



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.
POSGRADO

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

Tesis que como requisito para obtener el Grado de Maestro en
Ciencias de Materiales presenta:

Ing. Luis Daimir López León

Directores:

Dr. Facundo Almeraya Calderón (CIMAV)

Dra. María Aurora Veloz Rodríguez (UAEH)

Chihuahua, Chih. 30 Septiembre de 2008

Dedicatoria.....

A mis Padres por guiarme en el camino de la vida ,a ellos que han sacrificado gran parte de su vida para formarme y educarme, por sus desvelos, preocupaciones, su apoyo y mostrarme que todo es posible .

A mis Hermanos Abraham Leonel, Carlos Rafael y Sandra Xochilt, con ellos aprendí a reír y llorar, a vivir momentos de tristeza y felicidad.

A Mayra Nayara, por ser todas mis razones, por brindarme su cariño y dándome palabras de aliento día a día, por su apoyo incondicional y sobre todo por ser mi compañera eterna, te amo.

Agradecimientos

A las personas que han fungido como revisores y críticos de este trabajo: Dra. M. A. Veloz Rodríguez, Dr. Víctor E. Reyes Cruz y al Dr. Facundo Almeraya Calderón. Gracias por su tiempo dedicado y el empeño puesto en la revisión.

A mis catedráticos de Maestría, por brindarme su amistad y transmitirme su sabiduría.

A mis Amigos y Compañeros de CIMAV, UAEH, Pachuca y Chihuahua, por hacer más agradable mi estancia, y siempre estar cuando necesito de su apoyo.

Al CIMAV, por haberme brindado la oportunidad de superarme y haber adquirido las enseñanzas impartidas por todos mis maestros.

A la UAEH, por las facilidades otorgadas en el uso de equipo e instalaciones durante la realización de esta investigación

Al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por las facilidades prestadas para la realización de la Tesis.

Al PROMEP por el proyecto UAEHGO-PTC-293 y al Conacyt por el proyecto de Ciencia Básica 00023889, que aportaron los recursos financieros para la adquisición de la infraestructura utilizada en este trabajo.

Índice

Introducción.....	7
Capítulo 1 Antecedentes	10
1.1 Estado del arte.....	12
1.1.1 Medios con HAc/Ac-	12
1.1.2 Medios con Cloruros	17
1.1.3 Medios con hidrocarburo	20
1.2 Mecanismos de corrosión en medios ácidos	21
1.2.1 Proceso de Oxidación.....	21
1.2.2 Proceso de Reducción.....	23
1.3 Objetivo general.....	24
1.4 Objetivos particulares.....	24
1.5 Justificación.....	25
Capítulo 2 Conceptos básicos.....	26
2.1 Corrosión	26
2.2 Pasividad	27
2.3 Oxidación	28
2.4 Técnicas electroquímicas.....	28
2.4.1 Polarización potenciodinámica	30
2.4.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	32
Capítulo 3 Metodología Experimental	42
3.1 Procedimiento para la preparación del medio corrosivo	42
3.2 Arreglo experimental.....	43
3.3 Parámetros experimentales	44

3.4 Velocidad de agitación	44
Capítulo 4 Resultados	46
4.1 Curvas de polarización.....	46
4.1.1 Curva de polarización para la solución sin hidrocarburo.....	46
4.1.2 Curva de polarización para la solución con hidrocarburo	47
4.1.3 Comparación de las curvas de polarización sin y con hidrocarburo	49
4.1.4 Curvas de Polarización a diferentes tiempos de inmersión	52
4.1.5 Parámetros de curvas de Polarización a diferentes tiempos de inmersión	55
4.2 Espectroscopía de Impedancia electroquímica.....	57
4.2.1 Impedancia Electroquímica a diferentes tiempos de inmersión	58
4.2.2 Impedancia Electroquímica con potencial impuesto	59
4.2.3 Discusión de los Resultados Experimentales de Impedancia.....	61
4.3 Hipótesis del mecanismo de corrosión.....	66
4.4 Propuesta del mecanismo de corrosión	67
4.5 Proceso de Oxidación	67
4.6 Proceso de Reducción	69
Conclusiones.....	71
Recomendaciones.....	72
Bibliografía	73

Índice de tablas

2.1 Variables debido al ambiente, que influyen en la corrosión de un metal.	27
3.1 Parámetros experimentales utilizados en las técnicas electroquímicas	44

4.1 Parámetros de corrosión obtenidos para los diferentes sistemas reportados en la literatura y el sistema en estudio.....	51
4.2 Parámetros de corrosión obtenidos para las curvas de polarización potenciodinámicas del sistema con hidrocarburo a diferentes tiempos de inmersión.....	56
4.3 Resistencias y elementos de fase constante calculados para los datos de EIS mediante el mejor ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente.....	64

Índice de figuras

2.1 Esquematización de la perturbación utilizada en la técnica de Polarización Potenciodinámica, el tipo de respuesta obtenida y una de las representaciones gráficas posibles para los resultados.....	30
2.2 Metodología para extraer las pendientes de Tafel, el potencial de corrosión y la corriente de corrosión, gráficamente.....	31
2.3 Metodología para extraer la Resistencia de Polarización gráficamente.	31
2.4 Representación del vector de impedancia en coordenadas polares.....	35
2.5 El lugar geométrico de la sucesión de puntos por el extremo del vector de impedancia con la frecuencia constituye el diagrama de impedancia.....	36
2.6 Simulación del sistema electroquímico mediante el modelo de Randles de un condensador y una resistencia en paralelo.....	37
2.7 Diagrama de impedancia típico, en forma de semicircunferencia, correspondiente al circuito equivalente de Randles.....	38

2.8 Tramo en línea recta de pendiente 45°, que identifica el control por difusión en el diagrama de impedancia.....	39
2.9 Circuito equivalente para el caso de actuar la impedancia de Warburg, Z_W , en serie con la resistencia de transferencia de carga, R_T	40
2.10 Diagrama de impedancia para un control mixto por transferencia de carga y por difusión.....	41
2.11 El diagrama de impedancia dibuja un arco de circunferencia con el centro debajo del eje real.....	42
3.1 Agrego experimental utilizado en las técnicas electroquímicas.....	43
4.1 Circuito equivalente utilizado para simular los diagramas de impedancia	62
5.1 Diagrama esquemático del mecanismo de corrosión propuesto.....	69

Índice de graficas

4.1 Curva de polarización potenciodinámica sin hidrocarburo.....	47
4.2 Curva de polarización potenciodinámica con hidrocarburo.....	48
4.3 Curvas de polarización con y sin presencia de hidrocarburo.....	51
4.4 Curva de polarización potenciodinámica, en un tiempo de inmersión de 10 min.....	53
4.5 Curva de polarización potenciodinámica, en un tiempo de inmersión de 30 min.....	54
4.6 Curva de polarización potenciodinámica, en un tiempo de inmersión de 60 min.....	55

4.7 Curva de polarización potenciodinámica, en un tiempo de inmersión de 90 min.....	56
4.8 <i>Diagramas de Nyquist para el sistema sin hidrocarburo y en presencia de éste</i>	59
4.9 <i>Diagramas típicos de Nyquist, variando el tiempo de inmersión 0 min, 30 min, 60 min y 90 min, en un intervalo de frecuencias de 10 mHz – 10kHz.</i>	60
4.10 <i>Diagramas típicos de Nyquist, variando la amplitud de 10mV, 20mV, 30mV, 40mV y 50mV sobre el potencial de corrosión, en un intervalo de frecuencias de 10 mHz – 10kHz</i>	61
4.11 <i>Diagramas típicos de Nyquist, variando la amplitud de -10mV, -20mV, -30mV, -40mV y -50mV sobre el potencial de corrosión, en un intervalo de frecuencias de 10 mHz – 10kHz</i>	62

Resumen

La evaluación del comportamiento de materiales metálicos sometidos a procesos de corrosión, usualmente se lleva a cabo por métodos técnicos elaborados por la NACE (National Association of Corrosion Engineers). El método técnico NACE TM 0177 es uno de los más empleados para los estudios de investigación de resistencia de materiales, pero hasta hace poco no se describía el mecanismo de interacción entre el metal y los distintos componentes corrosivos de la solución de evaluación [1]. En este sentido, se han hecho trabajos de investigación donde se evalúa el efecto que tiene el medio corrosivo propuesto en el método NACE TM 0177 sobre materiales metálicos, variando o agregando algún compuesto químico [1]; principalmente con el objetivo de acercarse a los medios reales que se encuentran en la industria del petróleo.

Debido a la presencia de hidrocarburo en muchos de los ambientes corrosivos, éste se vuelve un factor determinante en el tipo y severidad del daño, no obstante existen pocos estudios que muestren el efecto que tiene sobre el mecanismo de corrosión en dichos ambientes corrosivos. En este trabajo se hace el estudio del comportamiento del acero al carbono SAE 1018 en una solución amortiguada de ácido acético y cloruros (electrolito equivalente al empleado en el método NACE TM 0177) sin y con hidrocarburo, tomándose como punto de partida los trabajos reportados en la literatura acerca del mecanismo de corrosión en este tipo de sistemas [2].

Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Las curvas de polarización obtenidas, indican que las pendientes de Tafel anódicas no sufren un cambio significativo con la adición del hidrocarburo, en tanto que en la parte catódica sufren un ligero cambio acelerando la reacción de reducción.

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, muestra que el acero posee una gran actividad en la solución estudiada siendo más notable en frecuencias bajas. Con esto se establece que 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 mecanismo de corrosión. La adsorción de los agentes corrosivos evita la formación y crecimiento de una capa pasiva de productos de corrosión, aún en presencia del hidrocarburo, por lo que las velocidades de corrosión obtenidas son altas.

Introducción

El problema de la corrosión ha estado presente en la industria del petróleo y desde hace tiempo, aunque sólo en los últimos años se le ha dado la importancia que el fenómeno merece. El deterioro de la infraestructura petrolera instalada en los años setenta y ochenta, y la necesidad de utilizar la base instalada al máximo, ha hecho que la gravedad del problema sea ahora patente. Los costos de tiempo perdido, el reemplazo de los materiales de la construcción, y la implicación de personal del constante control de la corrosión son substanciales por ello, si el fenómeno no es controlado, puede ser catastrófico.

Muchas instalaciones se diseñaron con una vida útil proyectada de unos 25 años. Y ahora, cuando quiere seguir aprovechándolas, se encuentran con el gran problema de la corrosión. Por otra parte, el desplazamiento de la frontera petrolera hace que se opere hoy en ambientes mucho más hostiles y frágiles que en épocas pasadas. Aunque se puede argumentar que la corrosión es un fenómeno absolutamente natural, hoy existen tecnologías y métodos de prevención que hacen imperdonables los problemas que ésta pueda ocasionar en instalaciones mucho más nuevas.

La variedad de entornos químicos y materiales metálicos en contacto, hace que cuando se habla de corrosión en la industria petrolera se tiene que especificar donde se concentra el problema de corrosión ya que, dependiendo de esto, se tomarán en cuenta los agentes corrosivos que están actuando. Los condensados de agua que se encuentran en los diferentes equipos que se utilizan, ya sean para transporte de hidrocarburos o para la separación y refinación de los mismos, contienen disuelto al hidrogeno que es el principal agente corrosivo que provoca el fenómeno denominado agrietamiento (cracking).

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. Este método, 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 una alta concentración de hidrogeno, es decir bajos pH, lo cual es comúnmente encontrado en plantas primarias de destilación. Y por otro lado, la presencia de ácidos orgánicos y cloruros hace que la corrosión se vuelva un fenómeno más complejo.

Hay investigaciones [13,16] con ácido acético (HAc) que proponen que éste es quien gobierna el mecanismo de corrosión, mediante su adsorción en la superficie metálica; a diferencia de que cuando hay cloruros, se genera una fuerte competencia por los sitios de adsorción, en ocasiones inhibiendo el proceso de corrosión y en ocasiones favoreciéndolo.

Por otro lado, la presencia de hidrocarburo también resulta un factor determinante pues las condiciones adquiridas por el material metálico pueden ser las causantes de daños por corrosión muy severos que conlleven a la pérdida del equipo completo.

En este proyecto de investigación se hace el estudio del comportamiento del acero al carbono SAE 1018 en una solución amortiguada de ácido acético y cloruros (electrolito equivalente al empleado 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. Para así determinar la forma en que afecta el hidrocarburo al material evaluado, a través de la descripción del efecto que tiene dicho compuesto, sobre el mecanismo de corrosión.

Capítulo 1 Antecedentes

La petroquímica es la extracción de cualquier sustancia química a partir de combustibles fósiles. Estos incluyen combustibles fósiles purificados como el metano, el propano, el butano, la gasolina, el keroseno, el gasoil, el combustible de aviación, así como pesticidas, herbicidas, fertilizantes y otros artículos como los plásticos, el asfalto o las fibras sintéticas. Los productos petroquímicos incluyen todas las sustancias químicas que se extraen del petróleo crudo. La industria petroquímica moderna data del siglo XIX, en el que muchas de las sustancias de hoy en día se consideran petroquímicas y se fabrican a partir de productos no petrolíferos [3]. La mayor parte de los productos petroquímicos se fabrican a partir de un número relativamente pequeño de hidrocarburos, entre los que se incluyen alquenos inferiores como el eteno, propeno, butadieno, keroseno y aromáticos [4].

La industria petroquímica es una actividad fundamental para la economía de los países desarrollados y para los países en vías de desarrollo. Los volúmenes masivos de producciones químicas a un precio considerablemente más bajo, que el que se obtiene utilizando en su elaboración otras materias primas naturales menos abundantes.

La producción de los diferentes compuestos derivados del petróleo, su transporte y refinación, y su uso subsecuente como el de combustible y de materias primas para los productos químicos constituyen un complejo y exigente proceso de elaboración.

Varios son los procesos para la obtención de compuestos derivados del petróleo, así como también los equipos metálicos involucrados en ellos, por lo que la corrosión es sumamente importante. Los costos de tiempo perdido, el reemplazo de los materiales de la construcción, y la implicación de personal del constante

control de la corrosión son substanciales por esto, si no es controlado, puede ser catastrófico.

La evaluación de la resistencia a la corrosión de materiales metálicos, por sí solos o en presencia de diferentes compuestos, en ambientes de refinación, es un tema importante sobre todo en últimas fechas, donde se busca la optimización en la operación de las plantas de proceso y mayor vida útil de los equipos utilizados en dichas plantas.

La diversidad de agentes corrosivos genera diferentes tipos de daños al material metálico con el que se encuentran en contacto. Esta complejidad ha hecho que las evaluaciones de la velocidad de corrosión, utilizando la pérdida de peso, así como las probetas corrosimétricas, proporcionen valores de velocidad de corrosión muy bajos, comparados con los daños observados en los equipos durante su mantenimiento haciendo evaluaciones erróneas de corrosión [5, 6, 7, 8, 9] y principalmente debido al principio de funcionamiento y operación de tales pruebas.

La corrosión de acero en ambientes acuosos que contienen ácidos, específicamente, es una de las que generan mayor interés para la industria petrolera; los materiales metálicos que se utilizan en los equipos de procesos, que contienen ácidos, se someten a estrictos métodos de evaluación. Estos métodos deben describir el comportamiento de los materiales cuando se encuentran, además, en presencia de distintos agresores. Estas evaluaciones se hacen generalmente en ambientes mucho más agresivos, para obtener resultados a corto plazo; la desventaja es que, en ocasiones, la composición de dichos medios resulta ajena al ambiente industrial, o se desconoce totalmente la forma en la que actúan los diferentes componentes, haciendo que la solución al problema de la corrosión sea muy lento.

Debido a la importancia económica de este proceso en la industria petrolera, es de gran interés poder contar con una metodología que permita realizar una

evaluación de la velocidad de corrosión, de un sistema metal- medio corrosivo, en presencia de los distintos agresores.

