Memorias XXXI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica - 2016

Sociedad Mexicana de Electroquímica

Memorias del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica

ISSN: 2448 - 6191

CTS-027

XXXI SMEQ Mayo de 2016
Monterrey, Nuevo León, México

ECS

UANL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FIME
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

CIIIA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN INGENIERÍA AERONÁUTICA | UANL FIME

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_A nF}{RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_C nF}{RT}\eta\right)\right] \quad R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 I_{corr}(\beta_a + \beta_c)} \quad \nabla \times \overline{\mathbf{E}} = -\frac{d\overline{\mathbf{B}}}{dt} \quad E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]} \quad \eta = b \cdot \log\left(\frac{i}{i_0}\right)$$

SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN ASISTIDA POR ESFUERZO EN MEZCLAS ETANOL-GASOLINA.

CTS-O27

Leyva-Viveros A. [1], Chacón-Nava J.G.[2], Almeraya-Calderón F.M.[3], Abatal M. [1], Herrera-Castillo J. A. [1], Hernández-Serrano K. J 1, Pedraza-Basulto G. K. [1*]

[1]Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Avenida Central S/N Esq. con Fraccionamiento Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México
[2]Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Metalurgia e Integridad Estructural, Corrosión, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, México.
[3]Centro 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

El incremento de la población y la demanda de servicios de transporte, implica el uso cada vez mayor de hidrocarburos, sin embargo siendo esos una fuente de energía próxima a desaparecer, se estudia el uso alternativo de fuente de energía, siendo la de interés inmediato en términos de combustibles aquellos que son en base a etanol, como sustituto total o parcial de los combustibles fósiles. En este estudio, se evaluaron tres concentraciones de agua (0.5%, 5% y 10%) en volumen, en mezclas etanol-gasolina al 95% en volumen de etanol, utilizando la técnica electroquímica de curvas de polarización cíclicas (CPC) en el acero grado tubería API-5L X52. Como técnica complementaria se monitoreo la pérdida de peso con exposiciones de 30, 60 y 90 días de inmersión. El objetivo de esta investigación es determinar el mecanismo de corrosión y la medición del efecto del agua en relación a la pérdida de peso del acero grado tubería API-5L X52 con respecto a las mezclas etanólicas. El resultado obtenido de la pérdida de masa se incremento cuando la concentración de agua en las mezclas se encuentre menor al 5% en volumen, caso contrario cuando la concentración de agua es mayor al 10% en volumen, además de presencia de productos de corrosión. Las curvas de polarización cíclicas mostraron que en una baja cantidad de agua existe una tendencia a la formación de corrosión por picadura, mientras que los medios de alto contenido de agua el material está en constante activación y hay daño por corrosión localizada en todos los casos, lo cual se corroboró mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

Palabras Clave: Corrosión por picadura, Curvas de Polarización Cíclicas, Etanol Grado Combustible.

1. INTRODUCCIÓN

La creciente industrialización y motorización del mundo ha incrementado la demanda del petróleo como combustible. Actualmente los combustibles fósiles son la fuente principal de energía en un 80% en todo el mundo, del cual 58% se consume por el sector del transporte [1]. México tiene una economía basada en la extracción de crudo, sin embargo los yacimientos donde se extraen los combustibles fósiles se están agotando y la demanda de energía sigue incrementando, lo cual se traduce en el aumento del precio del petróleo y sus derivados afectando la economía tanto de México como la global. Estas condiciones se presentan en todo el mundo conduciendo a la búsqueda de fuentes alternas, eficientes, renovables, sostenibles y con menores emisiones. Una de estas fuentes son los biocombustibles y en particular el uso de etanol.
En comparación, un litro de etanol contiene solo 66% de la energía que provee un litro de gasolina[2]. El etanol grado combustible está formada por varios constituyentes, mismos que se incorporan a la mezcla ya sea por manufacturación o transportación, uno de esos constituyentes es el agua y la concentración de sulfatos y acidez de la misma son factores críticos que incrementan la susceptibilidad de la corrosión por picadura en los materiales con los que tiene contacto [3]. Sin embargo, es importante señalar que los combustibles requieren el uso de un etanol estandarizado.

