



EFFECTO DE LA CORROSIÓN EN ACERO AL CARBONO EN AGUAS INDUSTRIALES: VARIACIÓN DEL pH

Estella María Esparza Zúñiga^{1,*}, María Aurora Veloz Rodríguez¹, Jorge Uruchurtu Chavarín², Víctor Esteban Reyes Cruz¹

¹ Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carr. Pachuca Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hgo.

² Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Mor.

*e-mail: estellaez@yahoo.com

Resumen

En este trabajo, se presentan los resultados obtenidos de la evaluación electroquímica de un sistema que está compuesto de un acero al carbono AISI 1018, inmerso en una muestra de agua amarga colectada en la industria del petróleo, modificando el pH desde 5.5 hasta 8.5 con incrementos de 0.25, agitando a 500 rpm y a 50°C. La evaluación y la caracterización de la superficie del electrodo, fueron realizadas utilizando curvas de polarización de Tafel, ruido electroquímico y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Los resultados de las curvas de polarización al agitar el sistema indican que tanto la corriente anódica como la catódica muestran cambios insignificantes que dependen del pH, pero los resultados del MEB indican la formación de diferentes productos de corrosión; asimismo los resultados de ruido electroquímico (corriente) muestran que el aumento en el pH originaría corrosión más localizada y por lo tanto mayores velocidades de corrosión, por lo que los productos de corrosión formados, podrían ser no protectores. También, al hacerse más ácida la solución se mostró una tendencia de repasivación; a pH de 8.5 las fluctuaciones de corriente, no son intensas y se alcanza un mínimo de amplitud, por lo que se inhibe la corrosión localizada. Estos resultados muestran que la variación en las unidades de pH, puede causar cambios en la estructura de los productos y tipo de corrosión y con ello el daño al material expuesto es diferente.

Palabras claves: Corrosión, aguas amargas, acero AISI 1018, pH.





1. Introducción

La corrosión puede manifestarse de muchas formas, y la identificación de la forma de corrosión a través de cuidadosas observaciones del área corroída es siempre de ayuda para entender el problema y sugerir maneras de solución. Es importante considerar que prácticamente todos los medios ambientes son corrosivos en algún grado, entre éstos se encuentran los relacionados con el petróleo; pues se presentan una gran cantidad de fallas en las tuberías que están en contacto con medios amargos [1], durante los procesos de producción, tales como la refinación.

En estos medios se han realizado estudios para observar las diferentes velocidades de corrosión y crecimiento de películas con el fin de conocer y en su momento poder modificar las características del proceso de la corrosión. Entre éstos los más significantes fueron aquellos realizados en medios acuosos con contenidos de cloruros y H_2S [2], donde se observó la formación de una capa de productos de corrosión de sulfuros, a un pH alcalino, donde se forman capas protectoras y adherentes. Ahora bien, en medios ácidos amargos [3], se observó que el intercambio de corriente disminuye a medida que el pH incrementa, este comportamiento se atribuye principalmente al efecto del SO_4^{2-} que se adsorbe en la superficie del electrodo.

Lo anterior, indica que es importante realizar un estudio del comportamiento del acero al carbono AISI 1018, variando las unidades de pH en el medio corrosivo real, que permita caracterizar los fenómenos que ocurren en el sistema.

2. Materiales y procedimiento experimental

Se utilizó una celda típica de tres electrodos con el acero al carbono AISI 1018 como electrodo de trabajo, una barra de grafito como contraelectrodo y finalmente un electrodo de calomel saturado como referencia. Dichos electrodos fueron sumergidos en una muestra de agua amarga proveniente de la industria del petróleo variando el pH entre 5.5 y 8.5 a intervalos de 0.25, en una temperatura de $50^\circ C$ y agitando a 500 rpm. Se trazaron curvas de Polarización con una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} , en el intervalo de potenciales de $E_{corr} \pm 300\text{ mV}$. El equipo utilizado fue un potenciostato-galvanostato Autolab Mod. PGSTAT 30 con el software proporcionado por la misma compañía. Posteriormente, las muestras obtenidas en cada experimento, y un electrodo que no estuvo expuesto al medio corrosivo (blanco), se analizaron en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y en el detector de energía dispersiva (EDS). También se utilizó la técnica de ruido electroquímico en donde se usó una celda simple que consiste de dos electrodos de trabajo "idénticos" de acero al carbono SAE 1018, y un electrodo de referencia de calomel; los electrodos y la solución de trabajo tuvieron el