1.1 Estado del arte

1.1.1 Medios con HAc/Ac-

La corrosión en medios ácidos es de gran atención en cuanto a la investigación. Los ácidos orgánicos, tales como el HAc y otros ácidos carboxílicos, por su lado, pueden generar corrosión de un metal dramáticamente, aún en pequeñas concentraciones por ello es de gran importancia su estudio. A continuación se resumen brevemente algunas de las investigaciones que se han realizado con medios corrosivos que contienen HAc.

Sowards y Hackerman [10] en 1955 estudiaron la reacción del Fe en soluciones acuosas de HAc. En su estudio, determinaron que los productos de corrosión: acetato ferroso, carbonato ferroso, acetato férrico monobásico y acetato férrico dibásico, protegen al metal cuando forman una película adherente y continua, sobre la superficie. Proponen que la formación de la película disminuye la velocidad de reacción catódica, ya sea alargando el camino de difusión o alterando completamente el mecanismo de difusión.

Para la reacción catódica proponen la evolución de hidrógeno o la reducción de oxígeno, dependiendo de las condiciones de exposición.

La reacción está bajo control anódico, obteniendo valores de pH 's menores que 4. Conforme el pH baja y la evolución de hidrógeno aumenta, hay un incremento en la actividad anódica, en la región del flujo activo (región catódica), debido a que el grado de polarización anódica genera una expansión del área anódica hacia el

área catódica. Debajo de pH 3.5, se propicia la formación de microcuevas en el material metálico.

En 1961, Christiansen et al. [11]. Estudiaron la disolución anódica del Fe en soluciones acuosas (conteniendo HAc/Ac⁻ o HCl/NaCl) y propusieron que ésta se lleva a cabo a través de la adsorción de moléculas de agua sobre la superficie metálica. En su estudio sugieren que el mecanismo de disociación del agua es dependiente del pH y del potencial. Dicho mecanismo es el siguiente:



Donde LOH₂ es un átomo superficial de hierro que todavía pertenece a la estructura metálica y que tiene una molécula de agua quimisorbida.

Mencionan que el agua es quimisorbida en la superficie, de tal forma que hay una diferencia de potencial de galvani constante, entre el interior de la fase de Fe y la superficie de agua quimisorbida. Cualquier cambio de potencial entre el electrodo de Fe y el líquido, está restringido esencialmente a la región fuera de esta capa de agua. Un cambio en el potencial del Fe, en una dirección positiva, aumentará la tendencia del agua a transferir iones H⁺ a la solución, es decir, el agua adsorbida se comporta como un ácido, cuya fuerza es dependiente del potencial. El grado de ionización de esta agua “ácida” adsorbida está determinado tanto por el pH de la solución, como por el potencial del electrodo.

Del mismo modo, en 1961, Bockris et al. [12], estudian la cinética del depósito y disolución del hierro (con una concentración fija de iones de hierro en solución o con un pH fijo) y analizan varios mecanismos, los cuales resultan contradictorios con las suposiciones descritas para llegar a ellos.

El mecanismo que proponen, consistente con los resultados que obtienen, es el siguiente:



Con este mecanismo, obtienen pendientes de Tafel anódicas de alrededor de 60 mV/década y las pendientes catódicas (corregidas de manera que el pH sea constante, en la vecindad del electrodo, con el cambio de la densidad de corriente) de alrededor de 120 mV/década. Lo anterior se hace, debido a que no consideran soluciones amortiguadas de pH.

En 1971, Nord and Bech-Nielsen [13], estudiaron la disolución anódica del Fe en varios electrolitos, entre ellos, soluciones de acetato. Los experimentos en soluciones de acetato, contienen también perclorato o ácido perclórico. En ellos observaron que el Fe muestra dos conductas anódicas, las cuales atribuyen a la adsorción de una capa sobre la superficie metálica. Suponen que, la corrosión de la fracción descubierta de la superficie, es la causante de la primera pendiente de Tafel encontrada; mientras que, la fracción de la superficie cubierta, se corroe de acuerdo con la segunda pendiente de Tafel. Hacen notar la dependencia del grado de cobertura, con respecto al potencial y al pH. Sin embargo, proponen también una dependencia sobre la concentración de acetato. La determinación de las

pendientes de Tafel en condiciones de concentración constante de ácido, o concentración constante de contraiones (iones diferentes a las especies electroactivas) a diferente pH, da como resultado pendientes entre 44 y 74 mV/década para la primera región; y 170 y 224 mV/década, para la segunda región.

En 1984, Sekine y Senoo [14], estudiaron la conducta de corrosión de acero SS41& (SS, por sus siglas en inglés), en ácidos fórmico y acético. En este trabajo, se propone que la corrosión se lleva a cabo de manera que: la reacción anódica, es única y necesariamente la disolución del acero; mientras que, la reacción catódica, se debe únicamente a la evolución de hidrógeno y es dependiente del pH de la solución, así como del contenido de agua. También se propone la dependencia de la corrosión sobre la conductividad de los ácidos orgánicos y que la diferencia de valores de corrosión, entre los ácidos fórmico y acético, es debida principalmente a la diferencia entre sus valores de los cambios de entalpía y entropía estándar (ΔH° y ΔS° , respectivamente).

En 1998, Crolet, Thevenot y Nestic [15], en el estudio del papel que juegan los productos de corrosión sobre el grado de protección de las capas de corrosión, hacen un análisis detallado de la cinética que gobierna la corrosión, en sistemas con carbonatos; realizando una generalización del mecanismos hacia otros metales y ácidos.

Cuando se refiere a los productos de corrosión en presencia de HAc, se establece la formación de acetatos ferrosos y se hace notar dos principales diferencias entre el CO_2 y HAc. Primero, que para el mismo pH, la solubilidad del FeAc_2 es considerablemente más alta que para el FeCO_3 ; mientras que las concentraciones encontradas y la fuerza del ácido aumentan la solubilidad de los compuestos de hierro. Consecuentemente, a un pH dado, cualquier reemplazo de HCO_3^- por una cantidad equivalente de Ac^- , aumentará, de manera considerable, la solubilidad del

hierro, disminuyendo el grado de protección de la capa de corrosión y aumentando, proporcionalmente, los gradientes de concentración permitidos.

Lo anterior, genera un incremento en los flujos de los productos de corrosión, que se pueden remover de la superficie. También, se establece que la facilidad de regeneración del HAc/Ac- hace que, en presencia de carbonatos o de algún otro amortiguador, se realice una especie de equilibrio en la superficie metálica, haciendo que cerca (o en contacto) de la misma, exista solamente HAc.

Singh y Gupta en el 2000 [16], estudian la corrosión de acero templado en soluciones de diferentes concentraciones de ácido acético, en tres diferentes temperaturas, tanto por pérdida de peso como por polarización potencioestática. En este estudio se informa que la velocidad máxima de corrosión se encuentra en una concentración de 20% de ácido acético. Ellos establecen que, la velocidad de corrosión del acero templado, depende de la concentración de HAc y de la temperatura, debido principalmente a los cambios en la conductividad. También, se presenta la formación de una película pasiva en todas las concentraciones manejadas, excepto en la de 80%.

Los autores suponen la formación de algún acetato de hierro estable, aunque, comparando sus resultados con otros de la literatura, creen posible la formación de un óxido no estequiométrico de hierro. En este trabajo se encuentra que la adición de una sal de acetato, influye fuertemente en la pasividad del acero; y que el potencial de pasivación primaria, se mueve de potenciales muy nobles a potenciales más activos, lo que indicaría que el mecanismo de formación y composición de la película pasiva se modificó, por la adición de acetato de sodio. También se establece que la única especie que ese formaría en el intervalo de pH (3.21 a 3.9), sería Fe^{2+} ya que los óxidos ferrosos son solubles en soluciones ácidas.

En presencia de una gran cantidad de iones acetato en la solución, es muy probable que se forme un acetato de hierro o un acetato básico de hierro ($\text{Fe}[\text{OH}]_2\text{CH}_3\text{COO}$), hacia potenciales muy anódicos en la región pasiva.

También, se encuentra que los parámetros anódicos tienen el mismo patrón de comportamiento con y sin NaAc, para las diferentes concentraciones, indicando que no se afecta el mecanismo de corrosión. Aquí, se establece que el mecanismo catódico, es el mismo para cualquier concentración de HAc; y se propone que la reacción de evolución de hidrógeno está dada por:



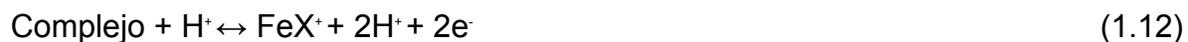
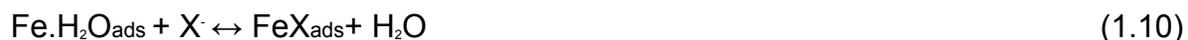
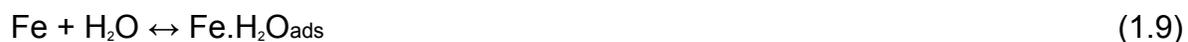
Estos autores encuentran que la adición de iones Ac^- , acelera la reacción catódica; suprimiendo la disociación del HAc, aumentando la concentración de moléculas de HAc sin disociar y disminuyendo la concentración de iones H^+ libres, lo que ocasionaría que la reacción de evolución de hidrógeno aumentara. Las pendientes de Tafel catódicas que encuentran, están en el orden de 100 a 110 mV/década en presencia de NaAc.

1.1.2 Medios con Cloruros

Los cloruros son uno de los agentes corrosivos más abundantes y agresivos que hay en un sistema, existe una gran cantidad de trabajos en la literatura que han estudiado los procesos de corrosión de diferentes metales, cuando se les pone en contacto con ambientes que contengan desde mínimas hasta altas concentraciones de cloruros. A continuación se describen sólo algunos de ellos.

En 1972, McCafferty y Hackerman [17], estudiaron la cinética de la corrosión de hierro en soluciones ácidas concentradas de cloruros. Establecen que hay dos tipos de mecanismos de disolución del hierro dependiendo del anión en solución. Para aniones que se adsorben débilmente, como el sulfato o el perclorato, la disolución procede a través de la disociación de moléculas de agua quimisorbidas en la superficie de hierro. Por otro lado, están los aniones que son superficialmente activos (y se ha propuesto que participan directamente en el proceso de disolución, adsorbiéndose en la superficie del metal). El primer mecanismo es propuesto por Bockris y Kelly [12] y el segundo por Heusler [25]. Aunque, cada mecanismo puede ser llevado a cabo dependiendo de la microestructura del metal: una baja densidad de límite de grano y otras imperfecciones, favorecerán el mecanismo de Bockris; mientras que, una alta densidad de imperfecciones, dará como resultado el mecanismo de Heusler.

En la presencia de iones cloruros, que son más activos superficialmente que los sulfatos o percloratos, hay una adsorción competitiva entre éstos y los iones OH⁻. La adsorción de cloruros prevalece ante una alta actividad de cloruros y bajo pH. Los autores proponen un mecanismo de la forma:



Donde FeX^+ es un ión ferroso que es parte de la superficie metálica pero no de la estructura del metal. Una característica de los resultados de este trabajo, es que la disolución del hierro a altas concentraciones de H^+ y Cl^- , se ve promovida por los iones de H^+ , más que por los OH^- . Las pendientes que se informan están entre 70-75 mV/década, las anódicas; y 110-115 mV/década, las catódicas. Aunque se encuentran valores más altos (85 y 140, anódica y catódica respectivamente), cuando agregan LiCl , para mantener constante la concentración de cloruros.

En 1983, Bonnel y colaboradores [18], realizan un estudio de la corrosión de acero al carbono en soluciones neutras de cloruros, utilizando la técnica de impedancia. En este trabajo, se encuentra que el transporte de oxígeno se lleva a cabo no sólo en la fase líquida, sino también a través de la capa porosa de productos de corrosión. Se propone que la reducción de oxígeno, en el potencial de corrosión, está bajo control difusional o de activación-difusión, dependiendo de la velocidad de rotación del electrodo y del tiempo en el cual se mantiene el potencial de corrosión.

En este trabajo, se muestra que el consumo de oxígeno se lleva a cabo por reducción electroquímica, pero también por oxidación química de los iones ferrosos a férricos.

En los espectros de impedancia encuentran dos constantes de tiempo más o menos definidas, aunque no tienen valores de capacitancia reales debido a la deformación de los semicírculos, dichos valores son altos y los atribuyen a la relajación de un intermediario adsorbido que puede interferir con la capacitancia de la doble capa. Por otro lado, se encuentra una dispersión de puntos en altas frecuencias, que se atribuye a una distribución de velocidades de reacción, debida a la heterogeneidad de la superficie del electrodo.

De esta manera, asignan el bucle de altas frecuencias, a la existencia de una capa interna de productos de corrosión; mientras que, el de bajas frecuencias, se asigna al transporte de masa, incluyendo la influencia del proceso anódico.

En 1997, Allam y colaboradores [19], estudian el efecto de los iones cloruros, sobre la adsorción y absorción de hidrógeno en hierro, en soluciones ácidas y alcalinas, usando una celda de Devanathan. Para ambas soluciones, la absorción de hidrógeno decrece, cuando se aumenta la cantidad de cloruros. La reacción de absorción se retarda y los cloruros aumentan la reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés).

Una amplia visión de la conducta de los cloruros es que interactúan fuertemente con la superficie del metal. Esta interacción se ha propuesto para circuito abierto y para condiciones de polarización anódica, como la forma de adsorción o incluso, la formación de un complejo superficial. En el trabajo se observa que la absorción de hidrógeno es lenta en presencia de cloruros, pero aumenta en presencia de otros halogenuros como I^- y Br^- , así como para el H_2S , aunque este último se comporta similarmente a los cloruros, como promotor de la HER.

1.1.3 Medios con hidrocarburo

Existen trabajos en la literatura que tratan sobre la corrosión de materiales metálicos en presencia de agentes ácidos o cloruros acompañados con algún hidrocarburo, dada la gran importancia que este compuesto en la industria petrolera. A continuación se describen algunos de ellos.

En 2002 Szyprowski A.J. [20], hace un estudio de la corrosión de acero al carbono en presencia de hidrocarburo. Puso el material a prueba utilizando el método de impedancia en 2% en peso de solución de cloruro sódico en presencia de una fase

de hidrocarburos dicha solución está saturada, con el sulfuro de hidrógeno. En los espectros de impedancia encuentra semicírculos deformados, con valores altos y los atribuye a la relajación de un intermediario adsorbido. La presencia de iones cloruros y sulfatos en la superficie determinan que hay una adsorción competitiva entre estos en la superficie del metal.

En 2005 Stein Olsen y Roy Johnsen [21], hacen un estudio de la corrosión de acero al carbono en presencia de hidrocarburo, a varias temperaturas, usando técnicas electroquímicas. Hacen la propuesta de la presencia de una película en la superficie provocada por el hidrocarburo y propone, a su vez, la existencia de diferentes estequiometrias en los sulfuros de hierro de dicha película. Estos autores encuentran que los resultados de impedancia muestran la aparición de dos procesos, con diferentes constantes de tiempo. La primera, asociada a los procesos de transferencia de carga en las interfases metal–película y película–solución, que involucran la oxidación de hierro y la reducción del hidrógeno; mientras que la segunda, está asociada con los procesos difusivos de los iones ferrosos, a través de la película de sulfuros de hierro. A pesar de ello, los autores observan que el crecimiento de la película alcanza un estado estacionario, de formación y disolución, y con ello un espesor límite de la misma.

1.2 Mecanismos de corrosión en medios ácidos

1.2.1 Proceso de Oxidación

En estudios realizados en sistemas conteniendo HAc/Ac⁻ [11,13,16] se ha propuesto que el mecanismo de corrosión se lleva a cabo mediante la adsorción del HAc, en la superficie metálica. Sin embargo, los valores de las pendientes

anódicas reportados en estos trabajos, se ven afectados, tanto por la conductividad de la solución, como por la presencia de otros iones y en general por las condiciones experimentales. Por ejemplo Christiansen et al. [11] encuentran pendientes de Tafel anódicas de 106 mV/década y atribuyen la diferencia de pendientes encontradas por otros trabajos (29 mV/década [24, 25]), al tratamiento que se proporciona a los electrodos antes de realizar los experimentos, con lo que cambiaría el mecanismo.

