

## **Corrosión de acero al carbono en una solución tipo NACE TM 0177 en presencia de hidrocarburo**

Luis D. López León<sup>1,2</sup>, \*M. A. Veloz Rodríguez<sup>1</sup>, Víctor E. Reyes Cruz<sup>1</sup>, Facundo Almeraya Calderón<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca Tulancingo Km 4.5, Col Carboneras, Mineral de la reforma, Hgo. C.P. 42184

<sup>2</sup>Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih.

E-mail autor que presenta el trabajo<sup>1</sup>: [luis.daimir@cimav.edu.mx](mailto:luis.daimir@cimav.edu.mx)

E-mail autor responsable de la publicación<sup>2</sup>: [maveloz70@yahoo.com.mx](mailto:maveloz70@yahoo.com.mx)

Palabras claves: Acero SAE 1018, Polarización de Tafel, Impedancia Electroquímica, hidrocarburo.

## 1. INTRODUCCIÓN

La evaluación de la resistencia a la corrosión de materiales metálicos en ambientes de refinación del petróleo es un tema de investigación muy importante en últimas fechas, en donde se busca la optimización en la operación de las plantas de proceso y darles mayor vida útil a los equipos utilizados en las mismas. Uno de los métodos utilizados para la evaluación de materiales metálicos sometidos a la corrosión bajo tensión y/o ampollamiento en la industria petrolera es el NACE TM 0177 [1]. En este método, se utiliza una solución altamente corrosiva en contacto con los materiales a evaluar. La alta agresividad del medio de evaluación, resulta adecuada para tener resultados confiables en muy poco tiempo, además de que se cuenta con la presencia de agentes corrosivos que comúnmente se encuentran en plantas de destilación primarias (ácido acético, y cloruros). Trabajos con ácido acético (HAc) [2] proponen que éste es quien gobierna el mecanismo de corrosión, mediante su adsorción en la superficie metálica; mientras que, cuando hay cloruros [3], se genera una fuerte competencia por los sitios de adsorción, en ocasiones inhibiendo el proceso de corrosión [4] y en ocasiones favoreciéndolo [5]. Además, la presencia del hidrocarburo favorece los procesos de adsorción, multiplicando los daños por corrosión. Se dice [6] que la adsorción de los agentes corrosivos evita la formación y crecimiento de una capa pasiva de productos de corrosión por lo que las velocidades de corrosión obtenidas son altas.

En este proyecto de investigación se hace el estudio de la conducta del acero al carbono SAE 1018 en una solución amortiguada de ácido acético y cloruros (similar a la utilizada en el método NACE TM 0177) sin y con hidrocarburo y se toman como punto de partida los trabajos reportados en la literatura acerca del mecanismo de corrosión en este tipo de sistemas que pueden utilizarse, posteriormente para establecer si la interacción del ácido acético, acetato y cloruros con el metal, se ve aumentada con la presencia del hidrocarburo; donde los procesos de adsorción son los que gobiernan el proceso de corrosión.

## 2. EXPERIMENTAL

El ambiente corrosivo, semejante al que se usa en el método NACE TM 0177, tiene la siguiente composición: 0.04M CH<sub>3</sub>COOH/ NaCOOCH<sub>3</sub>, pH = 3.5; 30 172ppm Cl<sup>-</sup> como NaCl (0.52 M Cl<sup>-</sup>), en ausencia y en presencia de hidrocarburo (20%<sub>v</sub>). Se utilizó la solución amortiguada para evitar, en el mayor grado posible, la variación del pH y el consecuente cambio de condiciones experimentales.