mismo tratamiento y condiciones que para la técnica de polarización. La tasa de muestreo fue de un punto por segundo y se hicieron 1024 registros en la serie de tiempo.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema con agitación variando el pH. En ésta, se observa que las corrientes anódicas son menores para un pH 7 debido probablemente a la formación de capas compactas de productos de corrosión, con pequeñas zonas de rompimiento (figura 2), seguidas de pH 5.5, 6, 6.25, 6.5, 7.25 y 8.5, donde se observa la formación de productos porosos y cristales (figura 3), tal como se observo en la literatura [4], los cuales pueden ser los responsables de que las corrientes medias sean muy similares para estos sistemas; y las corrientes medias mayores corresponden al resto de los sistemas, donde se observan productos de corrosión porosos no conductores (figura 4).

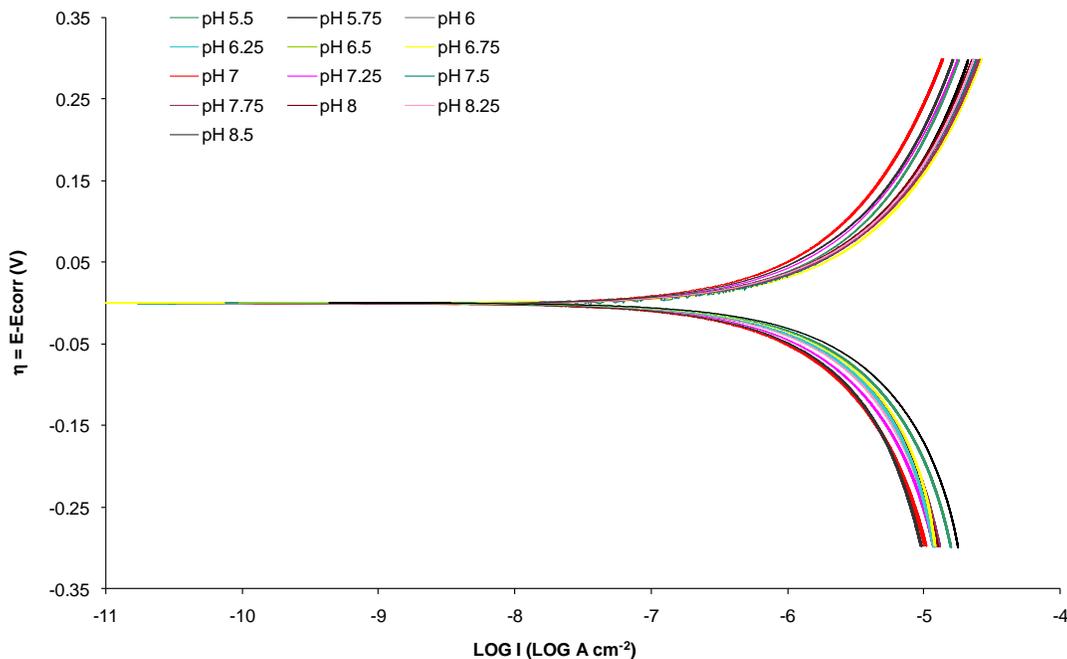


FIGURA 1. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono AISI 1018 con 500 rpm, sumergido en una muestra de agua amarga proveniente de la industria del petróleo, variando la concentración de cloruros, a una temperatura de 50°C. La velocidad de barrido es de 1 mVs^{-1} .

De igual manera, la rama catódica es menos sensible a la variación de pH, siendo menores las corrientes de reducción para pH 7 y 8.5 y las mayores a pH 5.5 y 5.75, por lo que una disminución en el pH, favorece un incremento en las velocidades de reducción.



