

## CORROSIÓN DE ACERO AL CARBONO EN UNA SOLUCIÓN TIPO NACE TM 0177 Y NACE 1D 196 EN PRESENCIA DE HIDROCARBURO

L. D. López León<sup>1,2</sup>, M. A. Veloz Rodríguez<sup>1\*</sup>, V. E. Reyes Cruz<sup>1</sup>, S. A. Pérez García<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, Unidad Monterrey PIIT, Nueva Carretera al Aeropuerto Km 10, Apodaca, N.L.

\*luis.daimir@cimav.edu.mx

### RESUMEN

En este trabajo se hace el estudio de la conducta del acero al carbono AISI 1018 en una solución amortiguada de ácido acético y cloruros (similar a la utilizada en el método NACE TM 0177) y en una solución tipo tipo NACE 1D 196, ambas en ausencia y presencia de hidrocarburo. Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron Curvas de Polarización y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Las curvas de polarización obtenidas, muestran que las pendientes de Tafel anódicas no varían significativamente con la adición del hidrocarburo; en tanto que en la parte catódica el cambio se presenta acelerando la reacción de reducción en ambos casos. La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, muestra que el acero posee una gran actividad en la solución estudiada siendo más notable en frecuencias bajas y en presencia de hidrocarburo, ya que los espectros muestran semicírculos achatados, con bajos valores de impedancia real y bucles inductivos en presencia de hidrocarburo. Con esto se establece que la interacción de los iones presentes en la solución con el metal, se ve favorecida con la presencia del hidrocarburo; donde los procesos de adsorción son los que gobiernan el proceso de corrosión.

**Palabras Clave:** Corrosión, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, Tafel.



CTS057  
352 – 361

31 DE MAYO – 4 DE JUNIO, 2010  
ZACATECAS, MÉXICO



## 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 metálicos utilizados en las mismas [1]. Uno de los métodos utilizados para la evaluación de materiales metálicos en la industria petrolera es el NACE TM 0177 [2]. En este proyecto de investigación se hace el estudio de la conducta del acero al carbono AISI 1018 en una solución amortiguada de ácido acético y cloruros (similar a la utilizada en el método NACE TM 0177) sin y con hidrocarburo 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. Por otro lado, el uso de ambientes corrosivos para evaluaciones en laboratorio sobre inhibidores de corrosión se centra principalmente en el que propone en el documento NACE 1D196 [3], a partir de la cual se puede establecer si un inhibidor será o no efectivo en el ambiente industrial aunque en realidad no existe un estudio sistemático que permita asentar diferencias mecanísticas, tanto en el ambiente solo como en presencia de los inhibidores de corrosión. Además, la presencia de hidrocarburo en los ambientes industriales también es un factor determinante ya que puede modificar el efecto de los inhibidores de corrosión provocando resultados no deseados [4]. Es por ello que es importante evaluar al sistema en ausencia y presencia de hidrocarburo con el fin de establecer posibles efectos cuando se utilicen inhibidores de corrosión o compuestos con características adsorptivas en un sistema corrosivo de la industria del petróleo.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para las técnicas electroquímicas se usó una celda típica de tres electrodos, con un electrodo de Calomel como referencia y una barra de grafito como contraelectrodo. Como electrodos de trabajo, se utilizaron discos de acero al carbono AISI 1018, acoplados a un soporte de teflón. Antes de cada experimento, la superficie a exponer se desbastó con lija de SiC grado 280. Los experimentos se realizaron a 2000 rpm de agitación y las mediciones se llevaron a cabo por medio de un Potenciostato-Galvanostato Autolab Mod. PGSTAT30.

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>) y el ambiente corrosivo NACE 1D196 tiene la siguiente proporción 0.8954 gr de Cloruro de calcio dihidratado, 0.4122 gr de Cloruro de magnesio hexahidratado y 21.3157 gr de Cloruro de sodio para preparar 200 ml de solución del medio corrosivo en ausencia y presencia de hidrocarburo en relación 8:2. Para las técnicas electroquímicas se utilizaron los siguientes parámetros experimentales (Tabla I).

