE HIDROCARBUROS

En las tuberías de hidrocarburos, las principales formas de corrosión que se producen sobre la superficie del metal son: corrosión por dióxido de carbono (CO_2), corrosión por ácido sulfhídrico (H_2S), corrosión por O_2 , erosión-corrosión, corrosión galvánica, corrosión por hendiduras, corrosión bajo tensión y corrosión microbiana [15].

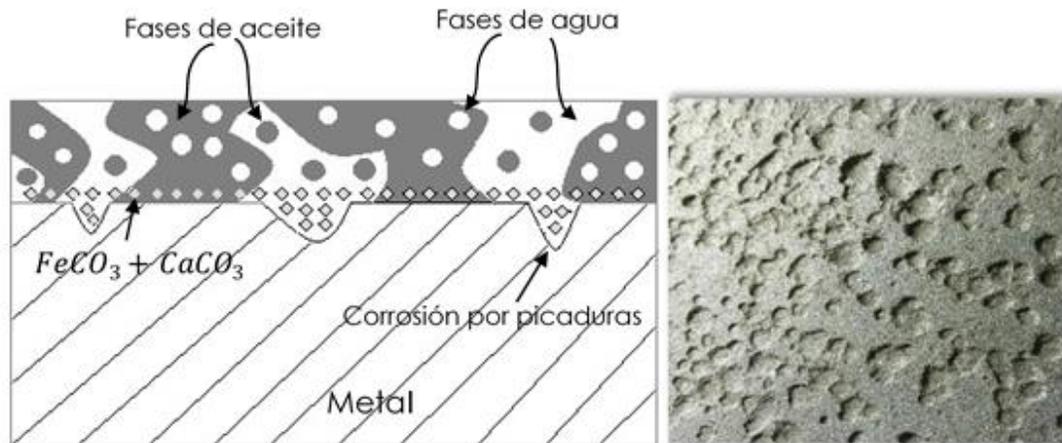
2.2.1 CORROSIÓN POR CO_2

La corrosión por CO_2 , también conocida como corrosión dulce, es causada por la presencia de CO_2 , la cual al reaccionar con agua produce ácido carbónico (H_2CO_3). La corrosión aumenta a medida que incrementa la concentración de CO_2 , la presión parcial de CO_2 , el pH y la temperatura [16].

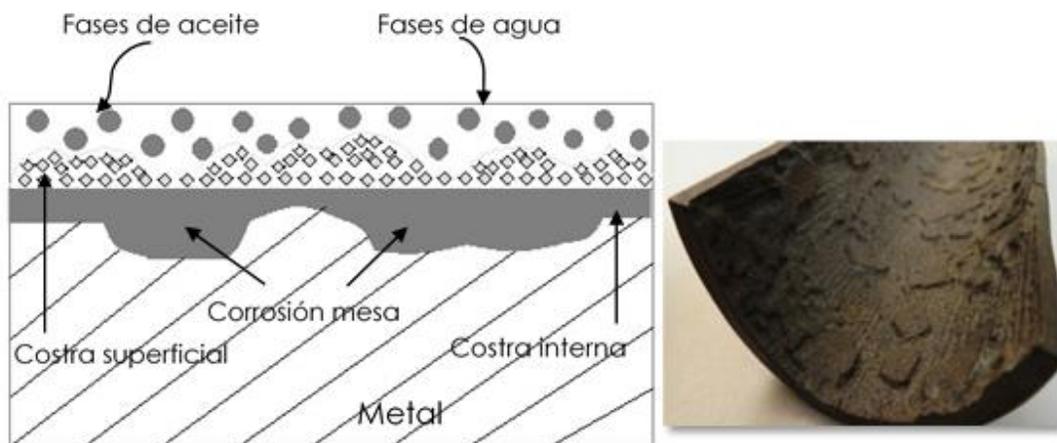
La corrosión por CO_2 puede presentarse en forma de picaduras y ataque tipo mesa como se muestra en las Figuras 2.1a y 2.1b, respectivamente.

La corrosión por picadura es un tipo de corrosión localizada que se produce en un área muy limitada mientras que la mayor parte de la superficie pasivada está intacta. La corrosión por picadura se identifica por la formación de hoyos, cuya profundidad es mayor que el diámetro en muchos casos [17]. La susceptibilidad a la corrosión por picadura depende de la metalurgia del metal y del entorno en el que está operando [18].

El ataque tipo mesa es una forma de corrosión localizada que se produce especialmente en condiciones de alto flujo y a temperaturas de 60 a 90 °C. Se caracteriza por la formación de agujeros con bordes afilados similar a una montaña cuya cima es completamente plana. Este ataque se desarrolla debajo de la película protectora y es eliminada completamente por el flujo turbulento [15].



a)



b)

Figura 2.1. Tipos de corrosión por CO_2 en las tuberías de hidrocarburos
a) Picadura y b) Tipo mesa.

2.2.2 CORROSIÓN POR H₂S

La corrosión por H₂S también conocida como corrosión amarga, se origina cuando el ácido sulfhídrico reacciona con el agua. Los productos de corrosión son sulfuros de hierro (FeS_x) e hidrógeno (Ec. 1). El sulfuro de hierro forma una costra que a baja temperatura puede actuar como una barrera protectora para reducir la corrosión [15]. Las formas de corrosión agria son uniforme, picaduras y grietas escalonadas. La Figura 2.2 muestra la corrosión por H₂S de una tubería.

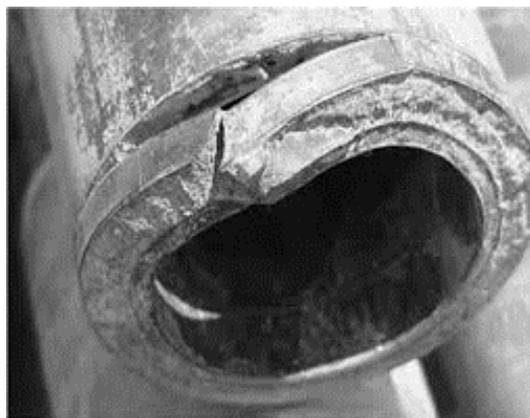
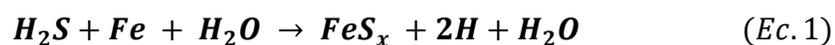


Figura 2.2. Corrosión por H₂S

2.2.3 CORROSIÓN POR O₂

El oxígeno es un oxidante fuerte y reacciona rápidamente con el metal. En reacciones catódicas el oxígeno actúa como despolarizador y aceptor de electrones provocando la aceleración de la reacción anódica del metal. La presencia de oxígeno aumenta los efectos corrosivos de los gases ácidos (H₂S y CO₂) [19].

La entrada de oxígeno tiene lugar en los fluidos del pozo a través de fugas en los sellos de la bomba, la carcasa y las ventilas de proceso y las trampillas abiertas [15]. Las formas de corrosión asociadas con el oxígeno son uniforme y picaduras. La Figura 2.3 muestra la corrosión por O₂ de una tubería.

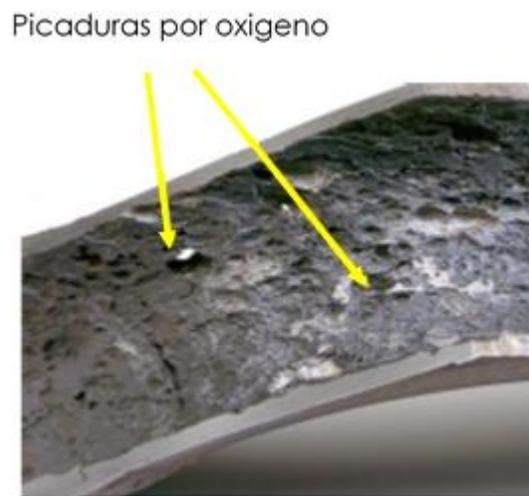


Figura 2.3. Corrosión por O₂.

2.2.4 CORROSIÓN EROSIÓN-CORROSIÓN

La corrosión erosión-corrosión es un efecto sinérgico que acelera el ataque de corrosión en la superficie del metal debido al movimiento del fluido corrosivo [20]. El aumento de la turbulencia provoca que la capa pasiva de productos de corrosión formados en la pared de la tubería se eliminen continuamente, causando picaduras y un rápido aumento en la velocidad de corrosión [15]. La erosión-corrosión también puede empeorarse por una soldadura defectuosa. La Figura 2.4 muestra una representación esquemática de un goteo de soldadura que queda dentro de la tubería, el cual causa turbulencias y debido a que el fluido en movimiento contiene algunas partículas abrasivas, comienzan a desgastar la superficie de la tubería [20].

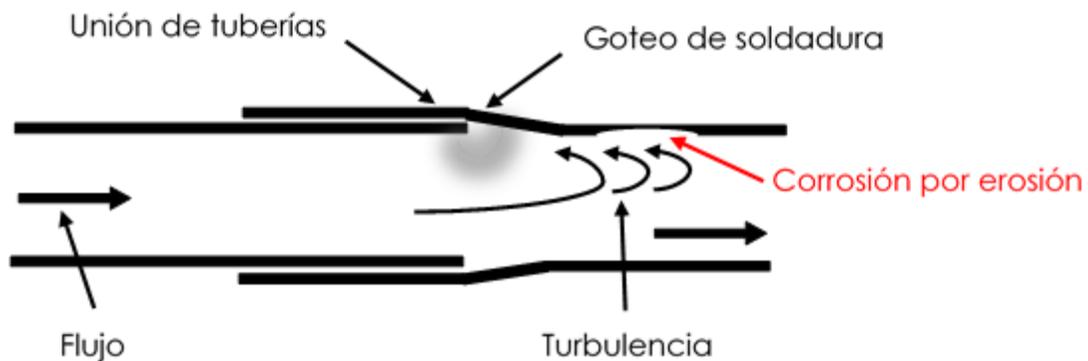


Figura 2.4. Corrosión erosión – corrosión

2.2.5 CORROSIÓN GALVÁNICA

La corrosión galvánica ocurre cuando dos metales con diferente potencial electroquímico están en contacto e inmersos en un electrolito. El metal con menos potencial o el más negativo se convierte en el ánodo y se corroe a una velocidad acelerada mientras que el metal más positivo actúa como el cátodo y se corroe a una velocidad lenta. Factores como el tamaño del ánodo, el tipo de metal y las condiciones de operación (temperatura, humedad, salinidad, etc.) afectan la corrosión [21].

En la Figura 2.5 se muestra la corrosión galvánica de una tubería de acero al carbón conectada a una válvula de latón. A medida que avanza la corrosión galvánica, puede causar la desintegración de las roscas de los conectores provocando fallas en las tuberías.



Figura 2.5. Corrosión galvánica.

2.2.6 CORROSIÓN POR HENDIDURAS

La corrosión por hendiduras es un ataque localizado que tiene lugar en los espacios estrechos o hendiduras en el metal [15]. El oxígeno se consume dentro de la hendidura hasta agotarse, lo que evita la transferencia de fluidos. En sí mismo, el oxígeno agotado no causa corrosión, sin embargo, dentro de la hendidura hay un aumento de iones metálicos disueltos o iones cloruro que dan como resultado una disminución del pH, con lo que aumenta la agresividad del medio ambiente y dado que el oxígeno se agota, las películas protectoras de óxido de las superficie dañadas, no se reforman o son muy lentas para formarse, por lo que aceleran aún más la corrosión localizada [22]. En la Figura 2.6 se observa una representación esquemática de la corrosión por hendiduras en una hendidura, mientras a su derecha una tubería de petróleo y gas bajo este tipo de corrosión.

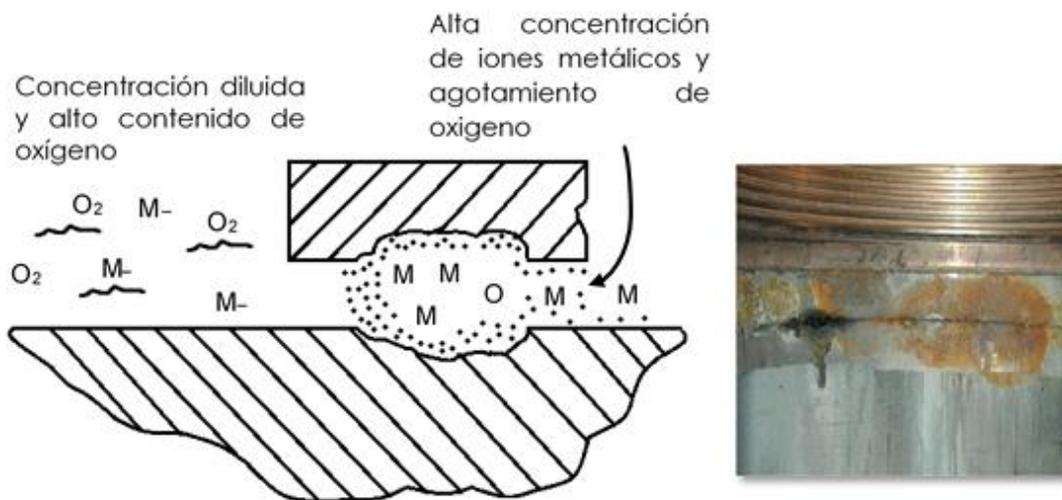
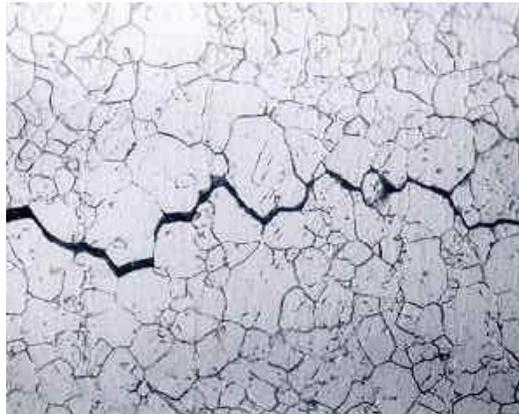


Figura 2.6. Corrosión por hendiduras.

2.2.7 CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

La corrosión bajo tensión (CBT), se caracteriza por el inicio y la propagación de grietas y tiene lugar bajo la acción simultánea de un esfuerzo de tracción y un entorno corrosivo [23]. Existen dos formas de CBT que se producen en la superficie externa de las tuberías: CBT de pH alto y CBT de pH casi neutro, en ambos casos se desarrollan colonias de grietas en la superficie longitudinal de la tubería que pueden provocar fugas o rupturas de las tuberías [24]. La CBT de pH alto desarrolla grietas intergranulares como se muestra en la figura 2.7a en presencia de un entorno de carbonato- bicarbonato (CO_3 - HCO_3) en un rango de pH de 9 a 13 [25]. La CBT de pH casi neutro es transgranular, es decir, las grietas crecen a través de los granos (Figura 2.7b), ocurre principalmente en los sitios de recubrimientos disueltos, que protegen la corriente catódica que llega a la superficie de la tubería. El electrolito debajo del recubrimiento disuelto es una solución diluida de HCO_3 en un intervalo de pH de 5 a 7 [18, 25].



a)



b)

Figura 2.7. Tipos de corrosión bajo tensión a) Intergranular y b) transgranular.

2.2.8 CORROSIÓN MICROBIANA

La corrosión microbiana, también conocida como corrosión influenciada microbiológicamente (MIC) es causada por los procesos metabólicos de los microorganismos, incluyendo microalgas, bacterias, arqueas y hongos. Los microorganismos no atacan directamente al metal, sino que son los subproductos de los organismos que promueven varias formas de corrosión localizada, tales como picaduras, corrosión por grietas y corrosión bajo tensión. Las bacterias se clasifican en aerobias y anaerobias, estas últimas inducen una mayor velocidad de corrosión. Las bacterias aerobias incluyen bacterias oxidantes de metales mientras que las bacterias anaerobias incluyen bacterias reductoras de metales y bacterias reductoras de sulfato (SRB) [26].

Las SRB pueden estar presentes en cualquier ambiente acuoso o en el suelo y son un problema común en las instalaciones de la industria del petróleo y el gas provocando la biodegradación severa de la superficie externa de las tuberías subterráneas [20]. La Figura 2.8 muestra una representación esquemática de la función de las SRB en la MIC.

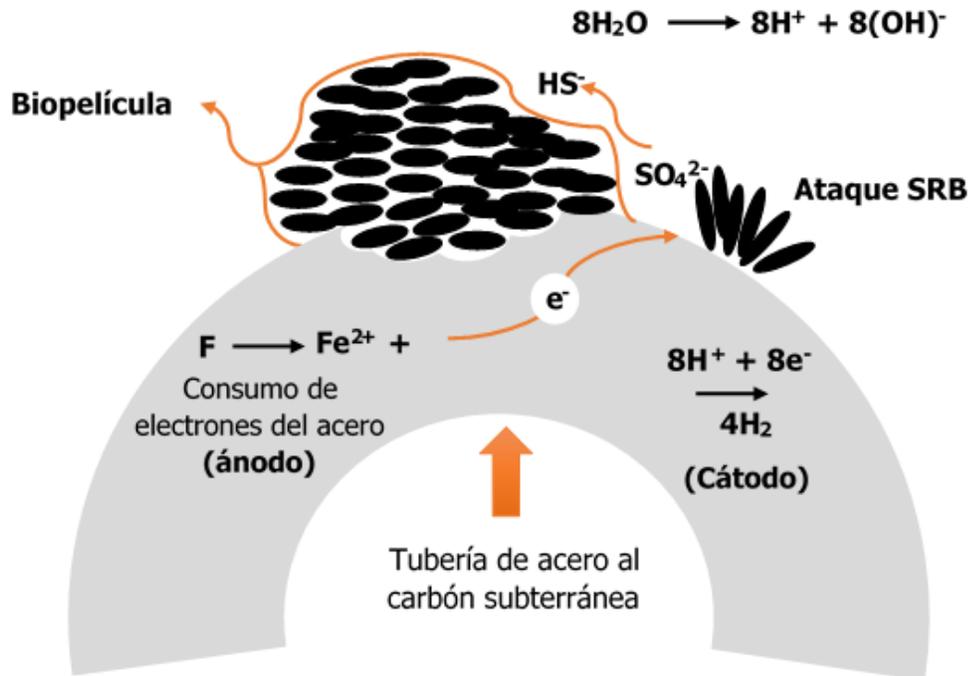


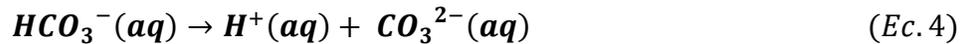
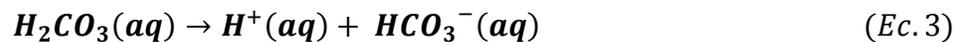
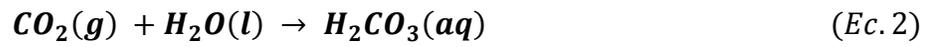
Figura 2.8. Representación esquemática de la función de las bacterias reductoras de sulfato (SRB) en la corrosión inducida microbiológicamente (MIC).

2.3 MECANISMO DE CORROSIÓN POR CO_2

La corrosión por CO_2 en los aceros se produce por diversos factores ambientales, físicos y metalúrgicos, tales como temperatura, pH, velocidad de flujo, presión parcial de CO_2 , la microestructura y composición del metal, entre otros [27]. El principal producto de corrosión es el carbonato de hierro (FeCO_3), también conocido como siderita o calcibita, se precipita sobre la superficie del metal (debido a su baja solubilidad $k_{\text{sp}} = 10.54$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$) protegiendo al metal de la corrosión adicional. El CO_2 seco, en sí mismo, no es corrosivo para la tubería de acero, sin embargo al disolverse en agua produce ácido carbónico acuoso (H_2CO_3), que promueve la corrosión del acero al aumentar la velocidad

de formación de hidrógeno. El ácido carbónico es un ácido débil que provoca una mayor velocidad de corrosión que los ácidos fuertes como el H_2SO_4 y el HCl al disociarse completamente en el agua, esto se debe a que, en ácidos fuertes, la velocidad a la que se desarrolla el hidrógeno no puede exceder la velocidad de transferencia de iones H^+ de la solución a la superficie del metal. Sin embargo, cuando las soluciones tienen un $pH > 4$, la transferencia de iones H^+ a la superficie del metal es pequeña, y por lo tanto, la presencia de H_2CO_3 causa la evolución del hidrógeno a una velocidad mucho más rápida.

Las reacciones químicas involucradas para producir ácido carbónico son la disolución del CO_2 (Ec. 2). El ácido carbónico producido es diprótico se disocia en dos pasos para dar los aniones bicarbonato (HCO_3^-) y carbonato (CO_3^{2-}) (Ecs. 3-5) [28].



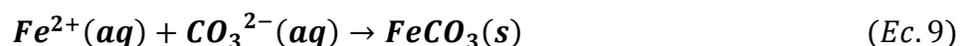
Los procesos electroquímicos que dan lugar a la corrosión por CO_2 implican tres reacciones de reducción catódica (Ecs. 5-7).



Durante la corrosión por CO_2 , la reacción anódica es la oxidación de Fe al ion Fe^{2+} (Ec. 8)



Esta reacción proporciona los electrones necesarios para la formación de carbonato de hierro (FeCO_3) sobre la superficie metálica (Ec. 9).



2.4 FACTORES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN POR CO_2

Los principales factores que influyen en la velocidad de corrosión por CO_2 se describen a continuación.

2.4.1 EFECTO DEL pH

El pH puede afectar la solubilidad de los productos de corrosión protectores, cuando se incrementa el pH de la solución, disminuye la velocidad de corrosión del CO_2 debido a la concentración limitada de iones H^+ , lo que significa menos reacción catódica. A $\text{pH} < 4$ particularmente cuando la presión parcial de CO_2 es baja, la reducción directa de los iones H^+ provoca un aumento en la velocidad de corrosión, en un rango de pH de 4 a 6, la reacción catódica es la reducción del ácido carbónico (Ec. 6) y finalmente cuando el pH de la solución es > 6 la reacción catódica se debe a la reducción del bicarbonato (Ec. 7), por lo tanto, el aumento del pH disminuye la solubilidad del FeCO_3 , lo que favorece

la precipitación de la película de FeCO_3 de forma más rápida disminuyendo la velocidad de corrosión [28-30].

2.4.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA

La temperatura puede afectar las propiedades físicas de la película protectora, el proceso de adsorción y la estructura del compuesto inhibidor. Al incrementar la temperatura, la velocidad de corrosión puede aumentar o disminuir según el límite de solubilidad de la película de FeCO_3 . En condiciones sin formación de película (a bajo pH), aumentar la temperatura provoca un incremento en la velocidad de corrosión, sin embargo, a un pH alto, el aumento de la temperatura mejora la cinética de formación de la película protectora de FeCO_3 , lo que disminuye la velocidad de corrosión. Dependiendo las condiciones de flujo cuando la temperatura es alta entre 60-80 °C se reduce la solubilidad de la película protectora, lo que tiende a disminuir la velocidad de corrosión. A mayores presiones de CO_2 , la velocidad de corrosión aumenta a medida que incrementa la temperatura como se muestra en la Figura 2.9, debido a que se acelera la difusión de oxígeno de la solución hacia la superficie metálica a través de las capas catódicas de la película protectora [28, 31, 32].

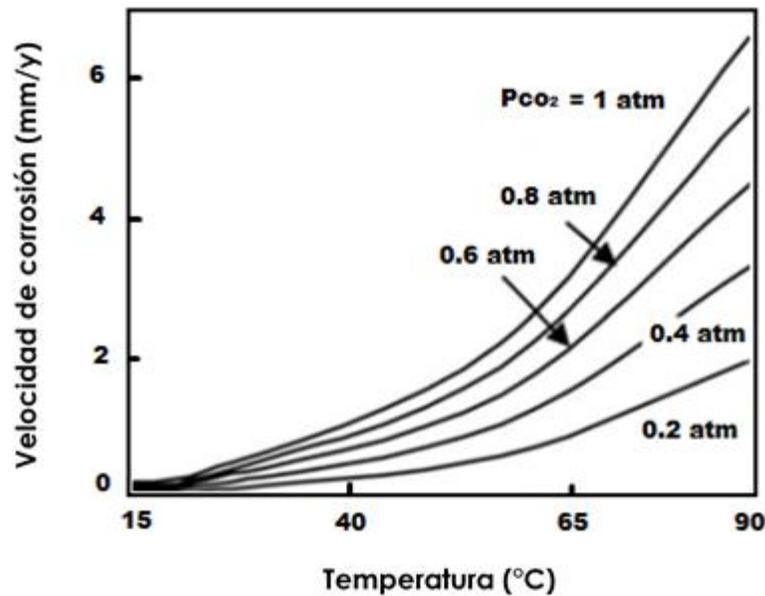


Figura 2.9. Relación entre la velocidad de corrosión y la temperatura a diferentes presiones de CO₂.

2.4.3 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO

En ausencia de una película protectora, la velocidad de flujo turbulento provoca un aumento en la velocidad de corrosión debido a una mayor transferencia de masa de especies tales como el O₂, H₂CO₃, etc. hacia y desde la superficie metálica, mientras que en presencia de películas inhibidoras el proceso de transferencia del inhibidor es afectado y el flujo turbulento puede eliminar las películas protectoras o influir en su formación, lo que aumenta la velocidad de corrosión [28, 33].

2.4.4 EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE CO₂

En ausencia de una película protectora, el aumento de la presión parcial de CO₂ produce más CO₂ disuelto, por lo tanto se incrementa la concentración de H₂CO₃ en la solución, lo que disminuye el pH y acelera la reducción catódica de H₂CO₃ aumentando la velocidad de corrosión, sin embargo, la presencia de películas protectoras disminuye la velocidad de corrosión a altas presiones parciales de CO₂ y pH inferior a 5, debido a una menor disponibilidad de sitios catódicos y dando como resultado la acumulación de una concentración de iones de carbonato y bicarbonato [28, 34].

2.4.5 EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA

La resistencia a la corrosión puede ser afectada por la microestructura del metal. El tratamiento térmico es un proceso que mejora las microestructuras, las propiedades físicas, las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de los metales mediante calentamiento y enfriamiento controlados sin cambiar la forma del material. El recocido, templado, normalizado y endurecimiento son los tratamientos térmicos más utilizados en el acero.

El recocido se aplica para ablandar el acero y facilitar las operaciones de maquinado, a su vez disminuye el tamaño de grano, sin embargo cuando la temperatura aplicada es lo bastante alta, los granos comienzan a crecer, eliminando a los granos más pequeños.

El templado se aplica al acero para aumentar la tenacidad al disminuir la dureza, la reducción de la dureza aumenta la ductilidad, lo que disminuye la fragilidad del metal [35-38].

2.5 ACEROS MICROALEADOS

Los aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA, por sus siglas en inglés: High Strength Low Alloy), también llamados aceros microaleados, tienen bajo contenido de carbono y la resistencia aumenta con pequeñas cantidades de elementos de aleación como niobio, vanadio, titanio y molibdeno. Su resistencia a la tracción puede alcanzar los 450 MPa y su ductilidad puede llegar al 30%. Están diseñados para proporcionar mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión que los aceros al carbono convencionales [39].

Los aceros microaleados son ampliamente utilizados en la producción de tuberías para el transporte de petróleo y gas, son diseñadas basándose en las especificaciones API (American Petroleum Institute).

Las especificaciones API se introdujeron en 1948 y solo incluían el grado X42 con una resistencia a la fluencia de 42 ksi. Durante 1970 con la aplicación de procesos termomecánicos controlados (TMCP por sus siglas en inglés) se logró el desarrollo del acero X70 que está microaleado con Nb, V y que tiene un contenido de carbono reducido, posteriormente, se introdujo un enfriamiento acelerado tras un laminado controlado, por lo que se mejoró la resistencia a X80. Al disminuir aún más el contenido de C, Mo, Cu, Ni y procesar el acero mediante laminado termomecánico más enfriamiento acelerado se obtienen niveles de resistencia más altos con grados de hasta X100 y X120, estos aceros actualmente están siendo evaluados para la aplicación en las tuberías de petróleo y gas [40, 41].

La Tabla 2.1 muestra las especificaciones API del acero microaleado en varios grados, estas especificaciones tienen requisitos como la composición química, especificando solo los niveles máximos permitidos de carbono, manganeso, azufre y fósforo, la resistencia a la fluencia y la resistencia a la tracción (Norma API 5L).

Tabla 2.1 Especificaciones API para el acero microaleado en varios grados.

Grado de acero	Composición química % (máx.)				Resistencia a la fluencia Ksi. (min)	Resistencia a la tracción Ksi. (min)	Elongación % (min)
	C	Mn	S	P			
B	0.22	1.20	0.030	0.030	35	60	La elongación e es calculada con la siguiente fórmula
X42	0.22	1.30	0.030	0.030	42	60	
X46	0.22	1.40	0.030	0.030	46	63	
X52	0.22	1.40	0.030	0.030	52	66	
X56	0.22	1.40	0.030	0.030	56	71	$e = \frac{625,000A^{0.2}}{U^{0.9}}$
X60	0.22	1.40	0.030	0.030	60	75	
X65	0.22	1.45	0.030	0.030	65	77	Donde A es el área de la sección transversal de la muestra y U es la resistencia a la tracción mínima especificada (psi).
X70	0.22	1.65	0.030	0.030	70	82	
X80	0.22	1.85	0.030	0.030	80	90	

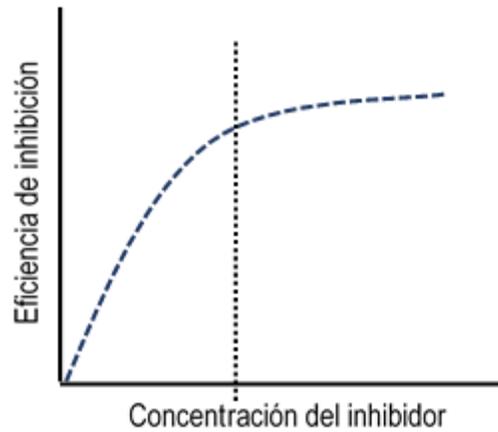
Además de las distintas propiedades mecánicas antes mencionadas, los TMCP produjeron diferentes microestructuras, en la Tabla 2.2 se muestran los tipos de acero y la microestructura correspondiente [41].

Tabla 2.2 Tipos de microestructuras de los aceros microaleados API en varios grados.

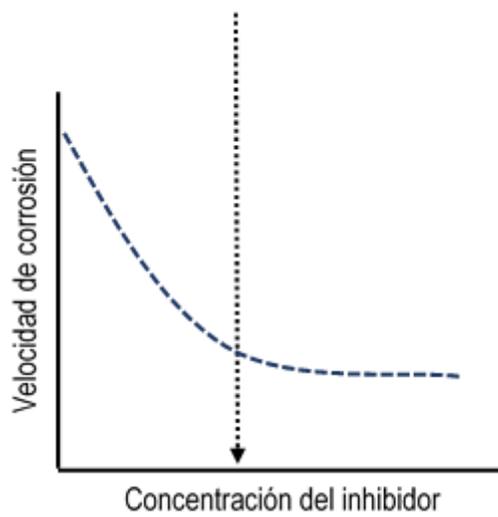
Grado de acero	Microestructura
API X52 y grados inferiores	Poligonal ferrita + perlita
API X60 y X65	Ferrita + perlita
API X70	Ferrita acicular + bainita
API X80	Bainita + ferrita fina
API x100 y x120	Bainita superior + martensita/austenita

2.6 INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN

Los inhibidores de la corrosión son sustancias químicas que al introducirse en pequeñas concentraciones en un medio corrosivo minimizan la velocidad de corrosión [42]. El modo de acción de estas sustancias es por adsorción en la superficie del metal. La eficiencia de un inhibidor de la corrosión depende de su propiedad de adsorción sobre la superficie metálica. La capacidad de adsorción dependerá de sus propiedades físicas y químicas, grupos funcionales, aromaticidad, efecto estérico y densidad de electrones en los átomos del donante, sin embargo, la composición, la microestructura y la temperatura del metal afectan la adsorción [28]. En la Figura 2.10 se muestra la relación entre la concentración del inhibidor y (a) la velocidad de corrosión y (b) la eficiencia de inhibición [43].



a)



b)

Figura 2.10. Relación entre la concentración del inhibidor y a) la velocidad de corrosión y b) la eficiencia de inhibición.

De acuerdo con el tipo de fuerzas involucradas, existen dos tipos de adsorción: I) fisisorción y II) quimisorción o combinación de ambos. La fisisorción implica una interacción electrostática entre la carga eléctrica en la superficie del metal y las cargas iónicas del inhibidor, mientras la quimisorción implica la transferencia de electrones entre las moléculas inhibidoras y la superficie del metal para formar un enlace de tipo coordinado entre el orbital d del metal y los electrones π o los pares de electrones no compartidos del inhibidor provocando una reducción en las velocidades de reacción anódica y/ o catódica. Por su mecanismo de acción los inhibidores pueden ser de tipo anódico, catódico, neutralizantes, fase de vapor y formadores de película.

En la industria del petróleo y gas, la mayor parte de los casos de corrosión se producen debido al uso y presencia de ácidos, como HCl, H_2CO_3 , H_2SO_4 , H_2SO_3 . Los inhibidores neutralizantes como el hidróxido de sodio, amoníaco y varias aminas reducen la velocidad de corrosión en medios ácidos debido a que disminuyen la concentración de iones de hidrógeno [30].

Los inhibidores formadores de película son los más utilizados en las tuberías de petróleo, son compuestos orgánicos que contienen nitrógeno N, P, S y O. La estructura de estos inhibidores de corrosión está formada por una cabeza polar que interactúa con la superficie del metal y un grupo hidrofóbico que forma una película protectora adicional contra las especies acuosas. Los inhibidores de formación de película más comunes son alquil morfolina, amidas, amidas e imidazolina, amidas e imidazolina con sales trimestrales, aminas, sales de aminas, etoxilatos, ácidos carboxílicos de cadena larga, polímeros con bajo peso molecular, fosfonatos y ésteres de fosfonato, sal de piridina, sales de amonio cuaternario y sulfonatos [44, 45].

Los inhibidores formadores de película se clasifican dependiendo de las reacciones electroquímicas que inhiben, como anódicos, catódicos y mixtos.

Los inhibidores formadores de película se clasifican dependiendo de las reacciones electroquímicas que inhiben, como anódicos, catódicos y mixtos. Los inhibidores anódicos también se denominan como inhibidores de pasivación porque forman películas pasivantes poco solubles de hidróxidos, óxidos o sales en condiciones cercanas a neutras en los sitios anódicos. Los inhibidores catódicos reducen la velocidad de las reacciones catódicas al producir una película protectora en los sitios catódicos para evitar el paso de oxígeno en condiciones alcalinas y el hidrógeno en condiciones ácidas. Los inhibidores mixtos influyen en los sitios anódicos y catódicos al formar una película absorbente en la superficie del metal. Alrededor del 80% de los inhibidores orgánicos son inhibidores de tipo mixto [46].

