

Sociedad Mexicana
de Electroquímica

Memorias del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica

ISSN: 2448 - 6191

CTS-029

XXXI SMEQ Mayo de 2016
Monterrey, Nuevo León, México



$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta\right) \right] \quad R_p = \frac{\beta_o \beta_r}{2.3I_{cor}(\beta_o + \beta_r)} \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{d\vec{B}}{dt} \quad E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \eta = b \cdot \log\left(\frac{i}{i_0}\right)$$

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN ASISTIDA POR ESFUERZO EN BIOCOMBUSTIBLES.

CTS-029

Hernández-Serrano K. J.¹, Chacón-Nava J.G.², Abatal M.¹, Herrera-Castillo J. A.¹,
Gaona-Tiburcio C.³ Pedraza-Basulto G. K.^{1*}

¹Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Avenida Central S/N Esq. con Fraccionamiento Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Metalurgia e Integridad Estructural, Corrosión, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih., México.

³Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIIA), Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Aeropuerto Internacional del Norte. Carr. Salinas Victoria Km. 2.3. Apodaca, Nuevo León, México
gabrielakarina.pedraza@gmail.com

RESUMEN

En las últimas décadas se han realizado múltiples investigaciones sobre el empleo del etanol como biocombustible, detectándose procesos de corrosión en los sistemas de almacenaje, incluyendo los sistemas en mezclas bioetanol-gasolina. Esta investigación analiza los fenómenos que ocurren al exponer el acero API 5L X-52 en condiciones de esfuerzo y presentando el análisis a la susceptibilidad de la Corrosión Asistida por Esfuerzo (CAE). La preparación de las probetas se realizó bajo la norma NACE TM0177- 05, con los resultados obtenidos y empleando el diagrama de McIntyre se determinó la susceptibilidad del acero a la CAE; en función de los parámetros de ductilidad [1]. Mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se identificó el tipo de falla presente en cada probeta. Bajo las condiciones de experimentación del presente trabajo, se concluye que el acero API 5L-X52 expuesto en los diferentes medios de estudio no es susceptible a la corrosión asistida por esfuerzo.

Palabras Clave: Corrosión Asistida por Esfuerzo, Etanol, Acero API 5LX-52

1. INTRODUCCIÓN

El etanol tiene numerosas aplicaciones industriales como la preparación de licores y vinos, también es usado en hospitales y laboratorios con fines médicos o biológicos y como combustible en mezclas con la gasolina base o como bioetanol, ya que presenta un octanaje superior (130 octanos) comparado con la gasolina común (86 octanos), por lo cual es evidente el mejoramiento de la calidad final de la mezcla entre estos dos combustibles. Además con el uso del Gasohol (término que se emplea cuando el porcentaje en volumen equivale al 10% de etanol), se reducen las emisiones de sustancias contaminantes como gases tipo invernadero. [1-2]

Como consecuencia de la crisis internacional del petróleo, una de las alternativas a considerar son los biocombustibles en particular el etanol como un producto de mezcla o sustituto de la gasolina, razón por la cual el establecimiento de numerosas plantas de producción de etanol por fermentación, en diversos países dentro de los que se destacan actualmente Brasil, Estados Unidos, Canadá, España, la India, y Francia, entre otros. Conjuntamente se inicio la investigación de diversas fuentes de materias primas portadoras de azúcares disponibles como la caña de azúcar, melazas, remolacha, suero de leche, yuca, papa y diversos cereales como trigo, cebada, centeno, sorgo dulce, arroz, maíz y materiales de tipo celulósico como madera, residuos de pulpa de papel y residuos agrícolas. La materia prima más eficiente para producir bioetanol no proviene del maíz ni del azúcar, sino la biomasa en forma de paja, desechos orgánicos, restos de madera y residuos forestales sin embargo, las producciones de biomasa son mayores, pero tienen menos energía. El etanol es utilizado como aditivo en las gasolinas para aumentar su octanaje y como oxigenante, las especificaciones de la calidad del etanol de acuerdo a la norma ASTM D 4806 [2] se presentan en la tabla 1. En este caso el denaturante es la propia gasolina base [3-4].

Tabla 1. Especificaciones para etanol como combustible de acuerdo a ASTM D 4806

Requerimiento	Mínimo	Máximo	Método de medición
Etanol (vol%)	92.1	—	ASTM D 5501
Metanol (vol%)	—	0.55	
Gomas Disueltas (mg/100 mL)	—	5.0	ASTM D 381
Agua (vol%)	—	1.0	ASTM D 6304
Contenido de denaturante (vol %)	1.96	4.76	
Cloruros inorgánicos (mg/L)	—	32	ASTM D 512

Cobre (mg/kg)	—	0.1	ASTM D 1688
Acidificación como ácido acético (mg/L)	—	5.6	ASTM D 1613
pH	6.5	9.0	ASTM D 6423

De lo anterior, el etanol puede ser mezclado con gasolina base, es decir una gasolina libre de oxigenantes, en diferentes concentraciones.