De acuerdo a la Norma ASTM-D 4806 [4] considerando que lo establecido, la calidad del etanol debe contener máximo un 1% de agua, motivo por el cual es clasificado como anhídro y de acuerdo a lo reportado por Sridhar [5], la forma más segura para hacer el transporte de soluciones etanólicas es a través de la infraestructura ya existente de oleoductos. Motivo por el cual, es necesario evaluar las especificaciones que establece la norma antes mencionada y las recomendación del reporte API 939-D [6] para examinar la influencia del agua en diferentes concentraciones que permita hacer el proceso comercial y aceptable. Por esta razón se utilizó la dosificación de 0.5%(V) de contenido de agua la cual está bajo norma y las dosificaciones de 5% y 10%(V) de agua que sobrepasa las especificaciones establecidas por norma.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de las soluciones

La preparación de las soluciones se llevó a cabo a temperatura ambiente (25°C) utilizando etanol anhídro grado reactivo y adicionando 0.5, 5 y 10%V, de agua. Así como ácido acético, cloruro de sodio y metanol de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM D-4806 [4] como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Especificaciones para el uso de etanol como combustiblede acuerdo a ASTM D-4806.[4]

Requerimiento	Mínimo	Máximo	Método
Etanol (vol%)	92.1	—	ASTM D 5501
Metanol (vol%)	—	0.55	
Cloruro (mg/L)	—	32	ASTM D 512
Ácido acético (mg/L)	—	5.6	ASTM D 1613

Parámetros de operación

Se utiliza una celda de picado de acuerdo a lo establecido por la Norma ASTM G5 [7] con un arreglo de tres electrodos, siendo el electrodo de referencia de Ag/AgCl-OH-LiCl, como electrodo auxiliar un electrodo de platino y como electrodo de trabajo el acero grado tubería API-5L X52 embebido en resina con un área de exposición de 1 cm^2, en la técnica electroquímica de curvas de polarización cíclicas, el ensayo fue realizado con una Velocidad de Barrido de 10mV/min y con un Barrido de Potencial de -600mV a +1100mV.

Figura 1. Celda Electroquímica de Picado para CPC. #1 Electrodo de Trabajo, #2 Electrodo de Referencia (Ag/AgCl-OH-LiCl), #3 Electrodo Auxiliar de Platino.

Pérdida de Peso

Basado en la Norma ASTM G1 [8] se realizó una evaluación del daño causado por la corrosión ocurrida sobre especímenes cilíndricos de 1cm^2 de diámetro y 1cm de altura de acero grado tubería API-5L X52 (Figura 2). Los especímenes fueron desbastados con lijas de carburo de silicio desde lija 60 a lija 600, luego se desengrasaron y limpiaron por medio de ultrasonido, después se secaron en un horno por 24hrs a 60°C para finalmente ser expuestos por 30, 60 y 90 días respectivamente, removiéndose los productos de corrosión en ciclos de limpieza seguidos por la determinación de pérdida de masa en una balanza electrónica (SARTORIOUS MC210S) con resolución de 0.00001g (Figura 3).

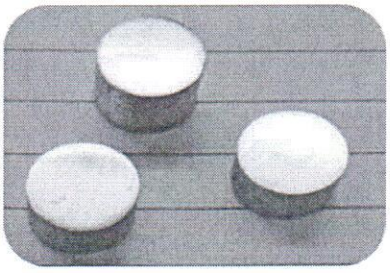

Figura 2. Especímenes de Acero API-5L X52.

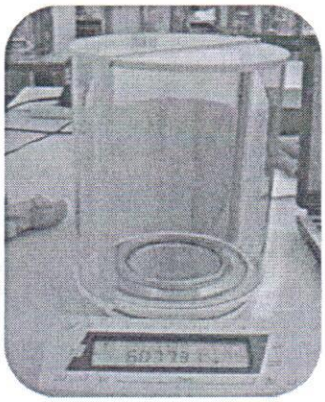

Figura 3. Balanza Electrónica (SARTORIUSMC210S).

Microscopía

Una vez finalizado el ensayo de CPC, los electrodos de trabajo se analizaron por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), en un equipo JEOL JSM5800LV, como se aprecia en la Figura 4.

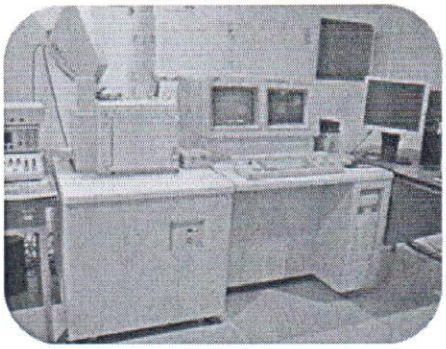

Figura 4. Microscopio Electrónico de Barrido (JSM58000 LV).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En el Figura 5, la mezcla con menor cantidad de agua (0.5E95) presenta una transición activo-pasivo además de un amplio lazo de histéresis lo que se atribuye a un proceso de daño por corrosión localizada mientras que las mezclas 5E95 y 10E95 presentan un lazo cerrado, en constante activación hasta finalizar el ensayo. Lo cual puede apreciarse con mayor detenimiento en la Figura 6.