2.6.1 INHIBIDORES UTILIZADOS EN LA CORROSIÓN POR CO₂

Existen diversos compuestos que se utilizan como inhibidores de la corrosión por CO₂ en la industria del petróleo y gas, como el ácido arsénico, cromatos, dicromatos y nitratos, sin embargo estos inhibidores inorgánicos están siendo reemplazados por inhibidores orgánicos debido a que se requieren en altas dosis y su efecto tóxico. Los inhibidores orgánicos más utilizados son los compuestos que contienen nitrógeno, como las aminas, amidas, sales de amonio cuaternario, imidazolinas y sus derivados, sales de moléculas nitrogenadas con ácidos carboxílicos, compuestos que contienen nitrógenos polioxialquilados, heterocíclicos nitrogenados y compuestos que contienen fósforo, azufre y oxígeno. Estos inhibidores se clasifican como tensioactivos debido a su estructura molecular anfipática similar a los lípidos [47, 48].

Las moléculas antipáticas poseen un grupo polar (hidrofílico) contienen anillos aromáticos o grupos funcionales que tienen principalmente elementos como nitrógeno y azufre cuyos núcleos atraen electrones con mucha fuerza y un grupo apolar (hidrófobo) que consiste de una larga cadena hidrocarbonada, la cual interacciona mediante fuerzas de dispersión de London.

En la Figura 2.11 se muestra un ejemplo de una molécula inhibidora de la corrosión por CO₂ [47-49].

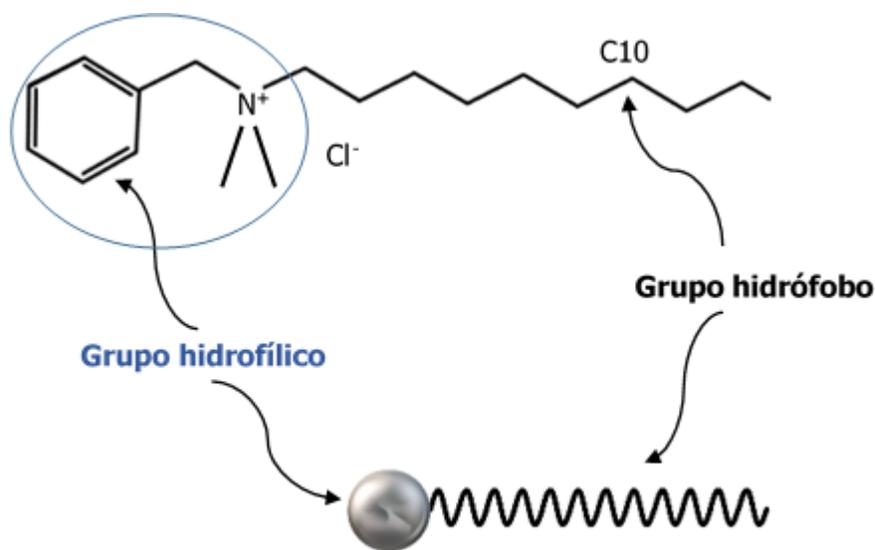


Figura 2.11. Estructura molecular del cloruro de alquibencildimetilamonio utilizado como inhibidor de la corrosión por CO₂.

2.6.2 INHIBIDORES A BASE DE IMIDAZOLINA

Los inhibidores a base de imidazolina tienen propiedades surfactantes y se utilizan ampliamente en la industria del petróleo y gas para proteger las tuberías contra la corrosión por CO₂ debido a sus buenas características de adsorción y capacidad de formar una película protectora en la superficie del metal.

En la Figura 2.12 se observa que el grupo polar se adsorbe en paralelo a la superficie del acero desplazando las moléculas de agua mientras que la cadena hidrocarbonada forma una película protectora, de esta forma las moléculas inhibidoras adsorbidas actúan como una barrera impermeable entre la fase acuosa corrosiva y la tubería de acero [3, 49].

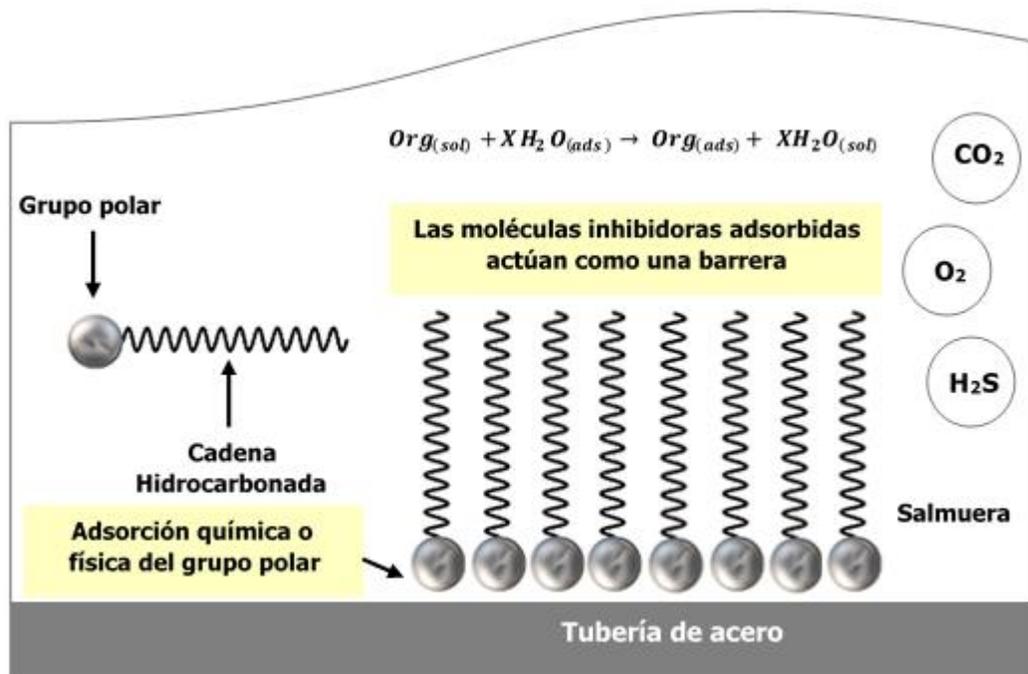


Figura 2.12. Esquema del mecanismo de acción del inhibidor de corrosión en una tubería de hidrocarburos.

Las imidazolininas derivadas de los ácidos grasos naturales y las aminas de etileno son las más utilizadas en la industria del petróleo y gas natural. La estructura de la imidazolinina consiste en un heterocíclico de cinco miembros con dos átomos de nitrógeno en el que los sustituyentes hidrófobo (R^1) e hidrófilico (R^2) están unidos en el anillo en las posiciones C (2) y N (3), respectivamente. En la Figura 2.13 se muestra la estructura de la imidazolinina [2, 50].

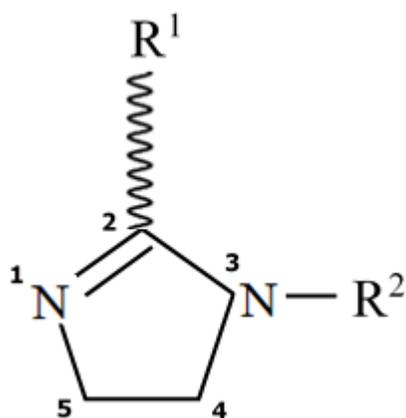


Figura 2.13. Estructura de la imidazolinina

Se han realizado varias investigaciones para determinar la eficiencia de inhibición de la imidazolinina con diferentes sustituyentes R^1 y R^2 en la corrosión del acero suave saturado con NaCl al 10% a una concentración de inhibidor de 10 ppm, los resultados se muestran en la Figura 2.14.

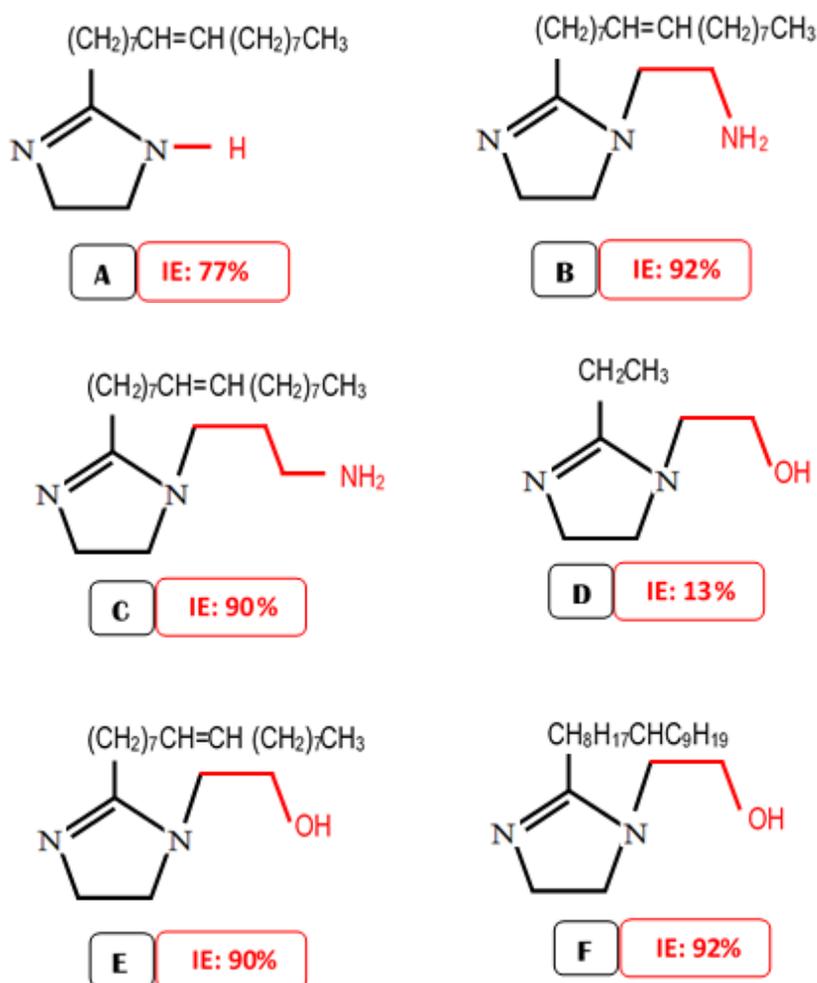


Figura 2.14. Imidazolinas con diferentes sustituyentes R¹ y R².

La imidazolina de la Figura 2.14b proporcionó una eficiencia de inhibición del 92%, mientras que en 2.14a resultó una eficiencia de inhibición menos efectiva del 77% al extraer el colgante de amina, y al agregar un grupo CH₃ no hubo una variación significativa, al sustituir el grupo NH₂ en 2.14c a OH en 2.14e, la eficiencia de inhibición sigue siendo similar, por lo que el sustituyente R₂ desempeña un papel insignificante, la eliminación de la cadena de alquilo C₁₇ en 2.14e a la cadena C₂ en 2.14d provocó a una disminución drástica de la

eficiencia de inhibición del 13%, lo que significa que la longitud de la cadena hidrófoba desempeña un papel importante en la cobertura de la superficie del metal.

Tanto 2.14e como 2.14f tienen la misma longitud de las cadenas hidrófobas, sin embargo la ramificación en 2.14f mejoró ligeramente la eficiencia de inhibición [28]. También se han realizado investigaciones sobre la imidazolina modificada con compuestos de origen natural, dando como resultado mejores eficiencias, además de generar un menor impacto ambiental, en la tabla 2.3 se muestran algunos ejemplos.

Tabla 2.3 Investigaciones sobre la imidazolina modificada con compuestos de origen natural.

Material	Medio	Inhibidor de la corrosión	Concentración del inhibidor	Eficiencia de inhibición (%)	Referencia
Acero al carbón 1018	3% NaCl+ CO ₂	Hidroxietyl-imidazolina modificada con aceite de coco	20 ppm	85.0	[51]
Acero al carbón 1018	3% NaCl+ CO ₂ + 10% diésel	Hidroxietyl-imidazolina modificada con aceite de café	10 ppm	99.9	[52]
Cobre	H ₂ SO ₄ 1M	Hidroxietyl-imidazolina modificada con aceite de palma	10 ppm	96.0	[7]
Acero al carbón 1018	3% NaCl+ CO ₂ + 10% diésel	Hidroxietyl-imidazolina modificada con aceite de aguacate	10 ppm	99.6	[53]

2.6.3 INHIBIDORES A BASE DE IMIDAZOL

Otro tipo de inhibidores de la corrosión que han demostrado ser eficaces son el imidazol y sus derivados. El imidazol es un compuesto orgánico aromático heterocíclico de cinco miembros que contiene dos átomos de nitrógeno. La Figura 2.15 muestra la estructura química del imidazol. Los imidazoles tienen dos sitios adecuados para unirse a la superficie: el átomo de nitrógeno con un par sp^2 libre y el anillo aromático. La introducción de sustituyentes en la molécula de imidazol influye en la eficacia de la protección, el grupo fenilo y el grupo mercapto han demostrado ser favorables [54, 55].

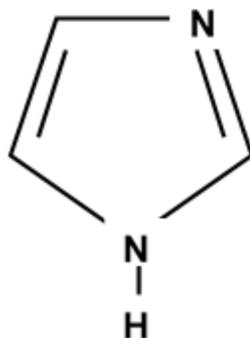


Figura 2.15. Estructura química del imidazol.

El 2-mercaptobenzimidazol (2-MBI) es un compuesto orgánico bicíclico con un anillo de imidazol que contiene un grupo mercapto en la posición 2 y un anillo de benceno, es insoluble en agua y soluble en etanol. La Figura 2.16 muestra la estructura del 2-MBI. Es utilizado ampliamente como antioxidante de caucho y como acelerador en el proceso de vulcanización del caucho. Varios estudios han reportado que es un inhibidor efectivo de la corrosión en ambientes ácidos (como ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido clorhídrico) y soluciones neutras (como NaCl) [56-58].

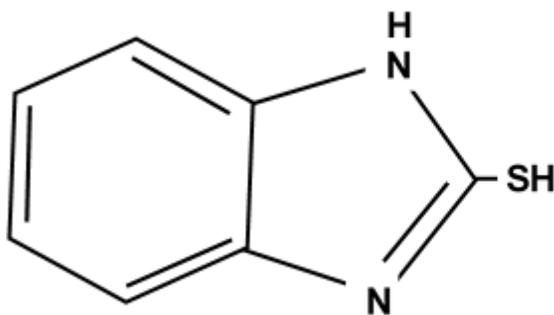


Figura 2.16. Estructura química del 2-MBI.

2.7 FACTORES QUE AFECTAN LA EFICIENCIA DE INHIBICIÓN

Los factores que afectan el proceso de adsorción, el mecanismo y la eficiencia del inhibidor son los siguientes:

- Características electrónicas y estructurales
- Composición y concentración
- Característica de formación de película
- Interacción con la superficie del metal
- Naturaleza y estado de la superficie del metal
- Microestructura del metal

Otros factores están relacionados con las condiciones bajo las cuales se aplica el inhibidor, por ejemplo, temperatura, presión, pH, velocidad de flujo, composición del ambiente agresivo, etc. [6, 59].

CAPÍTULO 3

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo, se describen los diferentes procedimientos experimentales para la preparación de los electrodos de trabajo, la preparación de la solución de prueba, la preparación del inhibidor y el esquema de la celda electroquímica. También se presenta una breve descripción de las técnicas electroquímicas utilizadas en el presente estudio.

3.1 MATERIAL

El material utilizado en este estudio fue el acero API X70 con diferentes tipos de tratamiento térmico cuya composición química se reporta en la Tabla 3.1. Los tratamientos térmicos a los que se sometió el acero fueron templado y recocido los cuales se describen a continuación.

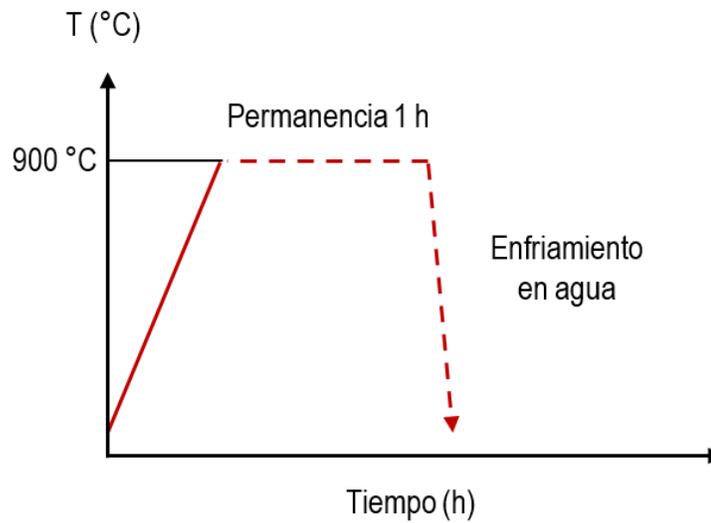
Tabla 3.1. Composición química del acero API X70 (% en peso)

Elemento	C	Mn	S	P	Si	V	Nb	Mo	Cr	Ni	Al	Cu
% Peso	0.16	1.65	0.015	0.025	0.45	0.10	0.06	0.35	0.30	0.30	0.06	0.25

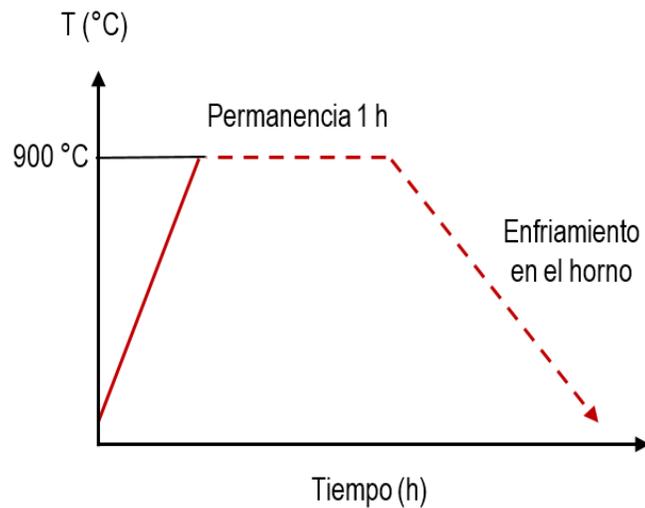
3.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Para el tratamiento térmico de temple, el acero API X70 es calentado en un horno eléctrico (marca Yifan) bajo atmósfera controlada de argón hasta la temperatura de 900 °C con un tiempo de permanencia de 1h y posteriormente es enfriado súbitamente en agua. Para el tratamiento de recocido, el acero API X70 es calentado en el horno eléctrico hasta una temperatura de 900 °C bajo atmósfera inerte (argón) y un tiempo de permanencia de 1h, posteriormente

se apaga el horno para que el acero se enfríe lentamente dentro del horno. En la Figura 3.1 se muestran las etapas de los tratamientos térmicos que consisten en el calentamiento, permanencia y enfriamiento.



a)



b)

Figura 3.1 Etapas del tratamiento térmico a) templado y b) recocido

3.3 PREPARACIÓN

3.3.1 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO

Los electrodos de trabajo consistieron en muestras de acero API X70 sin y con tratamiento térmico de un área de reacción de 2.98 cm². Antes de cada prueba la superficie de las muestras fue pulida con lijas de carburo de silicio (SiC) de granos 120, 240, 320, 400 y 600, implementando una pulidora automática marca LECO.

3.3.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE PRUEBA

La solución utilizada para la realización de los ensayos electroquímicos consistió en una solución de cloruro de sodio al 3.5% (en peso) saturada con CO₂. La saturación de la solución se logró burbujeando continuamente CO₂ durante 1 h para eliminar el oxígeno disuelto y posteriormente se continuó el burbujeo con CO₂ hasta el término de las pruebas.

3.3.3 PREPARACIÓN DEL INHIBIDOR

Se utilizó como inhibidores de la corrosión una imidazolina derivada de aceite de la pulidura de arroz purificada y el 2-MBI. En la preparación del 2-MBI se pesaron 0.15 g los cuales fueron diluidos en 5 ml de metanol y aforados en un matraz de 100 ml con agua destilada. Los inhibidores fueron aplicados a las concentraciones de 5, 10, 25, 50 y 100 ppm.

3.4 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Las técnicas electroquímicas, tales como potencial de circuito abierto (OCP), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), curvas de polarización potenciodinámicas (CPP) y resistencia a la polarización lineal (LPR) se realizaron utilizando una celda estándar de vidrio de 250ml de 5 bocas. La configuración de la celda consistió en un electrodo de trabajo (acero API X70), un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia, una barra de grafito como electrodo auxiliar, un termómetro para medir la temperatura y un burbujeador de CO₂. Las pruebas se realizaron a una temperatura de 50 °C y con agitación a baja velocidad. Se utilizó un potenciostato Gamry Interface1000.

3.4.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO (OCP)

La medición de OCP es una técnica electroquímica no destructiva, se basa en las mediciones del potencial a circuito abierto del metal con respecto a un electrodo de referencia estándar. Las mediciones de OCP determinan el comportamiento termodinámico de un material en contacto con un ambiente corrosivo [60]. En este estudio, la prueba de OCP se realizó durante 24 horas.

3.4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Los ensayos de EIS determinan las propiedades resistivas y capacitivas de un material mediante la aplicación de una perturbación electroquímica sinusoidal de corriente alterna con una amplitud pequeña de ($\sim 2\text{--}10\text{ mV}$) en un amplio rango de frecuencias [61]. Es una técnica electroquímica no destructiva que se utiliza en el estudio de corrosión de películas protectoras porque proporciona información sobre la cinética de corrosión y el mecanismo de protección. Los datos obtenidos con EIS se modelan con un circuito eléctrico equivalente como se muestra en la Figura 3.2.

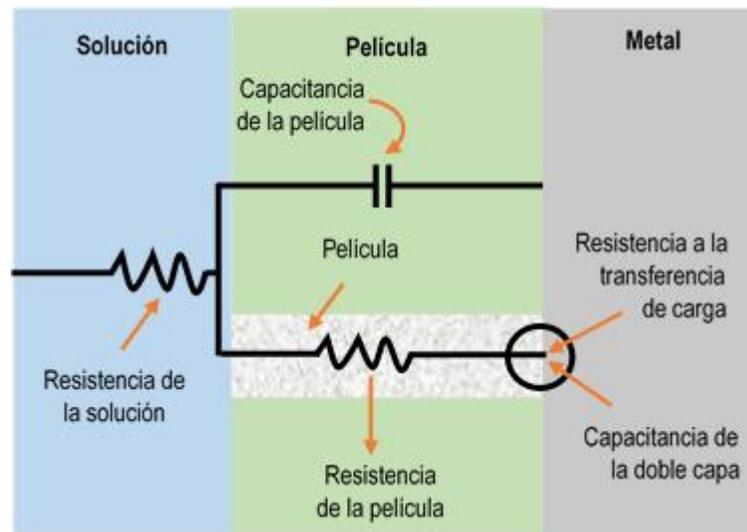


Figura 3.2 Circuito eléctrico equivalente para simular la respuesta experimental de la EIS.

La resistencia de la solución, la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa se pueden determinar utilizando un software de ajuste de curvas a partir de los datos obtenidos de la prueba EIS. En este estudio, la prueba de EIS se realizó en un intervalo de frecuencias de 0.01 Hz a 100 KHz con una amplitud de ± 10 mV. Los ensayos fueron realizados por 24 h.

3.4.3 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS (CPP).

La técnica de polarización potenciodinámica se utiliza para determinar la cinética del proceso de corrosión. La técnica se basa en forzar al material a salir de su condición de estado estable y se monitorea la respuesta al cambio de potencial a una velocidad constante en un rango de potencial seleccionado [62, 63]. De las mediciones potenciodinámicas se obtiene la curva de polarización de Tafel, también llamada diagrama de Evans, a partir de la cual se puede determinar el potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión que se obtiene extrapolando la densidad de corriente en las dos regiones Tafel (AB y CD) (Fig. 3.3). En este estudio las CPP se obtuvieron a una velocidad de barrido de 1 mV/s, aplicando un rango de potenciales de -400 mV hasta +1000 mV.

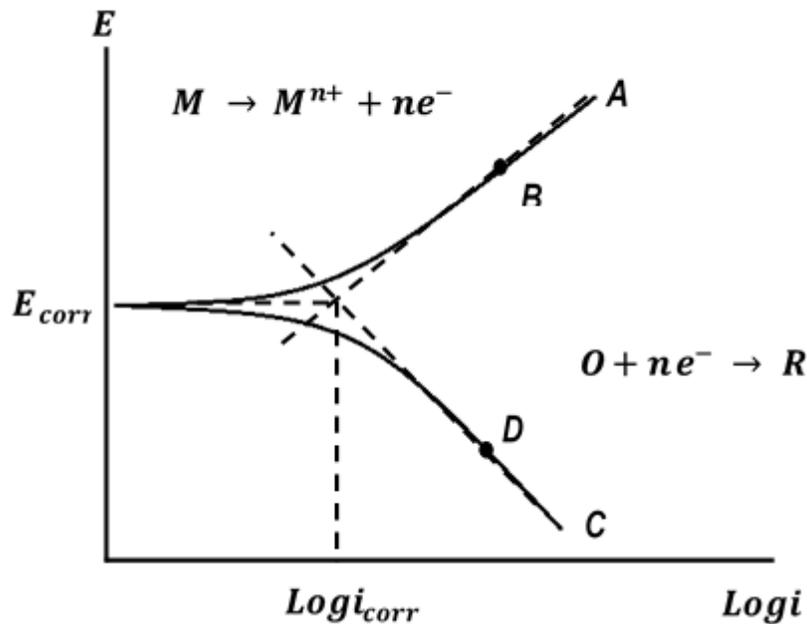


Figura 3.3. Curvas de polarización (Diagrama Evans) y extrapolación Tafel para un proceso de corrosión. M, metal; O, oxidante; R, especies reducidas.

3.4.4 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (LPR)

La LPR es una técnica electroquímica no destructiva que se utiliza para obtener datos de la velocidad de corrosión, el método consiste en aplicar al metal variaciones de potencial pequeñas (menores a 30 mV) por encima y por debajo de su potencial de corrosión, en este rango de potencial de corrosión, la respuesta de corriente obtenida es lineal. Según la ecuación de Stern-Geary (Ec.12) la resistencia a la polarización (R_p) es inversamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}).

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} \quad \text{cuando } B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde β_a y β_c son las pendientes anódica y catódica de Tafel, respectivamente. La velocidad de corrosión se puede calcular a partir de i_{corr} utilizando la ley de Faraday [64, 65]. En este estudio, la prueba de LPR se realizó en un rango de potenciales de - 15 mV a + 15 mV a una velocidad de barrido de 0.17 mV /s. Las mediciones se realizaron a intervalos de una hora durante 24 horas.

3.5 ENSAYO DE TENSIÓN

El ensayo de tensión consiste en someter una probeta por la fuerza de tensión hasta llegar a su fractura. El ensayo da como resultado una curva de esfuerzo - deformación que muestra el comportamiento del material frente a la fuerza aplicada. Incluye propiedades como el límite de proporcionalidad, límite elástico, resistencia a la fluencia, resistencia máxima a la tensión y resistencia a la fractura (Fig. 3.4) [66, 67].

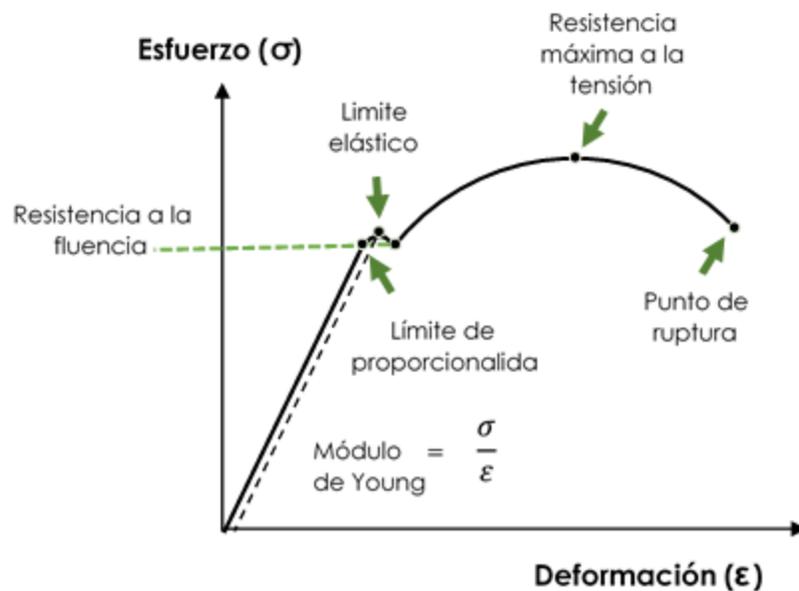


Figura 3.4 Diagrama esfuerzo-deformación de un material dúctil.

Para el ensayo de tensión se utilizaron probetas de acero API X70 con y sin tratamiento térmico, en la Figura 3.5 se muestran las dimensiones de acuerdo a la norma ASTM E8-04.

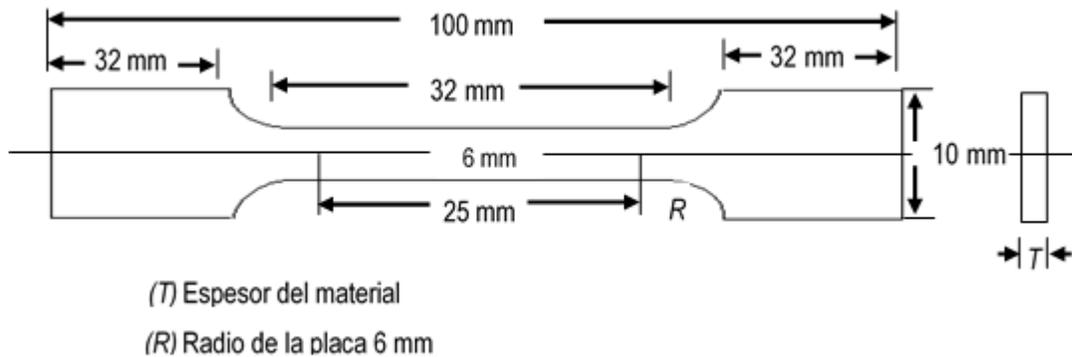


Figura 3.5 Esquema de la probetas de acero API X70 para el ensayo de tensión.

3.6 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS CORROÍDAS

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es un método común para obtener información sobre los aspectos morfológicos de la superficie de una muestra. El SEM utiliza un haz de electrones de alta energía que al interactuar con la muestra emite diferentes tipos de señales electrónicas, estas señales dan como resultado una imagen de la microestructura y morfología del material. Los electrones secundarios de baja energía excitados en la superficie de la muestra proporcionan información sobre la composición química de la muestra [68, 69].

En este estudio se utilizó un SEM marca JEOL, con una energía del haz de 20 kV. Las micrografías se obtuvieron a una magnificación de 500 X, con una resolución máxima de 50 nm.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describen los resultados obtenidos a partir de las técnicas antes mencionadas, al analizar el efecto de la concentración de los inhibidores tipo imidazolina y el 2-MBI en el acero API X70 en condiciones de llegada, templado y recocido expuesto a una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50°C. También se describe la microestructura y caracterización superficial del acero API X70.

4.1 PRUEBA DE TENSIÓN

La Tabla 4.1 muestra las propiedades mecánicas más relevantes del acero API X70 en las condiciones de llegada, temple y recocido obtenidas de los resultados de la prueba de tensión como son: resistencia ultima de rotura (UTS por sus siglas en inglés), limite elástico (E), resistencia a la fractura, resistencia a la fluencia y reducción de área.

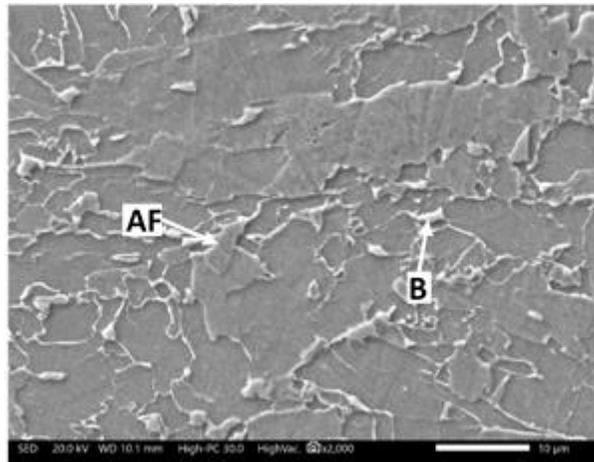
Tabla 4.1. Propiedades mecánicas del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido obtenidas de los resultados de la prueba esfuerzo-deformación.

Acero API X70	UTS (MPa)	E (MPa)	Resistencia a la fractura [MPa (ksi)]	Resistencia a la fluencia [MPa (ksi)]	Reducción de área (%)
De llegada	503	400	499 (72)	488(71)	34.48
Templado	556	65	549 (80)	423 (61)	6.9
Recocido	406	20	355 (52)	280 (41)	33.14

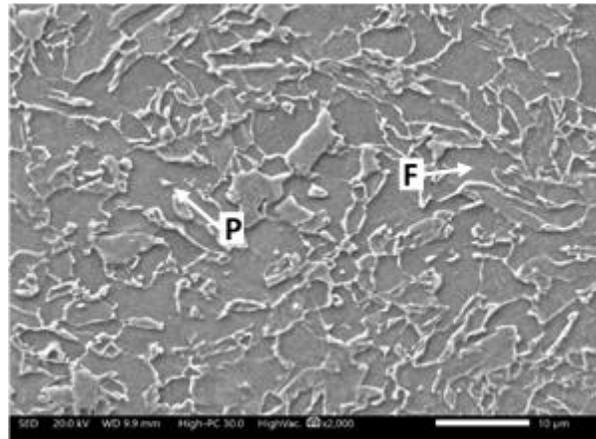
Los resultados obtenidos muestran que el acero API X70 en la condición de templado presenta una mayor resistencia a la rotura (UTS). Con base a las especificaciones API 5L del Instituto Americano del petróleo sobre la resistencia a la fluencia y la resistencia a la fractura según el tipo de grado del acero (Tabla 2.1) se observa que el acero API X70 templado tiene el comportamiento de un acero API de grado X62, mientras que el acero API X70 recocido muestra las propiedades mecánicas de un acero de grado X42, lo que indica que los tratamientos térmicos aumentan la fragilidad del acero API X70.