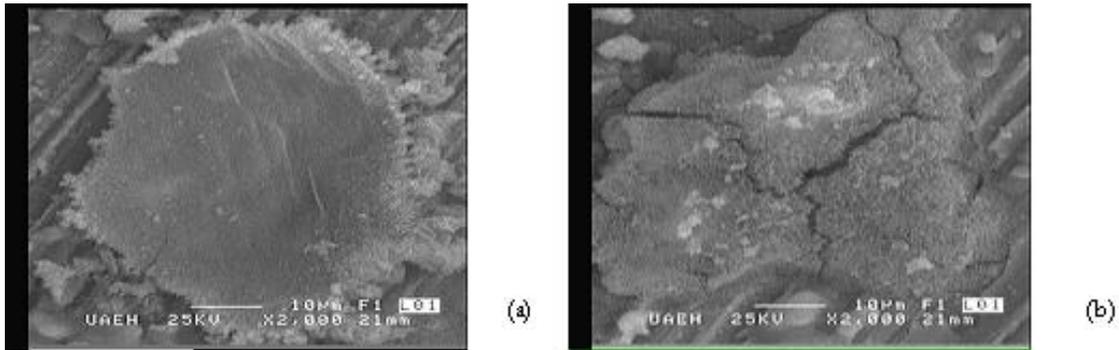


FIGURA 2. Superficie resultante de la exposición del acero al carbono AISI 1018, en el medio amargo realizando un barrido anódico pH 7 a 50°C.

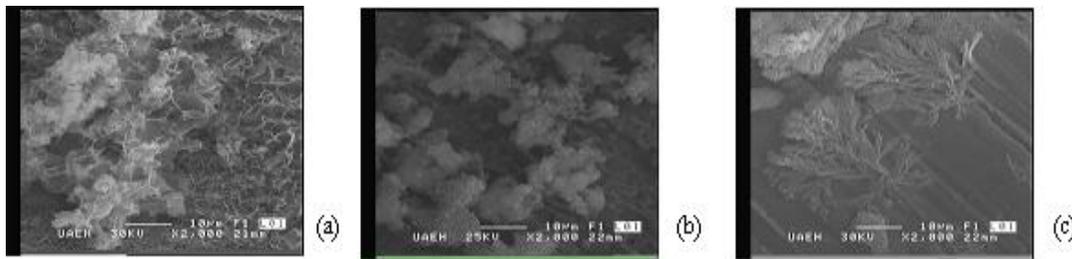


FIGURA 3. Superficie resultante de la exposición del acero al carbono AISI 1018, en el medio amargo realizando un barrido anódico pH 6.5 (a) , pH 7.25 (b), y pH 8.5 (c), a 50°C.

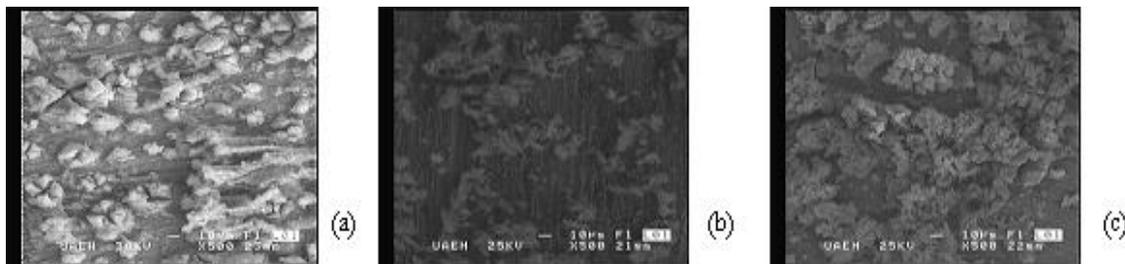


FIGURA 4. Superficie resultante de la exposición del acero al carbono AISI 1018, en el medio amargo realizando un barrido anódico pH 5.75 (a) , pH 7.75 (b), y pH 8.25 (c), a 50°C.

Las imágenes obtenidas por MEB (figura 5) en el barrido catódico, muestran la presencia de productos de corrosión similares en todos los sistemas de pH tales como la formación de capas compactas con pequeñas zonas de rompimiento, y productos de corrosión porosos y cristales sobre la superficie del acero al carbono, estos cristales son parecidos a los encontrados en los sistemas de enfriamiento industriales, a 40°C [4], los cuales pueden ser los responsables del comportamiento que tienen las corrientes de reducción para todos los sistemas en estudio.