La mayoría de los autores concuerdan en que la salida de un protón del ácido acético adsorbido gobierna la velocidad de corrosión; y, dado que la adsorción de cloruros sobre la superficie metálica es más lenta que la de los iones acetato [26], es factible pensar que en las condiciones anódicas, el mecanismo se realiza mediante la adsorción de estos últimos. Sin embargo, los cloruros podrían participar en la reacción, con los intermediarios en su estado disuelto, modificando de alguna manera las pendientes anódicas. El papel que juegan los cloruros en el sistema, puede ser mediante dos mecanismos: el de promoción del proceso de corrosión o el de inhibición [12].

Por otro lado, las curvas de polarización, no muestran en ningún caso procesos de pasivación y activación como los mostrados por otros autores [11, 13, 16], lo que implicaría que los cloruros presentes en la solución tienen un papel muy importante en el proceso de disolución.

De esta manera, se puede establecer que el mecanismo general del proceso anódico para el sistema en estudio es similar al propuesto por Nord y Bech-Nielsen [13] :



1.2.2 Proceso de Reducción

En el caso del proceso catódico, Sing y Gupta [16] encontraron pendientes catódicas mayores de 300mV/década, informando que la conducta de las curvas de polarización en un sistema HAc/Ac-, es muy similar cuando se cambia la concentración o la temperatura, indicando que la reacción catódica y su mecanismo son los mismos, para lo que proponen lo siguiente:



El incremento en la velocidad de reacción catódica puede explicarse en términos del incremento de la concentración molecular de HAc siguiendo el mecanismo propuesto.

1.3 Objetivo general

Establecer si la presencia de hidrocarburo en el sistema de acero al carbono inmerso en una solución amortiguada de ácido acético y cloruros (electrolito equivalente al empleado en el método NACE TM 0177), modifica el mecanismo de corrosión.

1.4 Objetivos particulares

- Establecer las condiciones necesarias para preparar un ambiente corrosivo tipo NACE TM 0177 muy semejante al ya reportado con la suficiente reproducibilidad y lograr confiabilidad en los resultados.
- Hacer un análisis por medio de las curvas de tafel de la comparativa de las distintas velocidades de corrosión del acero al carbono expuesto, en presencia de hidrocarburo.
- Hacer uso de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para establecer si la presencia de hidrocarburo cambia el proceso de corrosión del acero al carbono.
- Establecer si la presencia simultánea de ácido acético, cloruros e hidrocarburo, provoca un proceso de corrosión del acero al carbono distinto al reportado para los diferentes componentes químicos por separado.

- Determinar la forma en que afecta el hidrocarburo al material evaluado, a través de la descripción del efecto que tiene dicho compuesto, sobre el mecanismo de corrosión.

1.5 Justificación

Los procesos de refinación del petróleo presentan una gran variedad de ambientes corrosivos y con ello también diferentes formas de corrosión. Se ha visto que en medios ácidos la presencia de hidrocarburo es un factor constante y también se ha observado que en muchos de los equipos en los que se encuentra el hidrocarburo las evaluaciones a través de probetas corrosimétricas o de pérdida de peso no muestran datos reales de velocidades de corrosión [2]. De esta manera resulta interesante realizar la evaluación electroquímica de la resistencia a la corrosión del acero al carbono SAE 1018 en un ambiente similar al que se presenta en los procesos de refinación del petróleo, utilizando un electrolito equivalente al método NACE TM 0177 sin y con la presencia de hidrocarburo. La alta agresividad del medio de evaluación, resulta adecuada para tener resultados confiables en poco tiempo, además de que se cuenta con una alta concentración de hidrogeno, es decir bajos pH, lo cual es comúnmente encontrado en plantas primarias de destilación.

Capítulo 2 Conceptos básicos

2.1 Corrosión

Se denomina con el término de corrosión a la reacción química o electroquímica entre un material (generalmente un metal) y su medio ambiente, la cual produce un deterioro del metal y sus propiedades, causado por una reacción de óxido-reducción [22].

Los metales se encuentran en la naturaleza en forma compuesta con otros elementos. Solo los metales llamados “nobles”, como el oro y el platino, aparecen naturalmente en estado puro. El resto de los metales, para usarlos en su forma elemental, es necesario someterlos a un proceso de reducción, lo que requiere aplicarles una cierta energía. Así pues, el metal tenderá a perder este suplemento de energía para recobrar su estado termodinámicamente estable. El proceso por el cual el metal vuelve a su estado natural y que corresponde a una oxidación se conoce como corrosión, y representa la conversión paulatina del metal en sus formas combinadas. [23]

La corrosión envuelve la interacción (reacción) entre un metal o aleación y su medio ambiente. La corrosión es afectada por propiedades tanto del metal o aleación y el medio ambiente pudiendo provocar diferentes daños o grados de daño. La Tabla 2.1 muestra cómo algunas variables pueden provocar diferentes efectos en el proceso de corrosión.

Tabla 2.1. Variables debido al ambiente, que influyen en la corrosión de un metal.

Variables	Posibles efectos
pH (acidez)	Aumento en la probabilidad de fallo por ampollamiento, HIC ¹ .
Poder de oxidación (potencial)	Mayor disolución metálica.
Temperatura (transferencia de calor)	Formación de productos de corrosión poco protectores.
Velocidad (flujo del fluido)	Desgaste por erosión además de corrosión del medio.
Concentración de agentes agresivos	Mayor disolución metálica o formación de productos de corrosión más agresivos.

¹ Fractura inducida por hidrógeno (Hydrogen Induced Cracking)

2.2 Pasividad

Se define una condición de resistencia a la corrosión debido a la formación de películas superficiales delgadas sobre el metal, el cual queda protegido de los agentes químicos agresivos que lo rodean por esta película. Esta capa en lo general está formada por óxidos del mismo metal.

Se dice que un metal esta pasivo cuando permanece prácticamente inalterado, por largos periodos de tiempo. Es experimentado por ciertos metales y aleaciones bajo particulares condiciones ambientales, si se tiene en cuenta su tendencia termodinámica.

2.3 Oxidación

La oxidación es una reacción química donde un compuesto cede electrones, y por lo tanto aumenta su estado de oxidación. Pero esta acción no se da sola. Cuando un material, pierde electrones, otro debe ganarlos. Al haber este arreglo, siempre está acompañado de la reducción de la otra, dado que los electrones son transferidos entre ellas.

Cuando un átomo ha ganado electrones se dice que se ha reducido. Al conjunto de estas reacciones se le llaman oxido-reducción o reducciones redox.

En una reacción redox, a la sustancia que se oxida se le llama ánodo y a la que se reduce se le llama cátodo. La transferencia de electrones que ocurre durante las reacciones de oxidación - reducción también se puede utilizar en forma de electricidad. La rama de la química que se refiere a las reacciones entre la electricidad y las reacciones químicas es la electroquímica [24].

2.4 Técnicas electroquímicas

La importancia de seleccionar una prueba, una técnica o un método para determinar el fenómeno de corrosión, es primordial, especialmente en lo que se refiere a aplicaciones prácticas. Por esta razón es necesario definir el motivo para elegir un determinado método, con la ventaja adicional de obtener mediciones rápidas y precisas, y ante todo evitar la realización de pruebas que a menudo no son necesarias [28]. Las técnicas de análisis directo, pérdida de peso, se efectúan en tiempos relativamente largos y requieren la formación de productos de corrosión, los cuales serán eliminados en un proceso posterior de limpieza normalizado.

La velocidad de cualquier proceso de corrosión es el resultado de un mecanismo electroquímico, depende de la velocidad de dos reacciones: la anódica (de oxidación) y la catódica (de reducción).

Para cuantificar este proceso se involucra la medición de cargas eléctricas, donde los métodos electroquímicos empleados (con fundamento en las leyes de Faraday que relacionan el flujo de masa por unidad de área y el tiempo con el flujo de corriente) se basan en la excitación eléctrica exterior del sistema para analizar su respuesta.

Algunas ventajas de los métodos electroquímicos son:

- 1) Tiempo de medición
- 2) Alta fiabilidad
- 3) Control continuo de la corrosión

Sin embargo, estos métodos introducen una perturbación al sistema generando cambios en la estructura superficial y en la rugosidad, adsorción y absorción de hidrógeno, formación de capas superficiales, etc.

Aún cuando la aplicación de técnicas electroquímicas no es un hecho comúnmente aceptado en la industria, en este trabajo de investigación se utilizaron como herramienta fundamental para determinar el mecanismo de corrosión del sistema en estudio. Las principales técnicas utilizadas son las que permiten la elaboración de curvas de polarización; adicionalmente está la técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica, con el fin de observar la separación de las contribuciones de las diferentes etapas al proceso global de corrosión.

A continuación se describe brevemente cada una de las técnicas electroquímicas usadas para el estudio de la corrosión del acero al carbono SAE 1018 en un ambiente amortiguado de ácido acético, cloruros e hidrocarburo.

2.4.1 Polarización potenciodinámica

En esta técnica, la perturbación utilizada es una diferencia de potencial con respecto a E_{corr} , a una velocidad dada. La respuesta que se observa es la corriente. El tamaño del escalón utilizado (velocidad de barrido) permite, en ocasiones, observar separación de los procesos involucrados. Gráficamente, se representan los valores de la corriente en función del potencial aplicado [29]. Para un proceso que obedece la Ley de Ohm, un barrido lineal de potencial implica una respuesta lineal de corriente (ver figura 2.1).

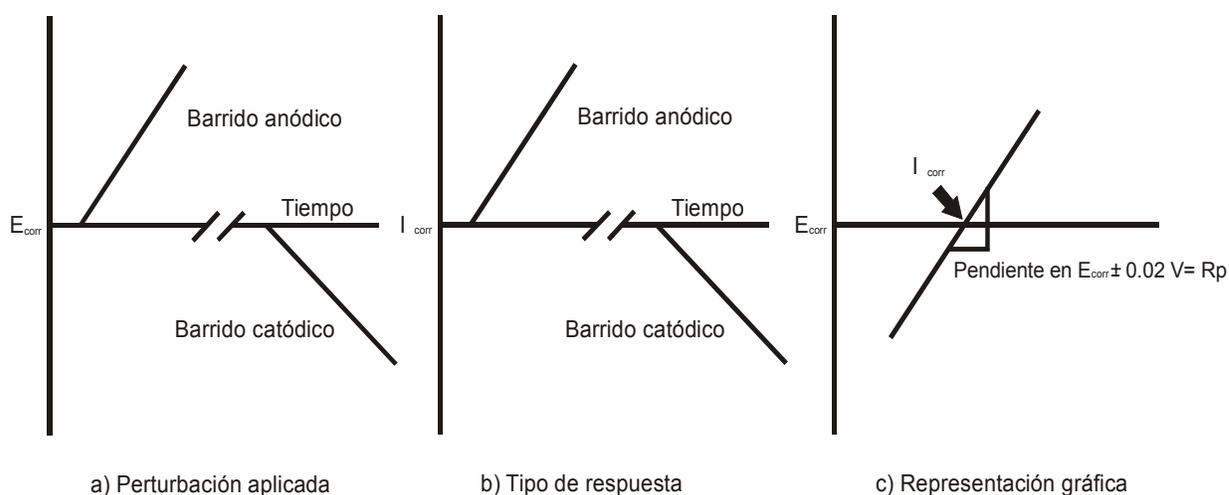


Figura 2.1 Esquemmatización de la perturbación utilizada en la técnica de Polarización Potenciodinámica, el tipo de respuesta obtenida y una de las representaciones gráficas posibles para los resultados.

Para propósitos de este trabajo los resultados se presentan como curvas de E en función del log I, de esta manera se pueden obtener parámetros de corrosión tales como la corriente o densidad de corrosión (I_{corr}) y las pendientes de Tafel, b_a y b_c (ver figura 2.2). La Resistencia de polarización, R_p , se obtuvo a partir de las curvas I-E construidas con dichos resultados (ver figura 2.3).

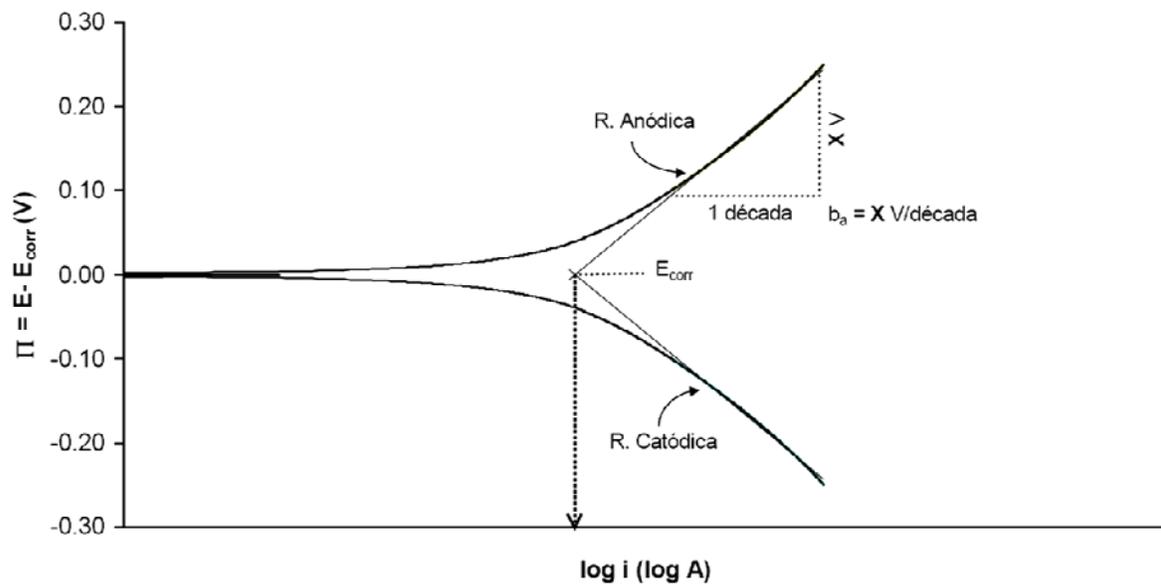


Figura 2.2 Representación del calculo de las pendientes de Tafel, el potencial de corrosión y la corriente de corrosión, gráficamente.

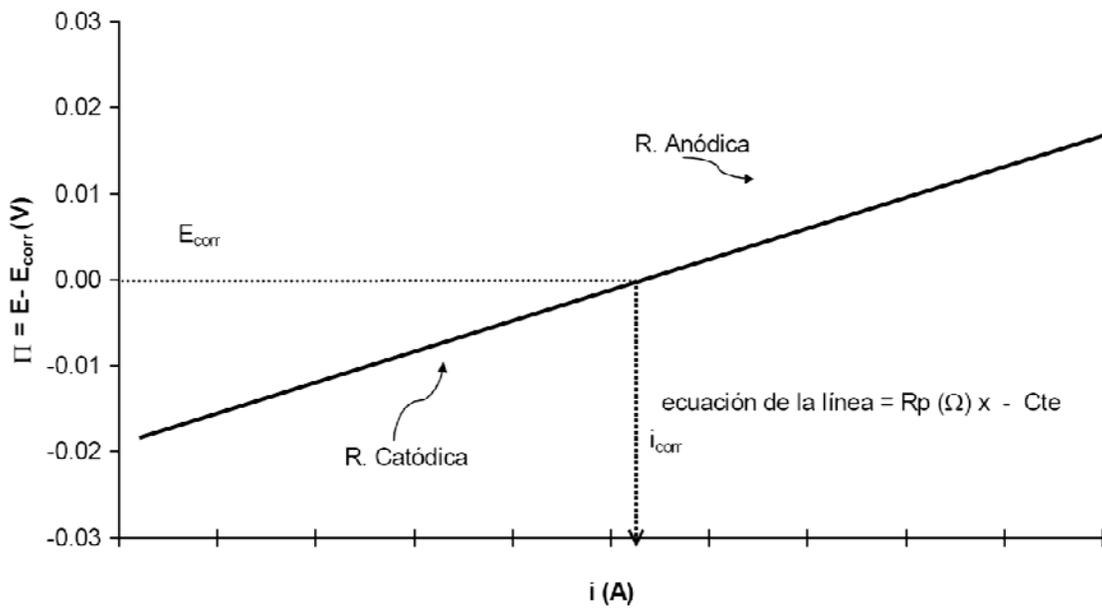


Figura 2.3 Metodología para extraer la Resistencia de Polarización gráficamente.