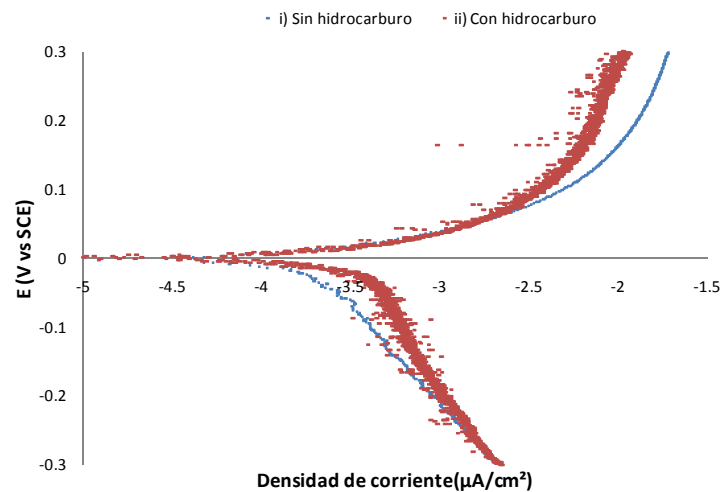
**Tabla I.** Parámetros experimentales utilizados en las técnicas electroquímicas.

Polarización Potenciodinámica	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
Agitación a 2000 r.p.m.	Agitación a 2000 r.p.m.
Tiempo de inmersión del electrodo 10 min	Tiempo de inmersión del electrodo 10 min
Velocidad de barrido 0.1 mV/s	Amplitud de 10 mV
En un intervalo de potenciales de E <sub>corr</sub> ±300mV	Intervalo de frecuencias de 0.01Hz a 10,000Hz

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Curvas de Polarización (Medio Tipo NACE TM 0177)

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.



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

### 3.1.1. Curvas de Polarización a Diferentes Tiempos de Inmersión (Medio Tipo NACE TM 0177)

La Tabla II 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. En ella se observa que el potencial de corrosión permanece casi constante, indicando que las condiciones energéticas superficiales no cambian.

El análisis de los valores de  $R_p$  obtenidos, a diferentes tiempos de inmersión para el sistema en presencia de hidrocarburo muestra que la resistencia va aumentando a través del tiempo aunque no significativamente. Lo anterior es importante ya que la presencia del hidrocarburo hace que el proceso de corrosión sea uniforme respecto al tiempo. En cuanto a las pendientes de Tafel, se observa que éstas presentan un ligero aumento respecto del tiempo, indicando que el proceso se va modificando ya sea por la formación de productos de corrosión o por la difusión de los agentes corrosivos hacia o desde la superficie.

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

Tiempo	E <sub>corr</sub> (v)	R <sub>p</sub> (Ω/cm <sup>2</sup> )	b <sub>a</sub> (V/dec)	b <sub>c</sub> (V/dec)	*I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )
0 min	-0.592	144	0.079	-0.375	3.05E-04
30 min	-0.591	130	0.074	-0.380	3.09E-04
60 min	-0.594	180	0.078	-0.406	2.34E-04
90 min	-0.592	239	0.093	-0.422	2.18E-04
120 min	-0.590	334	0.104	-0.436	1.78E-04

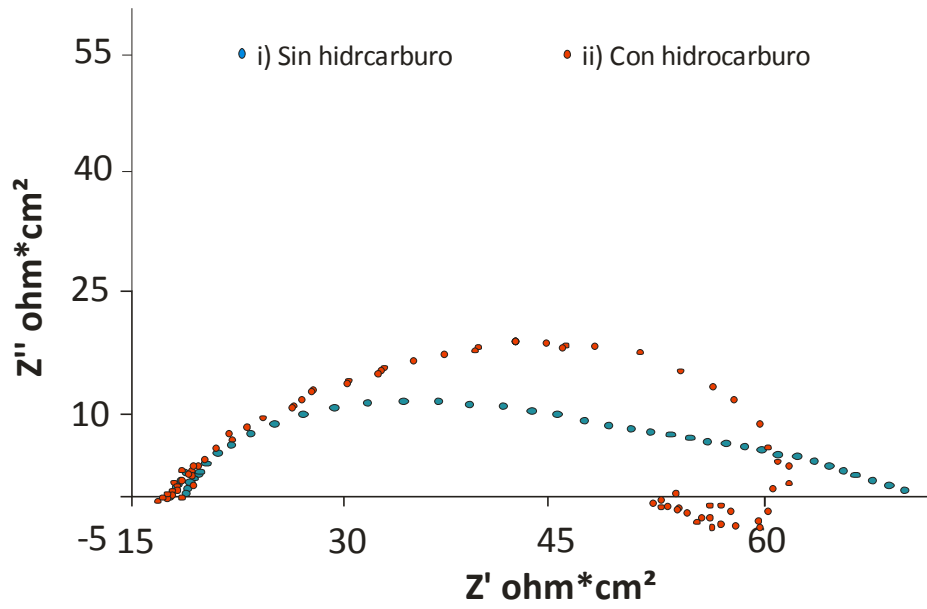
\* La corriente de corrosión se determinó utilizando la Ecuación de Stern – Geary donde I<sub>corr</sub> es la corriente de corrosión, b<sub>a</sub> y b<sub>c</sub> son las constantes de tafel y R<sub>p</sub> la resistencia a la polarización.