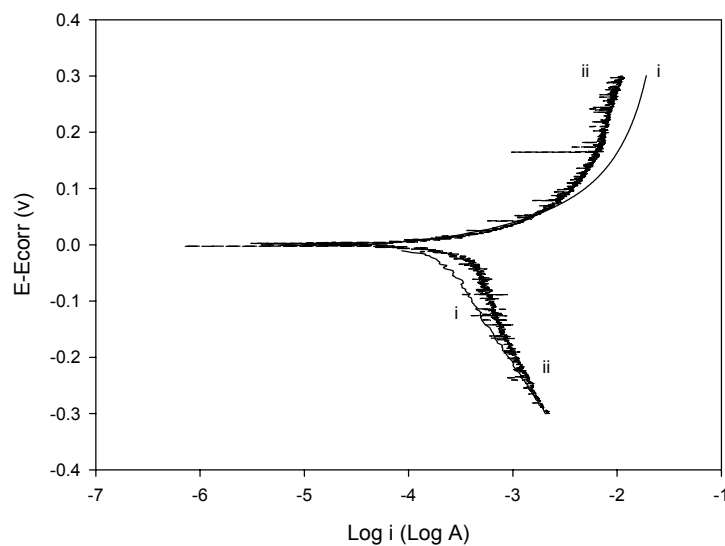
## 3. RESULTADOS

### 3.1 Curvas de polarización

La figura 1 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas para el sistema en estudio, en función de la ausencia (curva i) y presencia del hidrocarburo (curva ii). Para la solución con hidrocarburo, se observa que la presencia de éste afecta tanto la parte anódica como la catódica, mostrando mayor efecto en la parte de oxidación y ofrece al parecer una protección ya que las corrientes obtenidas son menores que sin hidrocarburo. Por otro lado, la reacción de reducción, muestra una ligera activación al proceso en presencia de hidrocarburo.

Se hizo el análisis de las curvas de polarización, a través de la determinación de los valores de  $R_p$  y la resistencia obtenida, para el sistema en presencia de hidrocarburo, muestra un valor mayor que la del sistema libre de hidrocarburo. Este valor indica un efecto de inhibición ya sea por la presencia de este en la superficie (hay que recordar que es un compuesto no conductor) o por la competencia de adsorción con los agentes corrosivos. Por otra parte, la pendiente de Tafel anódica, para el sistema con hidrocarburo muestra un incremento de aproximadamente 20 mV/década, con respecto al sistema sin hidrocarburo, mientras que para la pendiente de Tafel catódica se observa un cambio mayor, con respecto al sistema sin hidrocarburo (aproximadamente 100 mV/década); lo que indica que el proceso que se ve mayormente afectado con la presencia del hidrocarburo es el de reducción.

La adsorción específica de los iones de acetato y  $Cl^-$ , parece ser modificada por el hidrocarburo favoreciendo su llegada a la superficie metálica lo cual se muestra en el incremento de las corrientes catódicas, sin embargo, existen también procesos difusivos que se hacen más importantes con la presencia del hidrocarburo, y que se manifiestan en un mayor incremento en la pendiente de Tafel.



*Figura 1. Curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas con una velocidad de barrido de 0.1 mV/s, sobre acero al carbono SAE 1018 en una solución amortiguada de Ac/Ac- pH = 3.5, 30172 ppm  $Cl^-$  con presencia y ausencia de Hidrocarburo (marcadas, respectivamente en la figura) i) sin Hidrocarburo ii) con hidrocarburo.*

### 3.1.2 Curvas de Polarización a diferentes tiempos de inmersión.

La tabla 1 muestra los parámetros de corrosión obtenidos para las curvas de polarización potenciodinámicas del sistema en estudio con presencia de hidrocarburo, en función al tiempo de inmersión.

El análisis de los valores de  $R_p$  obtenidas, a diferentes tiempos de inmersión para el sistema en presencia de hidrocarburo muestran que la resistencia va disminuyendo a través del tiempo aunque no significativamente y por lo tanto la velocidad de corrosión se ve ligeramente aumentada a través del tiempo. Lo anterior es importante ya que la presencia del hidrocarburo hace que el proceso de corrosión sea uniforme a través del tiempo y ello puede ser dañino para el material.

*Tabla 1 Parámetros de corrosión obtenidos para las curvas de polarización potenciodinámicas del sistema con hidrocarburo a diferentes tiempos de inmersión.*

Tiempo	$E_{corr}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega/cm^2$ )	$b_a$ (V/dec)	$b_c$ (V/dec)	$i_{corr}$ ( $A/cm^2$ )
0 min	-0.59	-0.13797519	0.07444254	-0.37489845	-3.51534
10 min	-0.59	-0.140505016	0.07629489	-0.37970301	-3.51047
30 min	-0.59	-0.169742386	0.07822667	-0.40617751	-3.62995
60 min	-0.59	-0.171851404	0.09326038	-0.42180902	-3.66169
90 min	-0.59	-0.179387261	0.10430045	-0.43602239	-3.74948

### 3.2 Espectroscopia de Impedancia electroquímica

Los resultados de la técnica de espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) mostraron que la superficie del acero se encuentra activa, ya que los valores de impedancia real e imaginaria son bajos comparados con trabajos reportados en la literatura [7].