4.2 MICROESTRUCTURAS DEL ACERO API X70

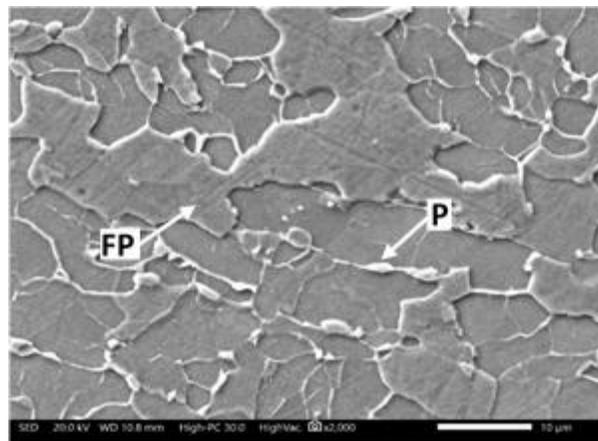
Las Figuras 4.1a, 4.1b y 4.1c muestran las microestructuras del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, respectivamente. Ambas muestras fueron atacadas con reactivo Nital al 5 %, que es una solución de 95 % de etanol y 5 % de ácido nítrico (Norma ASTM E407) durante 5 segundos.



a)



b)



c)

Figura 4.1. Microestructuras del acero API X70 en las condiciones de a) llegada, b) templado y c) recocido.

Se observa en la Figura 4.1a que la microestructura del acero API X70 en la condición de llegada presenta una matriz ferrítica formada por granos de ferrita de forma acicular (AF) (áreas oscuras) con partículas de bainita (B) (áreas claras), el tamaño promedio de granos es de 4 μm , el cual fue determinado con el procedimiento de intersección en base a la Norma ASTM E112. En la

Figura 4.1b que corresponde al acero API X70 en la condición de templado se observa la formación de granos de ferrita (F) (áreas oscuras) con partículas de perlita (P) (áreas claras) y una disminución en el tamaño de granos de ferrita a $2.6 \mu\text{m}$ por el resultado de una velocidad de enfriamiento rápida, mientras que en el acero API X70 en la condición de recocido (Figura 4.1c) muestra un crecimiento de granos de $5.2 \mu\text{m}$ y una microestructura de granos poligonales de ferrita (PF) (áreas oscuras) y perlita (P) (áreas claras).

Dado que la cementita contenida en la perlita es electroquímicamente más estable que la ferrita, forma una celda microgalvánica, lo que da como resultado una menor velocidad de corrosión, de esta manera una mayor cantidad de colonias de perlita, así como el espaciamiento interlamelar formaran una gran cantidad de celdas microgalvánicas. El tamaño y morfología de la cementita dependerá del tratamiento térmico. [70-72].

Los autores Ralston y Birbilis [73] realizaron una revisión sobre el efecto del tamaño de grano en la resistencia a la corrosión para diferentes tipos de aleaciones, mencionan que, para aleaciones ferrosas, varios autores sugieren que a medida que el tamaño de grano disminuye, la susceptibilidad a la corrosión también disminuye, mientras que otros autores sostienen que la reducción del tamaño de grano aumenta la velocidad de corrosión debido a una desestabilización de la película pasiva.

Las aleaciones con granos finos son más resistentes al ataque localizado (corrosión intergranular) debido a la formación de precipitados en los límites del grano que crean celdas microgalvánicas [74]. Por lo tanto, se espera que la resistencia a la corrosión aumente con los tratamientos térmicos.

4.3 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS (CPP)

La Figura 4.2 muestra las CPP del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, inmersos durante 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

Se observa que el potencial de corrosión cambia ligeramente hacia valores más negativos con los tratamientos térmicos. De manera similar se observa que los tratamientos térmicos provocaron una menor disminución en la densidad de corriente de corrosión. Con base al comportamiento de las ramas anódicas y catódicas, se observa que los tratamientos térmicos provocaron una disminución en la densidad de corriente de la rama catódica, siendo mayor el efecto con el tratamiento de templado, por otro lado, el comportamiento de la rama anódica indica que el acero con y sin tratamiento térmico no es capaz de desarrollar sobre su superficie una capa protectora. Por lo tanto, se puede decir que la disminución en la densidad de corriente de corrosión es debido principalmente a una reducción en la velocidad de la reacción catódica.

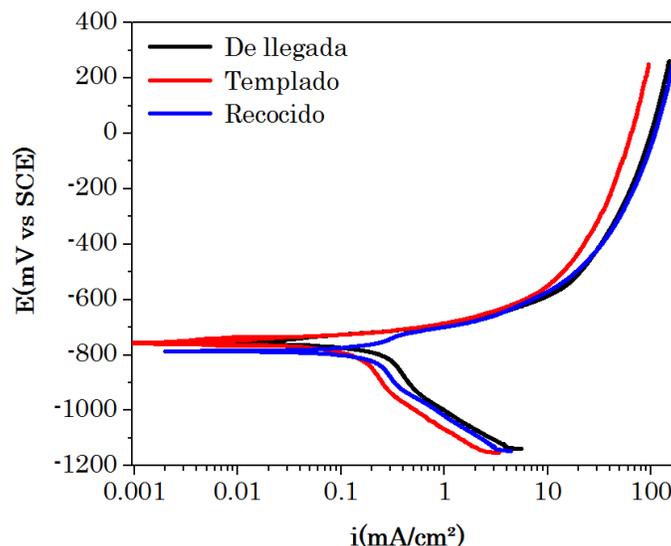


Figura 4.2. CPP del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido inmersos en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

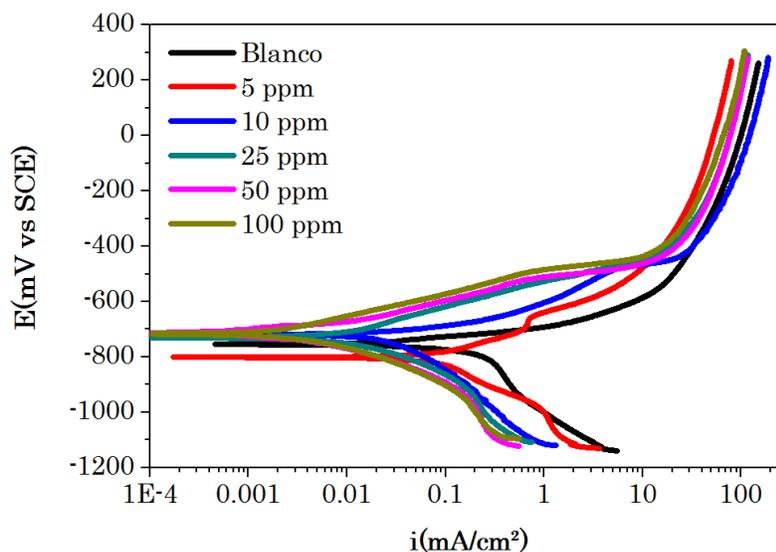
Las Figuras 4.3a, 4.3b y 4.3c muestran el efecto de la concentración de la imidazolina sobre las CPP del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, respectivamente, después de 24 h en una solución NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

En su condición de llegada (Fig. 4.3a) se observa que la adición del inhibidor tipo imidazolina provocó un desplazamiento de las ramas anódicas y catódicas hacia densidades de corriente más bajas, además de un ligero desplazamiento en el potencial de corrosión hacia potenciales más nobles (excepto con 5 ppm). El comportamiento de las ramas catódicas muestra una disminución en la densidad de corriente al incrementar la concentración de inhibidor, y de las ramas anódicas se observa un incremento en sus pendientes también al incrementar la concentración de inhibidor. Ambos comportamientos indican una reducción en la reacción catódica y una disminución en la velocidad de disolución metálica debido a la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica. Lo anterior sugiere que el inhibidor tipo imidazolina actúa como un inhibidor de tipo mixto. A concentraciones mayores a 10 ppm, se observa que el inhibidor se desorbe a potenciales aproximadamente de 200 mV arriba de su potencial de corrosión.

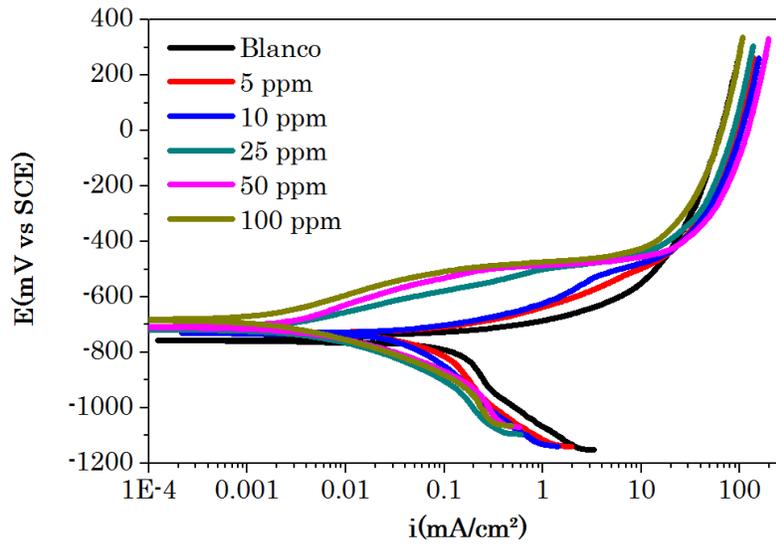
En su condición de temple (Fig. 4.3b) las CPP muestran un comportamiento similar, es decir, un desplazamiento de las ramas anódicas y catódicas hacia densidades de corriente menores y un ligero desplazamiento del potencial de corrosión hacia potenciales más nobles. Sin embargo, el comportamiento de las ramas catódicas muestra menor disminución en la densidad de corriente catódica, y el de las ramas anódicas muestra aparentemente un mayor incremento en sus pendientes. No obstante estas aparentes diferencias, de nueva cuenta se observa una reducción en la reacción catódica y una disminución en la velocidad de disolución metálica debido a la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica. Lo anterior sugiere de nueva cuenta que

el inhibidor tipo imidazolina actúa como un inhibidor de tipo mixto. De la misma manera, a concentraciones mayores a 10 ppm, se observa que el inhibidor se desorbe a potenciales aproximadamente de 200 mV arriba de su potencial de corrosión.

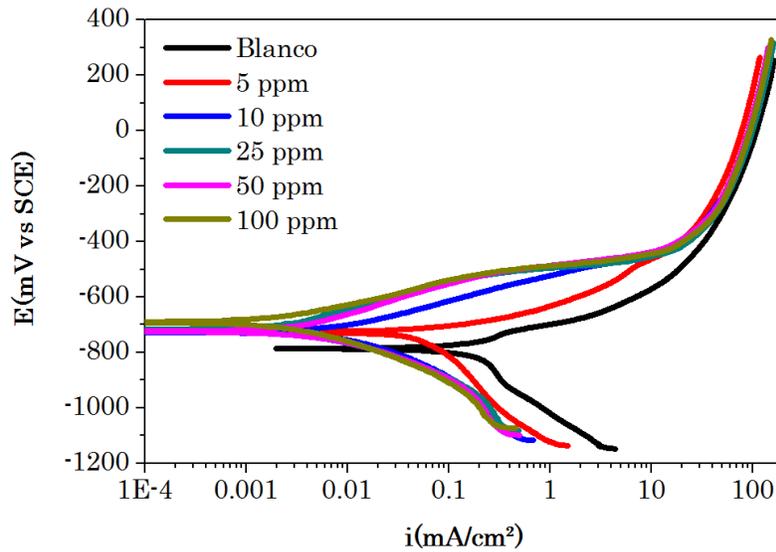
En su condición de recocido (Fig. 4.3c) las CPP muestran también mostraron un comportamiento similar, desplazamiento de las ramas anódicas y catódicas hacia densidades de corriente menores y un ligero desplazamiento del potencial de corrosión hacia potenciales más nobles. El comportamiento tanto de las ramas anódicas y catódicas es similar al mostrado por el acero en su condición de llegada indicando de nueva cuenta que el inhibidor tipo imidazolina actúa como un inhibidor de tipo mixto. De la misma manera, a concentraciones mayores a 10 ppm, se observa que el inhibidor se desorbe a potenciales aproximadamente de 200 mV arriba de su potencial de corrosión.



a)



b)

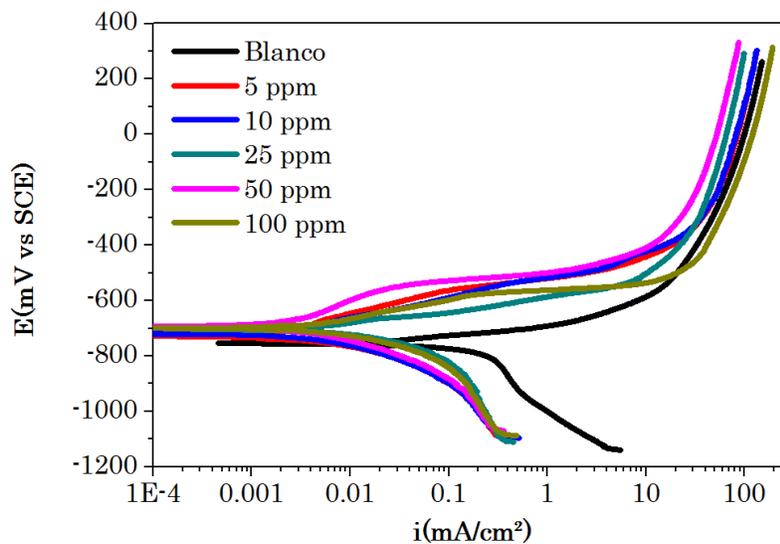


c)

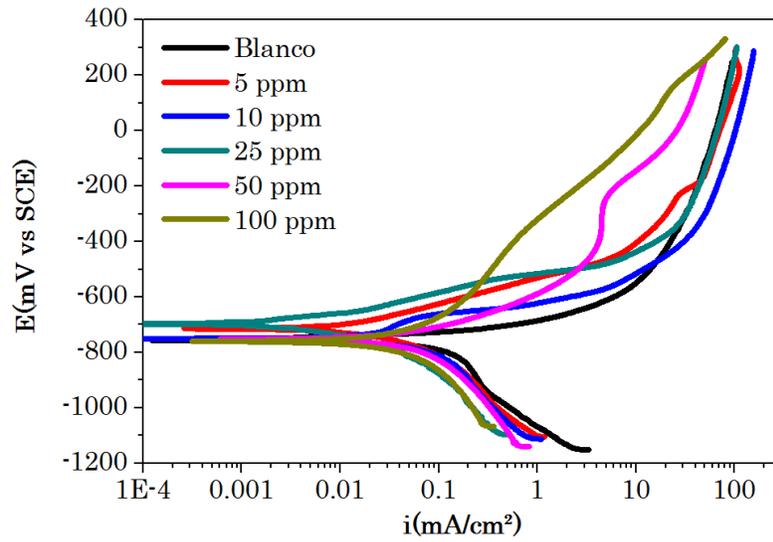
Figura 4.3. Efecto de la concentración de la imidazolina en las CPP del acero API X70 en las condiciones de a) llegada, b) templado y c) recocido inmersos en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

Las Figuras 4.4a, 4.4b y 4.14c muestran el efecto de la concentración del inhibidor 2-MBI sobre las CPP del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, respectivamente, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

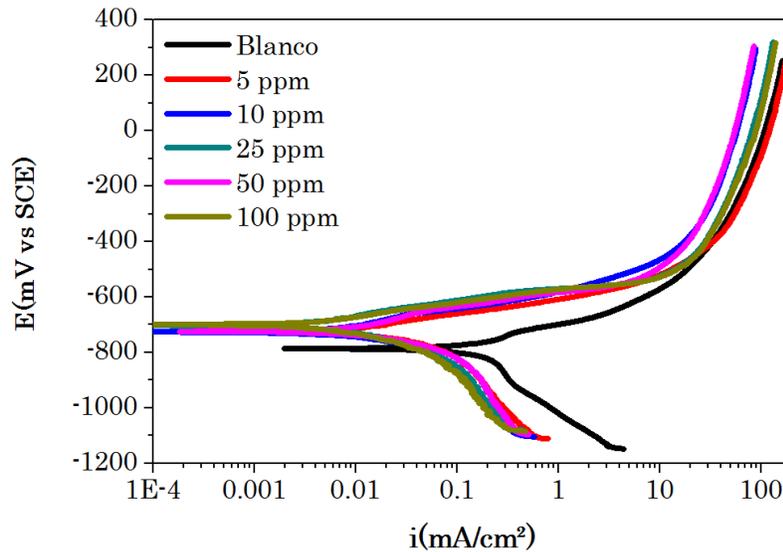
El comportamiento de las CPP del acero API X70 con la adición del inhibidor 2-MBI muestra tendencias bastante similares a las ya discutidas con la adición del inhibidor tipo imidazolina independientemente de su condición microestructural. A saber, un desplazamiento de las ramas anódicas y catódicas hacia densidades de corriente más bajas y un ligero desplazamiento en el potencial de corrosión hacia potenciales más nobles. De igual forma, las ramas catódicas muestran una disminución en la densidad de corriente y las ramas anódicas muestran un incremento en sus pendientes. Esto sugiere una reducción en la reacción catódica y una disminución en la velocidad de disolución metálica debido a la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica, esto indica que el inhibidor 2-MBI también actúa como un inhibidor de tipo mixto.



a)



b)



c)

Figura 4.4. Efecto de la concentración del 2-MBI sobre las CPP del acero API X70 en las condiciones de a) llegada, b) templado y c) recocido inmersos en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

Las Tablas 4.2 y 4.3 muestran los parámetros electroquímicos obtenidos de las CPP para el acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, en presencia del inhibidor tipo imidazolina y el 2-MBI, respectivamente, como el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), las pendientes anódica y catódica de tafel (β_a y β_c), la resistencia a la polarización (R_p) obtenida a partir de la ecuación de Stern y Geary (ecuaciones 13-14) y la eficiencia de inhibición ($E.I$) calculada de acuerdo a la ecuación 15.

$$R_p = \frac{i_{corr}}{B} \quad (Ec. 13)$$

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{[2.303(\beta_a + \beta_c)]} \quad (Ec. 14)$$

$$\%E.I = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \quad (Ec. 15)$$

Donde i_{corr}^0 e i_{corr} son las densidades de corriente de corrosión sin y con la adición del inhibidor, respectivamente.

Un análisis de las Tablas 4.2 y 4.3 indican que los valores del potencial de corrosión se vuelven ligeramente más activos con los tratamientos térmicos, sin embargo con la adición de la imidazolina y el 2-MBI el potencial de corrosión se desplaza hacia valores más nobles. Los valores de la densidad de corriente de corrosión disminuyeron con los tratamientos térmicos siendo menor en el templado, con la adición de la imidazolina. Los valores de la densidad de corriente de corrosión disminuyeron hasta 2 órdenes de magnitud a la concentración de 100 ppm, en el acero API X70 en la condición de llegada de 0.167 mA/cm² a 0.00341 mA/cm², en el acero API X70 en la condición de templado de 0.114 mA/cm² a 0.00282 mA/cm² y en el acero API X70 en la

condición de recocido de 0.162 mA/cm^2 a 0.00363 mA/cm^2 , mientras que con la adición del 2-MBI los valores de la densidad de corriente de corrosión en el acero API X70 en sus condiciones de llegada, templado y recocido disminuyeron solo una orden de magnitud a las concentraciones de 50, 25 y 100 ppm, respectivamente. Las pendientes anódicas y catódicas de Tafel muestran cambios con los inhibidores, lo que significa que la adsorción los compuestos orgánicos presentes en la imidazolina y el 2-MBI bloquean los sitios activos en el acero API X70, retardando tanto la disolución del metal como la reacción catódica, dicho comportamiento corresponde a un inhibidor mixto.

Por otro lado la resistencia a la polarización es inversamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión, por lo tanto muestra valores altos con los tratamientos térmicos y en presencia de la imidazolina y el 2-MBI. El efecto inhibitor de la imidazolina y el 2-MBI en el acero API X70 sin y con tratamientos térmicos fueron casi similares, siendo mayor para la imidazolina, la mejor eficiencia fue de 98% a 100 ppm, que las eficiencias obtenidas con el 2-MBI.

Tabla 4.2. Efecto de la concentración de la imidazolina sobre los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las CPP del acero API X70 sin y con tratamientos térmicos en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

Acero X70	C _{inh} (ppm)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA/cm ²)	β _a (mV/dec)	B _c (mV/dec)	R _p (kΩ cm ²)	E.I (%)
De llegada	Blanco	-753	0.167	88	330	0.18	-
	5	-803	0.099	126	191	0.33	40.72
	10	-719	0.028	52	234	0.66	83.23
	25	-730	0.0178	145	191	2.01	89.34
	50	-712	0.00606	95	160	4.28	96.37
	100	-714	0.00341	102	119	7.01	97.96
Templado	Blanco	-755	0.114	133	392	0.37	-
	5	-732	0.0576	63	358	0.41	49.47
	10	-732	0.039	61	298	0.52	65.79
	25	-714	0.00449	108	139	5.96	96.06
	50	-702	0.00502	135	144	6.36	95.60
	100	-677	0.00282	116	139	9.75	97.53
Recocido	Blanco	-782	0.162	143	313	0.26	-
	5	-726	0.0613	60	387	0.37	62.16
	10	-726	0.0144	129	206	2.40	91.11
	25	-714	0.00456	125	143	6.36	97.17
	50	-719	0.00673	144	161	4.91	95.85
	100	-688	0.00363	105	151	7.42	97.76

Tabla 4.3. Efecto de la concentración del 2-MBI sobre los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las CPP del acero API X70 sin y con tratamientos térmicos en una solución de NaCl al 3.5 % saturada con CO₂ a 50 °C.

Acero X70	C _{inh} (ppm)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA/cm ²)	β _a (mV/dec)	B _c (mV/dec)	R _p (kΩ cm ²)	E.I (%)
De llegada	Blanco	-753	0.167	88	330	0.18	-
	5	-717	0.00681	147	171	5.05	95.92
	10	-714	0.00692	110	170	4.20	95.86
	25	-701	0.0159	85	160	1.52	90.48
	50	-690	0.00484	178	144	7.15	97.10
	100	-697	0.0101	110	145	2.69	93.95
Templado	Blanco	-755	0.114	133	392	0.37	-
	5	-712	0.04	168	262	1.11	64.91
	10	-748	0.0806	752	209	0.88	27.64
	25	-695	0.0093	109	184	3.20	91.65
	50	-731	0.0422	253	274	1.36	62.11
	100	-682	0.0132	151	210	2.89	88.15
Recocido	Blanco	-782	0.162	143	313	0.26	-
	5	-724	0.0657	199	408	0.89	59.44
	10	-725	0.0543	313	441	1.47	66.48
	25	-701	0.0207	145	251	1.93	87.22
	50	-725	0.0932	548	475	1.19	42.47
	100	-697	0.0187	128	261	2.00	88.46

4.4 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO (OCP)

En la figura 4.5 se muestran los valores del potencial de circuito abierto del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, después de 24 h en una solución NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

En general, en todos los casos se observa una evolución del OCP hacia valores más nobles a medida que incrementa el tiempo de inmersión. Esto sugiere la formación de una capa protectora sobre la superficie del acero API X70 en su condición de llegada, templado y recocido. Los valores del OCP son más negativos con los tratamientos térmicos por lo que el acero en la condición de llegada muestra una mejor estabilidad electroquímica de la capa protectora.

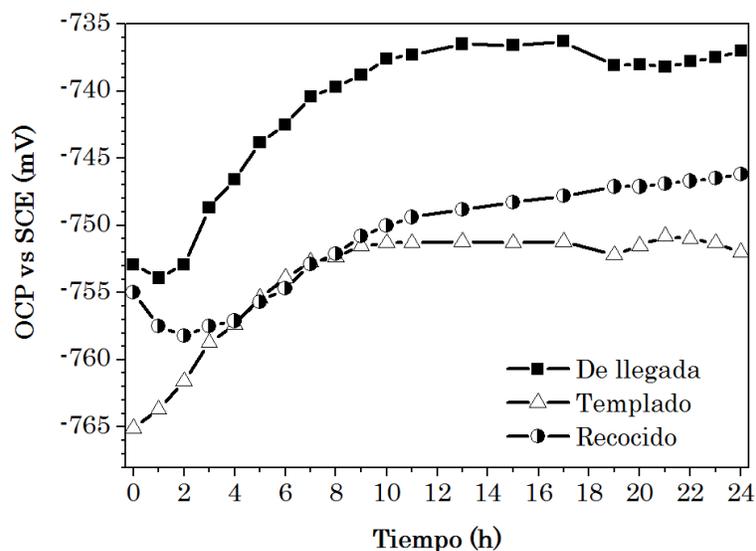
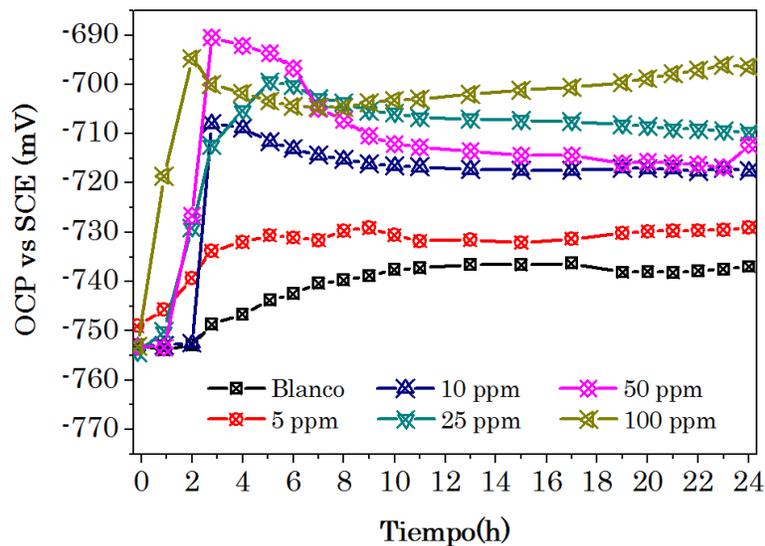


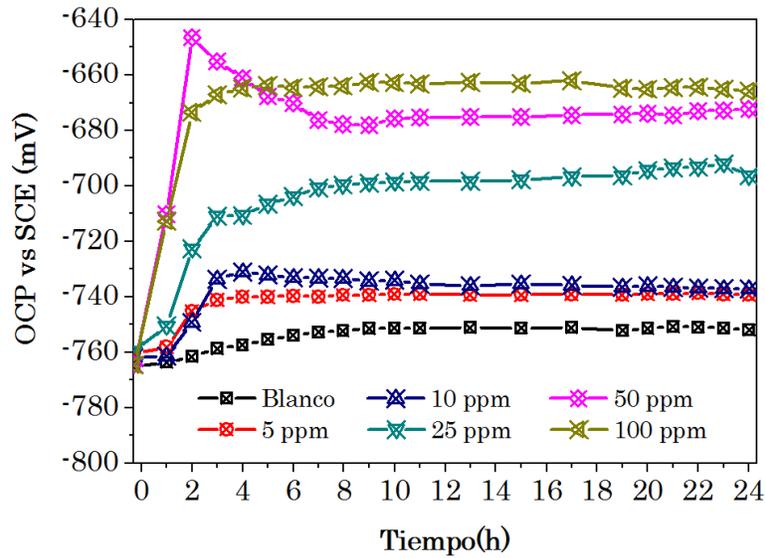
Figura 4.5. Valores de OCP del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

Las Figuras 4.6a, 4.6b y 4.6c muestran el efecto de la concentración de la imidazolina sobre los valores de OCP del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, respectivamente, inmersos durante 24 h en una solución saturada de NaCl al 3.5% a 50 °C.

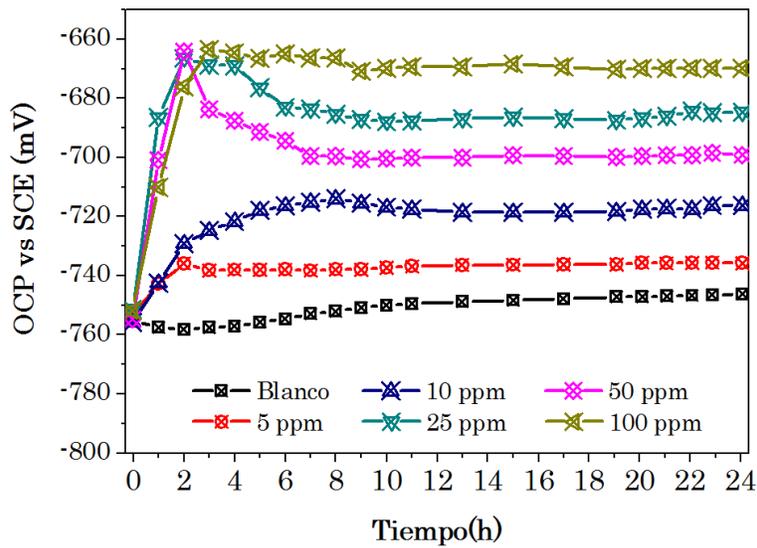
En todos los casos se observa un incremento brusco en los valores de OCP hacia valores más nobles a partir de las 2 h con la adición de la imidazolina. Dependiendo de la condición de acero (tratamiento térmico) y de la concentración del inhibidor, se observa un estado cuasi-estacionario a partir de las 4 u 8 hora con valores de OCP desde -740 hasta -650 mV. Lo anterior sugiere que con el incremento de la concentración del inhibidor se forma una película protectora sobre la superficie del acero API X70 sin y con los tratamientos térmicos.



a)



b)

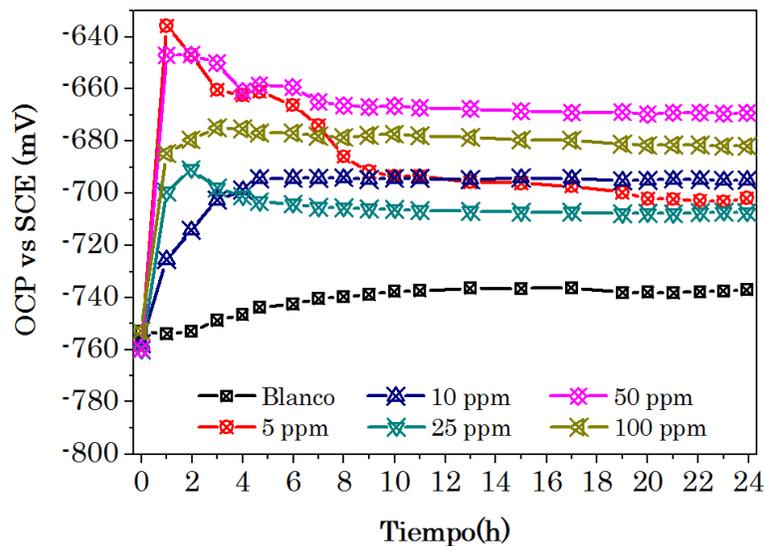


c)

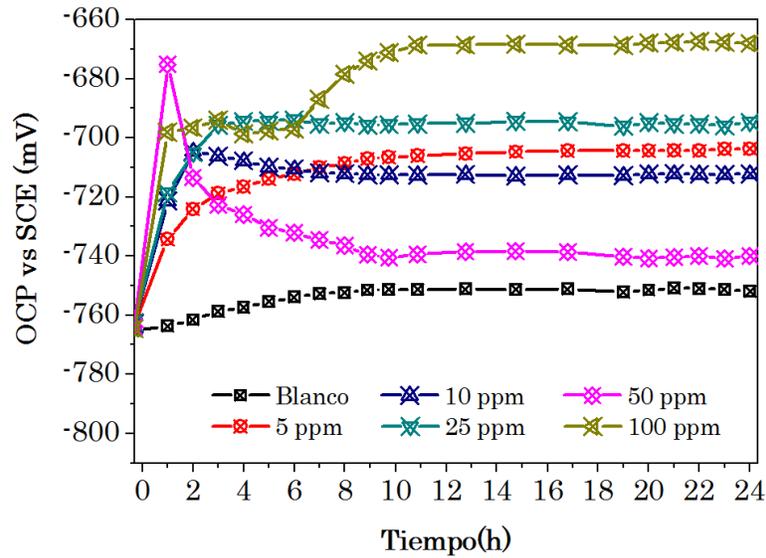
Figura 4.6. Efecto de la concentración de la imidazolina sobre los valores de OCP del acero API X70 en las condiciones de a) llegada, b) templado y c) recocido, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

Las Figuras 4.7a, 4.7b y 4.7c muestran el efecto de la concentración del 2-MBI sobre los valores de OCP del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, respectivamente, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

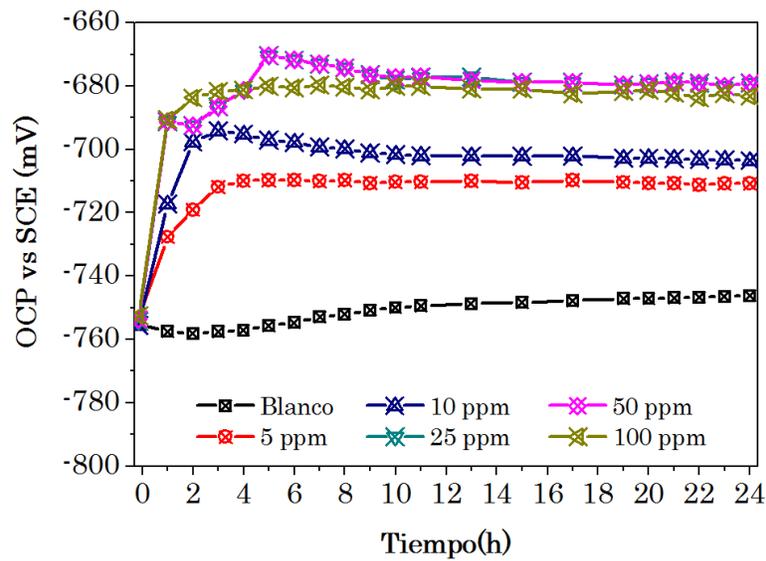
Se observa que con la adición del 2-MBI, el acero API X70 en sus condiciones de llegada, templado y recocido, muestra incrementos bruscos en sus valores de OCP entre las 2 y 4 h a las diferentes concentraciones de inhibidor. Se observa que el estado cuasi-estacionario se alcanza a diferentes tiempos (6 a 10 horas) dependiendo del tratamiento térmico y concentración de inhibidor adicionado, con valores de OCP desde -667 hasta -740 mV, este último valor corresponde al acero API X70 en la condición de templado a la concentración de 100 ppm.



a)



b)



c)

Figura 4.7. Efecto de la concentración del 2-MBI sobre los valores de OCP del acero API X70 en las condiciones de a) llegada, b) templado y c) recocido, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5 % saturada con CO₂ a 50 °C.

4.5 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (LPR)

En la Figura 4.8 se muestran los valores de la resistencia a la polarización (R_p) del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5 % saturada con CO_2 a 50 °C.