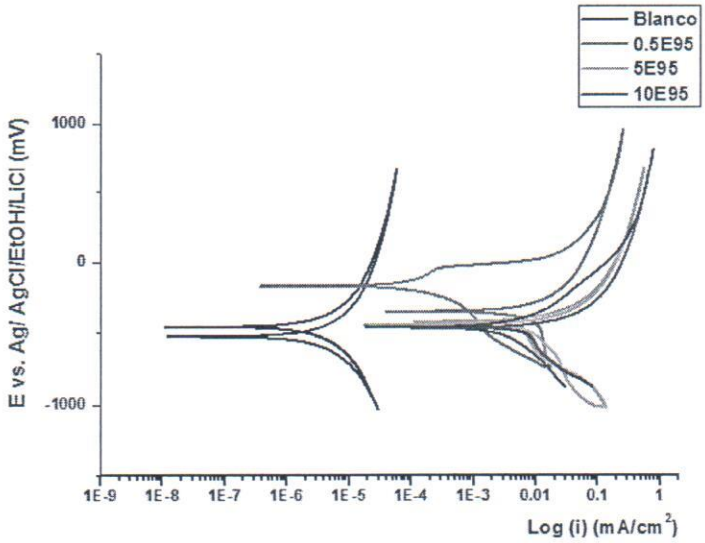

Figura 5. Resultados de los Ensayos de Curvas de Polarización Cíclicas.

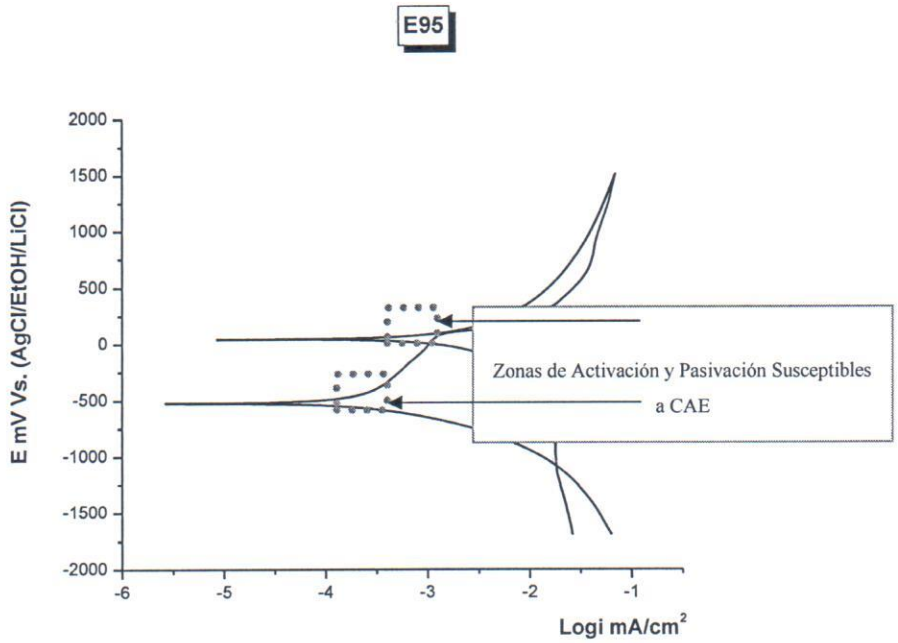

Figura 6. Curva de Polarización Cíclica para el Acero API 5L-X52 en el medio E95

Microscopia

Las Figuras 7 a la 10 muestra las micrografías obtenidas por MEB después de los ensayos de CPC, observándose que en la solución inerte no tiene efecto sobre el acero, mientras que las mezclas 0.5E95, presenta picaduras de diámetros en promedio de 1.56 micras y las soluciones 5E95 y 10E95 las picaduras presentes tiene un promedio de 1.98 micras siendo estas menos densas, mas dispersas pero de mayor tamaño. Las soluciones con 5% y 10%(V) de agua presentaron al final del ensayo productos de corrosión, por lo que estos resultados ponen de manifiesto la importancia del contenido de agua y el daño por corrosión localizada bajo las condiciones de experimentación.

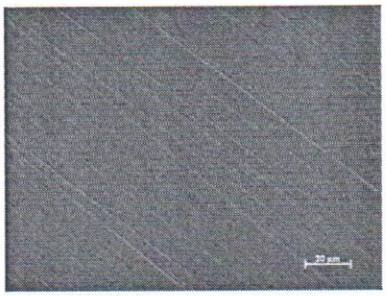

Figura 7. Micrografías obtenidas de MEB a 800X blanco.

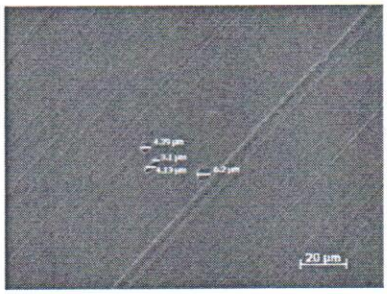

Figura 8. Micrografías obtenidas de MEB a 800X mezcla 5E95.