1.1 Corrosión Asistida por Esfuerzo (CAE)

La CAE es la acción conjunta del proceso que involucra la interacción sinérgica de un ambiente corrosivo actuando en un material susceptible a ese medio en particular, así como la presencia de esfuerzos (residuales o aplicados) en el material. Es una forma de falla de un material que puede ser muy peligrosa, ya que ingenierilmente es complejo detectar la nucleación, crecimiento y velocidad de propagación de una grieta al interior de un material la cual puede ser de tipo transgranular, intergranular y mixta [4-6].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este trabajo presenta los resultados para determinar la susceptibilidad a la corrosión asistida por esfuerzo (CAE) del acero API 5L-X52. Se utilizó glicerina como medio inerte o patrón, así como 9 electrolitos de gasolina base con diferentes concentraciones de etanol bajo la norma ASTM D 4806 [2]. En los experimentos se utilizó la técnica de velocidad a extensión constante en un equipo CERT (Constant Extension Rate Testing), a una velocidad de deformación de 1.8×10^{-7} s⁻¹. La preparación de las probetas se realizó bajo la norma NACE TM0177- 05 [1].

2.1 Preparación de muestras

Las probetas para el ensayo en el equipo CERT se maquinaron de acuerdo a la norma NACE TM0177-05 [1]. Al término del maquinado y con el fin de eliminar las marcas ocasionadas por el mismo, las probetas se pulieron superficialmente hasta lija 1200 y antes del montaje en el equipo CERT se desengrasaron con etanol y se secaron bajo una corriente de aire caliente [7].

La preparación del electrolito se hizo a temperatura ambiente (25°C). La matriz de experimentación involucró un medio patrón o blanco de Glicerina y 9 mezclas etanol-gasolina como se muestra en la tabla 2, donde E significa mezcla con Etanol y los dígitos siguientes el porcentaje en volumen del contenido de etanol en la mezcla.

Tabla 2. Nomenclatura de los electrolitos empleados para el acero API 5L-X52

Blanco	E10	E15	E20	E30	E40	E75	E85	E95	E100
--------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

Al finalizar cada prueba en el equipo CERT, la superficie de fractura de cada muestra fue observada en un microscopio electrónico de barrido Jeol 5800LV.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

De las probetas de estudio se comparan los resultados obtenidos para los medios E10 y E85 observando que, en ambos casos y de acuerdo a las figura 1, la curva esfuerzo deformación presenta un comportamiento similar.

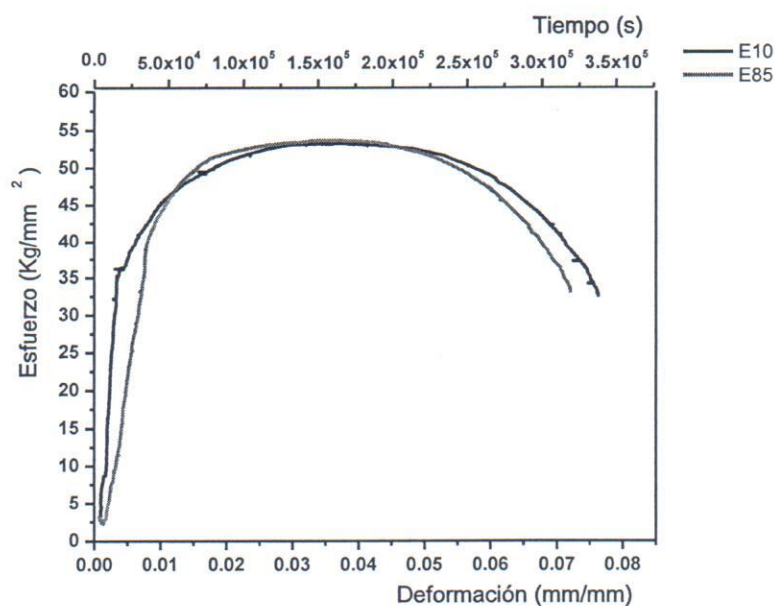


Figura 19. Curva esfuerzo-deformación en el medio E10 y E85 para el Acero API 5L X-52

La mezcla E10 es utilizada actualmente para automóviles (hasta con 15 años de antigüedad), sin modificación en el motor y esta compatibilidad la posiciona como la mezcla más aplicada dentro de los biocombustibles [8], es de carácter obligatorio en países como Colombia, noroeste de Estados Unidos, Tailandia y China; la mezcla E85 es utilizada para vehículos de combustible flexible y requieren componentes especiales debido a las altas concentraciones de etanol ambas mezclas son clasificados como las más utilizadas en Estados Unidos y Suecia.