Se observa que los valores de R_p para el acero API X70 en su condición de llegada disminuyen constantemente a medida que transcurre el tiempo de exposición. En su condición de recocido el acero muestra una caída en sus valores de R_p en las primeras 4 horas de inmersión para posteriormente permanecer prácticamente constante con un valor cercano a 108 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$. En su condición de templado el acero mostró los valores de R_p más altos, pero con más fluctuaciones en su tendencia, inicialmente se observa una ligera caída en las primeras 3 horas de inmersión y posteriormente un incremento constante pero con fluctuaciones en sus valores en las últimas 4 horas de inmersión hasta llegar a 226 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$. Las tendencias observadas indican que los tratamientos térmicos mejoraron el desempeño del acero API X70, en particular el temple incrementó de manera notoria la resistencia a la corrosión del acero y el recocido solo la incrementó ligeramente. Estos resultados son consistentes con los obtenidos en las anteriores técnicas electroquímicas.

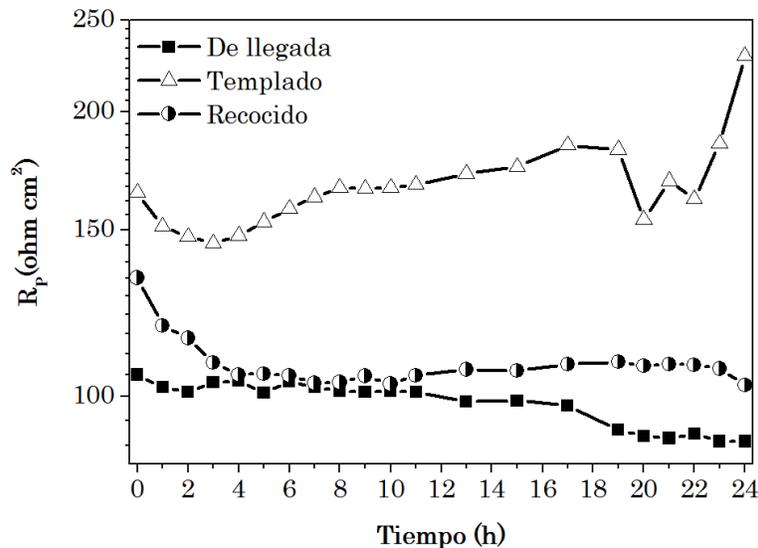


Figura 4.8. Valores de R_p del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO_2 a 50 °C.

Las Figuras 4.9 (a-c) muestran el efecto de la concentración de la imidazolina sobre los valores de la resistencia a la polarización (R_p) del acero API X70 en sus condiciones de llegada, templado y recocido, respectivamente, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO_2 a 50 °C.

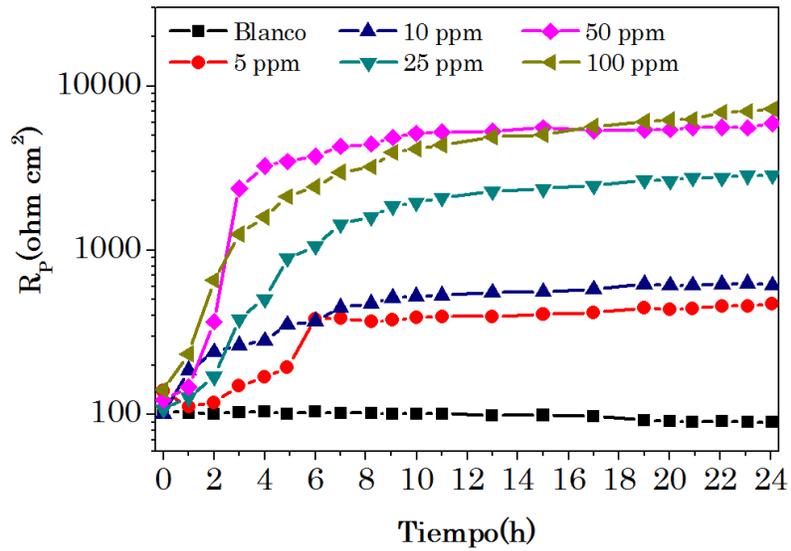
En la condición de llegada (Fig. 4.9a) se observa que el acero muestra un incremento en sus valores de R_p con el incremento en la concentración del inhibidor tipo imidazolina. A una concentración de 50 y 100 ppm se observan los mayores valores de R_p . En general en las primeras 3 horas después de la adición del inhibidor se observa un gran incremento en sus valores y posteriormente tiende a alcanzar un estado cuasi-estacionario con un ligero incremento en los valores de R_p hasta el final del ensayo de corrosión.

En su condición de temple (Fig. 4.9b), el acero mostró la misma tendencia observada en su condición de llegada. Sin embargo los valores de R_p observados fueron mayores a la concentración de 100 ppm de inhibidor.

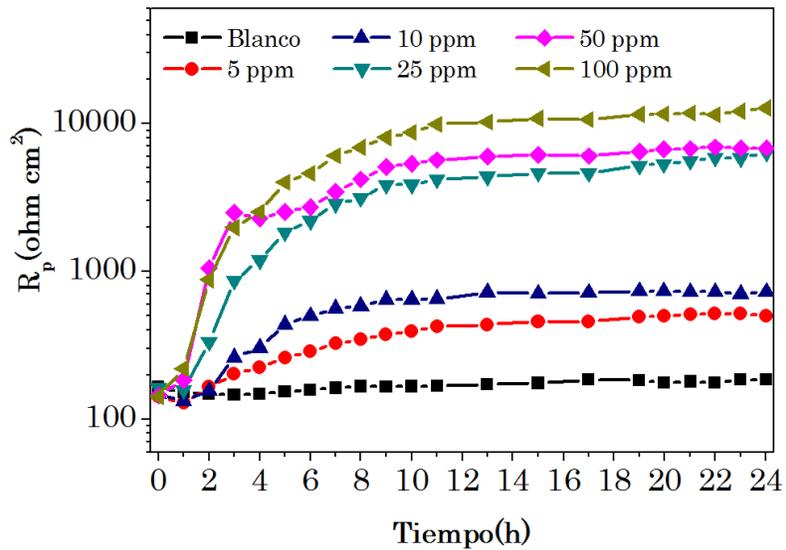
En la condición de recocido (Fig. 4.9c), también se observó una tendencia similar a la observada en la condición de llegada pero con valores de R_p ligeramente inferiores. Los máximos valores de R_p fueron similares para concentraciones de inhibidor de 25, 50 y 100 ppm.

Las tendencias observadas muestran que el inhibidor tipo imidazolina es adsorbido sobre la superficie metálica del acero formando una nueva interfaz con características hidrofóbicas de limita la difusión de las especies agresivas y por tanto reduciendo la velocidad de corrosión. Es posible que las características microestructurales del acero en su condición de temple mejoran la capacidad de adsorción del inhibidor (mayor cobertura superficial) y por ello los mayores valores de R_p obtenidos.

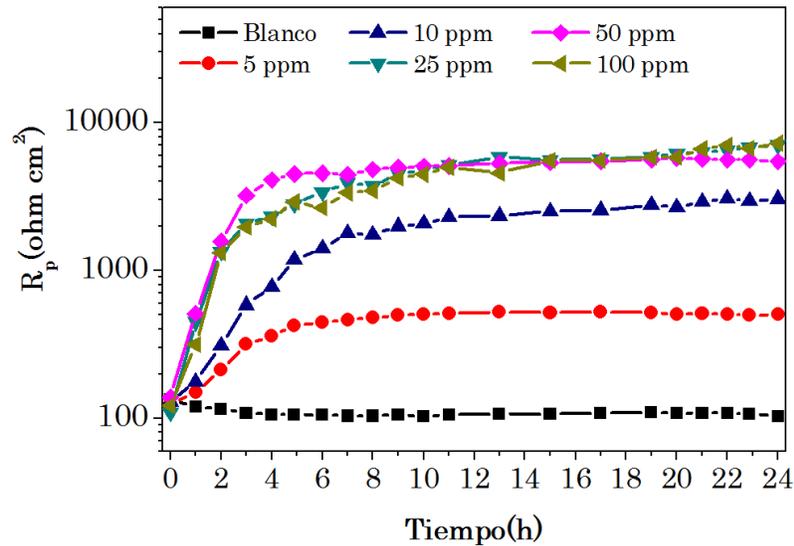
En general, los valores de R_p inician de un valor promedio entre 70-130 ohm-cm^2 , y a partir de la sexta hora los valores permanecen casi contantes en todos los casos, lo que indica la estabilización de R_p , alcanzando valores de entre 7,350 a 13,000 ohm-cm^2 a la concentración de 100 ppm.



a)



b)

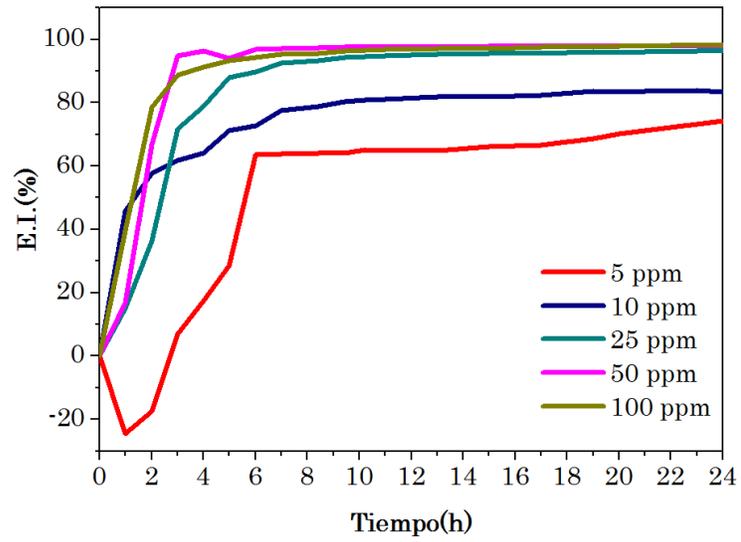


(c)

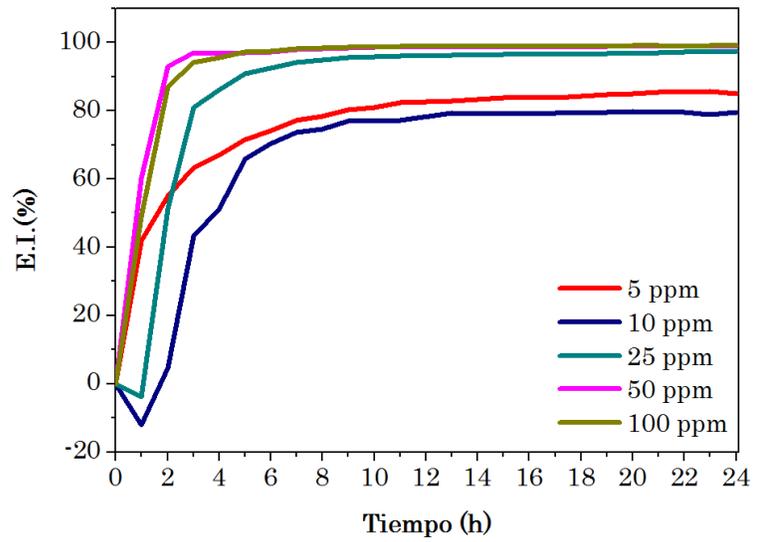
Figura 4.9. Efecto de la concentración del inhibidor tipo imidazolina sobre los valores de R_p del acero API X70 en las condiciones de a) llegada, b) templado y c) recocido, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO_2 a 50 °C.

Las Figuras 4.10 (a-c) muestran el efecto de la concentración del inhibidor tipo imidazolina sobre la eficiencia de inhibición del acero API X70 en sus condiciones de llegada, templado y recocido, respectivamente, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO_2 a 50 °C.

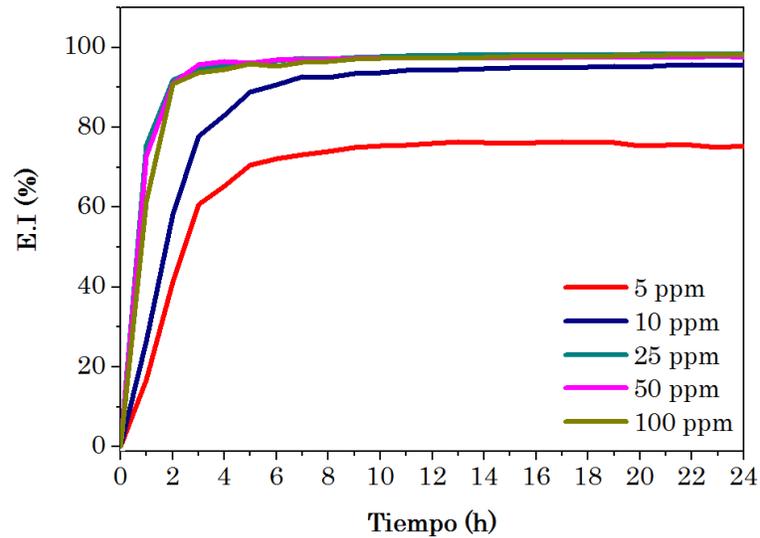
En general se observa que la eficiencia de inhibición con la adición de inhibidor tipo imidazolina aumenta con los tratamientos térmicos alcanzando eficiencias de inhibición mayores al 95% a la concentración de 100 ppm. La alta eficiencia de protección en presencia de la imidazolina puede estar relacionada con los electrones libres de sus átomos de nitrógeno que interactúan con los átomos de Fe de la superficie de la aleación (58, 75-77).



a)



(b)



(c)

Figura 4.10. Efecto de la concentración del inhibidor tipo imidazolina sobre la eficiencia de inhibición del acero API X70 en las condiciones de a llegada, templado y recocido, durante 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

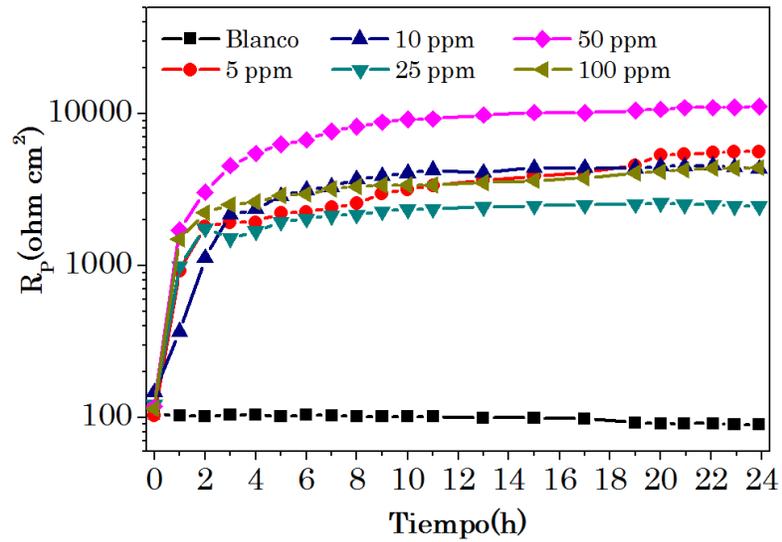
Las Figuras 4.11 (a-c) muestran el efecto de la concentración del inhibidor 2-MBI sobre los valores de la resistencia a la polarización (R_p) del acero API X70 en sus condiciones de llegada, templado y recocido, respectivamente, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

En la condición de llegada (Fig. 4.11a) el acero muestra un incremento en sus valores de R_p . Para concentraciones de inhibidor hasta 25 ppm los valores de R_p son similares y solo con la adición de 50 ppm se obtuvieron los valores más altos, a concentraciones mayores, los valores de R_p tienden a disminuir a valores más bajos que los observados de 5-25 ppm. Al igual que en el caso de inhibidor tipo imidazolina, en general en las primeras 3-4 horas después de la adición del inhibidor se observa un gran incremento en los valores de R_p y posteriormente tiende a alcanzar un estado cuasi-estacionario.

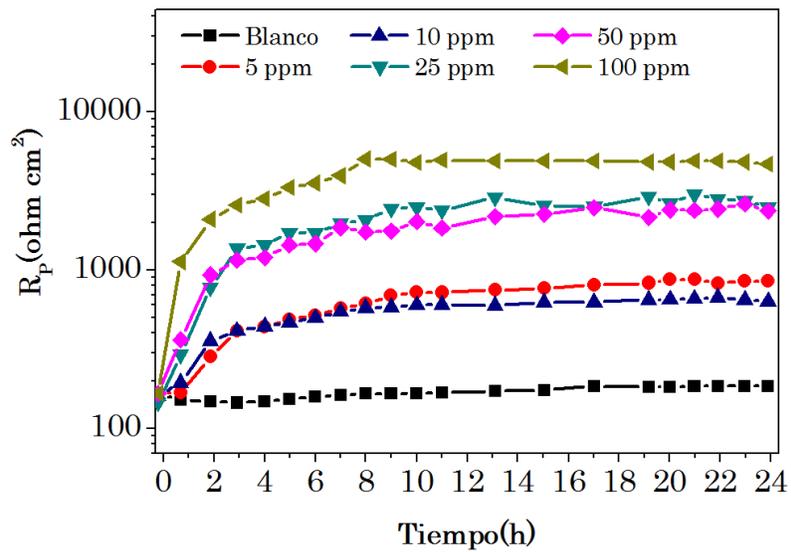
En su condición de temple (Fig. 4.11b), el acero mostró valores de R_p menores que aquellos observado en su condición de llegada. Los valores de R_p tienden a incrementar con la adición del inhibidor no obstante que para concentraciones arriba de 10 ppm los valores de R_p no muestran gran diferencia al término del ensayo.

En su condición de recocido (Fig. 4.11c), el acero mostró valores de R_p ligeramente menores que aquellos observado en su condición de temple. A concentraciones de inhibidor mayores 10 ppm los valores de R_p son máximos y con poca variación entre ellos.

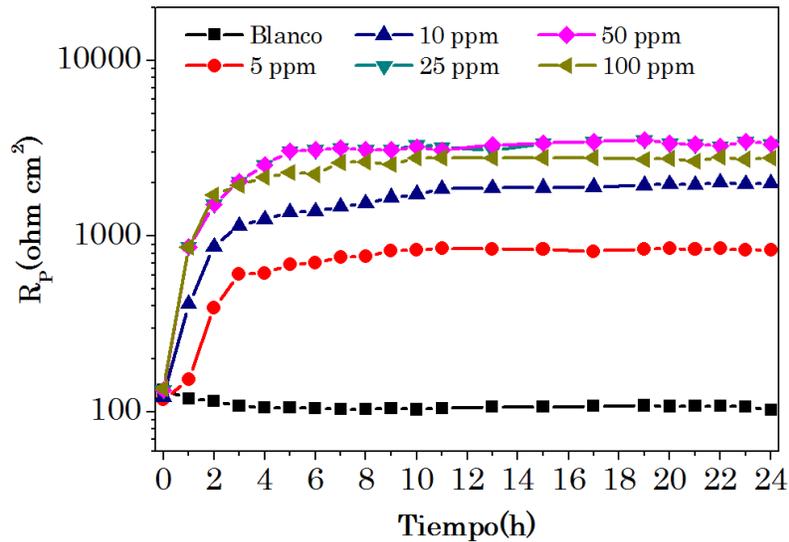
Al igual que en el caso del inhibidor tipo imidazolina, en general se observó una disminución en la velocidad de corrosión con la adición del inhibidor 2-MBI debido a su adsorción y formación de una película protectora sobre la superficie metálica. El 2-MBI comparado con la imidazolina produce valores de R_p menores en el acero en la condición de templado y recocido de un promedio aproximado de 4,000 ohm-cm² menos, mientras que en la condición de llegada aumenta para algunas concentraciones hasta 6,000 ohm-cm², por lo tanto se puede decir que el 2-MBI actúa de manera más eficiente en el acero API X70 en la condición de llegada y la imidazolina en el acero API X70 con tratamientos térmicos.



a)



b)



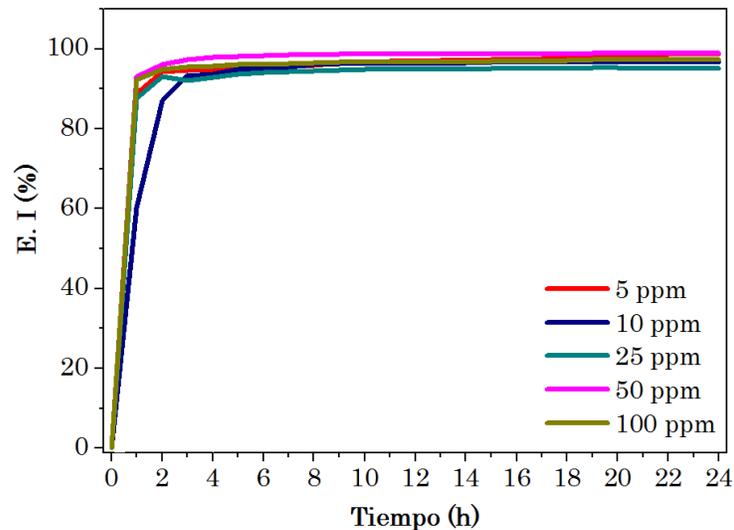
(c)

Figura 4.11. Efecto de la concentración del inhibidor 2-MBI sobre los valores de la R_p del acero API X70 en las condiciones de a) llegada, b) templado y recocido, después de 24 h en una solución NaCl al 3.5% saturada con CO_2 a 50 °C.

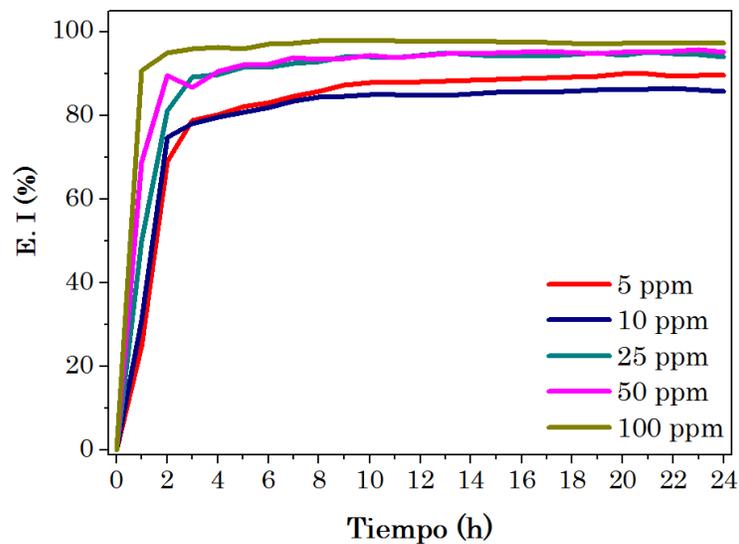
Las Figuras 4.12 (a-c) muestran el efecto de la concentración del inhibidor 2-MBI sobre la eficiencia de inhibición del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, respectivamente, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO_2 a 50 °C.

Se observa que con la adición del inhibidor 2-MBI se obtienen las mayores eficiencias de inhibición para el acero en su condición de llegada. Las eficiencias de inhibición son más altas a todas las concentraciones en comparación con la imidazolina, esto puede ser debido a que el 2-MBI contiene en su molécula dos pares de electrones libres sobre el átomo de azufre mientras que el átomo de nitrógeno tiene solo uno, al ser el átomo de azufre menos electronegativo que el átomo de nitrógeno, es más fácil que los átomos de azufre donen electrones a los átomos de Fe que los átomos de nitrógeno

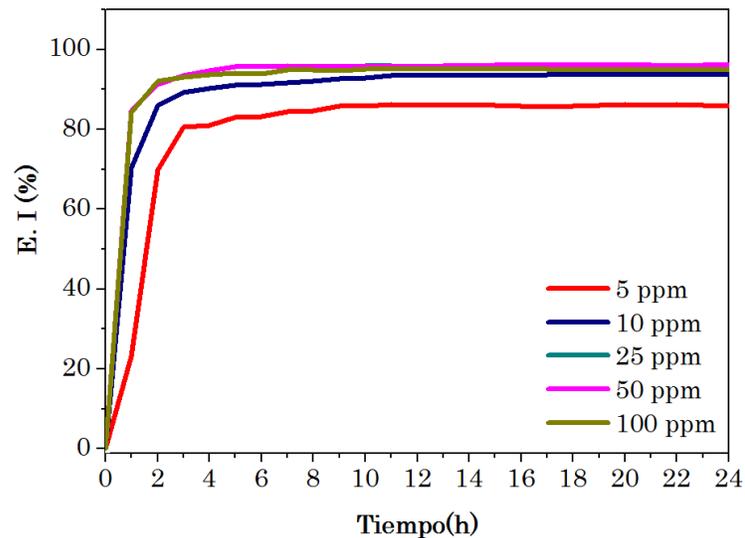
para formar los enlaces covalentes coordinados, por lo tanto las moléculas del 2-MBI pueden adsorberse en la superficie del acero más fácilmente que las moléculas de la imidazolina, sin embargo con los tratamientos térmicos la eficiencia de inhibición del 2-MBI disminuye ligeramente lo que indica que el cambio de la microestructura del acero afecta la eficiencia de inhibición.



a)



b)



c)

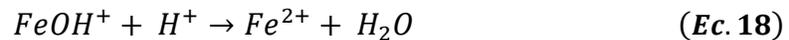
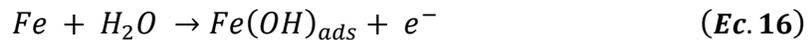
Figura 4.12. Efecto de la concentración del inhibidor 2-MBI sobre la eficiencia de inhibición del acero API X70 en las condiciones de a) llegada, b) templado y recocido, después de 24 en una solución de NaCl al 3.5% con CO₂ a 50 °C.

4.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Las Figuras 4.13 (a-c) muestran los diagramas de Nyquist y Bode para el acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, después de 24 h en una solución saturada de NaCl al 3.5% con CO₂ a 50 °C.

A partir del diagrama de Nyquist (Fig. 4.13a) se observa presencia de un semicírculo capacitivo con su centro en el eje real. Esto sugiere que el proceso de corrosión del acero API X70 en sus condiciones de llegada, templado y recocido es controlado principalmente por transferencia de carga. El diámetro del semicírculo aumenta con los tratamientos térmicos siendo mayor en el acero templado, esto significa un incremento en la resistencia a la transferencia de carga. En la región de baja frecuencia se observa la presencia

de un bucle inductivo. Se ha indicado [78] que la presencia de un bucle inductivo es debido a la adsorción de FeOH como especie intermedia de la hidrólisis del Fe (ecuación 16).

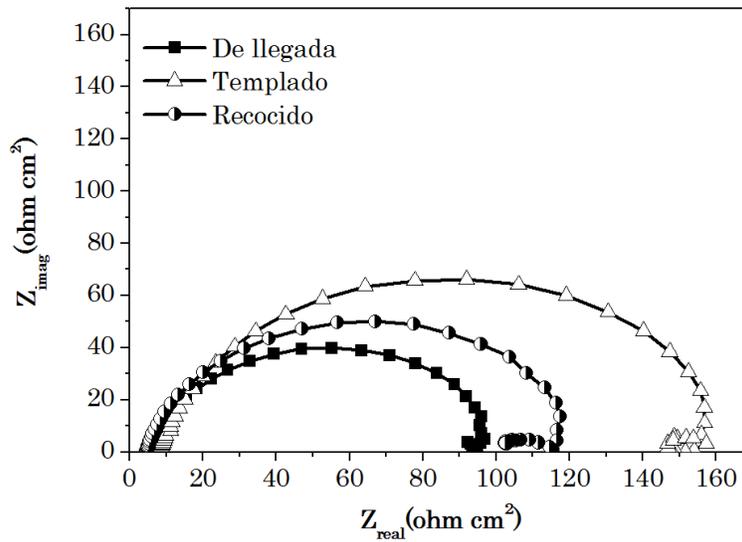


También se observa un aumento en la impedancia imaginaria con los tratamientos térmicos, es decir una disminución en la capacitancia de la doble capa electroquímica. Esto sugiere que en la superficie del acero API X70 en la condición de templado se forma una capa de productos de corrosión más protectora. De acuerdo con lo discutido anteriormente, en su condición de temple, el acero mostró el menor tamaño de grano, y de acuerdo con lo reportado por Ralston y Birbilis [73], una estructura de granos finos en contacto con un electrolito que promueve pasividad presenta una velocidad de pasivación más rápida y películas más estables en comparación con estructuras de granos más gruesos.

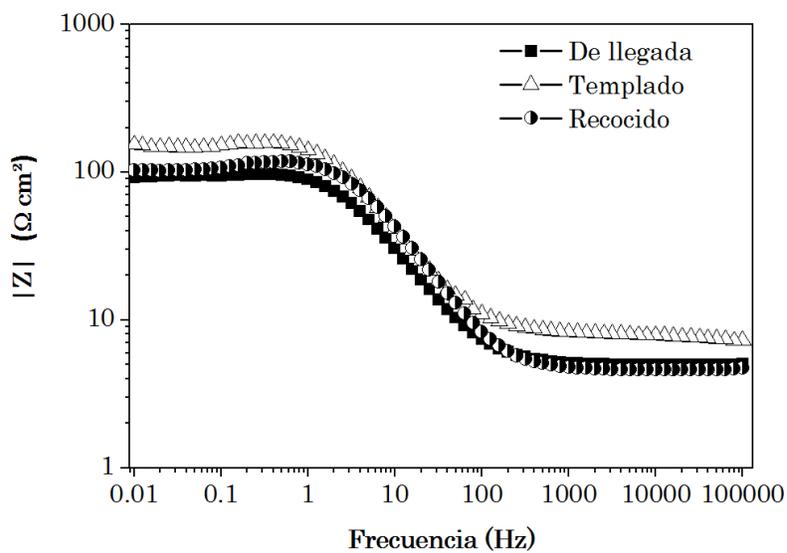
Con respecto al diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia (Fig. 4.13b), en la región de baja frecuencia se observa un aumento en el valor del módulo de impedancia con los tratamientos térmicos, siendo mayor en el acero en la condición de templado, lo cual indica una mayor resistencia a la corrosión.

Del diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase (Fig. 4.13c), se observa que el acero API X70 en la condición de llegada presenta un ángulo de fase máximo de -54° a 14 Hz, en la condición de templado el ángulo de fase es similar (-54°), mientras que en la condición de recocido se observa un ligero incremento en el ángulo de fase máximo (-59° a 25 Hz). En general no es evidente un incremento significativo en el máximo del ángulo de fase, lo que

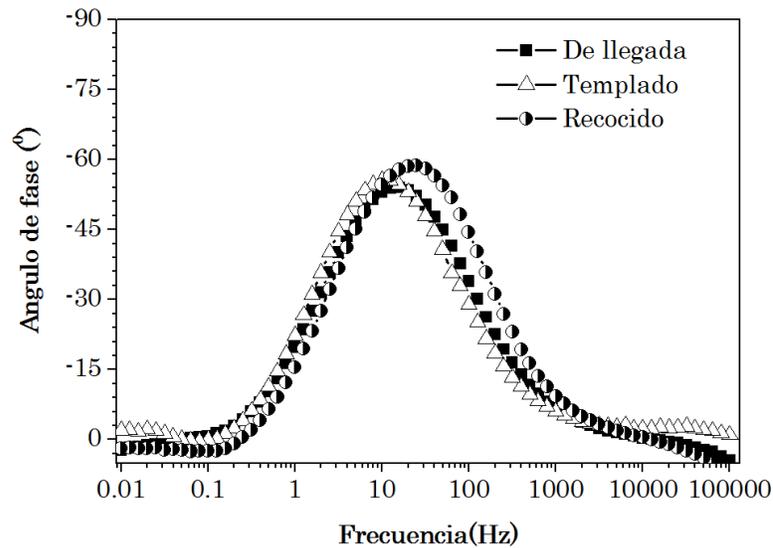
indica que no obstante que se observó un ligero incremento en el módulo de impedancia, las propiedades capacitivas de la superficie del acero son similares.



a)



b)



c)

Figura 4.13. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b y c) para el acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

En las Figuras 4.14 a 4.16 se muestra el efecto de la concentración del inhibidor tipo imidazolina sobre la evolución de los diagramas de Nyquist y Bode del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, respectivamente, después de 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

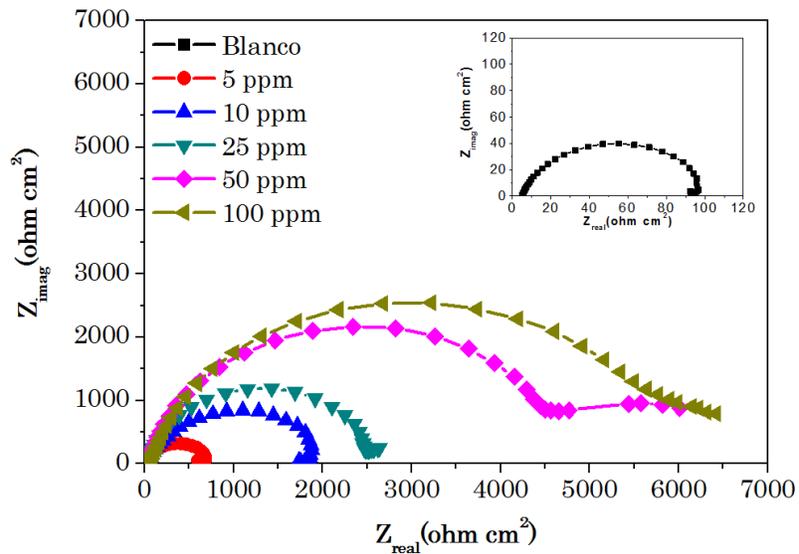
En el diagrama de Nyquist del acero API X70 en la condición de llegada (Fig. 4.14a) se observa la formación aparente de un solo semicírculo capacitivo cuyo diámetro incrementa con la concentración de inhibidor tipo imidazolina adicionado. A frecuencias bajas, menores a 0.1 Hz, se observa la posible formación de un bucle inductivo cuya formación se ha atribuido a la

adsorción/desorción de especies intermedias en la hidrólisis del Fe [78]. Lo anterior sugiere que el proceso de corrosión es controlado tanto por transferencia de carga como por transporte de masa. El incremento en los diámetros de los semicírculos capacitivos indica que para concentración de inhibidor mayores a 5 ppm la eficiencia de inhibición lograda es mayor al 90%.