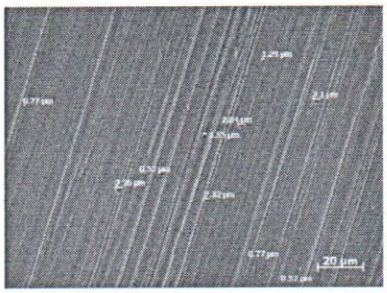

Figura 9. Micrografías obtenidas de MEB a 800X mezcla 0.5E95.

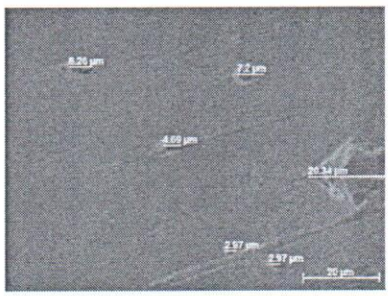

Figura 10. Micrografías obtenidas de MEB a 800X mezcla 10E95

3.2 Pérdida de Peso

De acuerdo a los resultados obtenidos durante el proceso de inmersión, comparado con los resultados de las técnicas electroquímicas de curvas de polarización cíclicas, es un indicio de la agresividad del medio, lo cual se traduce en disolución anódica del material después de ser expuesto en las mezclas etanol-gasolina. Además en el año 2010 Lou X. et.al. [9] llegan a la conclusión que la pérdida de masa y la susceptibilidad a la corrosión por picadura incrementa conforme aumenta la concentración de agua siempre y cuando esta, se encuentre en el medio en una proporción menor al 5% en volumen pero cuando la concentración de agua es mayor al 10% en volumen, esta susceptibilidad se ve reducida.

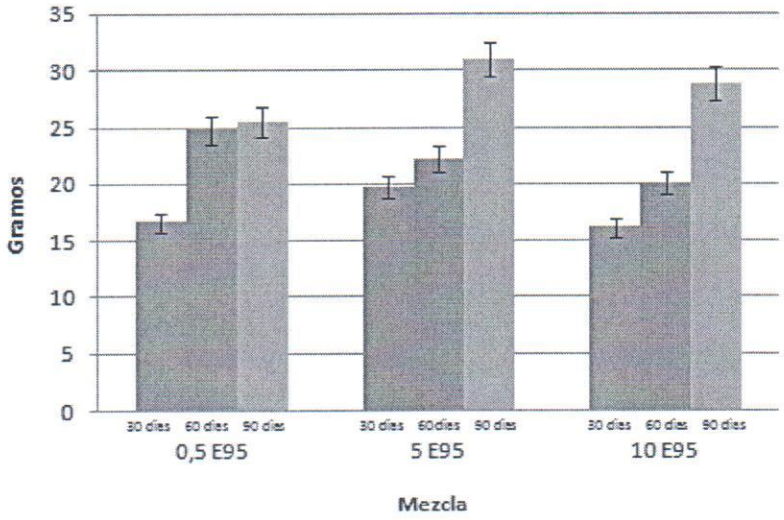

Figura 11. Evolución de la pérdida de peso del acero grado tubería API-5L X52 con respecto al tiempo de exposición de 30, 60 y 90 días.

4. 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.

5. 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.

6. REFERENCIAS

[1] Nigam P.S. and Singh A. 2011. *"Production of Liquid Biofuels From Renewable"*.Progress in Energy and Combustion Science 37 (2011) 52e68.

[2] Hansen A.C., Zhang Q. and LyneP.W.L. 2005.*"Ethanol-Diesel Fuel Blends a Review"*.Bioresource Technology 96 (2005) 277–285.

[3] G. A. Zhang and Y. F. Cheng, *"On the Fundamentals of Electrochemical Corrosion of X65 steel in CO_2 Containing Formation Water in the Presence of Acetic Acid in Petroleum Production*". Corrosion Science 51 (2009) 87–94.

[4]ASTM American Society for Testing Materials, Standar Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignation Engine Fuel,.ASTM D 4806-07[a]. 2007.

[5] Sridhar N., Price K., Buckingham J. and Dante J. 2006. *"Stress Corrosion Craking of Carbon Steel In Ethanol"*. Corrosion 62 (8) (2006) 687.

[6]API Technical Report 939-D. Stress Corrosion Craking of Carbon Steel in Fuel-Grade Ethanol: Review, Experience, Survey, Field Monitoring, and Laboratory Testing, 2007.

[7]ASTM American Society for Testing Materials, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, ASTM-G5.1999.

[8]ASTM G1-99, Standar Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens. 1999.

[9]X. Lou and P.M. Singh,*"Role of Water, Acetic Acid and Chloride On Corrosion and Pitting Behavior of Carbon Steel in Fuel-Grade Ethanol"*. Corrosion Science 52 (2010) 2303–2315.