2.4.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

AC Impedancia Faradéica, resistencia de una interfase electroquímica, es una técnica de corriente alterna, que desde los años 60 ha tenido un vertiginoso avance. El procesamiento de los resultados, control de los experimentos e interpretación de los resultados se ha facilitado mucho con la utilización de los aparatos electrónico-digitales. La corriente alterna puede pasar a través de la interfase metal-disolución, como consecuencia de la reacción electródica, corriente faradéica, o debido a la carga y descarga de la doble capa eléctrica, corriente no faradéica; la suma de ambas representa la corriente total [30].

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (AC) que es aplicada a un electrodo determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente – tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina, “Espectro de Impedancias” [31].

Esta técnica utiliza mediciones de impedancia sobre un intervalo de frecuencias que proporcionan gran cantidad de información en estudios fundamentales de electroquímica, su aplicación a la ciencia de Corrosión es relativamente nueva. En la actualidad, esta técnica se ha implantado de tal manera que ha tenido un enorme

impacto en el estudio de diversos problemas de corrosión. La impedancia faradéica, también llamada espectroscopia de impedancia electroquímica, permite distinguir diferentes procesos que se llevan a cabo en la intercara del electrodo-medio corrosivo; tales como [32]:

- 1) Transferencia de carga
- 2) Adsorción de compuestos
- 3) Fenómenos de transporte de materia, entre otros.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, los espectros obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos equivalentes”.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencia (E) está dada por la ley de ohm.

$$E= I R \quad (2.4)$$

En donde E es en volts, I en amperes y R en ohms. En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente.

$$E= I Z \quad (2.5)$$

En la ecuación (2.5), Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La

frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de hertz (Hz) o número de ciclos por segundo (s^{-1}).

De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. La admitancia es un recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y por otra parte, los equipos usados en estudios de espectroscopía de impedancia electroquímica miden en realidad la admitancia.

$$Y = 1/Z = I/E \quad (2.6)$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1) [33].

Unas de las principales ventajas de la técnica de impedancia es que la utilización de una señal periódica proporciona la relación señal-ruido para señales pequeñas, y que a una frecuencia suficientemente baja el módulo de impedancia igualará la resistencia a la polarización.

Comúnmente el comportamiento de los sistemas electroquímicos se caracteriza en términos de circuitos modelo, *equivalentes*, (ver figura 2.8), compuestos de elementos pasivos (resistores, capacitores e inductores), un componente dependiente de la frecuencia, impedancia Warburg, donde se encuentran involucrados fenómenos de difusión.

La impedancia de un sistema electroquímico está completamente definida por una magnitud o módulo, $|Z|$, y un ángulo de fase o argumento, φ , como se ve en la Figura 2.4. En electroquímica, las impedancias capacitivas se representan en la parte superior del eje imaginario.

Utilizando notación compleja, el vector impedancia se expresa como en la ecuación 2.7:

$$Z(w) = Z'(w) + jZ''(w) \quad (2.7)$$

Siendo $j = (-1)^{1/2}$, la unidad imaginaria; $w = 2\pi f$, f es la frecuencia impuesta;

$Z' = |Z| \cdot \cos \varphi$, la parte real; y $Z'' = |Z| \cdot \sin \varphi$, la parte imaginaria; representado en la Figura 2.4.

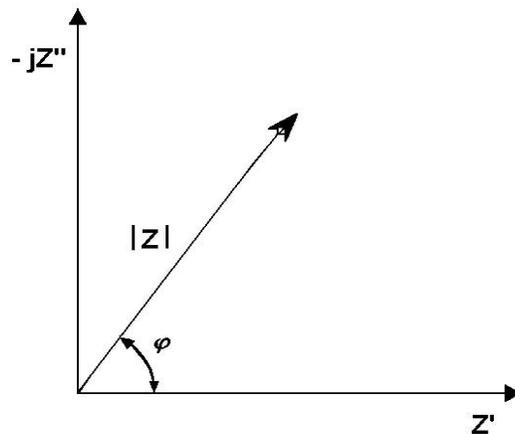


Figura 2.4 Representación del vector de impedancia en coordenadas polares, por medio del módulo $|Z|$ y el ángulo de fase φ , en coordenadas cartesianas, por medio de los componentes Z' y Z'' .

La variación de Z en función de w , cuando se representa en el plano complejo, forma lo que se conoce como diagrama de impedancia, o diagrama de Nyquist, mostrado en la Figura 2.5. Este último constituye el lugar geométrico de las posiciones ocupadas por la extremidad del vector Z en su recorrido por el plano

complejo [34]. Cada punto del diagrama representa la magnitud y dirección del vector impedancia a una frecuencia dada.

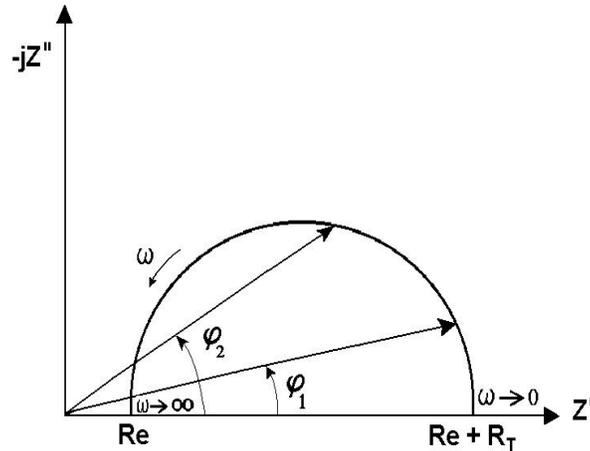


Figura 2.5 El lugar geométrico de la sucesión de puntos por el extremo del vector de impedancia con la frecuencia constituye el diagrama de impedancia.

Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia en un sistema electroquímico es de gran utilidad recurrir al concepto de circuito equivalente, circuito constituido por una hipotética combinación de elementos eléctricos que dé un comportamiento similar al del electrodo estudiado.

Según Randles, la interfase electroquímica se puede representar por una impedancia faradámica, R_T , también llamada resistencia de transferencia de carga, que informa del proceso de corrosión, en paralelo con la doble capa electroquímica, C_d . Finalmente, en serie incluye R_e , que simula la resistencia óhmica del sistema metal-medio, lo cual se muestra en la figura 2.6.

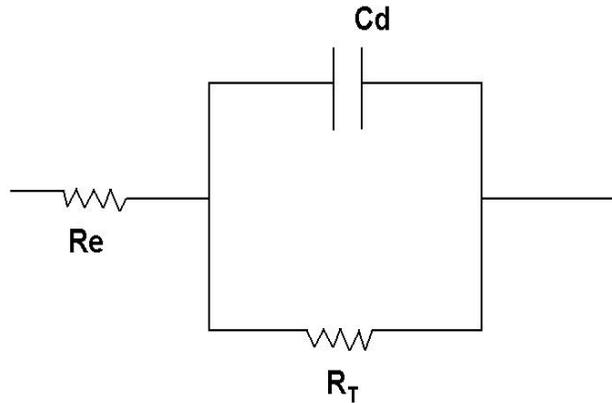


Figura 2.6 Simulación del sistema electroquímico mediante el modelo de Randles de un condensador y una resistencia en paralelo. También incluye la resistencia del electrolito en aire.

La figura 2.7 muestra el diagrama de impedancia que dibuja el circuito de Randles de la figura 2.6. Es posible demostrar que el diámetro de la circunferencia resulta ser R_T . El punto de corte de la semicircunferencia con el eje real a frecuencias elevadas, lado izquierdo del diagrama, equivale a R_e .

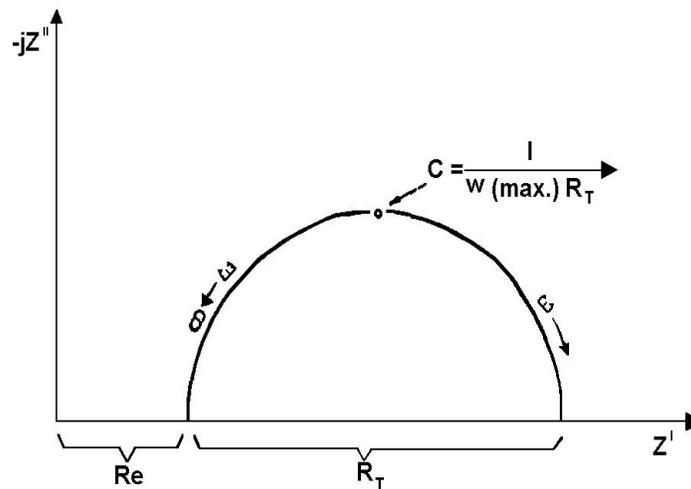


Figura 2.7 Diagrama de impedancia típico, en forma de semicircunferencia, correspondiente al circuito equivalente de Randles (R-C en paralelo).

También resulta fácil demostrar que la frecuencia, $\omega_{msx.}$, a la cual la semicircunferencia alcanza el punto más alto en el eje imaginario, está dada por la ecuación 2.8:

$$\omega_{msx} = 1/\tau = 1/R_e C_d \quad (2.8)$$

Siendo τ la constante de tiempo del sistema electrónico. Ello permite calcular la capacidad de la doble capa electroquímica C_d .

Transporte de Masa (Difusión Semi-infinita)

Superpuestos al proceso de corrosión, y enmascarando sus efectos en el diagrama de impedancia, se desarrollan los procesos de difusión, controlados por transferencia de masa. A bajas frecuencias, la difusión puede deformar la parte derecha de la semicircunferencia, obteniéndose diagramas como el de la figura 2.8.

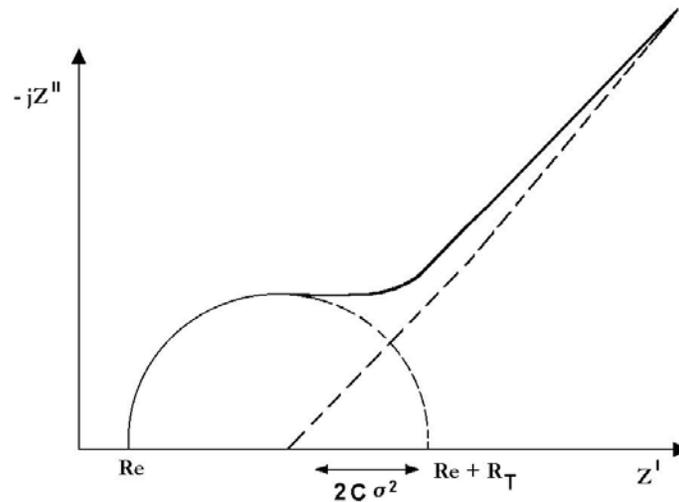


Figura 2.8 Tramo en línea recta de pendiente 45°, que identifica el control por difusión en el diagrama de impedancia.

Los procesos de difusión se deben imaginar en el circuito equivalente en serie con la resistencia de transferencia de carga, y en paralelo con la doble capa. Este elemento adicional que se incluye en el circuito equivalente, se conoce como impedancia de Warburg, Z_w , mostrada en la figura 2.9. En forma compleja se escribe como en la ecuación 2.9:

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1 - j) \quad (2.9)$$

Siendo σ el coeficiente de Warburg.

La impedancia de Warburg tiene dos propiedades importantes. Primera, la parte real, Z_w , y la parte imaginaria, Z_w'' , son iguales y son función lineal de $1/\sqrt{\omega}$; y segunda, el ángulo de fase ($\cot \varphi = Z_w' / Z_w''$) es independiente de la frecuencia e igual a $\pi/4$, como se observó en la Figura 2.8.

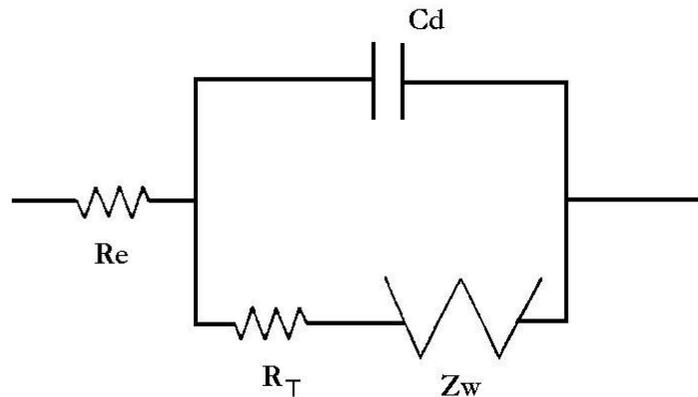


Figura 2.9 Circuito equivalente para el caso de actuar la impedancia de Warburg, Z_w , en serie con la resistencia de transferencia de carga, R_T .

Así pues, la forma del diagrama de impedancia depende de los valores relativos de R_T , C_d y σ , lo cual es una valiosa herramienta para establecer criterios de cinética de corrosión.

Difusión Finita

El tratamiento acabado de realizar ha supuesto que el espesor de la capa de difusión sobre el electrodo es semi-infinito. Sin embargo, en la práctica raramente

se cumple esta hipótesis; sino que, por el contrario, el espesor de la capa de difusión es finito. Por ello se debe introducir un factor de corrección en la ecuación (2.7). Resultando ser la impedancia de Warburg (ecuación 2.10):

$$Z_w = \text{tanh} \left(\delta \sqrt{j\omega/D} \right) \quad (2.10)$$

Siendo δ el espesor de la capa y D el coeficiente de difusión. Dependiendo de los valores de δ y D , la cola de difusión, definida a baja frecuencia, inicialmente dependiente de la unidad, se curva hacia el eje real a frecuencia decreciente [35]. El diagrama de impedancia tiene la forma mostrada en la figura 2.10.

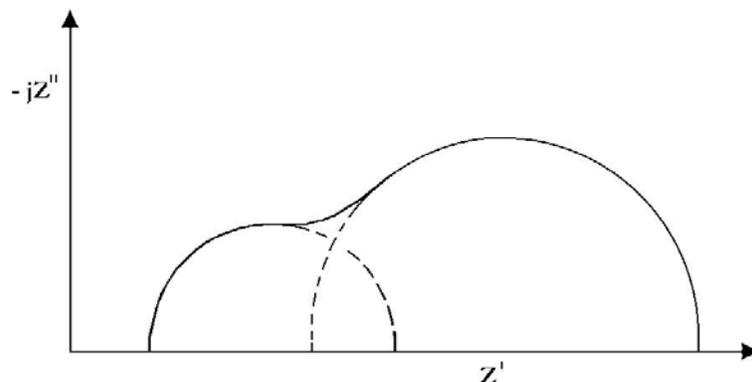


Figura 2.10 Diagrama de impedancia para un control mixto por transferencia de carga y por difusión.

Depresión de la Semi-circunferencia

A menudo, el diagrama de impedancia define una semicircunferencia con el centro situado por debajo del eje real. Los puntos de intersección con dicho eje delimitan una cuerda de longitud inferior al diámetro de la hipotética semicircunferencia, figura 2.11.