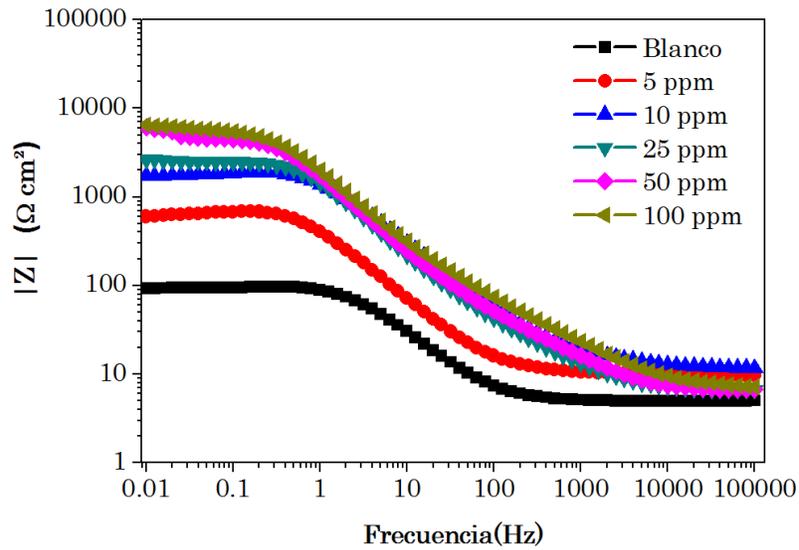
Del diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia (Figs. 4.14b), en la región de alta frecuencia se observa que solo el blanco (ausencia de inhibidor) y 5 ppm, muestran el desarrollo del plateau de alta frecuencia a partir de los 1,000 Hz, a mayores concentraciones de inhibidor el plateau se empieza a formar a frecuencias arriba de los 10,000 Hz. Se ha sugerido que este comportamiento es debido a la presencia de fases adsorbidas y/o formadas sobre la superficie metálica las cuales crean una interfaz adicional entre el electrolito y la superficie metálica [52, 53, 79]. En todos los casos, en la región de frecuencia intermedia ($1-10 > \text{Hz} < 1,000$) se observa el desarrollo de una relación lineal ($\log f - \log |Z|$) con aparentemente una sola pendiente, cuyo valor incrementa con la concentración de inhibidor adicionado. Por otro lado, en la región de baja frecuencia ($f < 1-10 \text{ Hz}$) se observa claramente la presencia del plateau de baja frecuencia para concentraciones de inhibidor hasta 10 ppm, a concentraciones mayores éste se forma a frecuencias menores a 0.01 Hz. El comportamiento observado a bajas frecuencias es coincidente con el observado en el diagrama de Nyquist, es decir, al incrementar la concentración de inhibidor incrementa el módulo de impedancia y por tanto la resistencia a la transferencia de carga.

Del diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase (Figura 4.14c) se observa un comportamiento coincidente con la evolución del módulo de impedancia. En la región de alta frecuencia se observa la presencia de una constante de tiempo cuya magnitud incrementa al incrementar la concentración del inhibidor alcanzando un ángulo de fase máximo alrededor

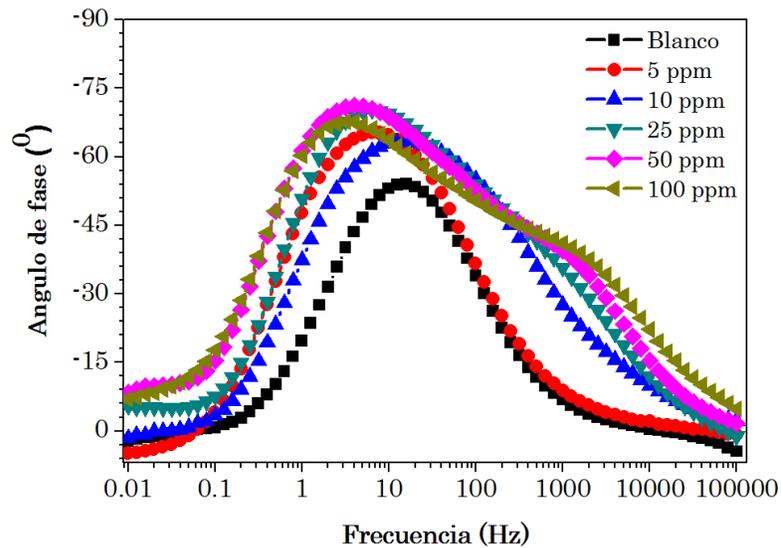
de los 40° aproximadamente. En la región de frecuencia intermedia se observa la presencia de una segunda constante de tiempo cuyo ángulo de fase máximo también incrementa al incrementar la concentración de inhibidor con valores entre $65-70^\circ$ para concentraciones de inhibidor mayores a 10 ppm. Además, se observa que, al incrementar la concentración de inhibidor, la constante de tiempo se desplaza a frecuencias menores de alrededor de los 20 Hz (sin inhibidor) a alrededor de 5 Hz a concentraciones mayores a las 10 ppm. La evolución de la segunda constante de tiempo sugiere una mayor cobertura de la superficie y por tanto una superficial más capacitiva [80].



a)



b)



c)

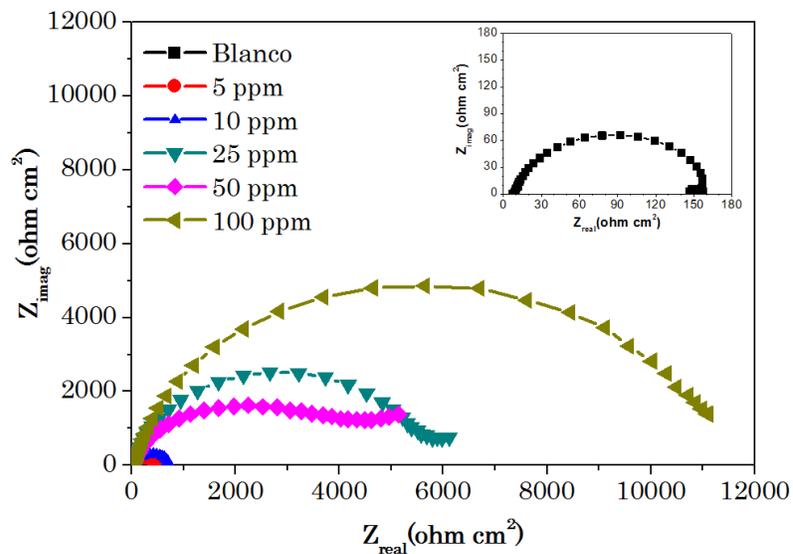
Figura 4.14. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b y c) para el acero API X70 en su condición de llegada, después de 24 h en una solución saturada de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ y diferentes concentraciones del inhibidor tipo imidazolina a 50 °C.

Respecto al acero API X70 con tratamiento de templado, la Figura 4.15a muestra el diagrama de Nyquist, de manera muy similar a lo observado con el acero en su condición de llegada, es visible la formación de aparentemente un solo semicírculo capacitivo cuyo diámetro también incrementa al incrementar la concentración de inhibidor adicionado. De igual forma, a frecuencias bajas (< 0.1 Hz) se observa la posible formación de un bucle inductivo, excepto a 100 ppm. La magnitud del diámetro de los semicírculos capacitivos indica que para concentración de inhibidor mayores a 10 ppm la eficiencia de inhibición es mayor al 90%, y 100 ppm mayor al 95%.

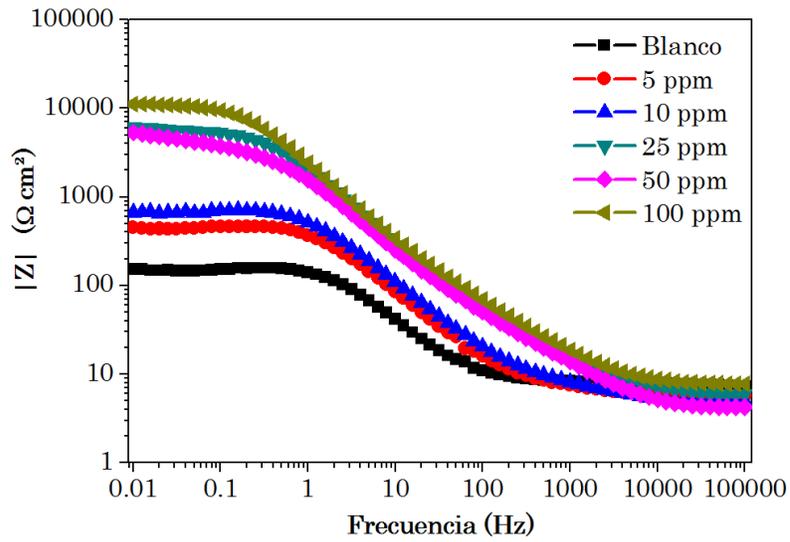
Del diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia (Fig. 4.15b), en la región de alta frecuencia se observa que en presencia del inhibidor el plateau de alta frecuencia se empieza a formar arriba de los 1,000 Hz. Como ya fue indicado, este comportamiento es debido a la presencia de fases adsorbidas y/o formadas sobre la superficie metálica las cuales crean una interfaz adicional entre el electrolito y la superficie metálica [81]. En todos los casos, en la región de frecuencia intermedia se observa el desarrollo de una relación lineal ($\log f - \log |Z|$) con aparentemente una sola pendiente. La pendiente y amplitud de esta relación incrementa significativamente al incrementar la concentración de inhibidor adicionado. En la región de baja frecuencia sólo el blanco, 5 y 10 ppm de inhibidor muestran la presencia evidente del plateau de baja frecuencia, a concentraciones mayores de inhibidor éste se forma a frecuencias menores a 0.01 Hz. En estos casos la magnitud del módulo de impedancia es mayor al último valor registrado.

El diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase (Figura 4.15c) muestra un comportamiento coincidente con la evolución del módulo de impedancia. En la región de alta frecuencia se observa la presencia de una constante de tiempo cuya magnitud incrementa al incrementar la concentración del inhibidor

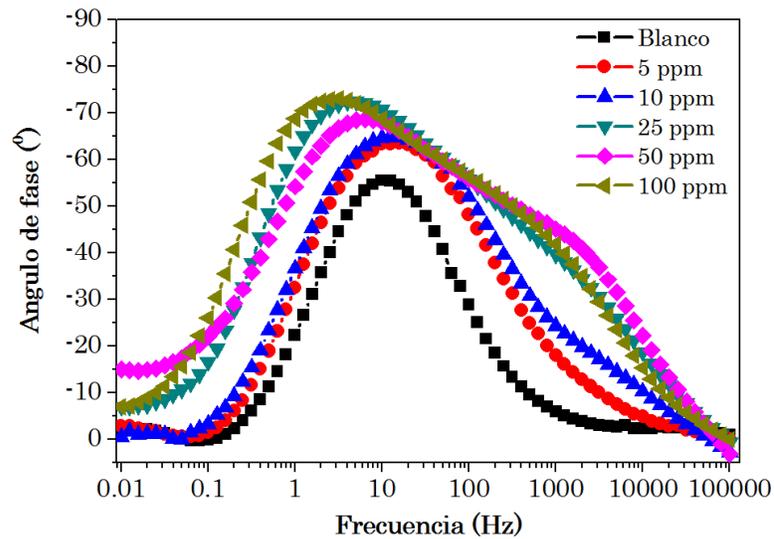
hasta las 10 ppm, a concentraciones mayores el ángulo de fase máximo oscila entre 40-45°. En la región de frecuencia intermedia se observa la presencia de una segunda constante de tiempo con un ángulo de fase máximo incrementando al incrementar la concentración de inhibidor. Sus valores máximos oscilan entre 65-75° para concentraciones de inhibidor mayores a 10 ppm. De nueva cuenta se observa que, al incrementar la concentración de inhibidor, la constante de tiempo se desplaza a frecuencias menores de los 20 Hz (sin inhibidor) a alrededor de 2 Hz con 100 ppm de inhibidor.



a)



b)



c)

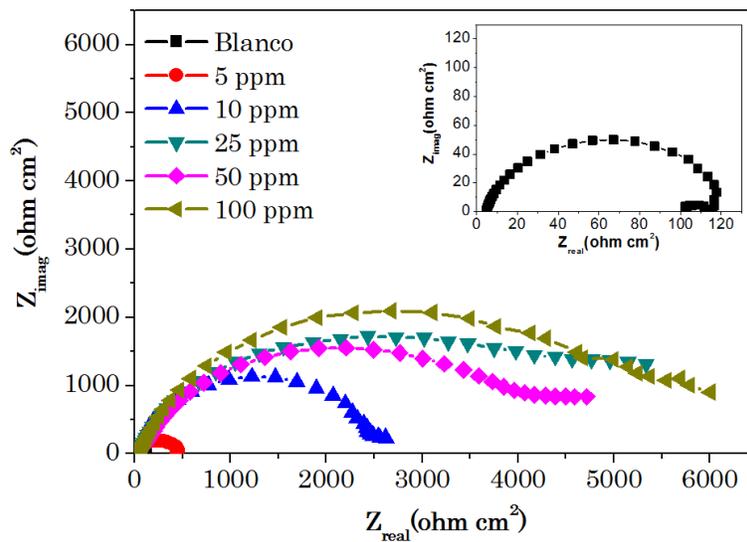
Figura 4.15. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b y c) para el acero API X70 en su condición de templado, después de 24 h en una solución saturada de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ y diferentes concentraciones del inhibidor tipo imidazolina a 50 °C.

Respecto al acero API X70 con tratamiento de recocido, del diagrama de Nyquist (Figura 4.16a) se observa mucha similitud en las magnitudes de las impedancias reales e imaginarias con lo observado para el acero en su condición de llegada (Figura 4.14a). En general también se observa la presencia aparente de un solo semicírculo capacitivo cuyo diámetro también incrementa al incrementar la concentración de inhibidor adicionado. De igual forma, a frecuencias bajas se observa la posible formación de un bucle inductivo. La magnitud del diámetro de los semicírculos capacitivos indica que para concentración de inhibidor mayores a 5 ppm la eficiencia de inhibición es mayor al 90%.

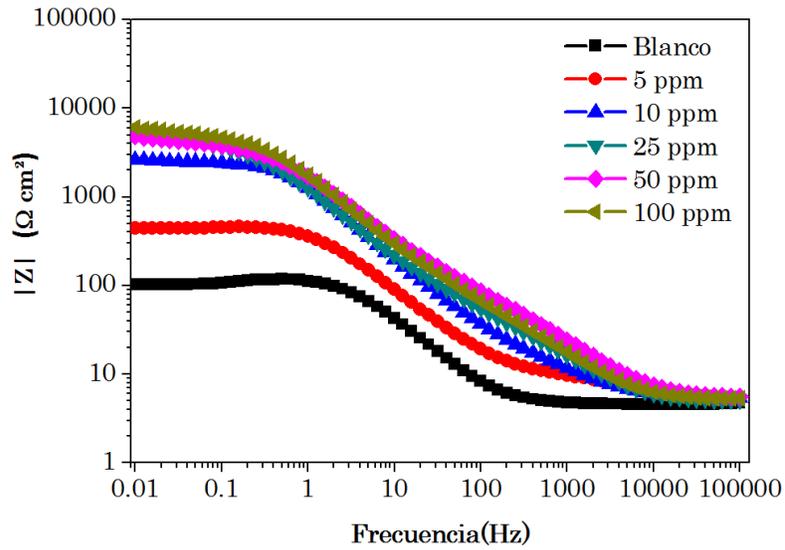
El diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia (Fig. 4.16b), en la región de alta frecuencia muestra que en presencia del inhibidor el plateau de alta frecuencia se empieza a formar arriba de los 1,000 Hz. De nueva cuenta, este comportamiento se ha asociado a la presencia de fases adsorbidas y/o formadas sobre la superficie metálica las cuales crean una interfaz adicional entre el electrolito y la superficie metálica [81]. Al igual que en los casos anteriores (llegada y temple), en la región de frecuencia intermedia se observa el desarrollo de una relación lineal ($\log f - \log |Z|$) con aparentemente una sola pendiente, y cuya pendiente y amplitud de esta relación incrementa significativamente al incrementar la concentración de inhibidor adicionado. En la región de baja frecuencia, también el blanco, 5 y 10 ppm de inhibidor muestran la presencia del plateau de baja frecuencia, a concentraciones mayores su formación se observa a frecuencias menores a 0.01 Hz. Por tanto, en estos casos la magnitud del módulo de impedancia es mayor al último valor registrado.

Del diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase (Figura 4.16c) se observa un comportamiento coincidente con la evolución del módulo de

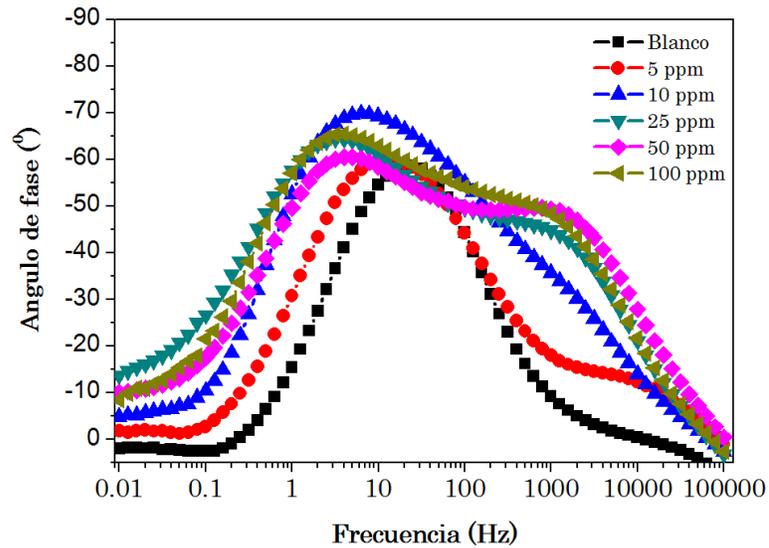
impedancia y muy similar a lo observado con el acero en su condición de llegada y temple. En la región de alta frecuencia se observa la presencia de una constante de tiempo con un ángulo de fase máximo incrementando al incrementar la concentración del inhibidor hasta las 10 ppm, y a concentraciones mayores el ángulo de fase máximo oscila entre 45-55°. En la región de frecuencia intermedia se observa la presencia de una segunda constante de tiempo con un ángulo de fase máximo que incrementa hasta las 10 ppm (70°) y a concentraciones mayores tiende a disminuir entre 60-65°. De nueva cuenta la constante de tiempo tiende a desplazarse a frecuencias menores al incrementar la adición del inhibidor (20 Hz → 3 Hz).



a)



b)



c)

Figura 4.16. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b y c) para el acero API X70 en su condición de recocido, después de 24 h en una solución saturada de NaCl al 3.5% saturada con CO_2 y diferentes concentraciones del inhibidor tipo imidazolina a 50 °C.

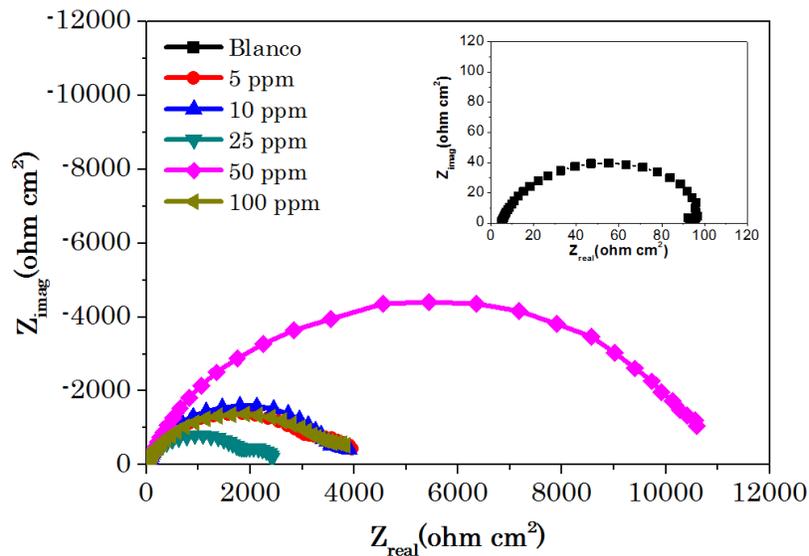
En las Figuras 4.17 a 4.19 se muestra el efecto de la concentración del inhibidor 2-MBI en la evolución de los diagramas de Nyquist y de Bode del acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, respectivamente, inmerso durante 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

El diagrama de Nyquist para el acero API X70 en su condición de llegada (Fig. 4.17a) se observa la formación de semicírculos capacitivos a todas las concentraciones de 2-MBI. No se observa una secuencia lógica entre el diámetro de los semicírculos capacitivos y la concentración de inhibidor adicionado, esto puede estar asociado con la baja solubilidad del inhibidor en agua [82]. Sin embargo, con la adición de 50 ppm se obtuvo la mayor resistencia a la transferencia de carga, con valores mayores a los obtenidos con el inhibidor tipo imidazolina.

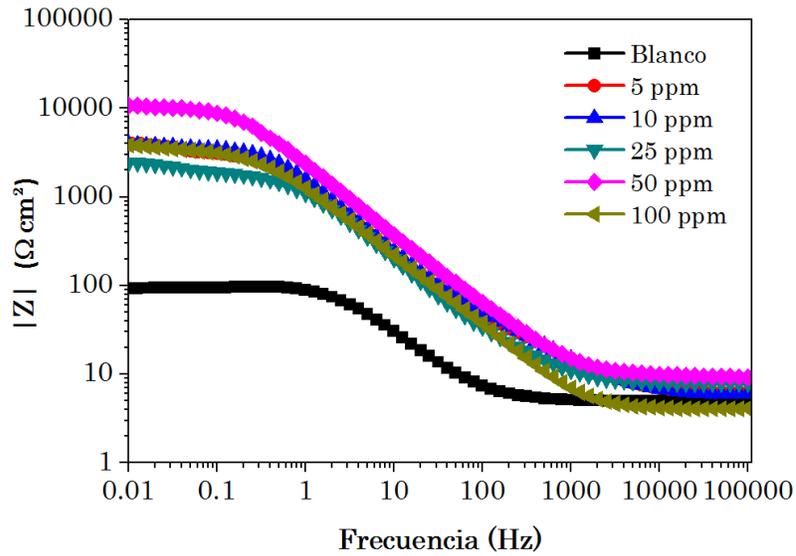
Del diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia (Figura 4.17b), en la región de alta frecuencia se observa la presencia del plateau correspondiente, sin embargo, con la adición de inhibidor se observa que el plateau se empieza a formar ligeramente arriba de los 1,000 Hz. En la región de frecuencia intermedia, en todos los casos se observa la formación de una relación lineal con aparentemente una sola pendiente. En la región de baja frecuencia se observa la formación del aparente plateau de baja frecuencia.

A partir del diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase (Figura 4.17c), solo a concentraciones de inhibidor mayores a 5 ppm se observa la presencia de una constante de tiempo alrededor de 200-500 Hz, y a frecuencias menores (1-5 Hz) se observa la presencia de otra constante de tiempo con un máximo de ángulo de fase de 65-70°. A diferencia de lo observado con la adición del inhibidor tipo imidazolina, en este caso, ambas constantes de tiempo se

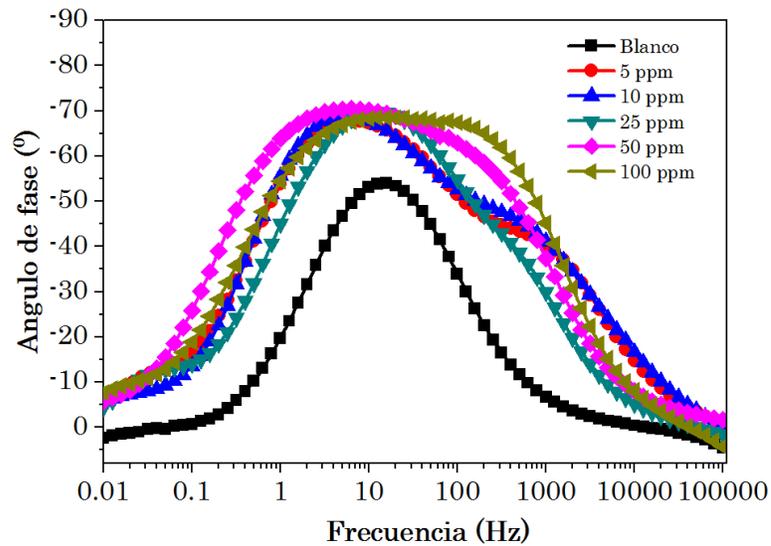
encuentran ubicadas en la región de frecuencia intermedia. Esto puede deberse a la naturaleza del inhibidor y a la forma en que éste es adsorbido sobre la superficie metálica, de forma plana o perpendicular [83]. En el primer caso (adsorción plana), la adsorción del inhibidor se manifiesta por un incremento en el ángulo de fase de la constante de tiempo (como se observa con 5 ppm) o por la formación de otra constante de tiempo a frecuencias mayores (como ocurrió a concentraciones mayores a 5 ppm) debido al engrosamiento de la película de inhibidor adsorbido. En el segundo caso, la adsorción del inhibidor se observa por la formación de una constante de tiempo en la región de alta frecuencia, debido a la presencia de la cadena hidrofóbica (cadena hidrocarbonada) la cual generalmente forma una nueva interfaz (de naturaleza oleosa) entre el electrolito y la superficie metálica.



a)



b)



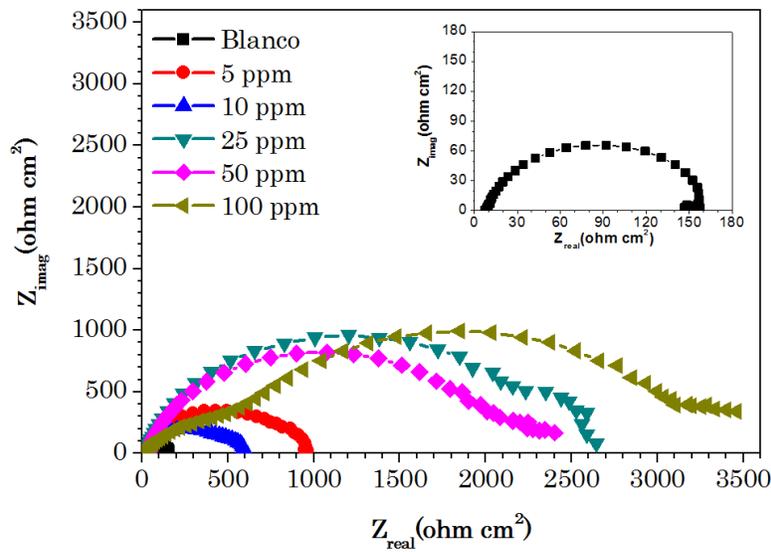
c)

Figura 4.17. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b y c) para el acero API X70 en su condición de llegada, después de 24 h en una solución saturada de NaCl al 3.5% saturada con CO_2 y diferentes concentraciones del inhibidor 2-MBI a 50 °C.

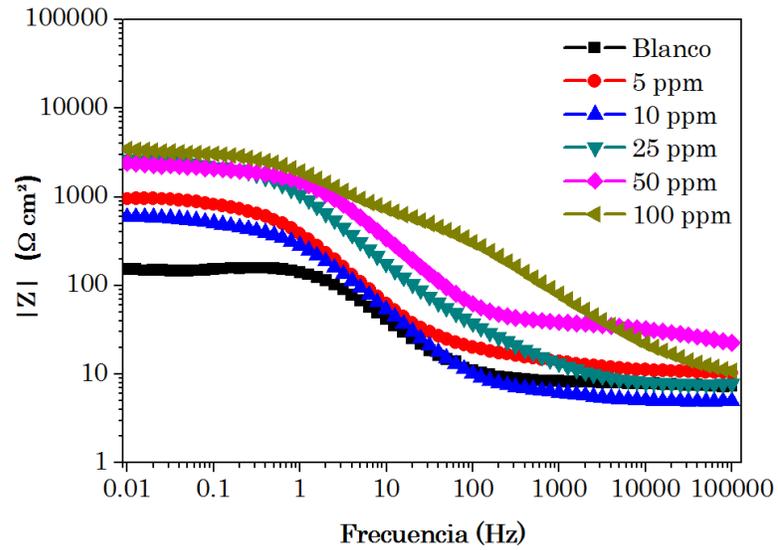
En el caso del acero API X70 en su condición de temple, del diagrama de Nyquist (Fig. 4.18a) se observa que hasta una concentración de inhibidor 2-MBI de 50 ppm es visible la formación aparente de un semicírculo capacitivo, y solo a 100 ppm de inhibidor es evidente la presencia de un semicírculo capacitivo adicional a altas frecuencias. Se observa una aparente correlación en el diámetro de los semicírculos con la concentración de inhibidor adicionado, siendo que al incrementar la concentración de inhibidor incrementa la resistencia a la transferencia de carga. Sin embargo, los valores de resistencia a la transferencia de carga observados son menores a aquellos registrados por el acero en su condición de llegada (Fig. 4.17a).

Del diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia (Figura 4.18b), en la región de alta frecuencia se observa que en presencia del inhibidor el plateau correspondiente se empieza a formar a frecuencias mayores (3,000-10,000 Hz), en el caso de 50 y 100 ppm el plateau se forma a frecuencias mayores 100,000 Hz. Es posible que este comportamiento sea debido a la formación o adsorción de una película de inhibidor gruesa, pero con mucha porosidad. En la región de frecuencia intermedia hasta los 25 ppm se observa la formación de una relación lineal con aparentemente una sola pendiente. Solo en el caso de 50 y 100 ppm se observa claramente dos relaciones líneas, siendo que la primera inicia en la región de alta frecuencia y la segunda en la región de frecuencia intermedia. En todos los casos, en la región de baja frecuencia se observa la formación aparente de plateau de baja frecuencia, es decir, no se observa claramente una región enteramente horizontal, esto puede estar asociado a procesos de difusión o adsorción de especies ocurriendo sobre la superficie del acero.

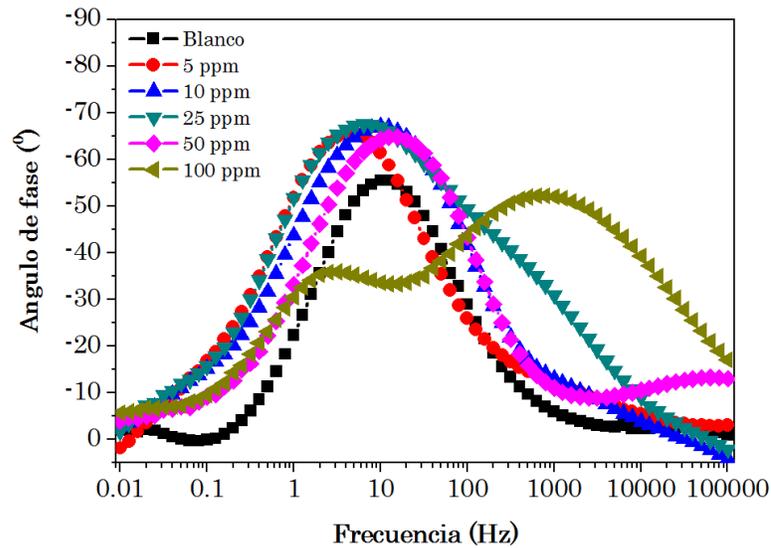
El diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase (Figura 4.18c), se observa que a todas las concentraciones de inhibidor el ángulo de fase tiende a cero a frecuencias mayores a 1000 Hz. A concentraciones mayores a 10 ppm es evidente la formación de una constante de tiempo con un máximo de ángulo de fase aproximadamente de 55° con 100 ppm. La segunda constante de tiempo se observa en el rango de 5-10 Hz con un máximo de ángulo de fase entre $65-70^\circ$ a todas las concentraciones, excepto con 100 ppm (35°). Esto último puede ser consecuencia por la formación-adsorción de una película de inhibidor porosa que no impide la difusión de las especies agresivas a la superficie metálica.



a)



b)



c)

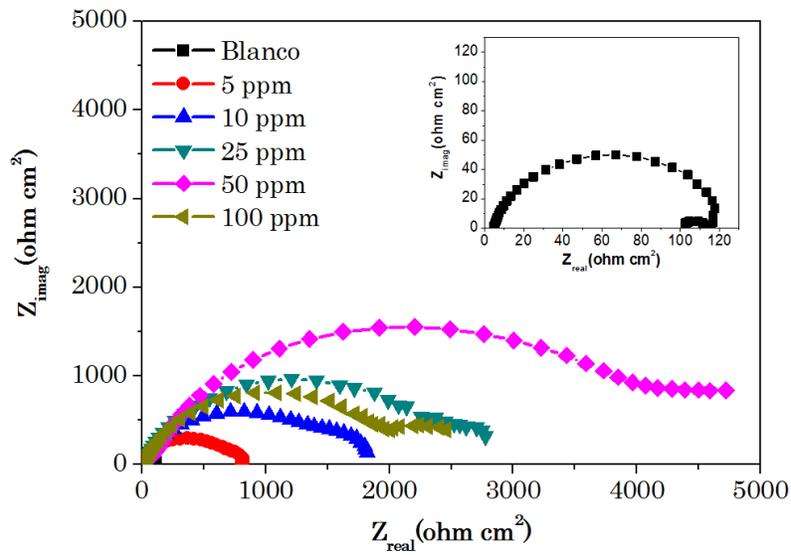
Figura 4.18. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b y c) para el acero API X70 en su condición de templado, después de 24 h en una solución saturada de NaCl al 3.5% saturada con CO_2 y diferentes concentraciones del inhibidor 2-MBI a 50 °C.

El acero API X70 en su condición de recocido de acuerdo con el diagrama de Nyquist (Fig. 4.19a) muestra la formación aparente de un semicírculo capacitivo cuyo diámetro incrementa con la concentración de inhibidor adicionado hasta los 50 ppm, con 100 ppm el diámetro del semicírculo capacitivo tiende a disminuir. De igual forma, a todas las concentraciones de inhibidor es evidente la presencia de un loop en la región de bajas frecuencias. Los valores de resistencia a la transferencia de carga observados son mayores a aquellos registrados por el acero en su condición de templado (Fig. 4.18a) pero menores a los registrados por el acero en su condición de llegada (Fig. 4.17a).

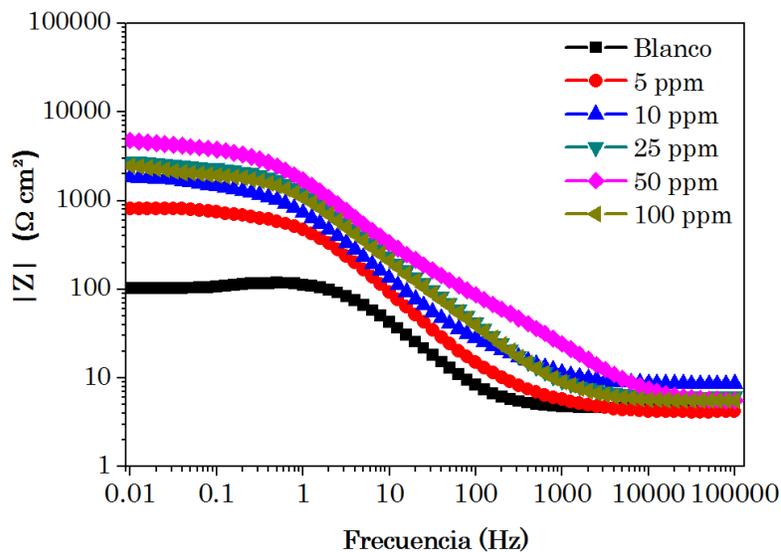
El diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia (Figura 4.19b) en la región de alta frecuencia muestra que en presencia del inhibidor el plateau correspondiente se empieza a formar a frecuencias mayores a los 1000 Hz. En la región de frecuencia intermedia aparentemente solo con 50 ppm se observa la presencia de dos relaciones lineal, siendo que la primera inicia en la región de alta frecuencia. En todos los casos, en la región de baja frecuencia se observa la formación aparente de plateau de baja frecuencia, es decir, no se observa claramente una región enteramente horizontal, esto es consistente con el loop observado en el diagrama de Nyquist.

El diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase (Figura 4.19c), en la región de alta frecuencia se observa que a todas las concentraciones de inhibidor el ángulo de fase tiende a cero a frecuencias mayores a 1000 Hz, con la adición de 50 ppm de inhibidor es evidente la formación de una constante de tiempo con un máximo de ángulo de fase aproximadamente de 55° . En la región de frecuencia intermedia se observa la presencia de dos constantes de tiempo, excepto a 50 ppm, siendo la primera alrededor de los 300 Hz con un ángulo de fase máximo alrededor de 65° para 25 y 100 ppm, y la segunda

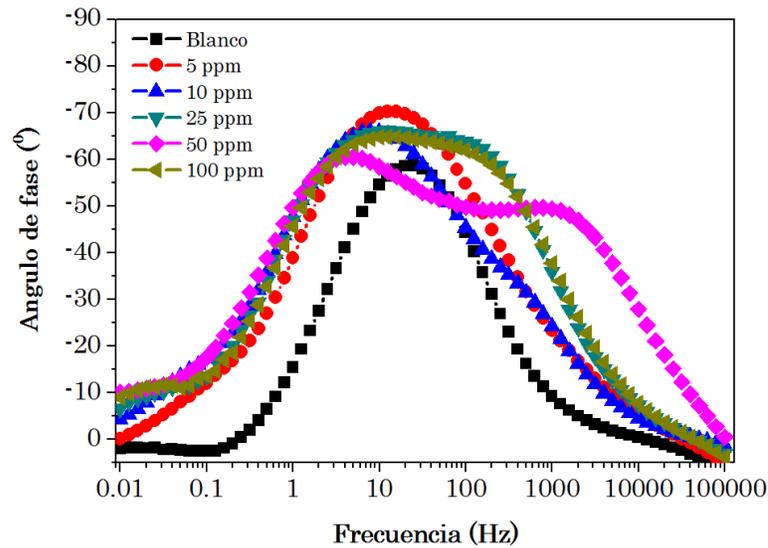
constante de tiempo se observa en el rango de 3-20 Hz con un máximo de ángulo de fase entre 60-70° a todas las concentraciones. En la región de baja frecuencia se observa que el ángulo de fase tiende a cero a frecuencias menores a 0.01 Hz.



a)



b)



c)

Figura 4.19. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b y c) para el acero API X70 en su condición de recocido, después de 24 h en una solución saturada de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ y diferentes concentraciones del inhibidor 2-MBI a 50 °C.

Las Tablas 4.4 y 4.5 muestran los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de los diagramas de Nyquist para el acero API X70 en las condiciones de llegada, templado y recocido, en presencia de la imidazolina y el 2-MBI, respectivamente, tales como la resistencia a la solución (R_s), resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), resistencia de la película (R_f), capacitancia a la doble capa (C_{dl}), capacitancia de la película (C_f) y la eficiencia del inhibidor (E.I).

La R_s se determinó por el método manual en función del digrama de Nyquist desde cero hasta su primer punto de impedancia a altas frecuencias, mientras que la R_f se determinó a partir del inicio del segundo semicírculo menos la resistencia a la transferencia de carga. La R_{ct} corresponde al diámetro del semicírculo de baja frecuencia.

Los valores para la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) y capacitancia de la película (C_f) se determinaron utilizando la ecuación 19.

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{ct}} \quad (Ec. 19)$$

Donde f_{max} es el valor de frecuencia para el cual la parte imaginaria de la impedancia es máxima.

La eficiencia del inhibidor se encontró utilizando la ecuación 20.

$$E. I\% = \frac{R_{ct}^i - R_{ct}^0}{R_{ct}^i} \times 100 \quad (Ec. 20)$$

Donde R_{ct}^0 y R_{ct}^i son la resistencia a la transferencia de carga en ausencia y presencia del inhibidor, respectivamente.

A partir de los parámetros electroquímicos calculados (Tablas 4.4 y 4.5) se observa que los tratamientos térmicos realizados mejoraron la resistencia a la corrosión del acero API X70, siendo el temple el que mayor resistencia a la transferencia de carga mostró.

Con la adición de imidazolina, como inhibidor de la corrosión, se observa un gran incremento en la resistencia a la transferencia de carga y una disminución en la capacitancia de la doble capa electroquímica. Su desempeño fue función de la condición microestructural del acero y de la concentración de inhibidor adicionado. Siendo que con la condición de temple se observó la mayor eficiencia de inhibición y en la condición de recocido el comportamiento fue similar que en la condición de llegada. En general con una concentración de inhibidor mayor a los 10 ppm se obtuvo una eficiencia de inhibición mayor al 95% en todos los casos.

Tabla 4.4. Efecto de la concentración de la imidazolina sobre los parámetros electroquímicos obtenidos de los datos de EIS del acero API X70 sin y con tratamientos térmicos en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

Acero X70	C _{inh} (ppm)	R _s (Ω cm ²)	R _{ct} (Ω cm ²)	R _f (Ω cm ²)	C _{dl} (μF/cm ²)	C _f (μF/cm ²)	E.I (%)
De llegada	Blanco	5.02	91.84	-	688.75	-	-
	5	9.72	671.06	-	377.04	-	86.31
	10	11.76	1865.10	-	171.04	-	95.08
	25	6.66	2462.74	172.15	129.56	1.84E04	96.27
	50	6.71	4556.70	1454.75	87.59	1.73E03	97.98
	100	7.19	5483.88	-	91.63	-	98.33
Templado	Blanco	7.31	149.61	-	533.0	-	-
	5	5.76	457.39	-	438.93	-	67.29
	10	4.91	695.20	-	363.95	-	78.48
	25	5.97	5388.92	731.72	93.25	5.46E03	97.22
	50	4.24	4327.31	-	92.27	-	96.54
	100	7.81	11092.02	-	71.75	-	98.65
Recocido	Blanco	4.67	112.86	-	444.04	-	-
	5	5.38	453.21	-	351.96	-	75.10
	10	5.41	2414.00	210.04	132.15	1.20 E04	95.32
	25	5.13	4558.68	779.51	87.63	-	97.52
	50	5.61	4064.67	654.11	98.23	7.69E03	97.22
	100	5.36	4607.89	1397.66	86.65	1.80E03	97.55

Con la adición de 2-MBI, como inhibidor de la corrosión, también se observó un incremento en la resistencia a la transferencia de carga y una disminución en la capacitancia de la doble capa electroquímica, pero en menor magnitud que lo observado con la adición de imidazolina. En general su mejor desempeño se observó en el acero en su condición de llegado, es decir, los

tratamientos térmicos no mostraron una mejora apreciable en el desempeño del inhibidor. Solo en la condición de llegada se observaron eficiencias de inhibición mayores al 95% desde los 5 ppm. Con la condición de recocido también se obtuvieron eficiencias de inhibición al menos del 95% con concentraciones de inhibidor desde las 10 ppm. En la condición de temple el desempeño del inhibidor fue inferior.

De igual forma, se observa que los valores de R_{ct} son mayores que los de R_f . La disminución de la capacitancia a la doble capa indica el reemplazo de las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del metal por las moléculas orgánicas de los inhibidores [84]. La capacitancia de la película disminuye con la concentración de la imidazolina y el 2-MBI lo que podría deberse tanto al aumento de área donde las moléculas inhibitoras se absorben como el aumento de espesor de la película inhibitora [85].

Tabla 4.5. Efecto de la concentración del 2-MBI sobre los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de los datos de EIS para el acero API X70 sin y con tratamientos térmicos en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

Acero X70	C _{inh} (ppm)	R _s (Ω cm ²)	R _{ct} (Ω cm ²)	R _f (Ω cm ²)	C _{dl} (μF/cm ²)	C _f (μF/cm ²)	E.I (%)
De llegada	Blanco	5.02	91.84	-	688.75	-	-
	5	6.12	2954.79	1005.74	135.13	1.99E03	96.89
	10	6.01	3544.68	362.41	90.00	1.10E04	96.82
	25	7.93	1817.43	603.87	175.53	4.17E03	93.79
	50	9.25	10591.43	-	75.14	-	99.13
	100	4.12	3270.67	560.71	122.08	7.08E03	97.19
Templado	Blanco	7.31	149.61	-	533.0	-	-
	5	10.38	939.06	-	339.72	-	84.07
	10	4.99	502.09	95.01	399.86	2.65E04	70.20
	25	7.74	2227.38	414.89	143.23	7.65E03	93.28
	50	22.13	2322.51	-	137.36	-	93.56
	100	7.29	1108.91	244.40	287.69	1.63E04	86.51
Recocido	Blanco	4.67	112.86	-	444.04	-	-
	5	4.21	810.13	-	393.79	-	86.07
	10	8.65	1505.10	317.11	211.96	1.26E04	92.50
	25	6.19	2326.93	448.52	137.10	7.13E03	95.15
	50	5.61	9716.70	-	81.91	-	98.84
	100	5.59	2001.81	455.49	159.37	7.51E03	94.36

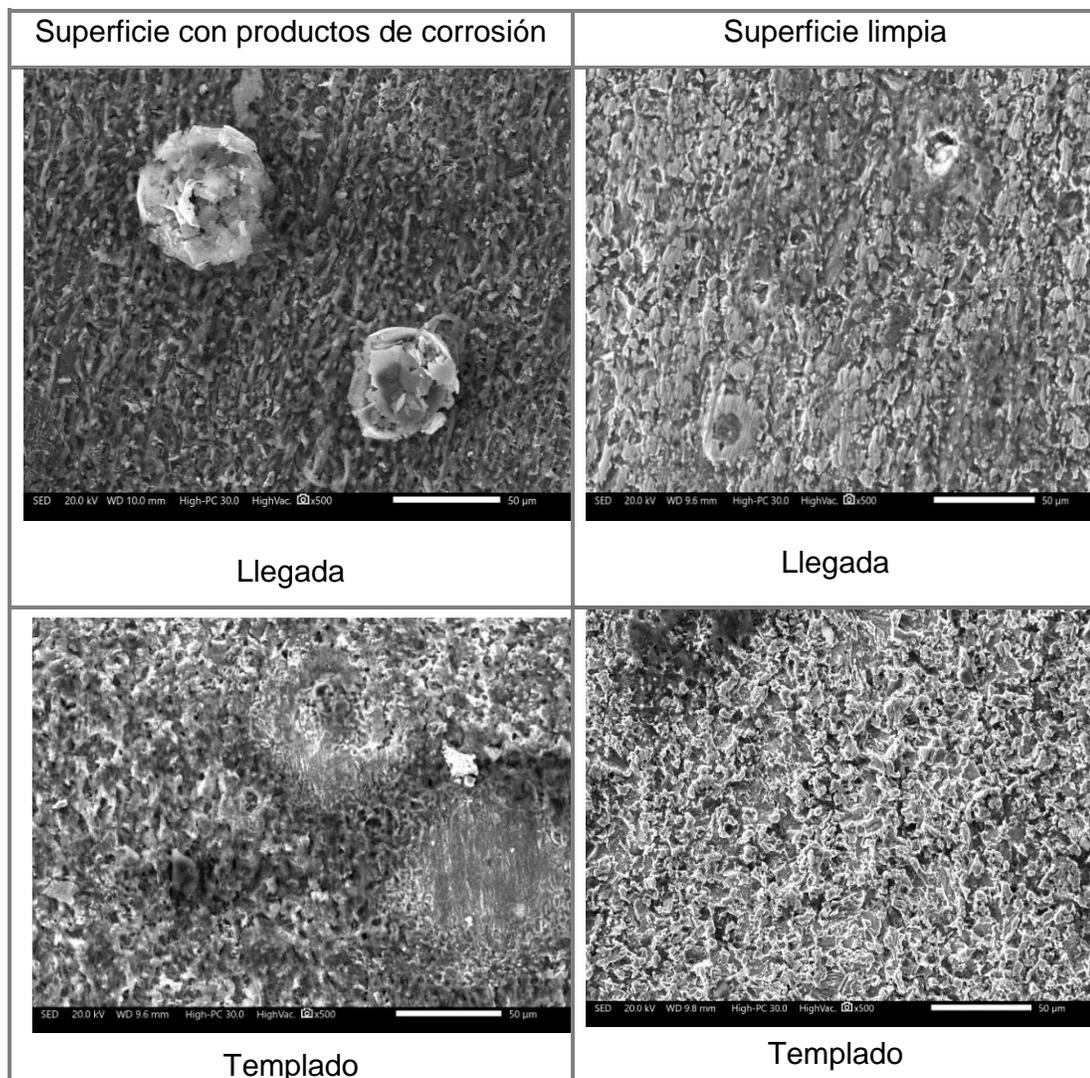
4.7 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

En la Figura 4.20 se muestran los aspectos morfológicos de la superficie del acero API X70 en su condición de llegada, templado y recocido después del ensayo de corrosión durante 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

En su condición de llegada el acero API X70 mostró una superficie con presencia de productos de corrosión como pueden ser carbonato de hierro (FeCO₃), óxidos y oxi-hidróxidos de hierro. En algunos puntos se observó la presencia de montículos con mayor acumulación de productos de corrosión. Al eliminar la capa de productos de corrosión se observó una superficie de aspecto rugoso con presencia de ataque por picaduras. Es posible que las zonas de picaduras correspondan a las zonas con mayor acumulación de productos de corrosión. Las evidencias anteriores indican que el acero en su condición de llegada es incapaz de desarrollar una capa de productos de corrosión de naturaleza protectora en las condiciones de ensayo realizadas en este estudio.

En su condición de templado, la superficie del acero aparentemente mostró una capa de productos de corrosión más compacta y homogénea que la observada en su condición de llegada. Al eliminar la capa de productos de corrosión es posible observar la presencia residual de productos de corrosión lo cual sugiere una mayor adherencia y por tanto más protectora no obstante que se observa una superficie más rugosa y con un aspecto similar a la de su microestructura. No obstante, lo anterior, la capa de productos de corrosión desarrollada no impidió la degradación del acero por acción del electrolito.

En su condición de recocido el acero mostró una superficie aparentemente libre de productos de corrosión o con la presencia de una delgada capa de productos de corrosión. En la condición de superficie limpia se observan características muy similares a la superficie del acero en su condición de temple. Los aspectos superficiales muestran una superficie con un aspecto similar a su microestructura, pero con menos rugosidad. De nueva cuenta, la capa de productos de corrosión formada no fue capaz de reducir la degradación del acero.



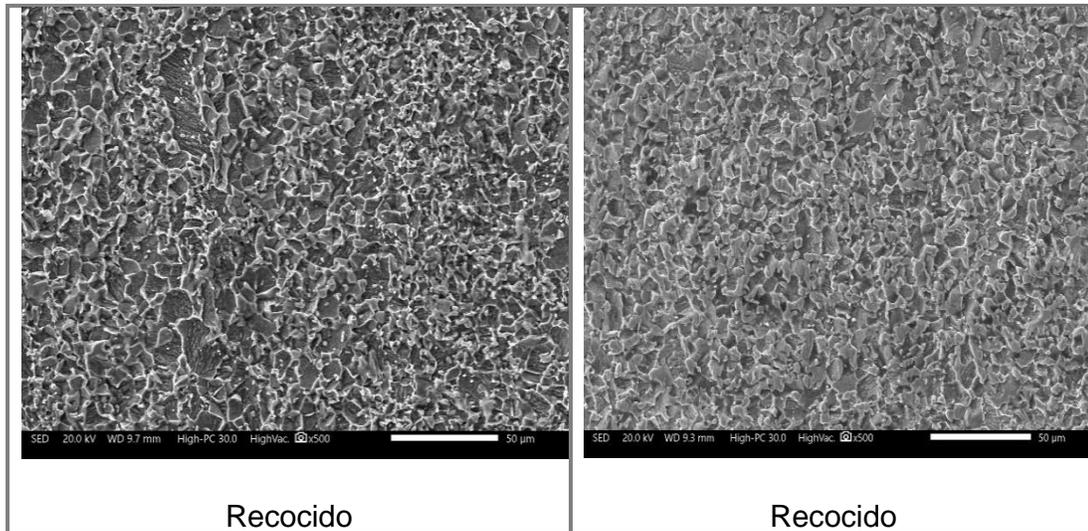
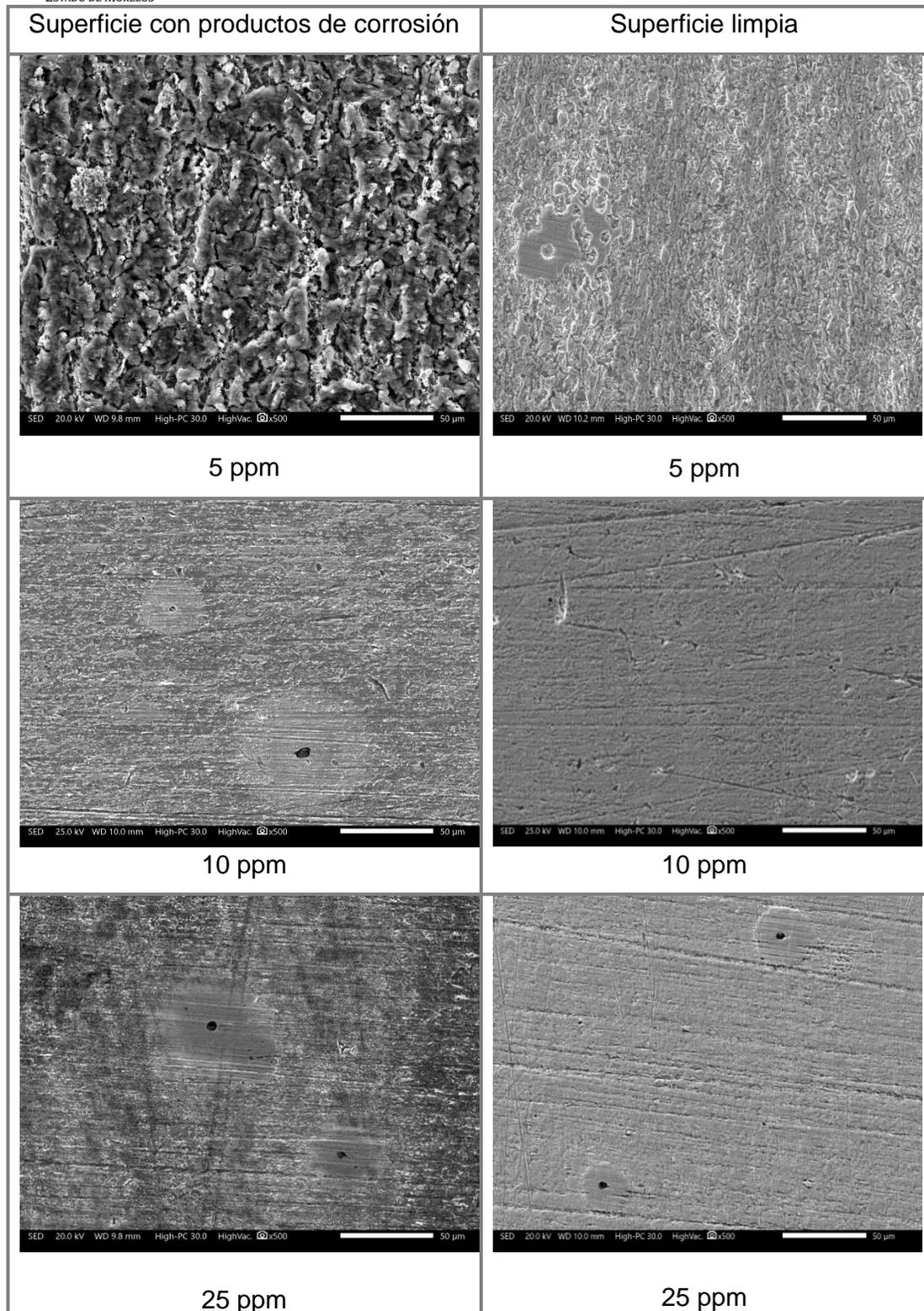


Figura 4.20. Aspectos morfológicos del acero API X70 en su condición de llegada, temple y recocido después del ensayo de corrosión en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C.

En la Figura 4.21 se muestran los aspectos morfológicos de la superficie del acero API X70 en su condición de llegada después del ensayo de corrosión durante 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C a las diferentes concentraciones del inhibidor tipo imidazolina.

Se observa que a concentraciones mayores a 5 ppm la superficie del acero muestra una baja acumulación de productos de corrosión, y en su condición de superficie limpia se observa un ataque superficial despreciable. No obstante lo anterior es posible observar la presencia de ataque localizado debido a la presencia de pequeñas picaduras. De igual forma es posible observar marcas originadas por la operación de desbaste realizada antes del inicio de los ensayos de corrosión. Esto evidencia la naturaleza protectora del inhibidor.



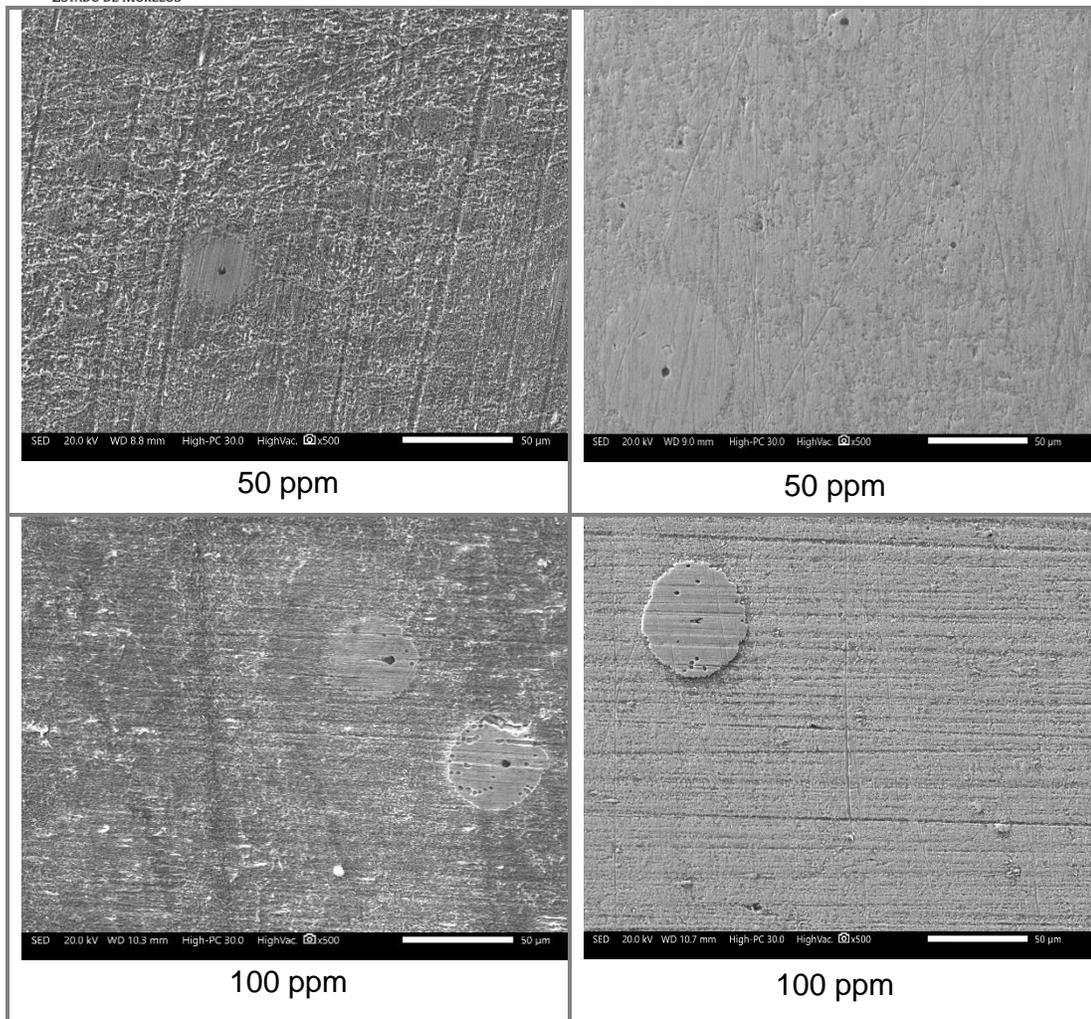
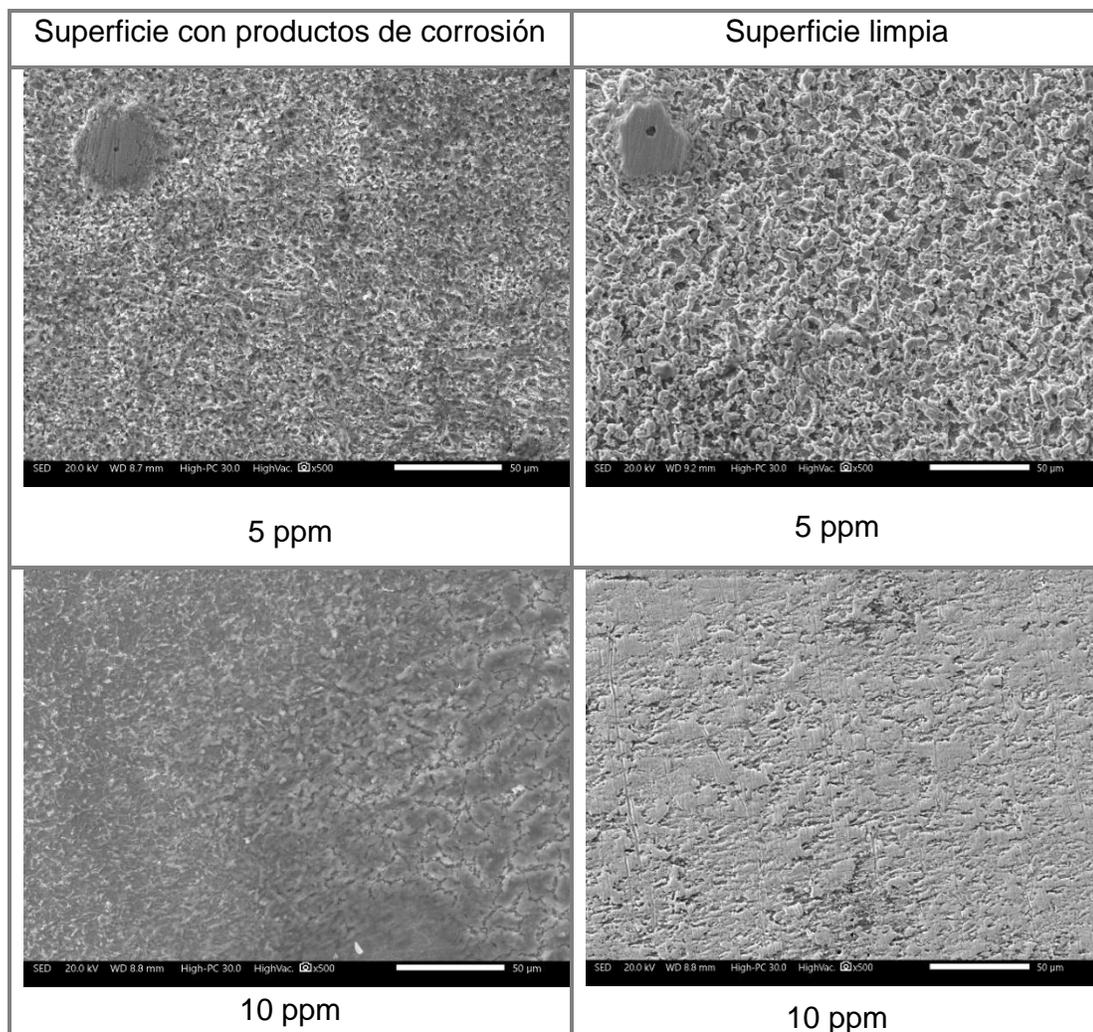


Figura 4.21. Aspectos morfológicos del acero API X70 en su condición de llegada después del ensayo de corrosión en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C y diferentes concentraciones del inhibidor tipo imidazolina.

En la Figura 4.22 se muestran los aspectos morfológicos de la superficie del acero API X70 en su condición de temple después del ensayo de corrosión durante 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C a las diferentes concentraciones del inhibidor tipo imidazolina.

Se observa que a concentraciones mayores a 10 ppm la superficie del acero también muestra una baja acumulación de productos de corrosión, y en su condición de superficie limpia no se observa un ataque superficial apreciable. De nueva cuenta es posible observar la presencia de marcas originadas por el desgaste de la superficie antes del inicio de los ensayos de corrosión. Es evidente la una menor presencia de ataque localizado tipo picaduras. Es posible que el tratamiento térmico de temple haya favorecido una mejor adsorción del inhibidor y por ende una mayor cobertura superficial que limitó el ataque localizado.



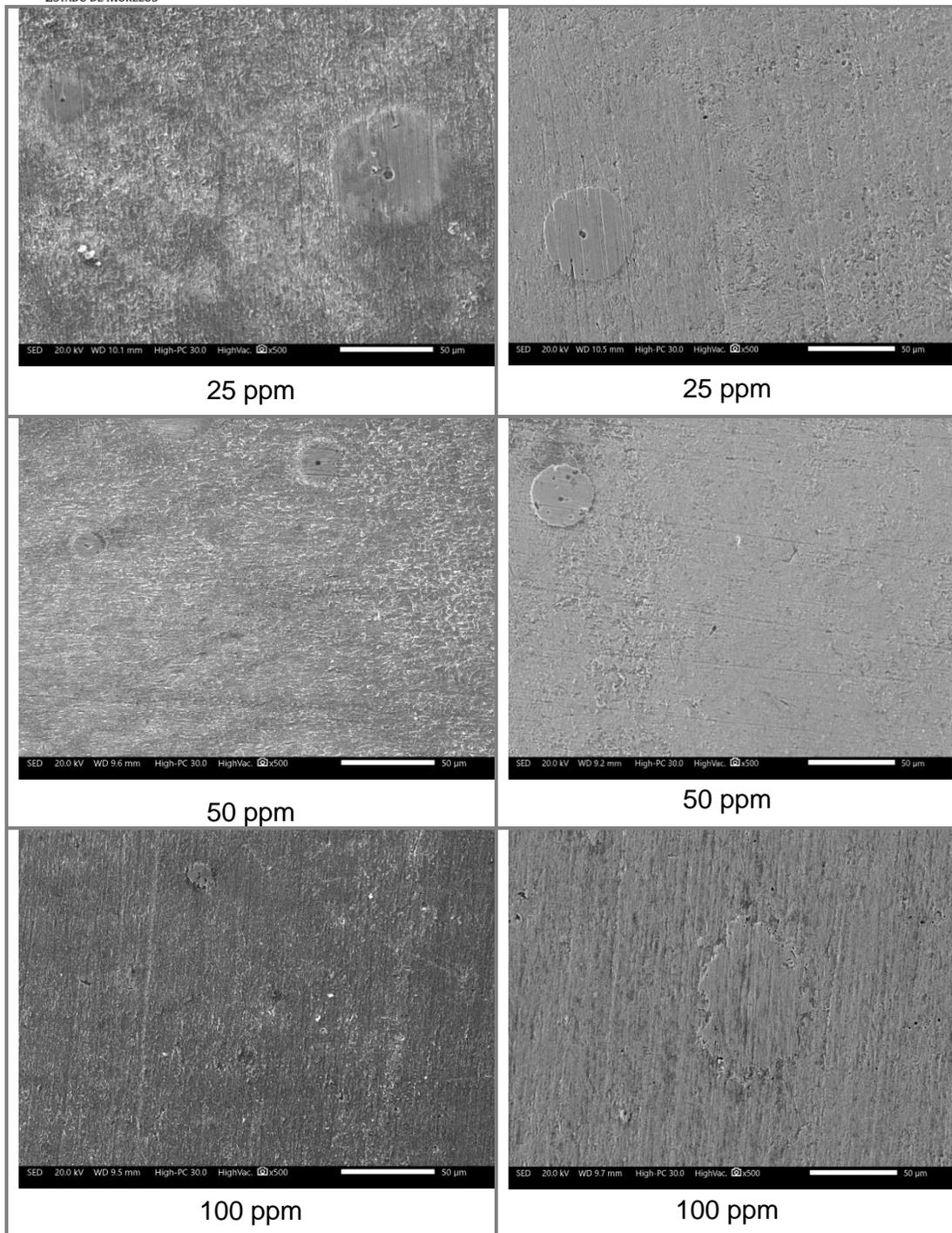
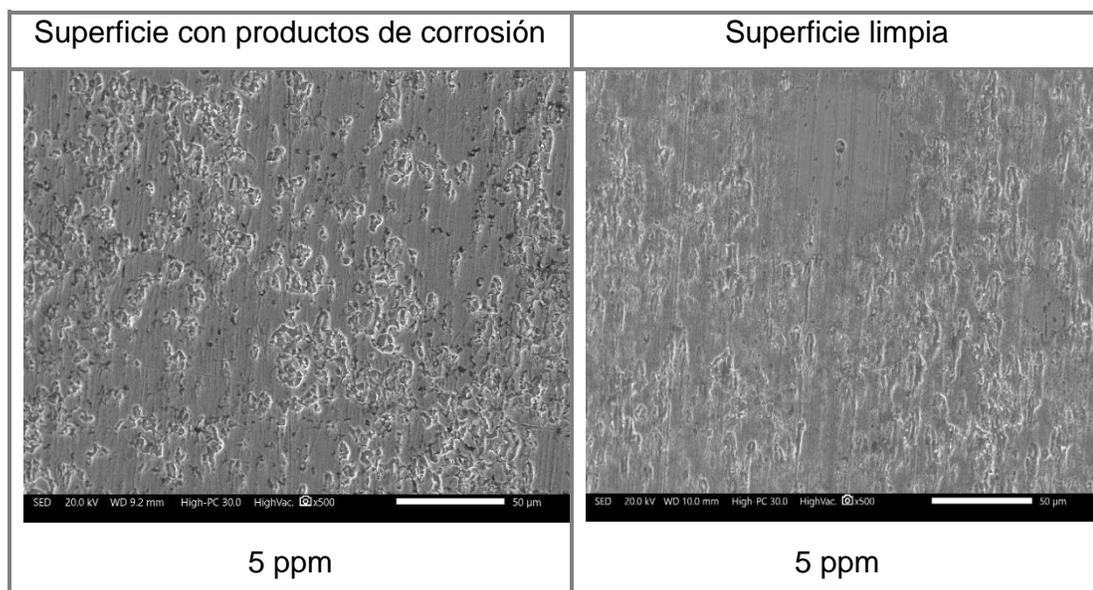
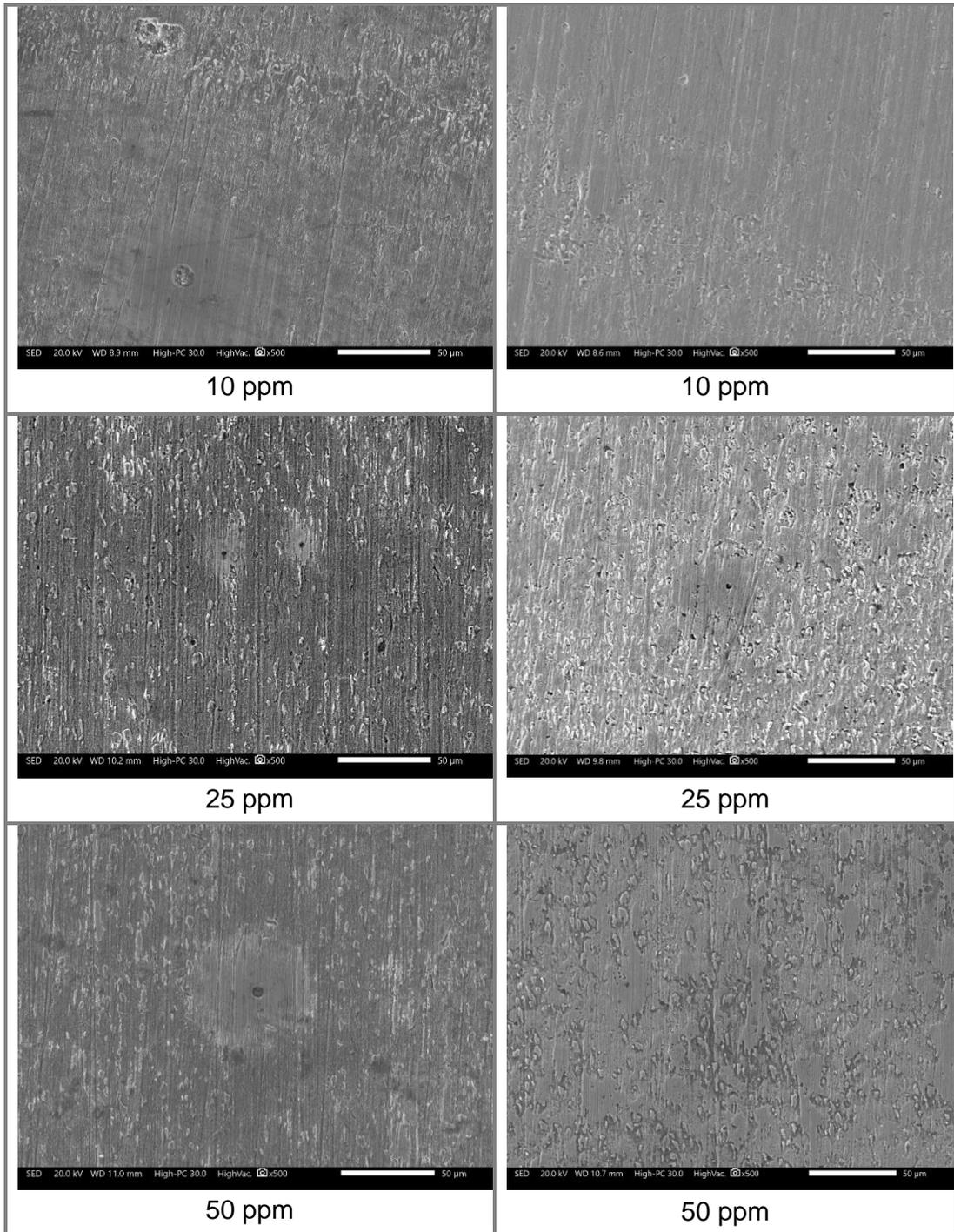


Figura 4.22. Aspectos morfológicos del acero API X70 en su condición de templado después del ensayo de corrosión en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C y diferentes concentraciones del inhibidor tipo imidazolina.