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.3 R_p (b_a + b_c)} \quad (1)$$

### 3.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (Medio Tipo NACE TM 0177)

La Figura 2 muestra los resultados de la técnica de espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) en los que se observa 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 [5].

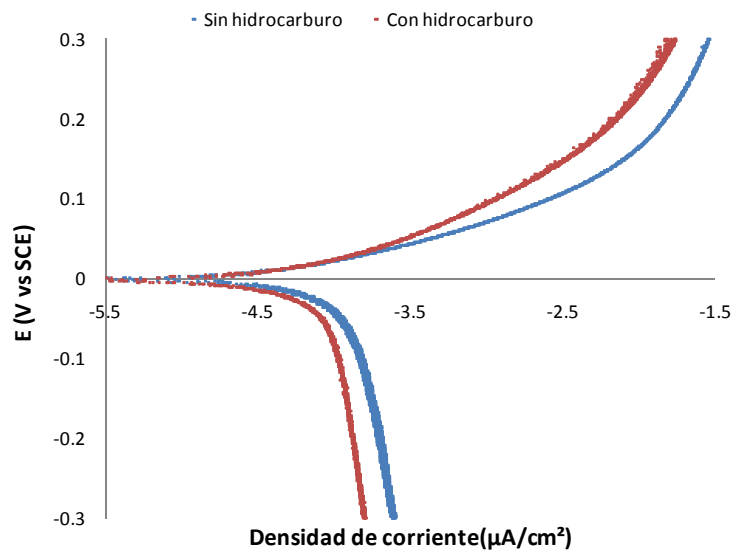
Los espectros obtenidos son deformados y se observa la presencia de un semicírculo achatado. La presencia del hidrocarburo en la solución, modifica el proceso lo cual se observó en el aumento de los valores de las impedancias y al exhibirse un bucle inductivo en las bajas frecuencias, que se ha atribuido a especies adsorbidas o procesos de disolución, así como la presencia de procesos difusivos [6].



**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.

### 3.3. Curvas de Polarización (Medio NACE 1D196)

La Figura 3 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas para el sistema NACE ID96, en función de la ausencia y presencia del hidrocarburo. 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. Esto indica que la interacción del hidrocarburo con los diferentes agentes corrosivos modifica el proceso de corrosión.



**Figura 3.** Curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas con una velocidad de barrido de 0.1 mV/s, sobre acero al carbono AISI 1018 en una solución Nace ID196 con presencia y ausencia de Hidrocarburo (marcadas, respectivamente en la figura).

### 3.3.1. *Parámetros de Curvas de Polarización a Diferentes Tiempos de Inmersión (Medio NACE ID196)*

En la Tabla III, se observan los parámetros de corrosión obtenidos para las curvas de polarización potenciodinámicas del sistema en estudio, en función al tiempo de experimentación. Al igual que en el sistema anteriormente descrito, se observa que el potencial de corrosión permanece casi constante, lo cual indica que las condiciones energéticas prácticamente no cambian.

El análisis de los valores de  $R_p$  obtenidos, a diferentes tiempos de inmersión para el sistema muestra un ligero aumento a través del tiempo provocando que la velocidad de corrosión disminuya. Lo anterior es importante ya que indica que el proceso de corrosión es uniforme porque los valores de corriente de corrosión se encuentran en el mismo orden de magnitud.

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

Tiempo	E <sub>corr</sub> (v)	R <sub>p</sub> (Ω/cm <sup>2</sup> )	b <sub>a</sub> (V/dec)	b <sub>c</sub> (V/dec)	*I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )
0 min	-0.613	140	0.084	-0.597	3.09E-04
30 min	-0.619	144	0.083	-0.567	2.95E-04
60 min	-0.618	147	0.077	-0.496	2.69E-04
90 min	-0.611	151	0.076	-0.468	2.60E-04
120 min	-0.615	155	0.076	-0.456	2.56E-04

\* La corriente de corrosión se determinó utilizando la Ecuación de Stern – Geary donde I<sub>corr</sub> es la corriente de corrosión, b<sub>a</sub> y b<sub>c</sub> son las constantes de tafel y R<sub>p</sub> la resistencia a la polarización.