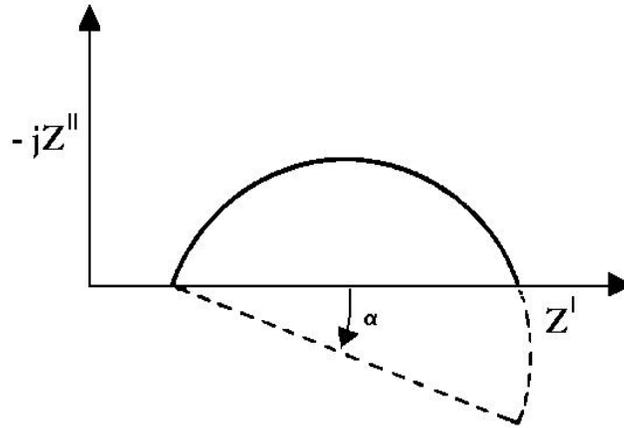


Figura 2.11 El diagrama de impedancia dibuja un arco de circunferencia con el centro debajo del eje real.

El fenómeno, en general, se atribuye a dos factores, a una superficie no uniforme y a una dispersión de la constante de tiempo, τ , en torno a un valor medio, τ^* . Este fenómeno puede afectar a cualquier parte del trazado del diagrama. Empíricamente el valor de la constante es (ecuación 2.11) de la forma:

$$F(s) ds = \frac{1}{2\pi} \int \frac{\text{sen} \alpha \pi}{\cosh(1 - \alpha)(s - \cos \alpha \pi)} ds \quad (2.11)$$

Siendo α el ángulo de depresión; y $s = \ln \frac{\tau}{\tau^*}$.

Capítulo 3 Metodología Experimental

Se requiere preparar un ambiente corrosivo muy semejante al ya establecido en la literatura con la suficiente reproducibilidad para así lograr una buena comparativa en los resultados, ya que cualquier cambio derivará en diferencias importantes en los resultados obtenidos. Por otro lado, la forma en la que se realicen las pruebas también implicará la calidad y confiabilidad de los resultados.

3.1 Procedimiento para la preparación del medio corrosivo

El ambiente corrosivo equivalente al empleado en el método NACE TM 0177 [1], tiene la siguiente composición: 0.04M CH₃COOH/ NaCOOCH₃, pH = 3.5; 30 172 ppm Cl⁻ como NaCl (0.52 M Cl⁻) en ausencia y en presencia de hidrocarburo (20%_v). Se usa la solución amortiguada para evitar en el mayor grado posible, la variación del pH y el consecuente cambio de condiciones experimentales.

Para la preparación de la solución corrosiva se utilizaron reactivos grado analítico y agua desionizada. Esta última se coloca en el reactor con agitación y se burbujea con Nitrógeno gaseoso durante media hora. Después de esto se agregan las sales y el ácido acético para llevar la solución a un pH de 3.5. Todos los experimentos se realizaron a 25°C y después de 10 minutos de inmersión del electrodo.

3.2 Arreglo experimental

Para las técnicas electroquímicas se usó una celda típica de tres electrodos, con un electrodo de Hg/HgSO_{4(s)}/K₂SO₄(sat.) como referencia y una barra de grafito como contraelectrodo (ver figura 3.1).

Como electrodos de trabajo, se utilizaron discos de acero al carbono SAE 1018, acoplados a un soporte de teflón. Antes de cada experimento, la superficie a exponer se desbastó con lija de SiC grado 280.



Figura 3.1 Arreglo experimental utilizado en las técnicas electroquímicas.

3.3 Parámetros experimentales

Para las técnicas electroquímicas se utilizaron los siguientes parámetros experimentales (tabla 3.1), estos fueron los mismos que se utilizaron en trabajos reportados [2] además que es la mejor relación entre resultados y tiempo para así tener la suficiente reproducibilidad y lograr confiabilidad en los resultados.

Tabla 3.1 Parámetros experimentales utilizados en las técnicas electroquímicas.

Curvas de polarización potenciodinámicas	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
Tiempo de inmersión del electrodo 10 min	Tiempo de inmersión del electrodo 10 min
Velocidad de barrido 0.1 mV/s	Amplitud de 10mV
Intervalo de potenciales de $E_{corr} \pm 300$ mV	Intervalo de frecuencias de 0.01 Hz a 10,000 Hz

3.4 Velocidad de agitación

Las técnicas electroquímicas se ven afectadas cuando se cambia la velocidad de agitación. Sin embargo, en la literatura se encontró que después de 1000 revoluciones por minuto (rpm) de agitación del electrodo, se tenían condiciones de reproducibilidad adecuadas para el medio. Por otro lado, en este trabajo, se observó que a 1000 rpm la solución se mantenía en dos fases separadas haciendo que la reproducibilidad no se alcanzara con facilidad. De esta manera, se realizaron pruebas aumentando la velocidad de agitación y se encontró que a 2000 r.p.m. el sistema medio corrosivo - hidrocarburo formaba una emulsión muy estable y que permitía obtener resultados reproducibles y comparables entre sí.

De esta forma, todos los experimentos posteriores se realizaron a 2000 rpm de agitación.

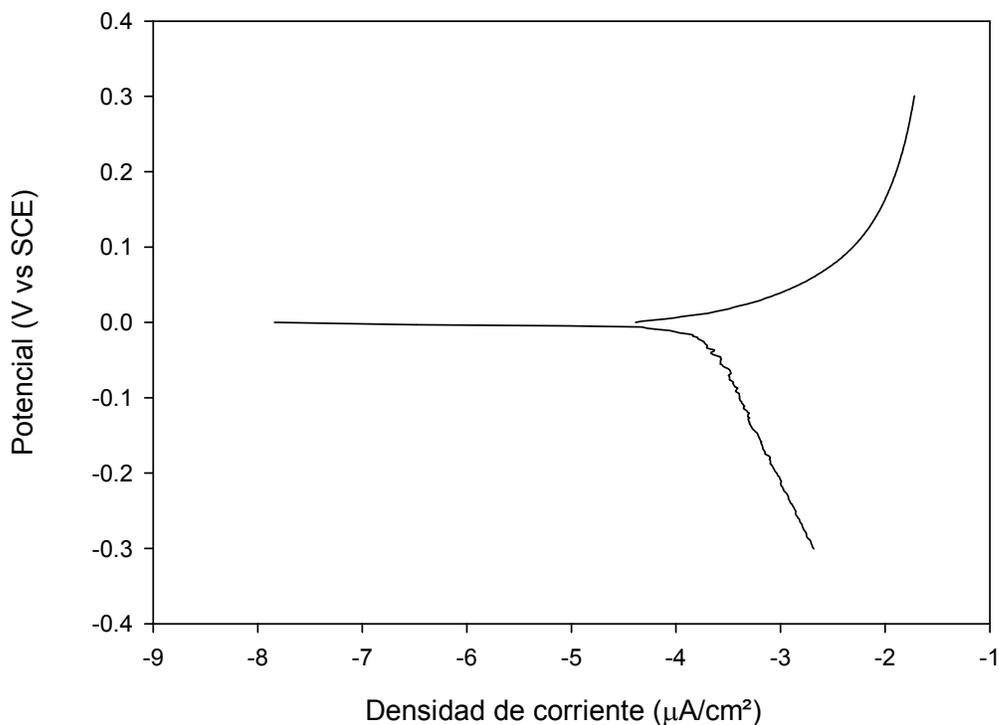
Capítulo 4 Resultados

4.1 Curvas de polarización

Una de las formas más utilizadas para la evaluación de la velocidad de corrosión de un metal en contacto con un ambiente corrosivo, es la polarización del mismo, a través de la imposición de potenciales o corrientes definidos. En esta parte del trabajo se utilizó la construcción de curvas de polarización de manera potenciodinámica. Las curvas de polarización potenciodinámicas se trazaron a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s, se utilizó el electrodo de referencia en un compartimento separado y en contacto a través de un capilar de Luggin y una superficie de acero limpia (recién pulida).

4.1.1 Curva de polarización para la solución sin hidrocarburo

En la gráfica 3.1 se observa la curva de polarización potenciodinámica obtenida para el acero al carbono SAE 1018 en presencia de la solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético y cloruros. La curva de polarización potenciodinámica se trazó a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s. El potencial de corrosión que presenta el sistema es de $-0.591 \pm 0.01V$ vs Hg/HgSO_{4(s)}/K₂SO₄(sat) (SCE).

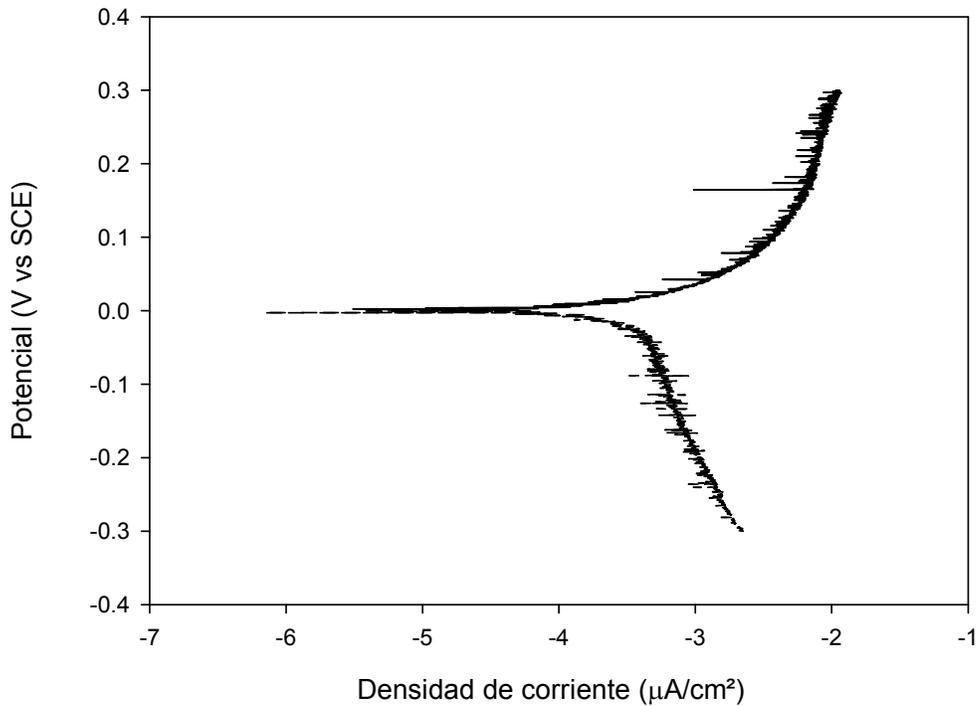


Gráfica 4.1. Curva de polarización potenciodinámica (0.1 mV/seg) obtenida para el acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 2000 r.p.m.) en una solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético y 30 172 ppm de Cl-. Ambos barridos se inician en el potencial de corrosión utilizando un electrodo con superficie recién pulida.

4.1.2 Curva de polarización para la solución con hidrocarburo

Al igual que la solución sin hidrocarburo y utilizando los mismos parámetros experimentales, se trazó la curva de polarización potenciodinámica, para el sistema de acero al carbono SAE 1018 en presencia de la solución (amortiguada a pH 3.5 de ácido acético, 30 172 ppm de cloruros e hidrocarburo) . El potencial de

corrosión que presenta el sistema es de $-0.590 \pm 0.01V$ vs $Hg/HgSO_{4(s)}/K_2SO_4(sat)$ (SCE).



Gráfica 4.2 Curva de polarización potenciodinámica (0.1 mV/seg) obtenida para el acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 2000 r.p.m.) en una solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético, 30 172 ppm de Cl- e hidrocarburo 20%v. Ambos barridos se inician en el potencial de corrosión utilizando un electrodo con superficie recién pulida.

La gráfica 4.2 muestra la curva de polarización potenciodinámica obtenida para el sistema de acero al carbono en presencia de la solución en presencia de hidrocarburo. La presencia de hidrocarburo muestra que 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.

Cabe mencionar que la respuesta electroquímica del sistema en presencia de hidrocarburo muestra muchas variaciones alrededor de una línea tendencia, lo cual se atribuye a la emulsión que se forma entre el hidrocarburo y la solución corrosiva en donde se tienen zonas en las que se adhiere el hidrocarburo y zonas en las que se adhiere la solución, provocando de esta manera discontinuidad (aunque muy pequeña) en las mediciones.

4.1.3 Comparación de las curvas de polarización sin y con hidrocarburo

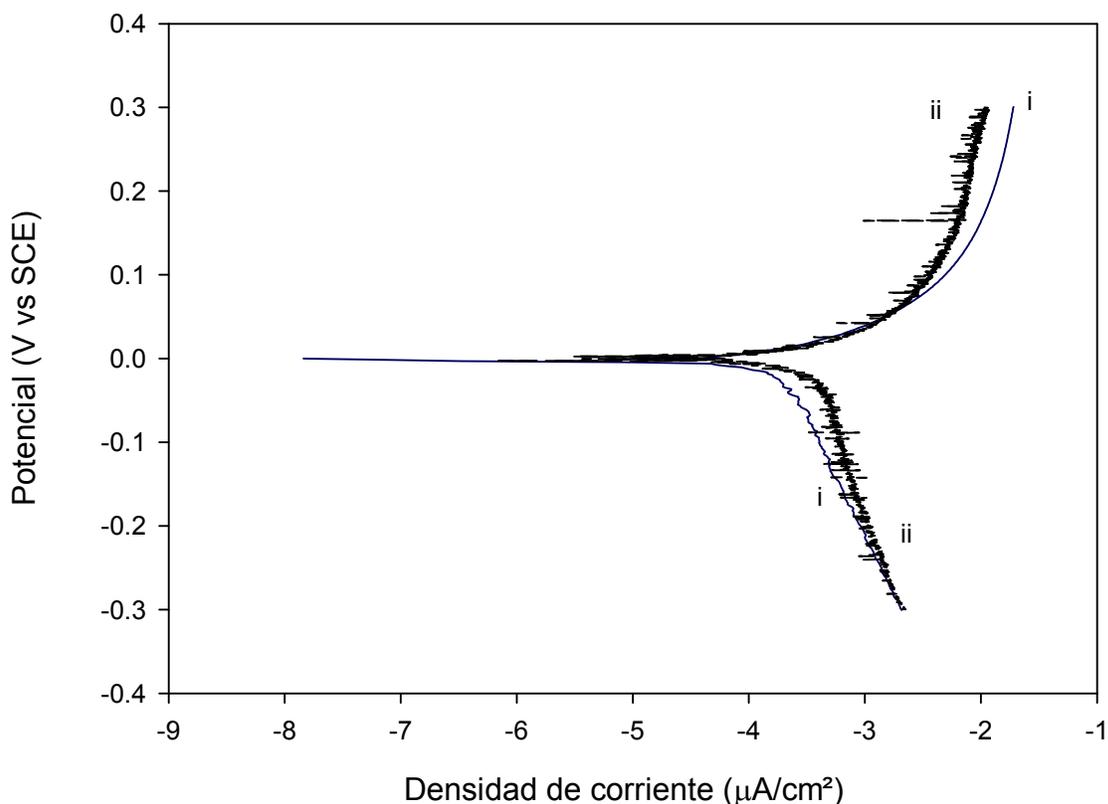
La gráfica 4.3 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas para el sistema en estudio, en función de la ausencia (curva i) y presencia del hidrocarburo (curva ii). Para la solución con hidrocarburo, se observa que la presencia de éste afecta tanto la parte anódica como la catódica, mostrando 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, ya que es un compuesto no conductor, o por un aumento en 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.



Gráfica 4.3 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.

En la tabla 4.1, se observan los parámetros de corrosión obtenidos para los diferentes sistemas reportados en la literatura y el sistema en estudio (ácido acético, NaCl y con hidrocarburo).

El análisis de los valores de I_{corr} (densidad de corriente), muestra que la presencia de hidrocarburo aumenta significativamente la densidad de corriente y por lo tanto la velocidad de corrosión en comparación al sistema de ácido acético y NaCl. En comparación al sistema con ácido acético, NaCl y H_2S la densidad de corriente es menor aunque no significativamente ya que tienen un orden de magnitud similar. Lo anterior es importante ya que la presencia del hidrocarburo hace que la adsorción específica de los iones de acetato y Cl^- , sea modificada por el hidrocarburo favoreciendo su llegada a la superficie metálica.