En la Figura 4.23 se muestran los aspectos morfológicos de la superficie del acero API X70 en su condición de recocido después del ensayo de corrosión durante 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C a las diferentes concentraciones del inhibidor tipo imidazolina.

Al igual que en los casos anteriores se observa una baja acumulación de productos de corrosión a todas las concentraciones de inhibidor, y en su condición de superficie limpia el ataque superficial es despreciable a concentraciones mayores a 5 ppm. Las características morfológicas indican un proceso de corrosión uniforme y no se aprecia la presencia de ataque localizado.





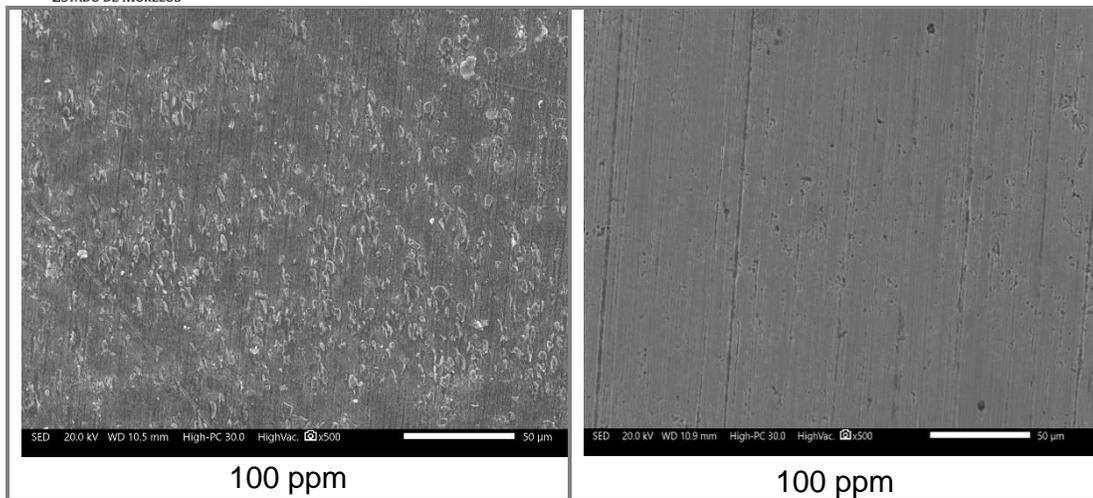
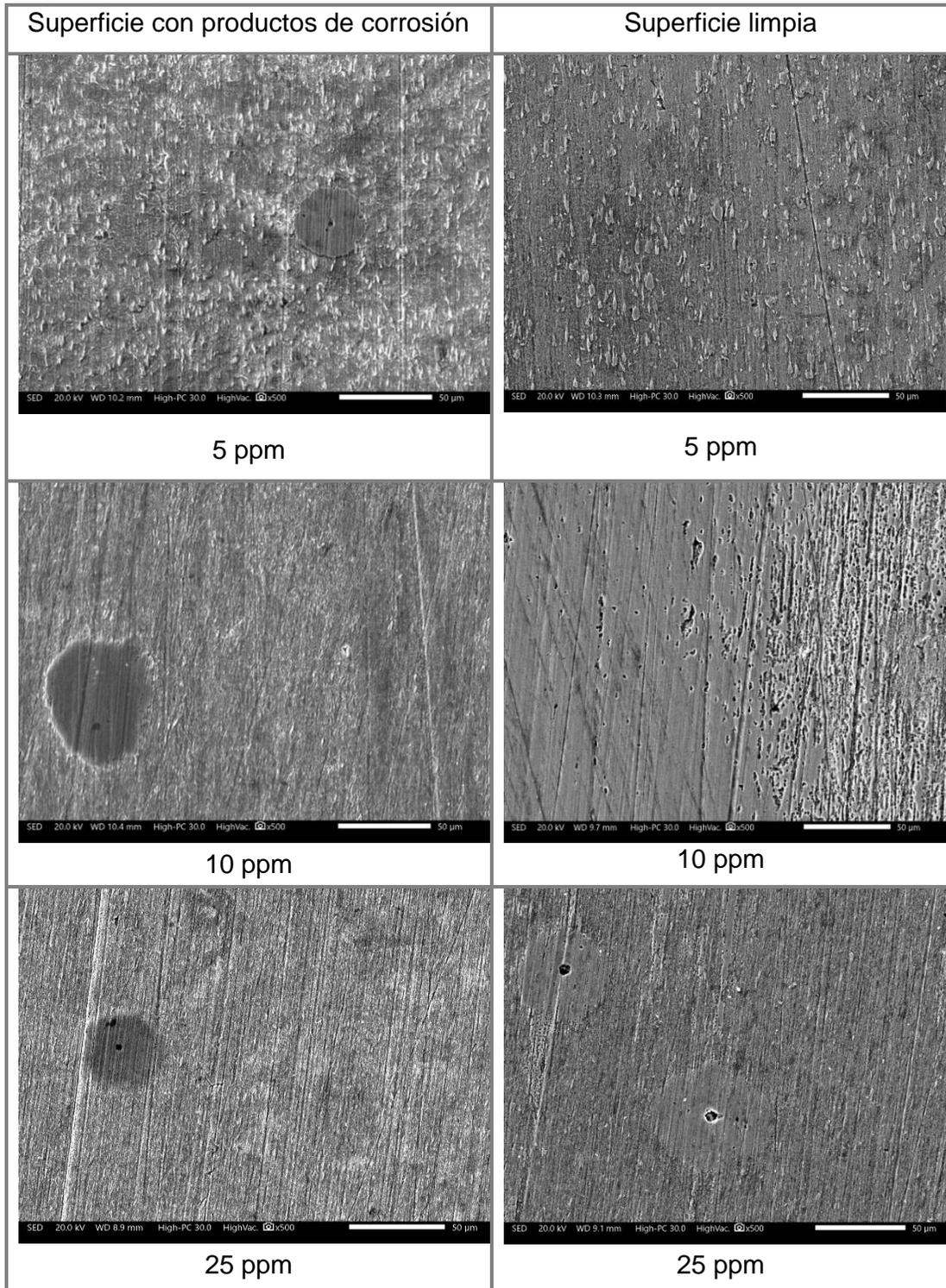


Figura 4.23. Aspectos morfológicos del acero API X70 en su condición de recocido después del ensayo de corrosión en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C y diferentes concentraciones del inhibidor tipo imidazolina.

En la Figura 4.24 se muestran los aspectos morfológicos de la superficie del acero API X70 en su condición de llegada después del ensayo de corrosión durante 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C a las diferentes concentraciones del inhibidor 2-MBI.

Al igual que lo observado con la adición de imidazolina, la superficie del acero muestra una baja acumulación de productos de corrosión, sin embargo, en su condición de superficie limpia se observa la presencia de ataque superficial hasta los 10 ppm de 2-MBI, a concentraciones mayores el ataque superficial disminuye y la máxima concentración de inhibidor es menor. También se observa la presencia a ataque localizado a todas las concentraciones de inhibidor. Lo anterior indica una mejor eficiencia de inhibición del inhibidor tipo imidazolina



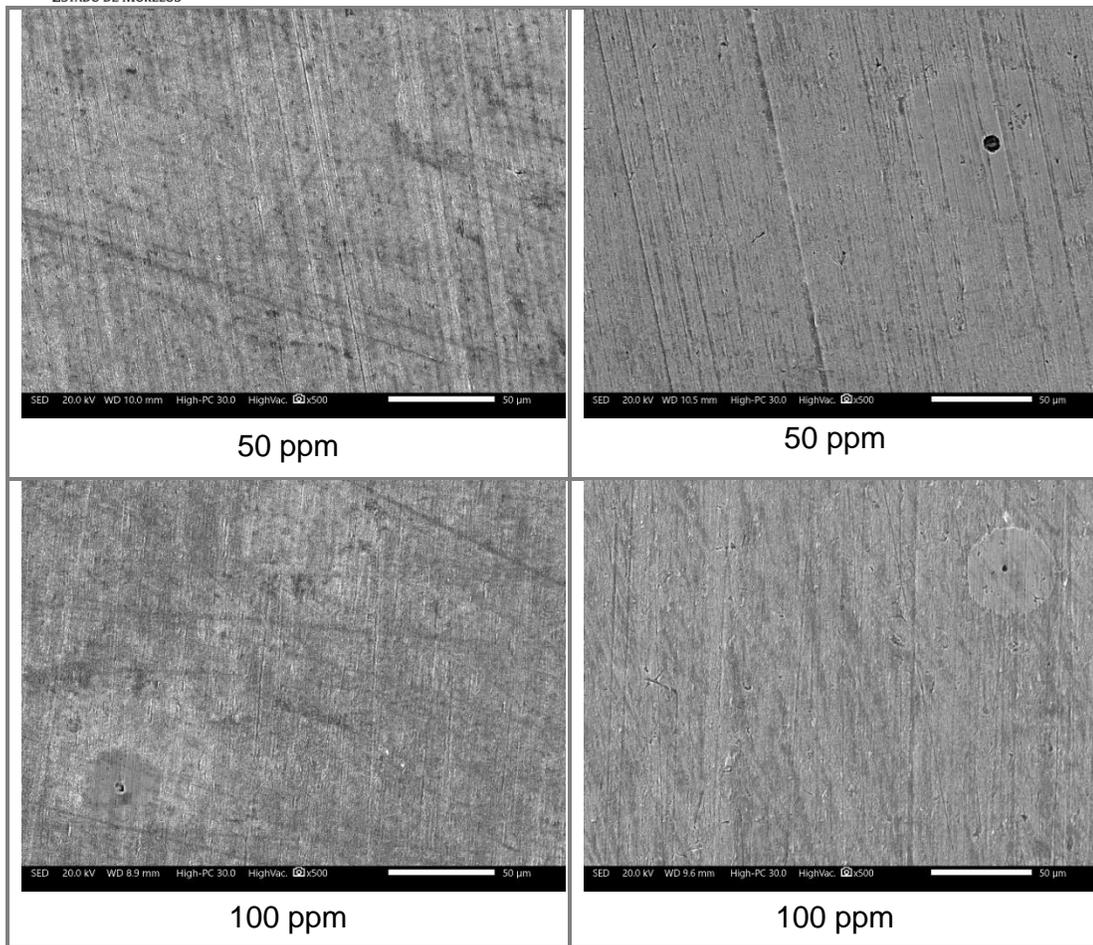
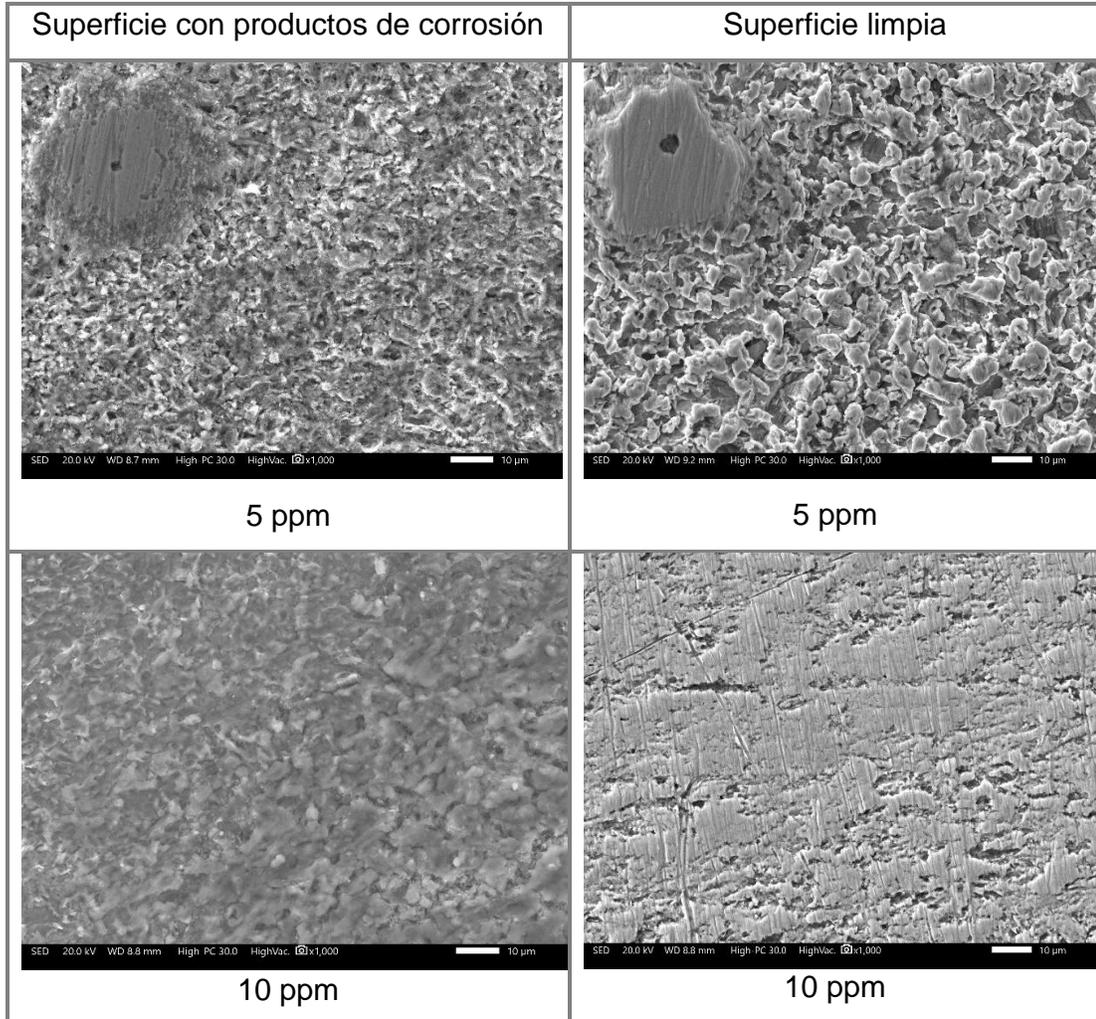


Figura 4.24. Aspectos morfológicos del acero API X70 en su condición de llegada después del ensayo de corrosión en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C y diferentes concentraciones del inhibidor 2-MBI.

En la Figura 4.25 se muestran los aspectos morfológicos de la superficie del acero API X70 en su condición de temple después del ensayo de corrosión durante 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C a las diferentes concentraciones del inhibidor 2-MBI.

Las características superficiales son similares a las observadas en el acero en su condición de llegada. No obstante es posible observar la presencia de mayor ataque superficial y localizado. Lo anterior sugiere una menor eficiencia de inhibición del inhibidor debido posiblemente a las características

microestructurales del acero que impidieron una eficiente adsorción del inhibidor.



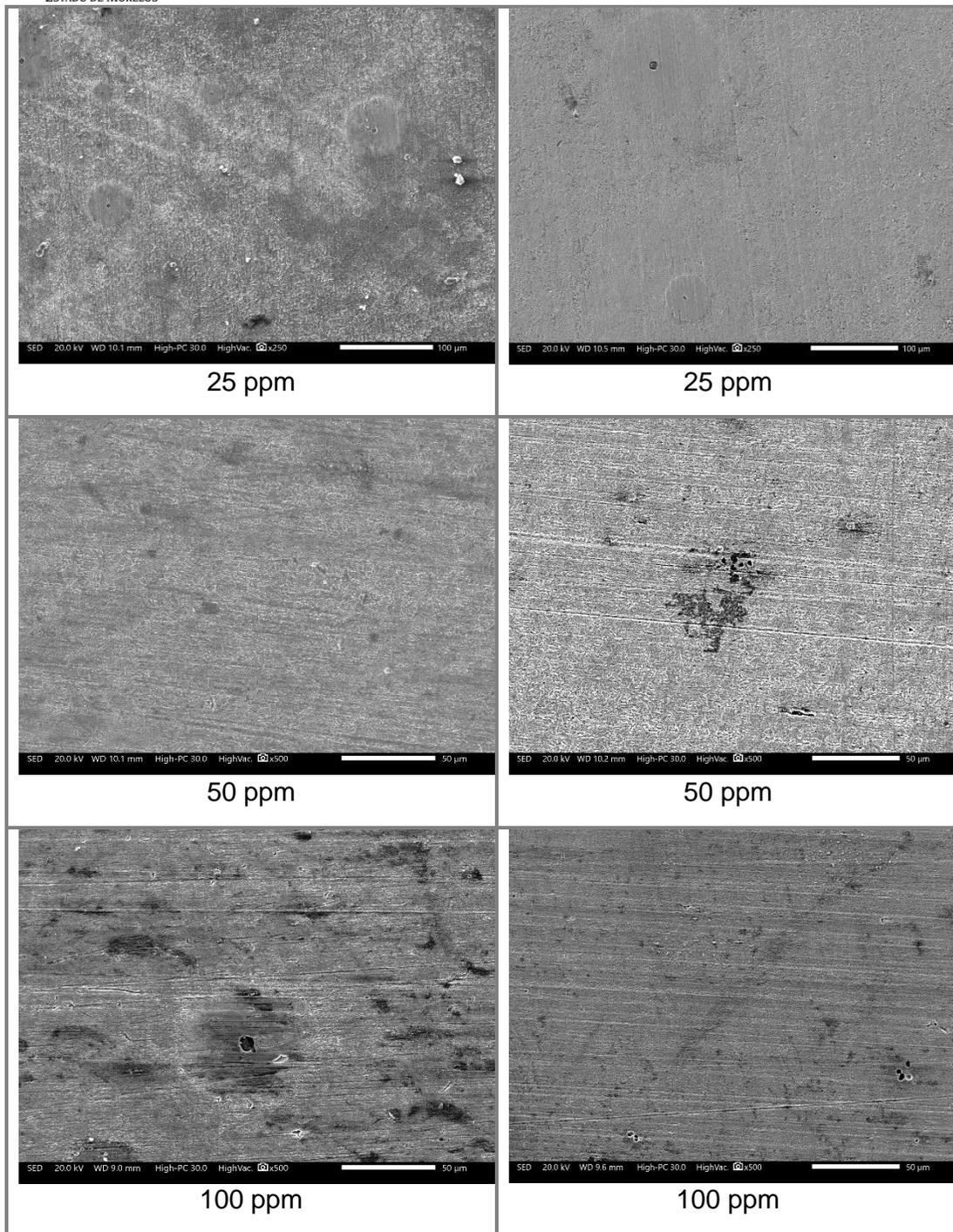
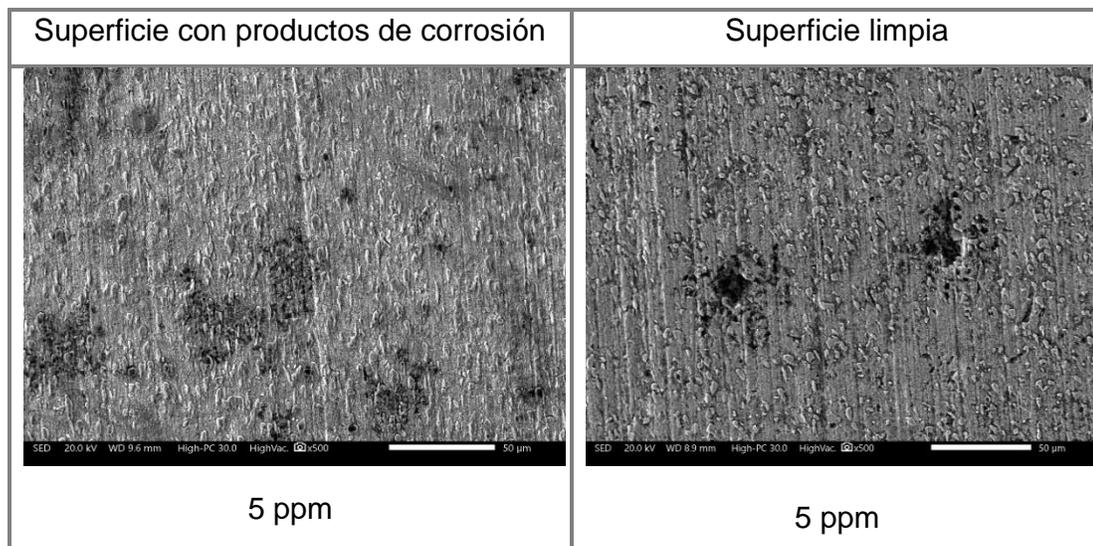
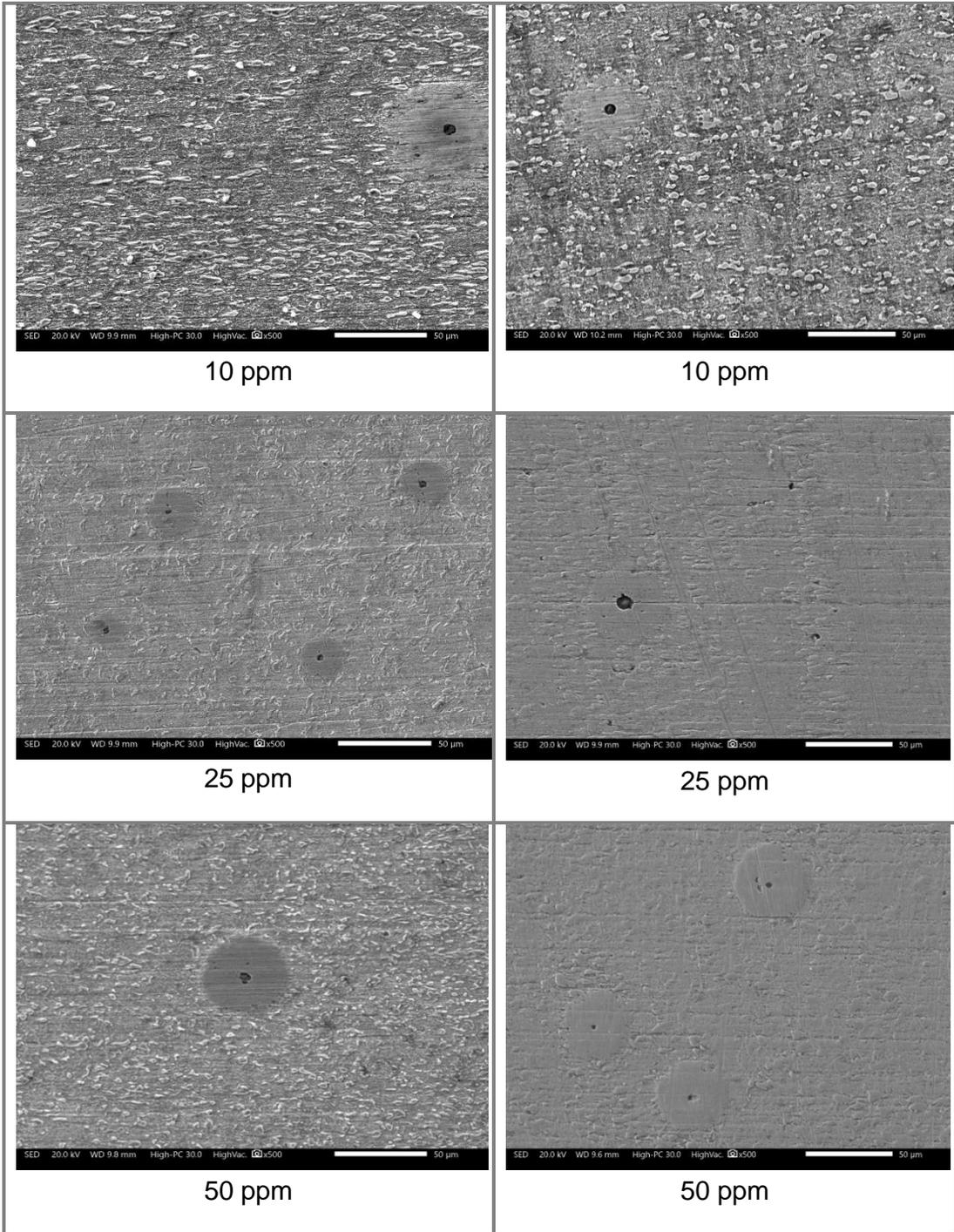


Figura 4.25. Aspectos morfológicos del acero API X70 en su condición de temple después del ensayo de corrosión en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C y diferentes concentraciones del inhibidor 2-MBI.

En la Figura 4.26 se muestran los aspectos morfológicos de la superficie del acero API X70 en su condición de recocido después del ensayo de corrosión durante 24 h en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C a las diferentes concentraciones del inhibidor 2-MBI.

De nueva cuenta las características superficiales son similares a las observadas en el acero en su condición de llegada y temple. Sin embargo, también es posible observar la presencia de ataque superficial y localizado. Lo anterior que le inhibidor 2-MBI no obstante que muestra una buena eficiencia de inhibición su capacidad de protección es menor que la obtenida con la adición del inhibidor tipo imidazolina.





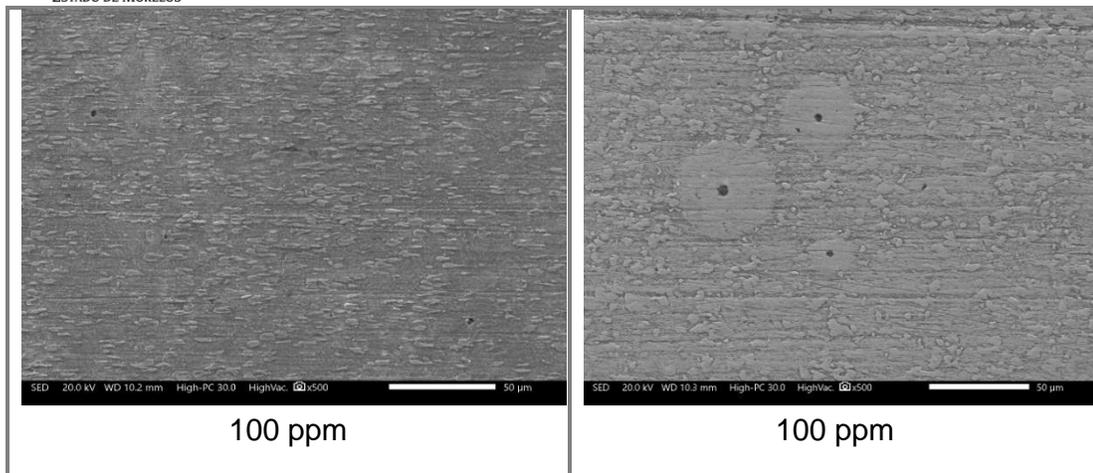


Figura 4.26. Aspectos morfológicos del acero API X70 en su condición de recocido después del ensayo de corrosión en una solución de NaCl al 3.5% saturada con CO₂ a 50 °C y diferentes concentraciones del inhibidor 2-MBI.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES

- La microestructura del acero API X70 consistió en una matriz de ferrita acicular y bainita, bajo tratamientos térmicos de temple y recocido presentaron una microestructura similar en cuanto a sus constituyentes, compuesta por ferrita-perlita. El tamaño de grano del acero API X70 en su condición de templado disminuyó mientras que en el acero API X70 en su condición de recocido aumentó en comparación con el acero API X70 en su condición de llegada.
- Las curvas de polarización mostraron que el inhibidor tipo imidazolina y 2-MBI afectan las reacciones anódicas de disolución del Fe y catódicas de reducción de hidrógeno, por lo tanto actúan como inhibidores de tipo mixto, inhiben la corrosión por CO₂ debido a la formación de una película que evita que las especies corrosivas se difundan en la superficie del acero.
- Los inhibidores provocaron un cambio en los valores de OCP hacia potenciales más nobles debido a la formación de una película protectora sobre la superficie del acero API X70 sin y con los tratamientos térmicos.
- Todos los ensayos electroquímicos mostraron resultados similares. La corrosión por CO₂ del acero API X70 se ve afectada por su microestructura. El acero API X70 con tratamientos térmicos mostró una menor velocidad de corrosión que el acero en la condición de llegada, esto se le atribuye a

la presencia de perlita que mejora la corrosión de la ferrita a través de un efecto galvánico.

- El inhibidor tipo imidazolina alcanzó una eficiencia de inhibición hasta del 98% a la concentración de 100 ppm tanto en el acero en su condición de llegada como tratado térmicamente, sin embargo con el inhibidor 2-MBI la eficiencia de inhibición disminuye con los tratamientos térmicos, alcanzando una eficiencia máxima del 97 % a una concentración de 50 ppm sin tratamiento térmico.
- La alta eficiencia de protección en presencia de los inhibidores está relacionada con la presencia de un par de electrones libres en el átomo de nitrógeno en la imidazolina y dos pares de electrones libres en el átomo de azufre en el 2-MBI y anillos aromáticos en sus estructuras que actúan como sitios para formar enlaces con Fe formando una película compacta de productos protectores.
- Los análisis morfológicos de la superficie con SEM muestran claramente que la corrosión por CO₂ en el acero API X70 se reduce en presencia de los inhibidores.
- Los resultados obtenidos en el ensayo de tensión muestran que el acero API X70 en la condición de templado presenta una mayor resistencia a la fractura, aunque la ductilidad disminuyó y la fragilidad aumentó en los aceros tratados térmicamente, la microestructura de ferrita-perlita obtenida es resistente a la corrosión por CO₂.

CAPÍTULO 6

6. REFERENCIAS

- [1] Reynaud, A. Corrosion of Cast Irons, Shreir's Corros. 3(2010) 1737–1788.
- [2] C. Yang, Y.S Liu, Y. Liu, L. Li, P. Fang, Z. Huang, M. Li, Y. Yang, Study on the Synergistic Inhibition Effect of Imidazoline and Mercaptoethanol on the Corrosion of Carbon Steel in Tarim Oilfield, Energy Environ. Sci. (2018).
- [3] M. K. Akindeju, E. Obanijesu, M. Edwards, R. Boyanich, H. Mohar, Effectiveness of Imidazoline in Mitigating Transport Pipeline Corrosion, Struct. Chem. Crystallogr. Commun.3 (2017).
- [4] A. M. Anderko, R. D. Young, R. D. Simulation of CO₂/H₂S Corrosion Using Thermodynamic and Electrochemical Models, Corros. 99 (1999) 25-30.
- [5] V.M. Abbasov, S.Z. Jabrailzadeh, K.R. Duzdaban, A.A. Guliyev, N. Mursalov, Synthesis of imidazoline derivatives on the basis of triethylenetetramine and naphthenic acids and research of imidazoline derivatives as corrosion inhibitor, Inter. Eng. Innov. Technol. 5 (2015).
- [6] R. Ahmad, M. C. Ismail, B. Ariwahjoedi, A Review of CO₂ Corrosion Inhibition by Imidazoline-based Inhibitor, MATEC Web Conf. 13 (2014).