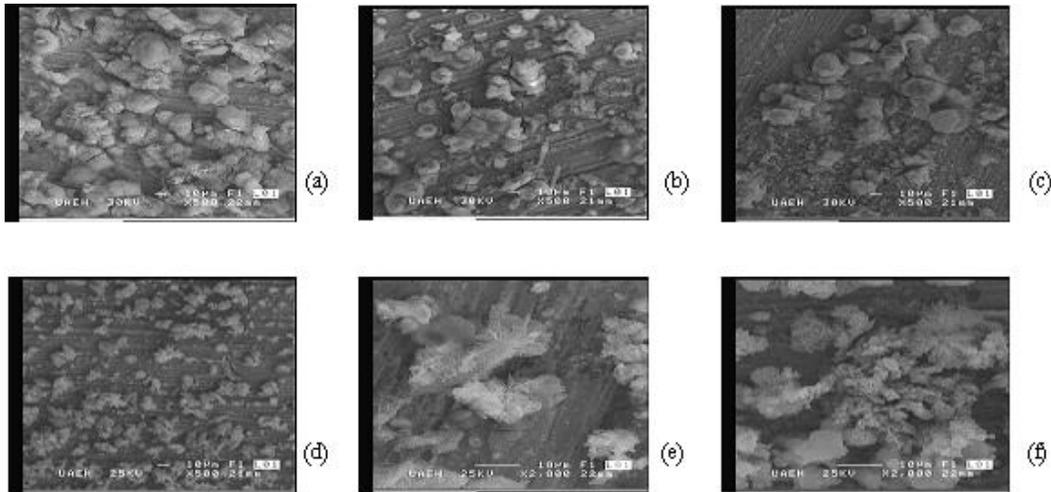


FIGURA 5. Superficie resultante de la exposición del acero al carbono AISI 1018, en el medio amargo realizando un barrido catódico pH 5.5 (a) , pH 5.75 (b) , pH 6.25 (c) , pH 7.25 (d) , pH 7.75 (e) , y pH 8.25 (f) , a 50°C.

TABLA 1. Resultados de EDS en la superficie del acero al carbono AISI 1018 sumergido en una muestra de agua amarga proveniente de la industria del petróleo, modificando el pH, a una temperatura de 50°C.

pH	Elementos presentes (barrido anódico)	Elementos presentes (barrido catódico)
5.5	O, Cl, Ca	O, Ca
5.75	O	O
6	O, Cl, Ca	O
6.25	O, Cl, S	O
6.5	O, S	O, Cl
6.75	O	O, Cl
7	O, Ca	O, Cl, S
7.25	O	O, Cl, S
7.5	O, Cl, S	O, Cl, S
7.75	O, Cl, S	O, S
8	O, Cl, S	O
8.25	O, Cl	O
8.5	O, Cl	O

Asimismo los resultados de EDS modificando el pH (tabla 1), muestran la presencia de oxígeno, calcio, cloro y azufre, lo que indica que los productos de corrosión que se están formando son óxidos, hidróxidos, cloruros, sulfuros, calcitas o aragonitas de diferentes estequiometrias, tal como se observó en la literatura [4].