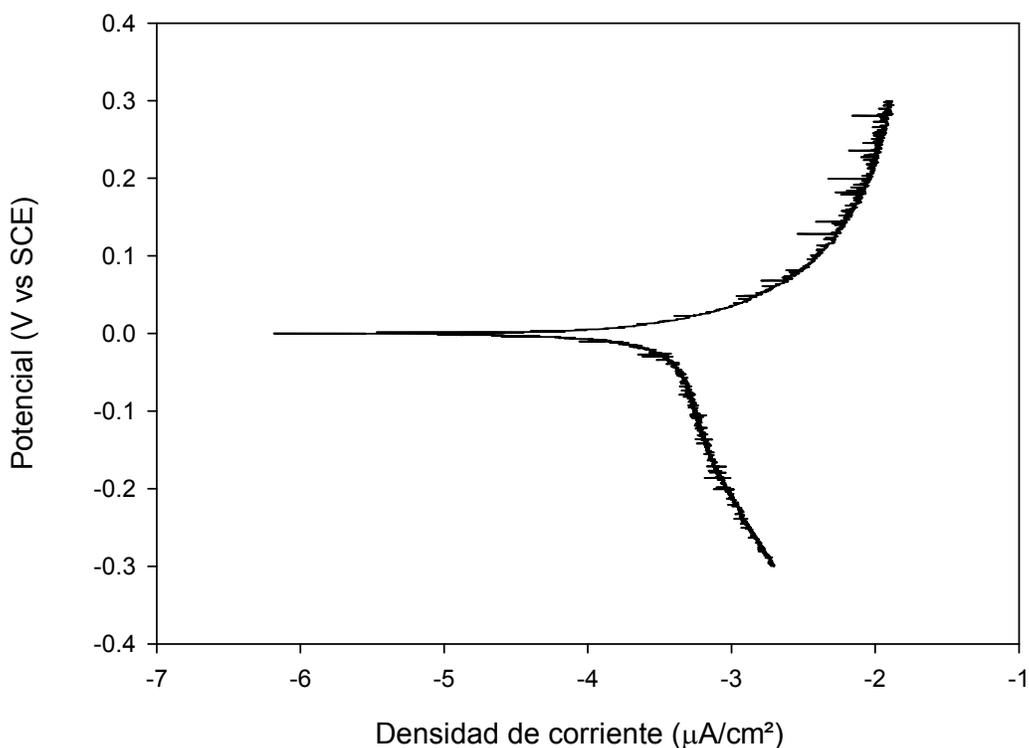
Tabla 4.1. Parámetros de corrosión obtenidos para los diferentes sistemas reportados en la literatura y el sistema en estudio (ácido acético, NaCl y con hidrocarburo).

Solución	I_{corr} (A/cm ²)
*Acido acético, NaCl	1.62E-7
*Acido acético, NaCl y H_2S	7.54E-04
Acido acético, NaCl e hidrocarburo	3.05E-04

*Veloz M.A. (2003), Tesis Doctoral, UAMI, México.

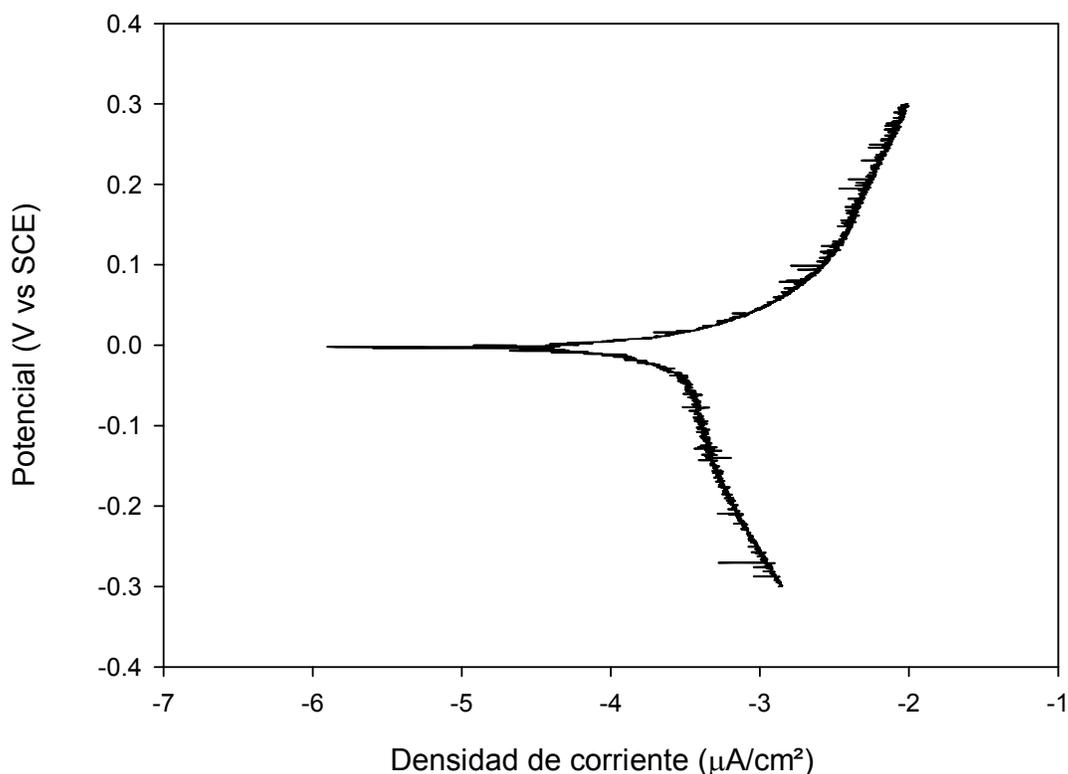
4.1.4 Curvas de Polarización a diferentes tiempos de inmersión

Se trazaron curvas de polarización potenciodinámicas para el acero al carbono SAE 1018 en la solución en estudio con presencia de hidrocarburo. En la gráfica 4.4 se observa la curva de polarización potenciodinámica obtenida para el acero al carbono SAE 1018 en una solución del sistema en estudio con presencia de hidrocarburo, con un tiempo de inmersión de 10 min. El potencial de corrosión que presenta el sistema es de $-0.590 \pm 0.01 \text{V}$ vs Hg/HgSO_{4(s)}/K₂SO₄(sat) (SCE).



Gráfica 4.4 Curva de polarización potenciodinámica (0.1 mV/seg) obtenida para el acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 2000 r.p.m.) en una solución del sistema en estudio con presencia de hidrocarburo, en un tiempo de inmersión de 10 min.

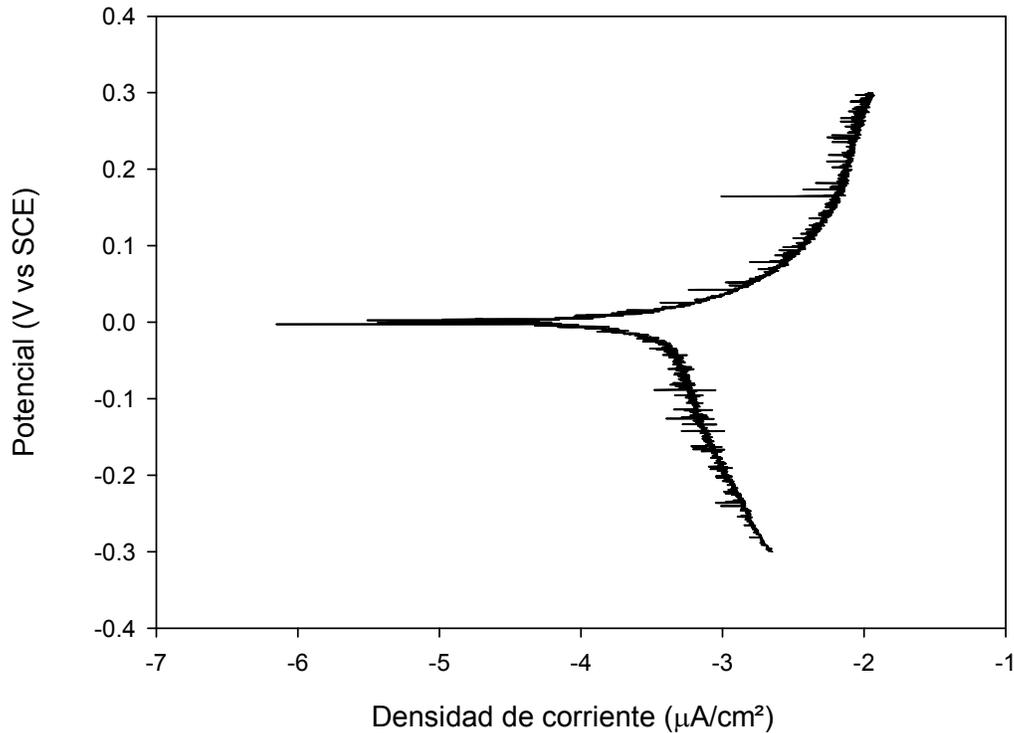
En la gráfica 4.5 se observa la curva de polarización potenciodinámica obtenida para el acero al carbono SAE 1018 en una solución del sistema en estudio con presencia de hidrocarburo, con un tiempo de inmersión de 30 min. El potencial de corrosión que presenta el sistema es de $-0.591 \pm 0.01 \text{V}$ vs $\text{Hg}/\text{HgSO}_{4(s)}/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})$ (SCE).



Gráfica 4.5 Curva de polarización potenciodinámica (0.1 mV/seg) obtenida para el acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 2000 r.p.m.) en una solución del sistema en estudio con presencia de hidrocarburo, en un tiempo de inmersión de 30 min.

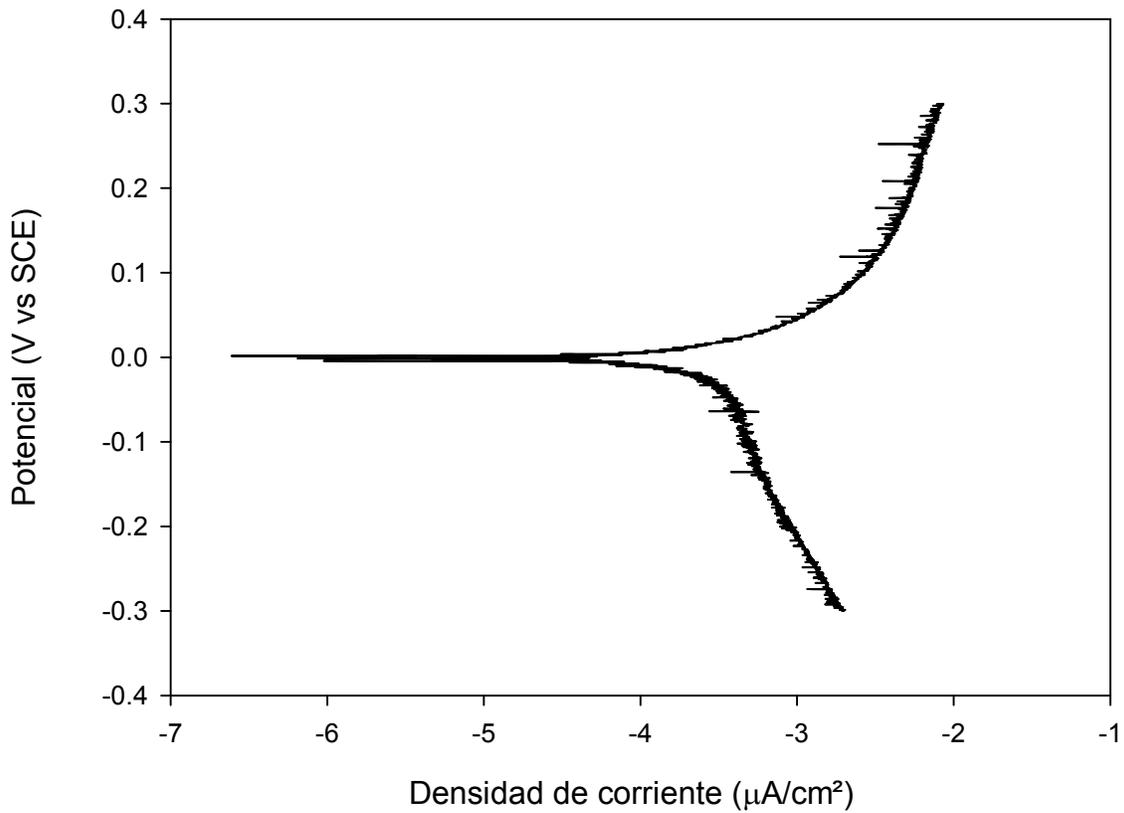
En la gráfica 4.6 se observa la curva de polarización potenciodinámica obtenida para el acero al carbono SAE 1018 en una solución del sistema en estudio con

presencia de hidrocarburo, con un tiempo de inversión de 60 min. El potencial de corrosión que presenta el sistema es de $-0.591 \pm 0.01 \text{V}$ vs $\text{Hg}/\text{HgSO}_{4(\text{s})}/\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{sat})}$ (SCE).



Gráfica 4.6 Curva de polarización potenciodinámica (0.1 mV/seg) obtenida para el acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 2000 r.p.m.) en una solución del sistema en estudio con presencia de hidrocarburo, en un tiempo de inmersión de 60 min.

En la gráfica 4.7 se observa la curva de polarización potenciodinámica obtenida para el acero al carbono SAE 1018 en una solución del sistema en estudio con presencia de hidrocarburo, con un tiempo de inversión de 90 min. El potencial de corrosión que presenta el sistema es de $-0.593 \pm 0.01 \text{V}$ vs $\text{Hg}/\text{HgSO}_{4(\text{s})}/\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{sat})}$ (SCE).



Gráfica 4.7 Curva de polarización potenciodinámica (0.1 mV/seg) obtenida para el acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 2000 r.p.m.) en una solución del sistema en estudio con presencia de hidrocarburo, en un tiempo de inmersión de 90 min.

4.1.5 Parámetros de curvas de Polarización a diferentes tiempos de inmersión

En la tabla 4.2, se observan los parámetros de corrosión obtenidos para las curvas de polarización potenciodinámicas del sistema en estudio con presencia de hidrocarburo, en función al tiempo de experimentación.

El análisis de los valores de Rp obtenidos, a diferentes tiempos de inmersión para el sistema en presencia de hidrocarburo muestran que la resistencia va aumentando a través del tiempo aunque no significativamente por lo que la velocidad de corrosión se ve que está disminuyendo ligeramente 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.

Tabla 4.2 *Parámetros de corrosión obtenidos para las curvas de polarización potenciodinámicas del sistema con hidrocarburo a diferentes tiempos de inmersión.*

Tiempo	Ecorr (v)	Rp (Ω/cm^2)	ba (V/dec)	bc (V/dec)	Icorr (A/cm ²)
0 min	-0.59	144	0.079	-0.375	3.05E-04
10 min	-0.59	130	0.074	-0.380	3.09E-04
30 min	-0.59	180	0.078	-0.406	2.34E-04
60 min	-0.59	239	0.093	-0.422	2.18E-04
90 min	-0.59	334	0.104	-0.436	1.78E-04

La corriente de corrosión se determinó utilizando la Ecuación de Stern – Geary donde I_{corr} es la corriente de corrosión, b_a y b_c son las constantes de tafel y Rp la resistencia a la polarización [36].