Los espectros obtenidos son deformados y se observa la presencia de un semicírculo achatado. La presencia del hidrocarburo en la solución, modifica el proceso lo cual se observó en el aumento de los valores de las impedancias y al exhibirse un bucle inductivo en las bajas frecuencias, que se ha atribuido a especies adsorbidas o procesos de disolución.

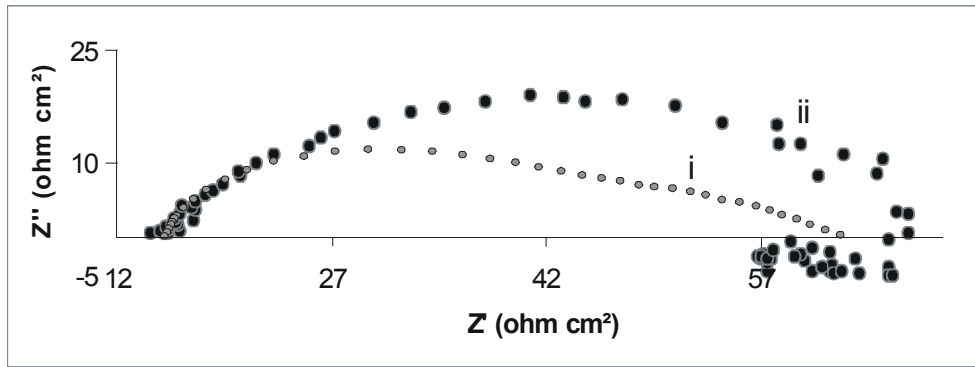


Figura 2 Diagramas de Nyquist para el sistema sin hidrocarburo y en presencia de éste (marcadas, respectivamente en la figura) i) sin Hidrocarburo ii) con hidrocarburo, para el sistema de acero al carbono en una solución 0.04M HAc/Ac, pH = 3.5, 30172 ppm Cl<sup>-</sup>, determinado en un intervalo de frecuencias de 10 mHz a 10 KHz.

### 3.2.1 Impedancia Electroquímica a diferentes tiempos de inmersión.

La figura 3 muestra los espectros de impedancia obtenidos a diferentes tiempos de inmersión. En la figura, se observa que la componente real de la impedancia aumenta, conforme el tiempo de inmersión se incrementa. Para tiempos mayores a 60 min, se observa que el bucle capacitivo se hace ligeramente más ancho y alto, indicando una mayor uniformidad en el proceso de corrosión.

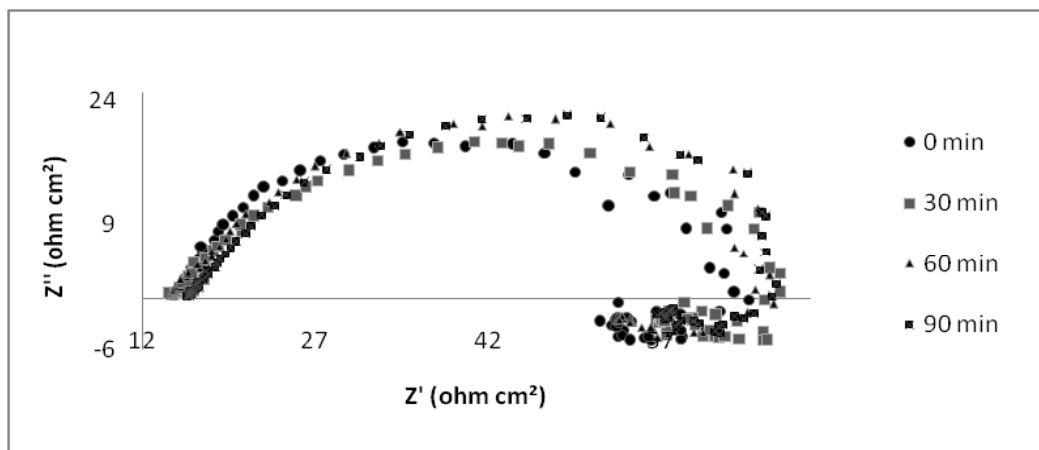


Figura 3. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos para el sistema de acero al carbono en una solución 0.04M HAc/Ac, pH = 3.5, 30172 ppm Cl<sup>-</sup>, variando el tiempo de inmersión 0 min, 30 min, 60 min y 90 min, en un intervalo de frecuencias de 10 mHz – 10kHz.