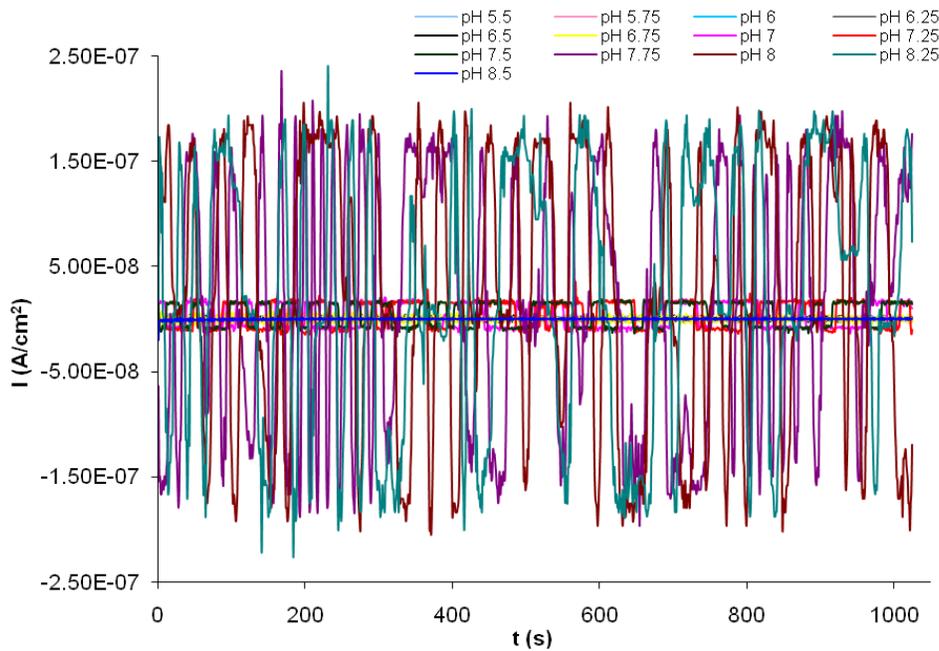


TABLA 2. Parámetros de corrosión obtenidos de las curvas de polarización para el acero al carbono AISI 1018 sumergido en una muestra de agua amarga proveniente de la industria del petróleo, modificando el pH, a una temperatura de 50°C.

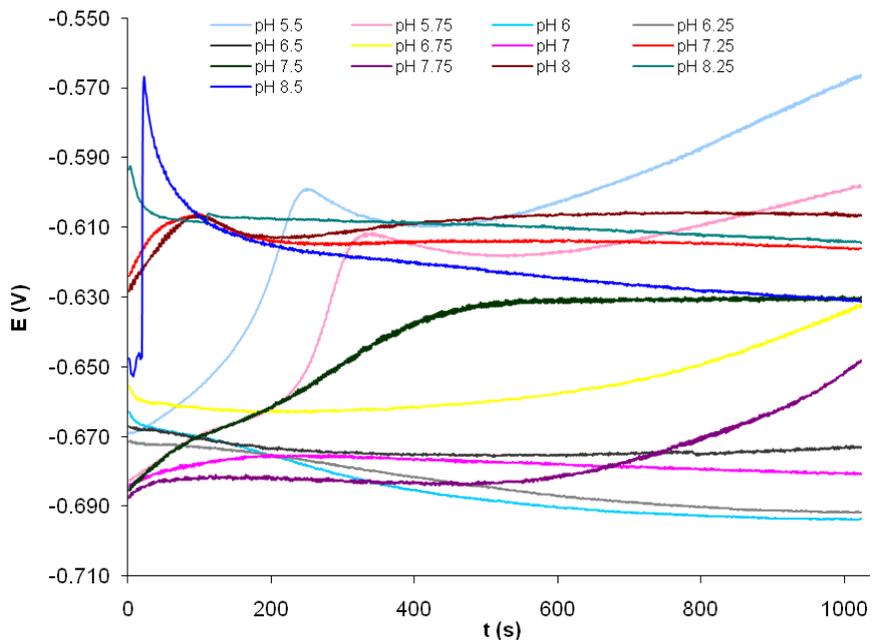
pH	E_{corr} (V vs. ESC)	R_p (Ωcm^2)	b_a (Vdec^{-1})	b_c (Vdec^{-1})
5.5	-0.6078	327	0.4171	-0.4841
5.75	-0.6328	476	0.4192	-0.5651
6	-0.6795	408	0.3105	-0.4328
6.25	-0.6059	563	0.3962	-0.4689
6.5	-0.6917	752	0.3935	-0.5157
6.75	-0.6905	432	0.3960	-0.5242
7	-0.6084	889	0.3970	-0.5260
7.25	-0.6058	649	0.3940	-0.5239
7.5	-0.6142	584	0.3834	-0.5192
7.75	-0.6230	523	0.3845	-0.4377
8	-0.6261	571	0.3898	-0.5088
8.25	-0.6245	620	0.3936	-0.5736
8.5	-0.6316	613	0.3964	-0.5026