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3 R_p (b_a + b_c)} \quad (4.1)$$

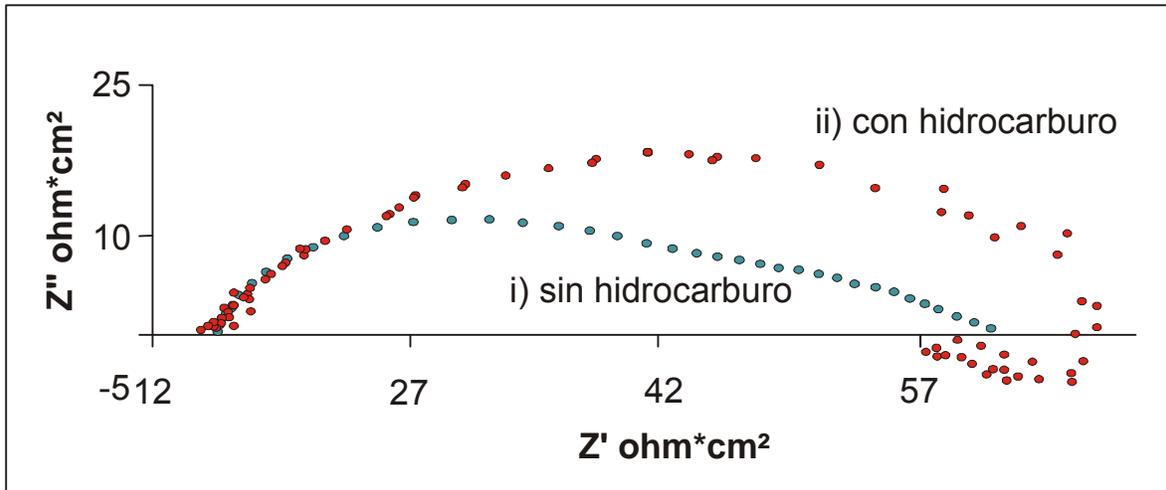
4.2 Espectroscopía de Impedancia electroquímica

Con el fin de establecer, de manera más sencilla, el número de etapas involucradas tanto en el proceso anódico como en el catódico, se realizaron pruebas con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. Esta técnica, se usa aprovechando las características de la misma de poder separar las contribuciones de diferentes fenómenos, de acuerdo al tiempo de relajación de cada una de ellas.

Las mediciones se llevaron a cabo con una amplitud de 10 mV, tomando como referencia el potencial de corrosión y en el intervalo de frecuencias de 10 mHz a 10 kHz. Para ello se utilizó un Analizador de Respuestas en Frecuencia (FRA, por sus siglas en inglés) acoplado a un Potenciostato-Galvanostato Autolab Mod. PGSTAT30. También se trazaron diagramas de impedancia a diferentes sobrepotenciales impuestos, en las mismas condiciones señaladas.

Los resultados de la técnica de espectroscopia de Impedancia Electroquímica mostraron que la superficie del acero se encuentra activa (ver gráfica 4.8), ya que los valores de impedancia real e imaginaria son bajos comparados con trabajos reportados en la literatura [2].

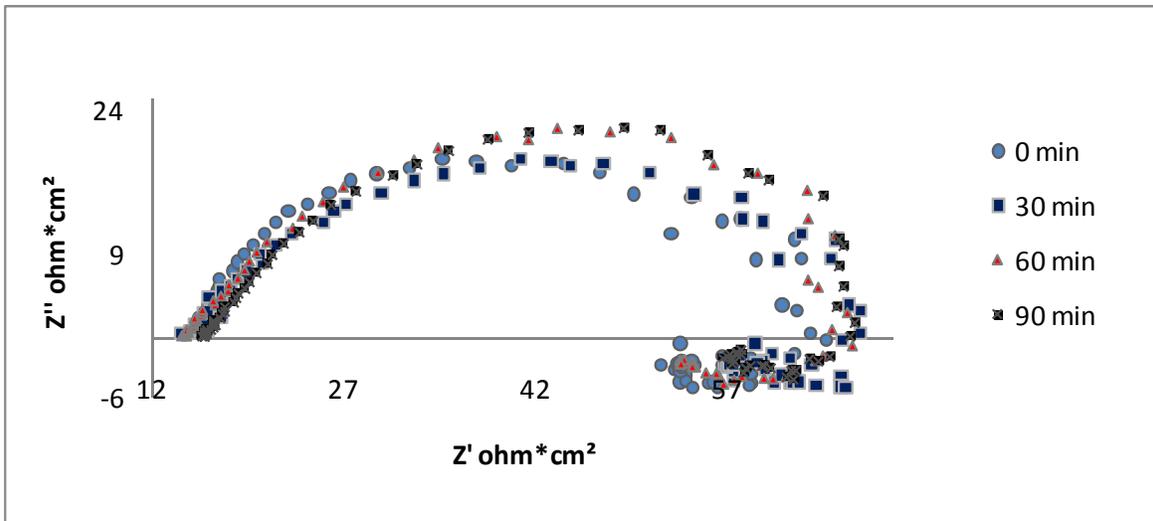
Los espectros obtenidos son deformados y se observa la presencia de un semicírculo achatado. La presencia del hidrocarburo en la solución, modifica el proceso lo cual se observó en el aumento de los valores de las impedancias y al exhibirse un bucle inductivo en las bajas frecuencias, que se ha atribuido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



Gráfica 4.8 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⁻, determinado en un intervalo de frecuencias de 10 mHz a 10 KHz.

4.2.1 Impedancia Electroquímica a diferentes tiempos de inmersión

La gráfica 3.9 muestra diagramas de Nyquist obtenidos a diferentes tiempos de inmersión. En la gráfica, 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.



Gráfica 4.9 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⁻, variando el tiempo de inmersión 0 min, 30 min, 60 min y 90 min, en un intervalo de frecuencias de 10 mHz – 10kHz.

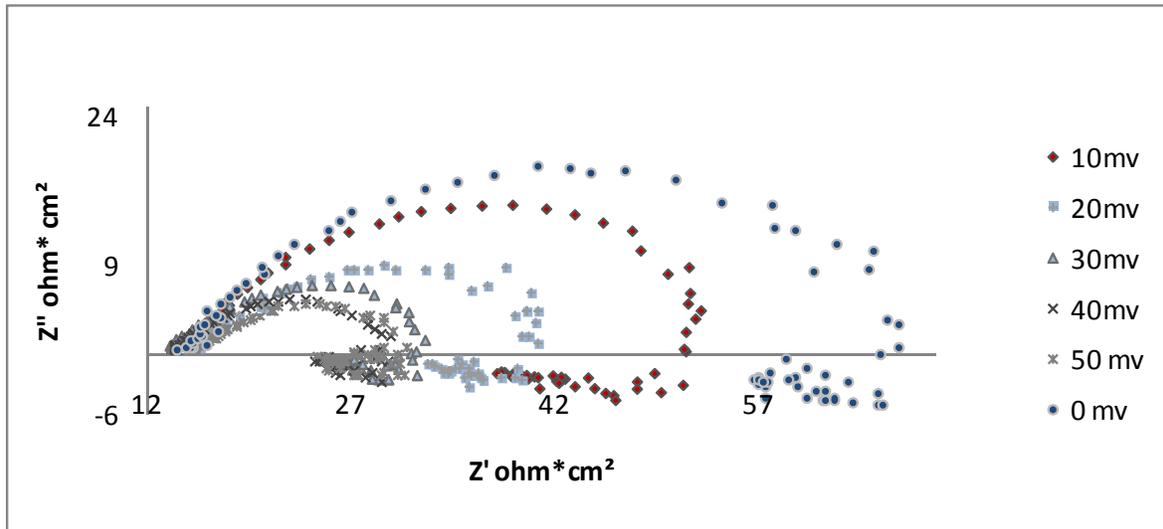
4.2.2 Impedancia Electroquímica con potencial impuesto

Las gráficas 4.10 y 4.11 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 lo cual se observó en el aumento de los valores de las impedancias y al exhibirse este bucle en las bajas frecuencias, que se ha atribuido a especies adsorbidas o procesos de disolución [37].

Los diagramas de Nyquist 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.



Gráfica 4.10 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⁻, variando la amplitud de 10mV, 20mV, 30mV, 40mV y 50mV sobre el potencial de corrosión, en un intervalo de frecuencias de 10 mHz – 10kHz.

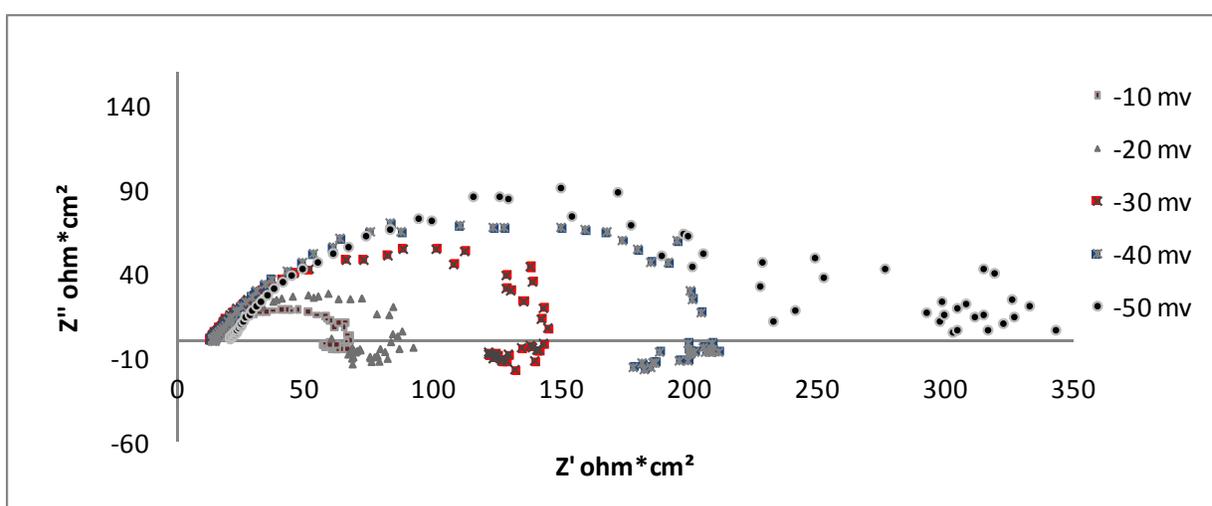
Los diagramas de Nyquist obtenidos (gráfica 4.10), exhiben un bucle inductivo en las bajas frecuencias, que indica la adsorción y desorción de especies sobre la superficie del electrodo. Kedam y colaboradores [37] encontraron este tipo de bucles inductivos, en la disolución anódica de hierro en medio ácido, atribuyéndolos principalmente al número de especies adsorbidas y su proceso de relajación, cuando se impone el potencial.

Por otra parte, para sobrepotenciales negativos (gráfica 4.11) se observa en el diagrama de Nyquist 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 indica que el proceso catódico genera productos que hacen más lenta la transferencia de carga; y que, está asociado a una adsorción competitiva entre el HAc y Cl^- .



Gráfica 4.11 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^- , variando la amplitud de -10mV, -20mV, -30mV, -40mV y -50mV sobre el potencial de corrosión, en un intervalo de frecuencias de 10 mHz – 10kHz.

4.2.3 Discusión de los Resultados Experimentales de Impedancia

Para llevar a cabo un análisis cuantitativo, de los resultados de impedancia, los espectros obtenidos para ambas soluciones se simularon con el circuito equivalente mostrado en la figura 4.1. Algunos autores [38,39], han usado un circuito similar al de la figura 4.1, para discutir el proceso de corrosión en medios

ácidos en presencia de H_2S , permitiéndoles considerar únicamente la parte no inductiva de los espectros EIE.

En esta parte del trabajo, se realiza la interpretación de algunos parámetros obtenidos mediante el ajuste de los espectros, utilizando el programa Zview2, y utilizando la interpretación física propuesta por otros autores [38,39], a los elementos del circuito equivalente propuesto.

El circuito utilizado (figura 4.1) permite identificar tanto la resistencia de la solución (R_s) como la resistencia de transferencia de carga (R_1); sin embargo, la capacitancia de la doble capa se ve afectada por las imperfecciones de la superficie, la cual se simula usando un elemento de fase constante (CPE_1) [38,39].

También se obtienen los elementos correspondientes a las características adsorptivas del sistema (CPE_2 y R_2). Cabe mencionar que estos elementos constituyen el mejor ajuste a los resultados experimentales; y que sin embargo, no se logra una reproducción total de los mismos, ya que hacia las frecuencias menores a 0.1 Hz se tienen desviaciones muy altas.

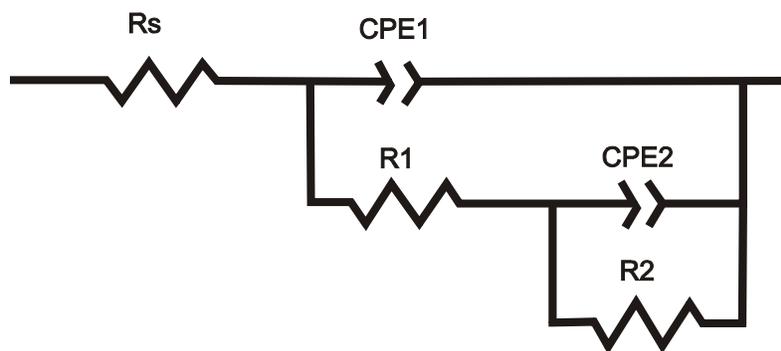


Figura 4.1 Circuito equivalente utilizado para simular los diagramas de impedancia obtenidos para un sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 2000 r.p.m.) en una solución 0.04M HAc/Ac-, pH = 3.5, 30172 ppm Cl- en presencia de hidrocarburo.

En la tabla 4.3 se muestran los valores representativos para las resistencias (resistencia de la solución, R_s ; las resistencias asociadas con los procesos adsorptivos, R_1 y R_2) obtenidos del ajuste a los datos experimentales, utilizando el circuito de la figura 4.1.

Las resistencias para la solución (R_s en la tabla) calculadas, presentan mucha uniformidad, se observa un ligero cambio, sobre todo hacia sobrepotenciales positivos, indicando únicamente pequeñas variaciones en el ajuste de los espectros de impedancia.

Tabla 4.3 Resistencias y elementos de fase constante calculados para los datos de EIE mediante el mejor ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente de la figura 3.2.

E- E _{corr} (mV)	Resistencias (Ω)			CPE1		CPE2	
	R _s	R ₁	R ₂	Y _o ($\Omega^{-1}s^n$)	n ₁ (0 – 1)	Y _o ($\Omega^{-1}s^n$)	n ₂ (0 – 1)
50	14.62	11.26	25.02	0.00062	0.76333	0.10231	-0.43111
40	14.22	12.12	28.01	0.00056	0.77327	0.08961	-0.42336
30	14.97	14.96	33.4	0.00052	0.77835	0.098599	-0.62544
20	15.47	16.12	42.85	0.000779	0.6878	0.10266	-0.59256
10	14.5	21.76	53.05	0.00077	0.64	0.1112	-0.41148
0	14.97	35.12	65.41	0.000533	0.72846	0.0952	-0.52131
-10	14.61	51.43	83.01	0.000705	0.66498	0.083776	-0.60702
-20	14.87	66.4	130.12	0.000368	0.79429	0.086713	-0.52155
-30	14.07	78.1	150.23	0.000328	0.77707	0.1333	-0.41223
-40	14.23	90.05	170.21	0.000546	0.73011	0.09891	-0.45332
-50	15.01	105.1	185.86	0.000423	0.7011	0.1163	-0.5231

En el caso de las R₁ y R₂ (en tabla 4.3), obtenidas para valores diferentes al potencial de corrosión para la solución, en general presentan un aumento con respecto a la correspondiente al E_{corr}.

Cuando se imponen potenciales más negativos que E_{corr}, hay una tendencia de R₁ y R₂ a aumentar, conforme el potencial impuesto se hace más negativo, mientras que hacia potenciales más positivos que E_{corr}, la R₁ y R₂ disminuye. De esta manera, se podría proponer que la etapa predominante en el proceso de corrosión, parecería ser una etapa asociada al proceso de oxidación.

Por otra parte la sobrepotenciales positivos, se observa que R_1 y R_2 tienen un valor mayor que las del potencial de corrosión, pero van disminuyendo conforme se incrementa la diferencia de potenciales respecto al potencial de corrosión. Hacia sobrepotenciales negativos se tiene, prácticamente, el mismo comportamiento, lo que indicaría que el potencial impuesto provoca una disminución de las especies adsorbidas. Sin embargo se hace necesario el análisis de los elementos de fase constante asociados a estas resistencias en los arreglos R_1 - CPE_1 y R_2 - CPE_2 .