De acuerdo a los resultados por MEB, las figuras 2 y 3 muestran la morfología de la superficie de fractura para las muestras expuestas en las soluciones E10 y E85. Estas morfologías son indicativas de una fractura de tipo dúctil, la cual se caracteriza por formación de dimples ó microcavidades.



Figura 20. Morfología de la superficie de fractura del acero API 5L- X52 expuesto en el medio E10.

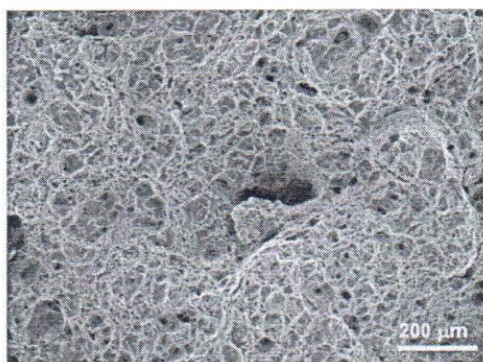


Figura 21. Morfología de la superficie de fractura del acero API 5L- X52 expuesto en el medio E85.

La figura 4 presenta los resultados de las curvas esfuerzo-deformación obtenidos para las probetas de acero API 5L-X52 en cada electrolito de prueba. Es evidente que, en general, las

muestras presentaron un comportamiento muy similar. Por ejemplo, los resultados para las muestras expuestas en glicerina y en el medio E95 son casi idénticos en comportamiento mecánico y en el tiempo de fractura. Con respecto a las muestras anteriores, la mayor diferencia en tiempo de falla fue obtenida para la muestra E100 (alcohol etílico sin gasolina base) precisamente debido a ser la de mayor contenido de etanol y con ello se observa que esta mezcla es la que mayor interacción tuvo con la probeta. Sin embargo, las superficies de fractura en todos los casos mostraron evidencia de falla de tipo dúctil. Los valores de porcentaje de reducción de área (%RA) para las muestras en todos los medios de prueba, y este parámetro se emplea en el diagrama de McIntyre [9-10] para determinar la susceptibilidad a la CAE de la aleación, de acuerdo a la categoría definida por el parámetro de %RA. Por ejemplo, resultados dentro de la categoría I nos indican que el material no es susceptible, mientras que resultados dentro de la categoría V indican que el material es susceptible a CAE en el medio de prueba. En base a los resultados del presente trabajo, la Tabla 3 indica que en todos los electrolitos de prueba, el acero API 5L-X52 no es susceptible a la CAE.

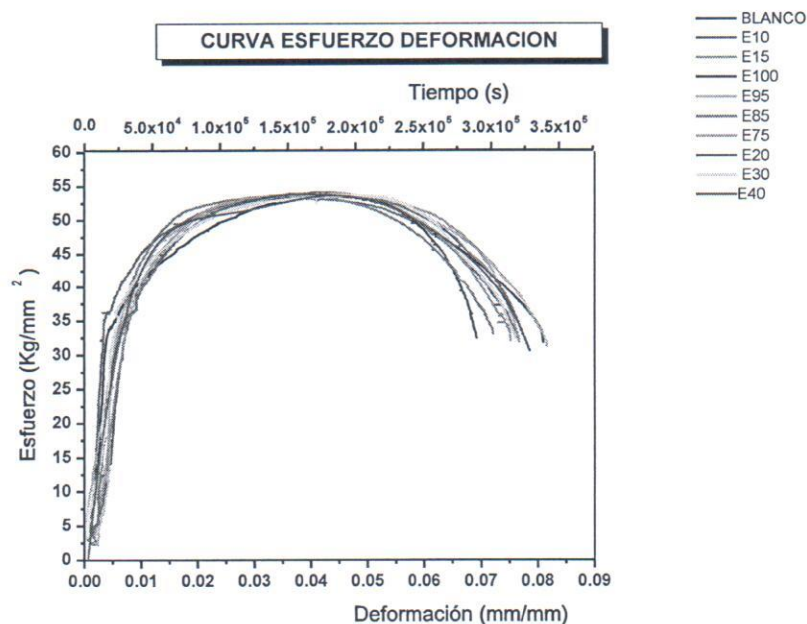


Figura 22. Curva esfuerzo-deformación para el acero API 5L- X52 expuesto a las diferentes concentraciones de etanol y gasolina base y en el medio patrón.