### 3.2.2 Impedancia Electroquímica con potencial impuesto.

Las figuras 4 y 5 presentan los diagramas de Nyquist, obtenidos para la solución con presencia de hidrocarburo mediante la imposición de los diferentes potenciales anódicos y catódicos, respectivamente.

En los experimentos realizados a potencial impuesto, se observó que la imposición de potenciales provoca inmediatamente un cambio en la forma del bucle inductivo para el sistema con presencia de hidrocarburo.

Los espectros obtenidos, mediante la imposición de sobrepotenciales anódicos, presentan una conducta similar en las altas frecuencias, pero a medida que el potencial impuesto es mayor se observa únicamente una disminución en las magnitudes de las impedancias totales, indicando una disminución de la resistencia de polarización.

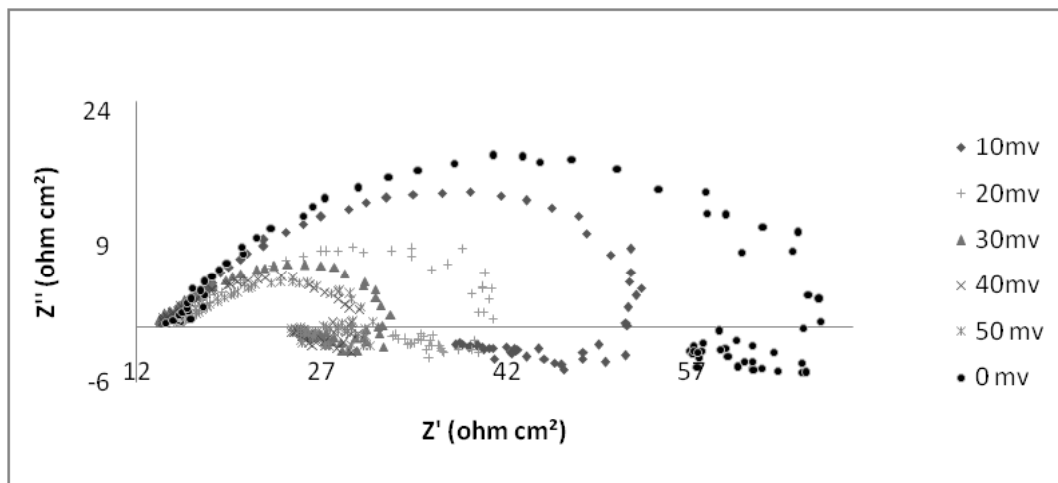


Figura 4. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos para el sistema de acero al carbono en una solución 0.04M HAc/Ac, pH = 3.5, 30172 ppm Cl<sup>-</sup>, variando la amplitud de 10mV, 20mV, 30mV, 40mV y 50mV sobre el potencial de corrosión, en un intervalo de frecuencias de 10 mHz – 10kHz.

Los espectros obtenidos (figura 4), exhiben un bucle inductivo en las bajas frecuencias, que podría indicar la adsorción y desorción de especies sobre la superficie del electrodo, provocadas por la diferencia de potencial. Kedam y colaboradores [8] encontraron este tipo de bucles inductivos, en la disolución anódica de hierro en medio ácido, atribuyéndolos principalmente al número de especies adsorbidas y su proceso de relajación, cuando se impone el potencial.

Por otra parte, para sobrepotenciales negativos (figura 5) se observa nuevamente el cambio en la forma del bucle inductivo, aumentando considerablemente la impedancia total y mostrando mucha similitud de comportamiento en las altas frecuencias.

La serie de puntos que aparece en las bajas frecuencias, diferente a la que se presenta en los potenciales anódicos, podría indicar una competencia en la adsorción de las especies presentes, o que el efecto inductivo es cada vez menos importante. Aquí, se consideró que estos puntos podrían estar asociados a procesos difusivos ya que el electrodo se encuentra en una emulsión que se agita a altas velocidades provocando una estabilidad en la capa cercana a la superficie del electrodo.

Cuando se incrementa la diferencia de potencial impuesta, los valores de impedancia real e imaginaria se incrementan, a diferencia de lo observado cuando se imponen potenciales más positivos. Lo anterior podría indicar que el proceso catódico está generando productos que hacen más lenta la transferencia de carga; y que, probablemente, esté asociado a una adsorción competitiva entre el HAC y Cl<sup>-</sup>.