En la tabla 4.3 se presentan los valores de los elementos de fase constante obtenidos, para el mejor ajuste de los datos experimentales, al circuito equivalente de la figura 4.1. En ella se observa que los valores de n_1 , correspondientes al CPE_1 , obtenidos, en los diferentes potenciales impuestos, son muy similares (alrededor de 0.65-0.75) y se pueden atribuir principalmente a la rugosidad de la superficie del electrodo; mientras que los valores de Y_0 se tiene una alta similitud lo que indica la modificación de la interfase acero – medio electrolítico. En el caso de los CPE_2 , es importante hacer notar, que todos los n calculados son similares en magnitud, validando la suposición de que estos elementos están asociados a la adsorción de especies y el valor negativo de estos se atribuye a que el CPE_2 es un inductor y no un capacitor, lo cual concuerda con la interpretación física que se le da hacia los procesos adsorptivos.

4.3 Hipótesis del mecanismo de corrosión

Los resultados presentados anteriormente podrían ser interpretados mediante el uso de alguna de las siguientes suposiciones, tanto para el proceso anódico como el catódico, acerca del mecanismo de corrosión en la interfase acero SAE 1018 / solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético, cloruros e hidrocarburo:

1.- Reacción anódica:

- a) El proceso de oxidación se da a través de la formación de óxidos y su disolución por la presencia de ácido acético.
- b) El proceso de oxidación se da a través de la adsorción del ácido acético únicamente, el cual se ve enfatizado por la presencia de hidrocarburo.

2.- Reacción catódica:

- a) El proceso de reducción se da a través de la adsorción del ácido acético y cloruros.
- b) El proceso de reducción se da únicamente por la adsorción del ácido acético dando como resultado la evolución de hidrógeno acelerando la formación de hidrógeno atómico y su posterior evolución, lo cual se ve favorecido por la presencia de hidrocarburo.

4.4 Propuesta del mecanismo de corrosión

En el capítulo anterior se propusieron hipótesis, en este capítulo se hace la propuesta del mecanismo de corrosión del acero SAE 1018, en una solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético, cloruros e hidrocarburo. Así mismo también se hace una revisión de los datos encontrados en la literatura, con el fin de validar las suposiciones hechas; y finalmente, proponer un mecanismo de corrosión acorde al sistema.

4.5 Proceso de Oxidación

En estudios realizados en sistemas conteniendo HAc/Ac⁻ [11,13,16] se ha propuesto que el mecanismo de corrosión se lleva a cabo mediante la adsorción del HAc, en la superficie metálica; sin embargo, los valores de las pendientes anódicas informados en estos trabajos, se ven afectados, tanto por la conductividad de la solución, como por la presencia de otros iones y en general por las condiciones experimentales. Por ejemplo Christiansen et al. [11]. Encuentran pendientes de Tafel anódicas de 106 mV/década y atribuyen la diferencia de pendientes encontradas por otros trabajos (29 mV/década) [40,41], al tratamiento que se proporciona a los electrodos antes de realizar los experimentos, con lo que cambiaría el mecanismo.

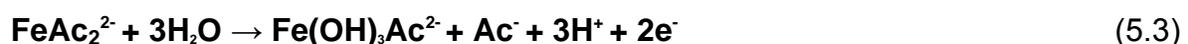
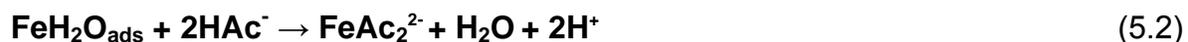
Por otro lado, las pendientes anódicas de las curvas de polarización obtenidas, son similares a las obtenidas por Nord y Bech-Nielsen [13]; en donde se propone que, dada la presencia inicial de una capa de iones férricos en la superficie del metal, y dado el número de coordinación de éstos, el número de iones Ac- adsorbidos sobre un átomo de hierro, en su estado activo, no deben ser más de dos; obteniendo de esta manera una pendiente de 90 mV/década.

Lo anterior, concuerda con el hecho de que se observan valores de pendientes anódicas muy similares a los obtenidos por Nord y Bech-Nielsen; así como con el comportamiento anódico de los diagramas de impedancia, cuya diferencia se observa únicamente en la parte adsorptiva.

Algunos autores concuerdan en que la salida de un protón del ácido acético adsorbido gobierna la velocidad de corrosión; y, dado que la adsorción de cloruros sobre la superficie metálica es más lenta que la de los iones acetato [27,42] es factible pensar que en las condiciones anódicas, el mecanismo se realiza mediante la adsorción de estos últimos.

El papel que juegan los cloruros en el sistema, puede ser mediante dos mecanismos: el de promoción del proceso de corrosión o el de inhibición [17,43], lo que implicaría que los cloruros presentes en la solución tienen un papel muy importante en el proceso de disolución, sin embargo en este trabajo no se aprecia el efecto que tienen los cloruros en el mecanismo, por lo que se recomendaría realizar un estudio que verifique dicho efecto.

De esta manera, se puede establecer que el mecanismo general del proceso anódico para el sistema en estudio es similar al propuesto por Nord y Bech-Nielsen [13], en donde la disolución metálica se da primeramente por la adsorción sin transferencia de carga de los iones Ac^- , lo cual se ve enfatizado por la presencia de hidrocarburo.



4.6 Proceso de Reducción

En el caso del proceso catódico, Sing y Gupta [16] encontraron pendientes catódicas mayores de 300 mV/década, informando que la conducta de las curvas de polarización en un sistema HAc/Ac⁻, indican que la reacción catódica y su mecanismo son los mismos, para lo que proponen lo siguiente:



Nuevamente los procesos adsorptivos se ven fuertemente incrementados por la presencia del hidrocarburo.

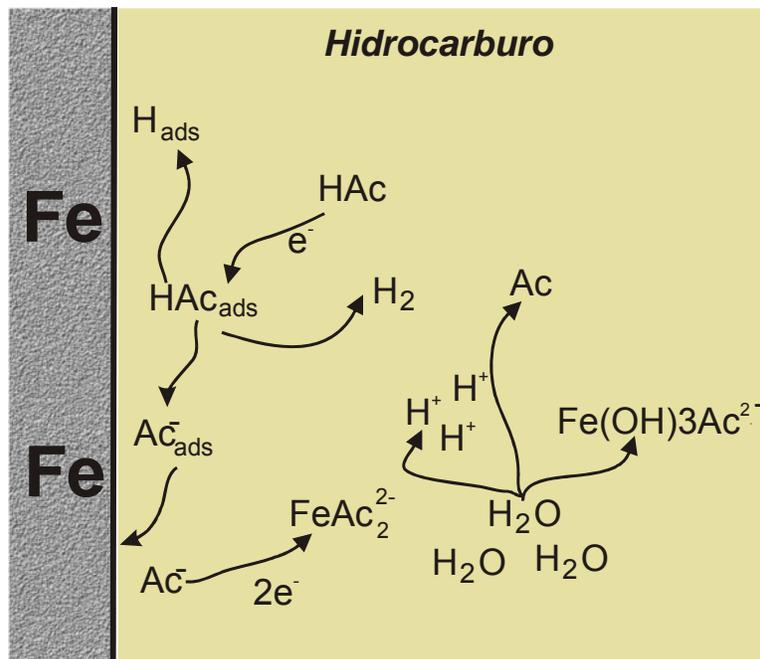


Figura 5.1 Diagrama esquemático del mecanismo de corrosión propuesto en este trabajo, para el sistema de acero al carbono SAE 1018 en una solución tipo NACE TM 0177 en presencia de hidrocarburo.

De esta forma el mecanismo global involucra la difusión HAC a través de la película de hidrocarburo, la adsorción de HAC, producción de acetatos y evolución de H_2 lo cual se corrobora experimentalmente en las curvas de polarización cuyas pendientes catódicas tienen valores muy altos y en los espectros de impedancia que muestran la predominancia tanto de procesos adsortivos como difusivos por la forma achatada que presentan.

Conclusiones

Se establecieron las condiciones necesarias para preparar un ambiente corrosivo tipo NACE TM 0177 muy semejante al ya establecido en la literatura, de manera que se obtuvo reproducibilidad, repetibilidad y confiabilidad en los resultados obtenidos.

El análisis de los valores de I_{corr} , mostró que la presencia de hidrocarburo aumenta significativamente la densidad de corriente y por lo tanto la velocidad de corrosión en comparación al sistema de ácido acético y NaCl. La presencia del hidrocarburo hace que la adsorción específica de los iones de acetato y Cl^- , sea modificada por el hidrocarburo favoreciendo su llegada a la superficie metálica.

Mediante el uso de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) en combinación con los resultados obtenidos por el análisis de las curvas de polarización, se consiguió proponer un mecanismo que representara la corrosión del acero al carbono SAE 1018 en un ambiente de ácido acético, cloruros e hidrocarburo.

En el mecanismo propuesto, la adsorción del ácido acético sigue siendo determinante para el proceso. Los cloruros, por su parte, parecen actuar únicamente en reacciones secundarias o con los productos de corrosión.

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 y lo cual lleva a velocidades de corrosión muy semejantes al sistema en presencia de H_2S .

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.

Recomendaciones

- Es necesario realizar un estudio a diferentes concentraciones de Cl^- con el fin de establecer el papel que juegan en el mecanismo de corrosión.
- Se requiere realizar el estudio en presencia de H_2S para determinar el efecto de éste sobre el mecanismo de corrosión.
- Sería importante observar el efecto de los inhibidores de corrosión en presencia de hidrocarburo y establecer las etapas en las que interviene en el mecanismo de corrosión.
- Es necesario hacer uso de otras técnicas de caracterización superficial con el fin de validar los resultados obtenidos.

Bibliografía

1. Method Standard NACE TM 0177 *“Laboratory Testing of Metals for resistance to specific forms of environmental cracking in H₂S”*, National Association of Corrosion Engineers, NACE, 1996.
2. Veloz M.A. (2003), *Tesis Doctoral, UAMI, México.*
3. Z.A. Foroulis, *“Role of solution pH on wet H₂S cracking in hydrocarbon production”*, Corrosion Prevention & Control, August (1993) 84.
4. Garverick, Linda, ed. *Corrosion in the Petrochemical Industry. Materials.* Vol 2. Pag 6-8. (1999)
5. R. D. Merrick, *“Refinery experiences with cracking in wet H₂ Environments”*, Mat. Perf., January 30, (1988).
6. J. L. Robinson, *“Fluid Mechanics of copper: viscous energy dissipation in impact welding”*, Welding Inst. Res. Bull., 18 (1977) 121
7. E. M. Moore, J. Proc. SPE Middle East Oil Tech. Conf., Manama, Baharain, 14-17 marzo (1983)
8. E. C. French, W. F. Fahey, *“HCl not sole corrosion”*, Oil Gas J. Mayo 28 (1979) 67.
9. H. U. Schutt, R. J. Horvath, *“Crude column overhead corrosion problems caused by oxidized sulfur species”*, Mat. Perf. 27, 1(1988) 44.

10. D. M. Sowards, N. Hackerman, "*Kinetics of surface reactions of metals. Iron*", J. Electrochem. Soc., 102 (1955) 297.
11. K. A. Christiansen, H. Hoeg, K. Michelsen, G. Bech-Nielsen, H. Nord, "*Anodic dissolution of iron. I. General mechanism*", Acta Chem. Scand., 15 (1961) 300.
12. J. O'M. Bockris, D. Drazic, R. Despic, "*The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron*", Electrochim. Acta, 4 (1961) 325.
13. H. Nord, G. Bech-Nielsen, "*The anodic dissolution of iron – III. Coverage on iron in the active and passive states in acid carboxylate solutions*", Electrochim. Acta, 16 (1971) 849.
14. I. Sekine, K. Senoo, "*The corrosion behavior of SS 41 steel in formic and acetic acids*", Corros. Sci., 24, 5 (1984) 439.
15. J. L. Crolet, N. Thevenot, S. Nestic, "*Role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion layers*", Corrosion, 54 (1998) 194.
16. M. M. Singh, A. Gupta, "*Corrosion behavior of mild steel in acetic acid solutions*", Corrosion, 56 (2000) 371.
17. E. McCafferty, N. Hackerman, "*Kinetics of iron corrosion in concentrated acidic chloride solutions*", J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 999.
18. A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Kedam, B. Tribollet, "*Corrosion study of a carbon steel in neutral chloride solutions by impedance techniques*", J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 753

19. A.M. Allam, B. G. Ateya, H. W. Pickering, "*Effect of chloride ions on adsorption and permeation of hydrogen in iron*", *Corrosion*, 53 (1997) 284.
20. Szyprowski A.J. *British Corrosion Journal*, Volume 37, Number 2, July 2002, pp. 141-146(6).
21. Stein Olsen; "Forsrøing av rustfrie materialer pga. CP", Paper presented on NKF-Stavanger's "Materialseminar", Stavanger 26.-27.05.2005.
22. Garverick, Linda, ed. *Corrosion in the Petrochemical Industry*. Materials. Vol 2. Pag 5. (1999)
23. Garverick, Linda, ed. *Corrosion in the Petrochemical Industry*. Materials. Vol 2. Pag 6-8. (1999)
24. Spitz, Peter H. *Petrochemicals: The Rise Of An Industry*. Hoboken, N.J.: Wiley InterScience. Pag 11.(1988)
25. K. F. Bonhoeffer, K. E. Heusler, "Anodic solution of Iron", *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 122.
26. K. E. Heusler, "*The Effect of hydrogen ion concentration on Electrochemical Behavior of active Iron in Acid Solution*". *Elektrochem.*, 62 (1958) 582.
27. Lj. Vracar, D. M. Drazic, "*Influence of chloride ion adsorption on hydrogen evolution reaction on iron*", *J. Electroanal. Chem.*, 339 (1992) 269.
28. Jones D.A. "*Principles and Prevention of corrosion*", 2ed, prentice-hall 1996 pp. 23-24.

29. Marcel Pourbaix. "Lectures on Electrochemical Corrosion" Third English edition, expanded pp.47-49.
30. J.Ross Macdonald., "Impedance Spectroscopy". John Wiley and Sons; pp 15-16.
31. Bard A.J., Faulkner L.; "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications; John Wiley and Sons; Singapore; 1990; pp 34.
32. Bard A.J., Faulkner L.; "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications; John Wiley and Sons; Singapore; 1990; pp 35-36.
33. V.S.Sastri., "Corrosion Inhibitors" Principles and Applications. John Wiley and Sons; pp 87.
34. J.Ross Macdonald., "Impedance Spectroscopy". John Wiley and Sons; pp 17-25.
35. V.S.Sastri., "Corrosion Inhibitors" Principles and Applications. John Wiley and Sons; pp 95.
36. V.S.Sastri., "Corrosion Inhibitors" Principles and Applications. John Wiley and Sons; pp 80.
37. Kedam M. (1981), Mattos O. R., Takenouti H., J. Electrochem. Soc., 128, 257.
38. H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao, L. Niu, "The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions", Corros. Sci., 42 (2000) 1669.

39. C. Azevedo, P. S. A. Bezerra, F. Esteves, C. J. B. M. Joia, O. R. Mattos, "Hydrogen permeation studied by electrochemical techniques", *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 4431.
40. K. F. Bonhoeffer, K. E. Heusler, "Anodic solution of Iron", *Z. Elektrochem.*, 61 (1957) 122.
41. K. E. Heusler, "The Effect of hydrogen ion concentration on Electrochemical Behavior of active Iron in Acid Solution. – The mechanism of the reaction $Fe \leftrightarrow Fe^{++} + 2e^-$ ", *Z. Elektrochem.*, 62 (1958) 582.
42. D. M. Drazic in "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 19, Conway, Bockris and White Edirors, p. 142-160, Plenum Press, N. Y. (1990).
43. N. A. Darwish, F. Hilbert, W. J. Lorentz, H. Rosswag, "The influence of chloride ions on the kinetics of iron dissolution", *Electrochim. Acta*, 18 (1973) 421.