Tabla 3. Índice de susceptibilidad y tipo de fractura

Medio	%RA	Categoría	Fractura	Susceptible a CAE
-------	-----	-----------	----------	-------------------

Blanco	71.8017	I	Copa-Cono/Dúctil	No
E10	75.5712	I	Copa-Cono/Dúctil	No
E15	74.9182	I	Copa-Cono/Dúctil	No
E20	72.4127	I	Copa-Cono/Dúctil	No
E30	74.1547	I	Copa-Cono/Dúctil	No
E40	70.3541	I	Copa-Cono/Dúctil	No
E75	70.5289	I	Copa-Cono/Dúctil	No
E85	76.3289	I	Copa-Cono/Dúctil	No
E95	72.5702	I	Copa-Cono/Dúctil	No
E100	70.3012	I	Copa-Cono/Dúctil	No

De acuerdo a lo reportado por Sridar [10-11] para el medio E100 en presencia de diferentes concentraciones de agua, con ácido acético, cloro, metanol como agentes agresivos, la susceptibilidad se incrementa debido a la influencia del oxígeno y la presencia de productos de corrosión. El control de la aereación permite que la CAE no sea observada, aún si existen otros factores en niveles mayores a los permitidos de acuerdo a la normatividad; por lo tanto, este hecho demuestra que durante la experimentación el oxígeno y el porcentaje de agua fueron controlados, razón por la cual es aceptable que en los experimentos realizados no se presente el fenómeno de la CAE. Sin embargo, en lo reportado a la fecha en la literatura, no se tiene establecido bajo que concentración de etanol-gasolina se puede garantizar el transporte seguro a través de ductos. [11-12]. La comprensión del mecanismo de la CAE permitirá dirigir la atención a la mezcla idónea a ser transportada bajo tres consideraciones: primero, sin modificación de los sistemas existentes; segundo, con modificaciones apreciables a los sistemas establecidos de transporte, y tercero, evaluar cuales mezclas pueden ser transportadas con el diseño de un sistema especial. [12-13]

5. CONCLUSIONES

- El acero API 5L-X52 expuesto en mezclas etanol-gasolina no presenta susceptibilidad a la CAE.

- En todos los casos, visualmente las probetas fracturadas presentaron una fractura de tipo copa-cono y el análisis de la superficie de fractura vía MEB mostró evidencia de una fractura del tipo dúctil.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Dirección General de Vinculación de la Universidad Autónoma del Carmen., por el apoyo financiero otorgado para la presentación de esta investigación.

5. REFERENCIAS

1. NACE TM0177- 06. Laboratory testing of metals for resistance to sulfide Stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments.
2. ABC de los Alcoholes Carburantes-Programa multipropósito de la Federación Nacional de Biocombustibles Ministerio de Minas y Energías. (2005))
3. Designation: D 4806 – 07a. Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel
4. Fuel Ethanol for Blending with Gasoline for Uses with Automotive Spark-Ignition Engine Fuel” (West Conshohocken, PA: ASTM International, (2001).
5. Arup, H and Parkins, RN, Stress Corrosion Research, NATO (1979)
6. Borunda Terrazas Adán, Influencia de los tratamientos térmicos en la corrosión Asistida por Esfuerzo en los aceros Inoxidables 17-4pH y 17-7-pH (2000)
7. Morovich George, Etanol service, TEMCOR Houston office, (2005)
8. NACE TM0177- 06. Laboratory testing of metals for resistance to sulfide Stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments.
9. Torres Jaime, Molina Daniel, Pinto Carlos, Rueda Fernando, Estudio de la Mezcla de Gasolina con 10% de Etanol Anhidro. Evaluación de Propiedades Físicoquímicas, Ciencia, Tecnología y Futuro, Vol 2 Num. 3, 2002
10. MCintyre D.R., Kane R.D. and Wilhelm S.M. Corrosion, Vol. 44, No. 12. Pag. 920, ((1988))
11. Designation: D 4806 – 07a.
12. Shidar, N., Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Ethanol, Corrosion Science, Vol. 62, N° 8 (2006)
13. Sridar N., Beavers J, Recent Advances in Understanding Ethanol SCC of pipelines, CC Technologies a DVN company, (2008)
14. U. S. Department of Transportation Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration, American Petroleum Institute, 2008. Pipeline Conference and Cybernetics Symposium USA,. (2008),