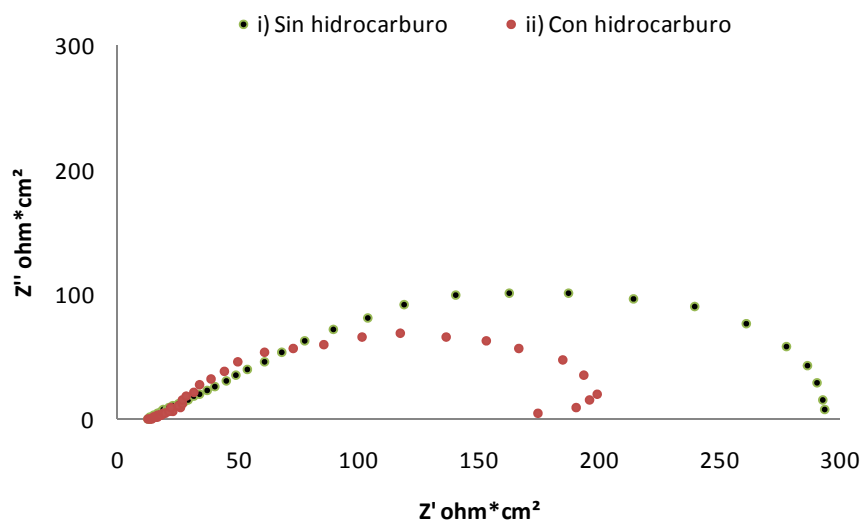
$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.3 R_p (b_a + b_c)} \quad (2)$$

En el caso de las pendientes de Tafel se observa que las anódicas prácticamente no cambian mostrando un proceso de transferencia de carga solamente, mientras que en las catódicas se observa la presencia de procesos difusivos que varían respecto al tiempo disminuyendo su importancia en el proceso global de corrosión.

#### 3.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (Medio NACE 1D196)

La Figura 4 muestra los resultados de la técnica de espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) los cuales indican que la superficie del acero se modifica por la presencia del hidrocarburo ya que valores de impedancia real e imaginaria se incrementan comparados con el sistema en ausencia de hidrocarburo además que se exhibe un bucle inductivo en las bajas frecuencias, que se ha atribuido a especies adsorbidas principalmente [6].





**Figura 4.** Diagramas de Nyquist para el sistema sin hidrocarburo y en presencia de éste (marcadas, respectivamente en la figura) i) sin Hidrocarburo ii) con hidrocarburo.

Los resultados anteriores indican que la presencia de hidrocarburo favorece los procesos adsorptivos de la misma manera que la presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  [7], lo cual es muy importante para la elucidación de mecanismos de corrosión en ambientes de la industria del petróleo (con presencia de hidrocarburos) ya que de ello dependerá el uso de diferentes tipos de compuestos con características de inhibición a la corrosión.

#### 4. CONCLUSIONES

La interacción del hidrocarburo con los diferentes sistemas modifica el proceso de corrosión ya que en ambos casos se observa que hay procesos adsorptivos de los distintos agentes corrosivos favoreciendo su llegada a la superficie metálica por el hidrocarburo.

La adsorción de los agentes corrosivos para el medio tipo NACE TM 0177 evita la formación y crecimiento de una capa pasiva de productos de corrosión por lo que las velocidades de corrosión obtenidas son altas. En el caso de la solución NACE 1D196, la presencia del hidrocarburo disminuye la corrosión ya que interfiere con ambas reacciones, ofreciendo un efecto mixto en el sistema.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al proyecto SEP-CONACyT Ciencia Básica 0023889 y al proyecto FOMIX-HGO 97597. Luis D. López agradece al CONACyT por su beca doctoral.

## 6. REFERENCIAS

- [1] Programa de Mejoramiento Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo, J.Cruz, R. Martínez, J. Genesca, E. García-Ochoa, Eje central Lazaro Cardenas N0. 152, San Bartolo Atepehuacan, C.P. 07730, México D.F, Departamento de Ingeniería Metalurgica, Facultad Química, UNAM, México D.F.
- [2] NACE TM 0177, *Laboratory Testing of Metals for resistance to specific forms of environmental cracking in H<sub>2</sub>S*, National Association of Corrosion Engineers, NACE, 1996.
- [3] NACE 1D196 *Laboratory Test Methods for Evaluating Oilfield Corrosion Inhibitors*, National Association of Corrosion Engineers, NACE, 1996.
- [4] V.S.Sastri., *Corrosion Inhibitors Principles and Applications*, John Wiley and Sons; pp 45.
- [5] M.A.Veloz (2003), Tesis Doctoral, UAMI, México.
- [6] Kedam M. (1981), Mattos O. R., Takenouti H., J. Electrochem. Soc., 128, 257.
- [7] M. A Veloz, I. González, *Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H<sub>2</sub>S*, *Electrochim. Acta* 48 (2002) 135.