- [7] J.G. Gonzalez, J. Porcayo, E. Vazquez, L.M. Martinez, J. Canto, L. Martinez, Palm Oil-Based Imidazolines as Corrosion Inhibitor for Copper in 1.0 M H₂SO₄, *J. Adv. Electrochem.* 2 (2016) 97–102.
- [8] G. Chen, j. Zhao, Corrosion Inhibition of Imidazoline Derivates with Benzene Rings on Mild Steel in CO₂-Saturated Brine Solution, *Chem. Res. Chin. Univ.*, 8 (2012) 691–695.
- [9] A. K. Larios, E. Rodriguez, S. Serna, B. Campillo Illanez, R. Guardian, J. Porcayo, J. G. Gonzalez, Effect of Microstructure of X-120 Steel on CO₂ Corrosion Inhibition by 2-Mercaptobenzimidazole, *J. Mater. Eng. Perform.* 28 (2019) 6885–6896.
- [10] W. Renpu, Oil and Gas Well Corrosion and Corrosion Prevention, *Advanced Well Completion Engineering (Third Edition)* (2011) 617-700.
- [11] L.D. Paolinelli, T. Pérez, S.N. Simisona, The incidence of chromium-rich corrosion products on the efficiency of an imidazoline-based inhibitor used for CO₂ corrosion prevention, *Mater. Chem. Phys.* 126 (2011) 938–947.
- [12] L. L. Shreir, *Basic Concepts of Corrosion*, Elsevier B. V. 1(2010) 1:3–1:15.
- [13] T. Charng, F. Lansing, Review of corrosion causes and corrosion control in a technical facility, *Mater. Sci.* (1982).
- [14] J. Kruger, S. Begum, S., *Corrosion of Metals: Overview*, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier (2016)
- [15] L. Popoola, A. S. Grema, K. Latinwo, B. Gutti, A. Balogun, Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation, *Inte. J. Ind. Chem.* 4(2013).

- [16] M. Abbas, A. Fouda, M. Rashad, F. Sabbahy, Sweet Corrosion Inhibition on API 5L-B Pipeline Steel, *J. Disper. Sci.Technol.*5 (2012).
- [17] S. Hiromoto, M. Tomozawa, Corrosion Behavior of Magnesium with Hydroxyapatite Coatings Formed by Hydrothermal Treatment, *Mater. Trans.* 51(2010) 2080-2087.
- [18] S. Papavinasam, Corrosion Control in the Oil and Gas Industry, Gulf Professional Publishing, 2017.
- [19] G. V. Chilingar, The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers, Gulf Publishing Company, 2008.
- [20] A. Salam, H. Makhlof, V. Herrera, E. Muñoz, Corrosion and protection of the metallic structures in the petroleum industry due to corrosion and the techniques for protection, *Handbook of Materials Failure Analysis* (2018) 107-122.
- [21] S. Palit, Recent Advances in Corrosion Science: A Critical Overview and a Deep Comprehension, *Direct Synthesis of Metal Complexes*, (2018) 379-411.
- [22] W. C. Lyons, G. J. Plisga, Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering, Third Edition, Gulf Professional Publishing, 2015.
- [23] J. Beavers, T. Bubenik, Stress corrosion cracking, *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission*, (2017) 857-890.

- [24] F. O. Kolawole, S. K. Kolawole, J. O. Agunsoye, J. A. Adebisi, S. A. Bello, S. B. Hassan, Mitigation of Corrosion Problems in API 5L Steel Pipeline – A Review, *J. Mater. Environ. Sci.* 9 (2018) 2397-2410.
- [25] W. Chen, An Overview of Near-Neutral pH Stress Corrosion Cracking in Pipelines and Mitigation Strategies for Its Initiation and Growth, *Corros.* 72 (2016) 962-977.
- [26] J. A. Beavers, N. G. Thompson, External corrosion of oil and natural gas pipelines, *Corros.* 13 (2006).
- [27] M. B. Kermani, A. B. Morshed, Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production A Compendium, *Corros.* 59 (2003) 659-683.
- [28] B. J. Usman, S. A. Ali, Carbon Dioxide Corrosion Inhibitors: A review, *Arab J Sci Eng* (2018) 43:1–22.
- [29] H. M. Abd El-Lateef, V. M. Abbasov, L. I. Aliyeva, T. A. Ismayilov, Corrosion Protection of Steel Pipelines Against CO₂ Corrosion-A Review, *Chem. J.* 2 (2012) 52-63.
- [30] T. Tanupabrungrun, B. N. Brown, S. Nestic, Effect of pH on CO₂ corrosion of mild steel at elevated temperatures, *Int. Corros. Conf. Ser.* (2013).
- [31] K. Alawadhi, M. Robinson, A. Chalmers, I. G. Winning, Inhibition Of Weld Corrosion In Flowing Brines Containing Carbon Dioxide, *Corros.* (2008). NACE International.
- [32] F.M.Song, A comprehensive model for predicting CO₂ corrosion rate in oil and gas production and transportation systems, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 689-700.

- [33] L.D.Paolinelli, T.Pérez, S.N.Simison, The effect of pre-corrosion and steel microstructure on inhibitor performance in CO₂ corrosion, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2456-2464.
- [34] D.A. López, T. Pérez, S.N. Simison, The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal, *Mater. Design* 24 (2003) 561–575.
- [35] S. Weng, Y. H. Huang, F. Z. Xuan, L.H. Luo, Correlation between Microstructure, Hardness and Corrosion of Wldded Joints of Disc Rotors, *Procedia Eng.* 130 (2015) 1761 – 1769.
- [36] D. A. Fadare, T. G. Fadara and O. Y. Akanbi, Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties and Microstructure of NST 37-2 Steel, *J. Miner. Mater. Char. Eng.* 10(2011) 299-308.
- [37] T. N. Guma, O. Olayiwola, D. K. Garba, Effects of Some Heat Treatments on Corrosion of Low and Medium Carbon Steel in Acidic Chloride Medium *World Sci. News.* 132 (2019) 169-186.
- [38] A.V. Adedayo, S.A. Ibitoye, O.O. Oluwole, Tempering Heat Treatment Effects on Steel Welds, *J. Minerals Mater. Charac. Engr.* 10(2011) 755-764.
- [39] J. G. Lenard, Metallurgical Perspective of Line Pipe Steel, in *Primer on Flat Rolling (Second Edition)*, 2014.
- [40] T. Mehmood, S. N. Ahsan, M. Al-Saif2, K. Cheema, Development of API grade linepipe steels at saudi iron & steel company, *HADEED*, 5 (2002).
- [41] M. A. Torres, Microstructural investigation of vintage pipeline steels highly susceptible to stress corrosion cracking. 2016.

- [42] S. Papavinasam, R. W. Revie, M. Attard, A. Demoz, K. Michaelian, J. C. Donini, H. Sun, Inhibitor Selection for Internal Corrosion Control of Pipelines: Comparison of Rates of General Corrosion and Pitting Corrosion under Gassy-Oil Pipeline Conditions in the Laboratory and in the Field, *Corros.* (2000).
- [43] E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*, Springer, New York, 2010.
- [44] M. Askari, M. Aliofkhazraei, S. Ghaffari, A. Hajizadeh, Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines - A technical review, *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* 58 (2018) 92–114.
- [45] B. D. B. Tiu, R. C. Advincula, Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: Design principles and mechanism, *React. Funct. Polym.* 95 (2015) 25–45.
- [46] L. Khan, M. Mazumder, *Green Corrosion Inhibitors* (2019).
- [47] R. Ahmad, B. Ariwahjoedi, M. Ismail, A Review of CO₂ Corrosion Inhibition by Imidazoline-based Inhibitor, *MATEC Web of Confe.* 13 (2014).
- [48] J. A Dougherty, Controlling CO₂ Corrosion with Inhibitors, *Corros.* 98 (1998) 22-27.
- [49] S. Ibrahim, *Corrosion Inhibitors in the Oilfield*, (2011).
- [50] K. J. Uwakwe, A. I. Obike, Mechanism of inhibition of some imidazoline derivatives on iron surface using computational chemistry approach, *J. Mater. Environ. Sci.* 9 (2018) 2201-2212.

- [51] L.M. Rivera, M. Casales, I. Regla, D. M. Ortega, J.G. Gonzalez, L. Martinez, CO₂ Corrosion Inhibition by Imidazoline Derivatives Based on Coconut Oil, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 13044 – 13057.
- [52] J. Porcayo, L.M. Martínez, J. Canto, M. Casales, Imidazoline Derivatives Based on Coffee Oil as CO₂ Corrosion Inhibitor, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 3160 – 3176.
- [53] O. Sotelo, S. Valdez, J. Porcayo, M. Casales, J. Henao, G. Salinas, J. L. Valenzuela, L. Martinez, Corrosion protection of 1018 carbon steel using an avocado oil-based inhibitor, *Green Chem. Lett. Rev.* 12 (2019) 255-270.
- [54] K. Marušić, H. Otmačić, E. Supnišek, H. Takenouti, Two Imidazole Based Corrosion Inhibitors for Protection of Bronze from Urban Atmospheres, *Croat. Chem.* 91 (4) (2018) 435-446.
- [55] A. Fateh, M. Aliofkhazraei, A.R. Rezvanian, Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors, *Arab. J. Chem.* 13 (2017) 481-544.
- [56] R. M. Ahamed, F. S. Narren, A. S. Sadiq, Synthesis of 2-Mercaptobenzimidazole and Some of its Derivatives, *J. Al-Nahrain Univ. Sci.* 16 (2013) 77-83.
- [57] M. E. Olvera, J. Mendoza, F. J. Rodriguez, M. E. Palomar, J. Genesca, Effects of turbulent flow on the corrosion inhibition properties of 2-mercaptobenzimidazole, *Mater. Corros.* 64 (2013) 522-529.
- [58] L. Zheng, J. Landon, N. C. Koebecke, P. Chandan, K. Liu, Suitability and Stability of 2-Mercaptobenzimidazole as a Corrosion Inhibitor in a Post-Combustion CO₂ Capture System, *Corros. Sci.* 71 (2015) 692-702.

- [59] J. Hobbs, Reliable corrosion inhibition in the oil and gas industry, Health and Safety Laboratory for the Health and Safety Executive, 2014.
- [60] A. Singh, K.R. Ansari, L. Yuanhuan, M.A.Quraishi, H. Lgaz, M. Chung, Corrosion inhibition performance of imidazolidine derivatives for J55 pipeline steel in acidic oilfield formation water: Electrochemical, surface and theoretical studies, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 95 (2019) 341-356.
- [61] K. Marušić, H. O. Čurković, E. S. Lisac, H. Takenouti, Two Imidazole Based Corrosion Inhibitors for Protection of Bronze from Urban Atmospheres, Croat. Chem. Acta 91 (2018).
- [62] M. Mancio, G. Kusinski, T. M. Devine, P. J. M. Monteiro, Electrochemical and in-situ SERS study of passive film characteristics and corrosion performance of microcomposite steel in simulated concrete pore solutions. University of California, Berkeley. 2008.
- [63] J. Tkacz, J. Minda, S. Fintová, J. Wasserbauer, Comparison of Electrochemical Methods for the Evaluation of Cast AZ91 Magnesium Alloy, Mater. 9 (2016).
- [64] F. Ropital, Environmental degradation in hydrocarbon fuel processing plant: issues and mitigation, Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing: Science and Technology (2011) 437-462.
- [65] A. K. Agrawal, Corrosion Monitoring, Encyclopedia of materials: science and technology, Elsevier (2001) 1698-1701.
- [66] A. Vimrová, J. Výborný, Building materials 10: Materials and testing methods, 2002.

- [67] H. Lim, S. W. Hoag, Plasticizer Effects on Physical–Mechanical Properties of Solvent Cast Soluplus® Films, *AAPS Pharm. Sci. Tech.* 14 (2013).
- [68] M. Carter, J. Shieh, *Microscopy, Guide to Research Techniques in Neuroscience (Second Edition)*, (2015) 117-144.
- [69] M. Omidi, A. Fatehinya, M. Farahani, Z. Akbari, S. Shahmoradi, F. Yazdian, M. Tahriri, K. Moharamzadeh, L. Tayebi, D. Vashae, Characterization of biomaterials, *Biomaterials for oral and dental tissue engineering* (2017) 97-115.
- [70] Katiyar et al., 2018; P. K. Katiyar, S. Misra, K. Mondal, Effect of Different Cooling Rates on the Corrosion Behavior of High-Carbon Pearlitic Steel, *J. Mater. Eng. Perform.* 27 (2018) 1753–1762.
- [71] C.W. Du, X.G. Li, P. Liang, Z.Y. Liu, G.F. Jia, Y.F. Cheng, Effects of Microstructure on Corrosion of X70 Pipe Steel in an Alkaline Soil, *J. Mater. Eng. Perform.* 18 (2008) 216-220.
- [72] N. Ozdemir, F. Sarsilmaz, N. Orhan, The Effect of Cementite Size and Morphology on the Abrasive Wear Behavior of UHC Steel, *J. Tribol. Trans. Asme* 130 (2008).
- [73] K.D. Ralston, N. Birbilis, Effect of Grain Size on Corrosion: A Review, *Corros. Sci.* 7 (2010). S. Li, Z. Zeng, M. A. Harris, L. J. Sánchez, H. Cong, CO₂ Corrosion of Low Carbon Steel Under the Joint Effects of Time-Temperature-Salt Concentration, *Front. Mater.* 6 (2019) 10.

- [74] E.L.Colvin, Aluminum Alloys: Corrosion, Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition), (2001) 107-110.
- [75] G. Vastag, A. Shabanb, M. Vraneš, A. Tot, S. Belić, S. Gadžurić, Influence of the N-3 alkyl chain length on improving inhibition properties of imidazolium-based ionic liquids on copper corrosion, J. Mol. Liq. 264 (2018) 526–533.
- [76] M. A. M. Chusururi, D. Ravelia, B. W. Saputro, F. N. Ahmadi, L. Noerochiem, B. A. Kurniawan, Comparison of corrosion inhibitor performance based on green corrosion inhibitor of extract leaf tobacco and commercial imidazoline inhibitor in a sweet environment at carbon steel AISI 1045 in NaCl 3.5% solution, J. Appl. Phys. Sci. 4 (2018) 14-25.
- [77] U. Eduok, O. Faye, J. Szpunar, Corrosion inhibition of X70 sheets by a film-forming imidazole derivative at acidic pH, RSC Adv. 6 (2016) 108777–108790.
- [78] D.M. Ortega, J.G. Gonzalez, M. Casales, M.A. Neri, A. Martinez, The CO₂ corrosion inhibition of a high strength pipeline steel by hydroxyethyl imidazoline, Mater. Chem. Phys.122 (2010) 485–490
- [79] G. Salinas, J. Porcayo, L.M. Martinez, J. Canto, M. Casales, O. Sotelo. J. Henao, L. Martinez, Development and evaluation of a green corrosion inhibitor based on rice bran oil obtained from agro-industrial waste, Ind. Crop. Prod. 119 (2018) 111-124.
- [80] Y.Z. Li, Z.Z. Wang, X.P. Guo, G.A. Zhang, Galvanic corrosion between N80 carbon steel and 13Cr stainless steel under supercritical CO₂ conditions, Corros Sci. 147 (2019) 260-272.

- [81] J. Porcayo, M. Casales, L. M. Rivera, D. M. Ortega, J. A. Ascencio, L. Martinez, Effect of the Diesel, Inhibitor, and CO₂ Additions on the Corrosion Performance of 1018 Carbon Steel in 3% NaCl Solution, *J. Chem.* (2014).
- [82] M. Finšgar, 2-Mercaptobenzimidazole as a copper corrosion inhibitor: Part II. Surface analysis using X-ray photoelectron spectroscopy, *Corros. Sci.* 72 (2013) 90-98.
- [83] J. Porcayo, E.M. Rivera, C. Peza, M. Casales, L.M. Martínez, J. Canto, L. Martinez, Sustainable Development of Palm Oil: Synthesis and Electrochemical Performance of Corrosion Inhibitors, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 8 (2017) 133-145.
- [84] N. Ochoa, C. Vega, N. Pebere, J. Lacaze, J. L. Brito, CO₂ corrosion resistance of carbon steel in relation with microstructure changes, *Mater. Chem. Phys.* 156 (2015) 198-205.
- [85] L. Wang, Evaluation of 2-mercaptobenzimidazole as corrosion inhibitor for mild Steel in phosphoric acid, *Corros. Sci.* (2001) 2281-2289.
- [86] H. K. D. H. Bhadeshia, *Cementita*, *Inter. Mater. Rev.* 65 (2018) 1–27.
- [87] A. Kahyarian B. Brown S. Nescic, Electrochemistry of CO₂ corrosion of mild steel: Effect of CO₂ on iron dissolution reaction, *Corros. Sci.* 129 (2017) 146-151.
- [88] P. A. Alaba, S. A. Adedigba, S. F. Olupinla, O. Agboola, S. E. Sanni, Unveiling corrosion behavior of pipeline steels in CO₂-containing oilfield produced water: Towards combating the corrosion curse, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* (2019).

- [89] R. Álvarez, G. Negrón, M. Abreu, H. Herrera, M. Romero, A. Cuána, M. Palomar, Electrochemical study of 2-mercaptoimidazole as a novel corrosión inhibitor for steels, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 5393–5399.
- [90] Y. S. Choi, S. Nestic, D. Young, Effect of Impurities on the Corrosion Behavior of CO₂ Transmission Pipeline Steel in Supercritical CO₂-Water Environments, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010), 9233–9238.
- [91] M.P. Desimone, G. Gordillo, S.N. Simison, The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO₂ saturated solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 4033–4043.
- [92] F. F. Eliyan, A. Alfantazi, On the theory of CO₂ corrosion reactions – Investigating their interrelation with the corrosion products and API-X100 steel microstructure, *Corros. Sci.*, 85 (2014) 380–393.
- [93] M. Ferhat, A. Benchettara, S.E Amara, D. Najjar, Corrosion behaviour of Fe-C alloys in a Sulfuric Medium, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (4) (2014) 1059-1068.
- [94] D. M. Ortega, J. G. Gonzalez, M. A. Neri, M. Casales, L. Martinez, A. Martinez, CO₂ corrosion inhibition of X-70 pipeline Steel by carboxyamido imidazoline, *J. Solid. State Electrochem.* 15 (2011) 1997–2004.
- [95] V.M. Abbasov, H. M. Abd El-Lateef, L.I. Aliyeva, E.E. Qasimov, I.T. Ismayilov, M. M. Khalaf, A study of the corrosion inhibition of mild steel C1018 in CO₂-saturated brine using some novel surfactants based on corn oil, *Egypt. J. Pet.* 22 (2013), 451–470.
- [96] L. Feng, S. Li, Z. Zhe, J. Zhang, B. Deng, A. Lei, The inhibition of imidazoline type inhibitor against pitting corrosión in oil gas pipes, *J. Adv. Chem. Eng.* 3 (2016).

- [97] N.B. Gomez, D.M. Martinez, J. Porcayo, J.G. Gonzalez, L. Martinez, Performance of an amide-based inhibitor derived from coffee bagasse oil as corrosion inhibitor for X70 steel in CO₂-saturated brine, *Green Chem. Lett. Rev.* 1 (2019), 49–60.
- [98] Y. Hua, R. Barker, A. Neville, Comparison of corrosion behaviour for X-65 carbon steel insupercritical CO₂-saturated water and wáter saturated/unsaturatedsupercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids.* 97 (2015) 224–237.
- [99] D. Kesavan M. Gopiraman, N. Sulochana, Green Inhibitors for Corrosion of Metals: A Review, *Che. Sci. Rev. Lett.* 1(2012) 1-8.
- [100] P. M. Niamien, F. K. Essy, A. Trokourey, D. Sissouma, D. Diabate, Inhibitive effects of 2-mercaptobenzimidazole (MBI) and 2-thiobenzylbenzimidazole (TBBI) on copper corrosion in 1 M nitric acid solution, *Afr. J. Environ. Sci. Technol.* 5(2011) 641-652.
- [101] F. Pessu, R. Barker, A. Neville, The Influence of pH on Localized Corrosion Behavior of X65 Carbon Steel in CO₂-Saturated Brines, *Corros. Sci.* 71 (2015) 1452-1466.
- [102] M. E. Olvera, J. Mendoza, J. Genesca, CO₂ corrosion control in steel pipelines. Influence of turbulent flow on the performance of corrosion inhibitors, *J. Loss Prev. Process Ind.* 35 (2015) 19-28.
- [103] C. Zhang, H. Duan, J. Zhao, Synergistic inhibition effect of imidazoline derivative and l-cysteineon carbon steel corrosion in a CO₂-saturated brine solution, *Corros. Sci.* 112 (2016) 160-169.

- [104] R. Tyagi, V. K. Tyagi, S.K. Pandey, Imidazoline and its derivatives: an overview, *J. Oleo Sci.* 56 (2007) 2011-2022.
- [105] E. Reyes, J. Zúñiga, A. Quinto, J. Porcayo, J.G. Gonzalez, G.K. Pedraza, L. Martínez, Rice Bran as Source for the Synthesis of Imidazoline-type Inhibitors: Synthesis and Corrosion Performance, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 101 – 118.
- [106] M. Heydari, M. Javidi, Corrosion inhibition and adsorption behaviour of an amido-imidazoline derivative on API 5L X52 steel in CO₂-saturated solution and synergistic effect of iodide ions, *Corros. Sci.* 61 (2012) 148–155.
- [107] T. Gu, P. Su, X. Liu, J. Zou, X. Zhang, Y. Hu, A composite inhibitor used in oilfield: MA-AMPS and imidazoline, *J. Pet. Sci. Eng.* 102 (2013) 41–46.
- [108] H. Zhang, K. Gao, L. Yan, X. Pang, Inhibition of the corrosion of X70 and Q235 steel in CO₂-saturated brine by imidazoline-based inhibitor, *J. Electroanal. Chem.* 791 (2017) 83–94.
- [109] L. Q. Hoa, R. Baessler, D. Bettge, On the Corrosion Mechanism of CO₂ Transport Pipeline Steel Caused by Condensate: Synergistic Effects of NO₂ and SO₂. *Mater.* 12 (2019) 364.
- [110] T. Tran, B. Brown, S. Netic, Corrosion of Mild Steel in an Aqueous CO₂ Environment, *Corros.* (2015) 15-19.
- [111] P.C. Okafor, X. Liu, Y.G. Zheng, Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO₂-saturated solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 761–768.

- [112] F.G. Liu, M. Du, J. Zhang, M. Qiu, Electrochemical behavior of Q235 steel in saltwater saturated with carbón dioxide based on new imidazoline derivative inhibitor, *Corros. Sci.* 51 (2009) 102–109.
- [113] S. Nestic, J. Postlethwaite, S. Olsen, An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions, *Corros.* 52 (1996) 280-294.
- [114] P. Feng, K. Wan, G. Cai, L. Yanga, Y. Li, Synergistic protective effect of carboxymethyl chitosan and cathodic protection of X70 pipeline steel in seawater, *RSC Adv.* 7 (2017) 3419–3427.
- [115] D. Li, L. Xu, S. Feng, M. Lu, Inhibitor concentration on the corrosión behaviour of X70 steel in CO₂ environments, *Anti-Corros. Method. Mater.* 64 (2017) 209–217.
- [116] G. Xia, X. Jiang, L. Zhou, Y. Liao, Self-Assembly and Anticorrosive Property of N-Alkyl-4-[2-(methoxycarbonyl) vinyl] pyridinium Bromides on X70 Steel in an Acid Medium: an Experimental and Theoretical Probe, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, 54, 1407–1418.
- [117] R. Barker, D. Burkle, T. Charpentier, H. Thompson, A. Neville, A review of iron carbonate (FeCO₃) formation in the oil and gas industry, *Corros. Sci.* 142 (2018) 312–341.
- [118] H. Cena, J. Caoa, Z. Chena, X. Guoa, 2-Mercaptobenzothiazole as a corrosion inhibitor for carbon steel in supercritical CO₂-H₂O condition, *Appl. Surf. Sci.* 476 (2019) 422–434

- [119] Md. A. Islam, Z. N. Farhat, Characterization of the Corrosion Layer on Pipeline Steel in Sweet Environment, *J. Mater. Eng. Perform.* 24 (2015) 3142–3158.
- [120] H. Zhang, X. Pang, M. Zhou, C. Liu, L. Wei, K. Gao, The behavior of pre-corrosion effect on the performance of imidazoline-based inhibitor in 3 wt. % NaCl solution saturated with CO₂, *Appl. Surf. Sci.* 356 (2015) 63–72.
- [121] M. H. Nazari, S.R. Allahkaram, M.B. Kermani, The effects of temperature and pH on the characteristics of corrosion product in CO₂ corrosion of grade X70 steel, *Mater. Design* 31 (2010) 3559–3563.
- [122] Y.Z. Li, N. Xu, X.P. Guo, G.A. Zhang, Inhibition effect of imidazoline inhibitor on the crevice corrosion of N80 carbon steel in the CO₂-saturated NaCl solution containing acetic acid, *Corros. Sci.*, 126 (2017) 127–141.
- [123] G.A. Zhang, F. Cheng, On the fundamentals of electrochemical corrosion of X65 steel in CO₂-containing formation water in the presence of acetic acid in petroleum production, *Corros. Sci.* 51 (2009) 87–94.
- [124] H. Amar, A. Tounsi, A. Makayssi, A. Derja, J. Benzakour, A. Outzourhit, Corrosion inhibition of Armco iron by 2-mercaptobenzimidazole in sodium chloride 3% media, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2936-2945.
- [125] F. Zhou, H. Wang, Q. Dai, Study on the compound of Imidazoline Corrosion Inhibitor, *Earth Environ. Sci.* 153 (2018).
- [126] F. Farelas, A. Ramirez, Carbon Dioxide Corrosion Inhibition of Carbon Steels Through Bis-imidazoline and Imidazoline Compounds Studied by EIS, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5 (2010) 797 – 814.

- [127] W. Villamizar, M. Casales, J. G. Gonzales, L. Martinez, An EIS study of the effect of the pedant group in imidazolines as corrosion inhibitors for carbón steel in CO₂ environments, *Mater. Corros.* 57 (2006).
- [128] S. Ramachandran, V. Jovancicevic, Molecular Modeling of the Inhibition of Mild Steel Carbon Dioxide Corrosion by Imidazolines, *Corros.* 55 (1999) 259-267.
- [129] G. Zerjav, I. Milosev, Corrosion protection of brasses and zinc in simulated urban rain. Part II. The combination of inhibitors benzotriazole and 2-mercaptobenzimidazole with stearic acid, *Corros. Sci.* 98(2015) 180–191.
- [130] D.A.López, S.N.Simison, S.R.de Sánchez, Inhibitors performance in CO₂ corrosion: EIS studies on the interaction between their molecular structure and steel microstructure *Corrosi. Sci.* 47 (2005) 735-755.
- [131] G. Gusmano, P. Labella, G. Montesperelli, A. Privitera, S. Tassinari, Study of the Inhibition Mechanism of Imidazolines by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Corros.* 62 (2006) 576-583.
- [132] A.I. Obike, P.C. Okafor, K.J. Uwakwe, X. Jiang, D. Qu, The inhibition of CO₂ corrosion of L360 mild steel in 3.5% NaCl solution by imidazoline derivatives, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 7 (2018) 318–330.
- [133] G. Zhang, C. Chen, M. Lu, C. Chai, Y. Wu, Evaluation of inhibition efficiency of an imidazoline derivative in CO₂-containing aqueous solution, *Materials Chemistry and Physics* 105 (2007) 331–340.
- [134] S. Nestic, Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review, *Corros. Sci.* 49 (2007) 4308–4338.

- [135] B. J. Usman, S. A. Umoren, Z. M. Gasem, Inhibition of API 5L X60 steel corrosion in CO₂-saturated 3.5% NaCl solution by tannic acid and synergistic effect of KI additive, *J. of Mol. Liq.* 237 (2017) 146-156.
- [136] X. Liu, P.C. Okafor, Y.G. Zheng, The inhibition of CO₂ corrosion of N80 mild steel in single liquid phase and liquid/particle two-phase flow by aminoethyl imidazoline derivatives, *Corros. Sci.* 51 (2009) 744–751.
- [137] Y. Ding, B. Brown, D. Young, M. Singer, Effectiveness of an Imidazoline-Type Inhibitor Against CO₂ Corrosion of Mild Steel at Elevated Temperatures (120°C-150°C), *Corros.* (2018) 15-19.
- [138] J. Zhao, F. Gu, D. Wang, M. Yu, Effects of thioureido imidazoline on the passivation and pitting corrosion of N80 steel in CO₂-saturated NaCl-NaNO₂ solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 2676 – 2687.
- [139] V. Jovancicevic, S. Ramachandran, P. Prince, Inhibition of Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel by Imidazolines and Their Precursors, *Corros. Sci.* 55 (1999) 449-455.
- [140] A. Khavasfar, M. H. Moayed, M. M. Attar, an investigation on the performance of an imidazoline based commercial corrosion inhibitor on CO₂ corrosion of gas-well tubing steel by eis technique, *Iran. J. Mater. Sci. Eng.* 4 (2007).
- [141] M. Díaz, M. A. Domínguez, A. Cervantes, B. Castro, F. Jiménez, M.T. Fuentes, Corrosion Inhibition of Pipeline Steel X-70 in Sour Brine by an Imidazoline Derivative under Flow Assisted Conditions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 7481 – 7501.
- [142] N. I. Mursalov, Inhibition of carbon dioxide corrosion of mild steel via bisimidazoline compounds, *Ppor.* 19 (2018) 156-165.

- [143] G. Zavala, M. J. Hernandez, J. L. Mora, Corrosion inhibitors performance for mild Steel in CO₂ containing solutions, *Mater. Corros.* 58 (2007).
- [144] Z. Liu, X. Gao, L. Du, J. Li, Y. Kuang, B. Wu, Corrosion behavior of low-alloy steel with martensite/ferrite microstructure at vapor-saturated CO₂ and CO₂-saturated brine conditions, *Appl. Surf. Sci.* 351 (2015) 610–623.
- [145] K. Chokshi, W. Sun, S. Netic, Iron carbonate scale growth and the effect of inhibition in CO₂ corrosion of mild Steel, *Corros.* (2005).
- [146] M. Javidi R. Chamanfar, S. Bekhrad, Investigation on the efficiency of corrosion inhibitor in CO₂ corrosion of carbon steel in the presence of iron carbonate scale, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 61 (2019) 197-205.
- [147] O. Olivares, N. V. Likhanova, R. Martinez, M. A. Dominguez, Electrochemistry and XPS study of an imidazoline as corrosion inhibitor of mild Steel in an acidic environment, *Mater. Corros.* 60 (2009).
- [148] M. Mahdavian, S. Ashhari, Corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 1720-1724.
- [149] S. A. M. Refaey, F. Taha, A. M. Abd El-Malak, Corrosion and Inhibition of 316L stainless steel in neutral medium by 2-Mercaptobenzimidazole, *Int. J. Electrochem. Sci.* 1 (2006) 80-91.
- [150] Y. Zuo, L. Yang, Y. Tan, Y. Wang, J. Zhao, The effects of thioureido imidazoline and NaNO₂ on passivation and pitting corrosion of X70 steel in acidic NaCl solution, *Corros. Sci.* 120 (2017) 99–106.

- [151] M.Benmessaoud, K.Es-salaha, N.Hajjaji, H.Takenouti, A.Srhiri, M.Ebentouhami, Inhibiting effect of 2-mercaptobenzimidazole on the corrosion of Cu–30Ni alloy in aerated 3% NaCl in presence of ammonia, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3880-3888.
- [152] P. Morales, M. S. Walczak, C. Ruiz, R.A. Cottis, J. M. Romero, R. Lindsay, Corrosion inhibition of carbon-steel with 2-mercaptobenzimidazole in hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 101 (2015) 47-55.
- [153] J.A.Calderón, F.A.Vásquez, J.A.Carreño, Adsorption and performance of the 2-mercaptobenzimidazole as a carbon steel corrosion inhibitor in EDTA solutions, *Mater. Chem. Phys.*, 185 (2017) 218-226.
- [154] M. A. Khalifa, M. El-Batouti, F. Mahgoub, A. Bakr Aknish, Corrosion inhibition of steel in crude oil storage tanks, *Mater. Corros.* 54 (2003) 251–258.
- [155] T. Berntsen, M. Seiersten, T. Hemmingsen, Effect of FeCO_3 Supersaturation and Carbide Exposure on the CO_2 Corrosion Rate of Carbon Steel, *Corros.* 69 (2013) 601-613.
- [156] L. Zhang, Y. He, Y. Zhou, R. Yang, Q. Yang, D. Qing, Q. Niu, A novel imidazoline derivative as corrosion inhibitor for P110 carbon steel in hydrochloric acid environment, *Pet.* 1 (2015) 237-243.
- [157] P.M. Gil, J.M. Romero Domínguez, J. Lapinski, R. Lindsay, Corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole in sweet oilfield conditions, *Corros.* (2014).
- [158] S.Sim, I.S.Cole, Y. S.Choi, N.Birbilis, A review of the protection strategies against internal corrosion for the safe transport of supercritical

CO₂ via steel pipelines for CCS purposes, *Int. J. Greenh. Gas Con.* 29 (2014) 185-199.

- [159] M. B. Kermani, A. Morshed, Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production—A Compendium, *Corros.* 59 (2003) 659-683.
- [160] R. Nyborg, Overview of CO₂ Corrosion Models for Wells and Pipelines, *Corros.* (2002) 7-11.
- [161] R. Barker, Y. Hua, A. Neville, Internal corrosion of carbon steel pipelines for dense-phase CO₂ transport in carbon capture and storage (CCS) – a review, *Int. Mater. Rev.* 62 (2017) 1-31.
- [162] L. Zhao, H. K. Teng, Y. S. Yang, X. Tan, Corrosion inhibition approach of oil production systems in offshore oilfields, *Mater. Corros.* 55 (2004).
- [163] S. Cole, P. Corrigan, S. Sim, N. Birbilis, Corrosion of pipelines used for CO₂ transport in CCS: Is it a real problem?, *Int. J. Greenh. Gas Con.* 5 (2011) 749-756.
- [164] Y. S. Choi, S. Netic, D. Young, Effect of Impurities on the Corrosion Behavior of CO₂ Transmission Pipeline Steel in Supercritical CO₂-Water Environments, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 9233-9238.
- [165] X. Hu A. Neville, CO₂ erosion–corrosion of pipeline steel (API X65) in oil and gas conditions—A systematic approach, *Wear* 267 (2009) 2027-2032.