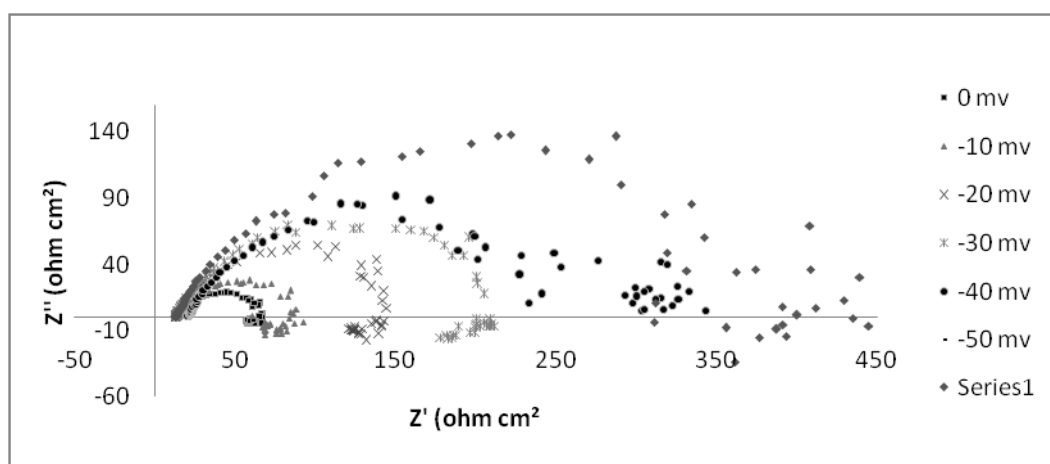


Figura 5. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos para el sistema de acero al carbono en una solución 0.04M HAC/Ac, pH = 3.5, 30172 ppm Cl<sup>-</sup>, variando la amplitud de -10mV, -20mV, -30mV, -40mV y -50mV sobre el potencial de corrosión, en un intervalo de frecuencias de 10 mHz – 10kHz.

El análisis a través de circuitos equivalentes permitió determinar la relación de resistencias-capacitancias asociadas a cada proceso involucrado en el proceso de corrosión del sistema. Esta relación indica que el Hidrocarburo modifica sustancialmente los proceso adsortivo, ya que la relación resistencia-capacitancia que se ve más afectada es la que tiene lugar en las frecuencias más bajas, que como se dijo anteriormente está asociada con los procesos adsortivos.

#### 4. CONCLUSIONES

Se establece que la interacción del ácido acético, acetato y cloruros con el metal, se ve aumentada con la presencia del hidrocarburo modificando considerablemente la velocidad de corrosión del sistema; donde los procesos de adsorción son los que gobiernan. La adsorción de los agentes corrosivos evita la formación y crecimiento de una capa pasiva de productos de corrosión por lo que las velocidades de corrosión obtenidas son altas.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del CONACYT por el proyecto de Ciencia Básica 023889, al Promep por el proyecto UAEHGO-PTC-293, a la UAEH por las facilidades prestadas para la experimentación y al CIMAV. Luis D. López agradece al Conacyt por la beca otorgada para la realización de sus estudios de maestría.

## 6. REFERENCIAS

- [1] NACE TM 0177 (1996), *Método Estándar de la National Association of Corrosion*
- [2] Crolet J. L. (1998), Thevenot N., Nesic S., *Corrosion*, 54, 194.
- [3] Bonnel A. (1983), Dabosi F., Deslouis C., Duprat M., Kedam M., Tribollet B., *J. Electrochim. Soc.*, 130, 753.
- [4] Hurlen T. (1984), Gunvaldsen S., Blaker F., *Electrochim. Acta*, 29, 1163.
- [5] Bonnel A. (1983), Dabosi F., Deslouis C., Duprat M., Kedam M., Tribollet B., *J. Electrochim. Soc.*, 130, 753.
- [6] Sastri V.S. (1994), Perumareddi J.R., *Corrosion*, 50, 6432.
- [7] Veloz M.A. (2003), *Tesis Doctoral, UAMI, México.*
- [8] Kedam M. (1981), Mattos O. R., Takenouti H., *J. Electrochem. Soc.*, 128, 257.