En la tabla 2 se observa que en los valores del potencial de corrosión no se ve favorecida ninguna reacción con un cambio en el pH, puesto que todos los sistemas presentan valores de E_{corr} muy semejantes, a excepción de 6, 6.5 y 6.75, que están mostrando valores más catódicos. Esto se verifica con los valores de las pendientes anódicas y catódicas, que también están muy cercanos entre sí, por lo que el sistema está controlado por transferencia de masa; de manera similar a lo observado al agitar el sistema modificando la temperatura y los cloruros. Por otro lado, la resistencia de polarización muestra valores altos, respecto a otros sistemas [5], pero inferiores a los sistemas donde se modifica la temperatura y los cloruros, excepto para pH neutro (7), que tiene un valor similar, indicando superficies más activas cuando se modifica el pH. Además se observa que al hacerse más ácido el electrolito soporte, es decir el medio corrosivo, disminuye la resistencia, ya que las menores resistencias son a $\text{pH} < 6$, debido probablemente a que los productos de corrosión formados son menos protectores (figuras 1 a 5).





(a)



(b)

FIGURA 6. Corriente (a) y potencial (b) obtenidos mediante ruido electroquímico para un sistema de acero al carbono AISI 1018 sumergido en una muestra de agua amarga proveniente de la industria del petróleo a diferentes concentraciones de cloruros a 50°C, agitando el sistema a 500 rpm. La tasa de muestreo es de una muestra por segundo.





En la figura 6a se muestran los resultados de serie de tiempo de ruido electroquímico (corriente), donde se observa que, las fluctuaciones de corriente para pH 7.75, 8, 8.25 son intensas y sus amplitudes (-2.2×10^{-7} a $2.3 \times 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$) son considerablemente mayores, seguidas por pH de 7, 7.25 y 7.5 (-1.1×10^{-8} a $3.5 \times 10^{-8} \text{ Acm}^{-2}$), siendo las menores para el resto de los sistemas (-7.8×10^{-9} a $7.1 \times 10^{-9} \text{ Acm}^{-2}$), por lo que el aumento en el pH originaría corrosión más localizada y por lo tanto mayores velocidades de corrosión [6], además los productos de corrosión formados, podrían ser no protectores [7], y al hacerse más ácida la solución se estaría mostrando una tendencia de repasivación [6], sin embargo a pH de 8.5 las fluctuaciones de corriente, no son intensas y se alcanza un mínimo de amplitud (-3.2×10^{-9} a $7.4 \times 10^{-10} \text{ Acm}^{-2}$), atribuido probablemente al rol de los iones OH^- , los cuales inhiben la corrosión localizada [8].

Sin embargo, las amplitudes son mayores que en los sistemas donde no se agita la solución, esto debido al efecto de la agitación, lo cual es resultado probablemente del incremento en el transporte de masa, al igual que en los sistemas donde se varía la temperatura y los cloruros.

En la figura 6b se presentan las series de tiempo con respecto al potencial, donde se muestra un aumento en el potencial en sentido anódico a pH 5.5, 5.75, 6.75, 7.5, 7.75, y 8, lo cual podría favorecer la disolución anódica del acero produciendo el ion Fe^{2+} , el cual al interactuar con los iones presentes en el agua, tales como hidróxidos, carbonatos, sulfatos, podría precipitar formando una variedad de productos de corrosión [4]; contrario al resto de los sistemas donde el potencial es más catódico, lo cual podría contribuir a la formación y redisolución de productos de corrosión.

Con los datos del registro de tiempo del 500 en adelante, se obtuvieron los resultados cuantitativos de la técnica de ruido electroquímico (Tabla 3).

Como puede observarse en la tabla 3, el índice de localización (I.L.) es muy similar para las diferentes concentraciones de cloruros en estudio, y su valor es cercano a 1.0, lo que sugiere que los diferentes sistemas presentan corrosión localizada, excepto para el pH 8.5, que tiene un valor de 0.83. Asimismo la desviación estándar de la corriente es mayor para pH 7.75, 8, y 8.25, implicando que la velocidad de corrosión es mayor que para el resto de los sistemas que tienen menor desviación estándar de la corriente.

En cuanto a la R_n , se puede observar que tiene un comportamiento no previsible, ya que la mayor resistencia se presenta a 5.5 pH y la menor a 8 pH, lo cual podría indicar que el efecto de en la modificación del pH permite la formación y redisolución de productos de corrosión como resultado de la reacción catódica [6, 9, 10].





TABLA 3. Parámetros de corrosión obtenidos la técnica de ruido electroquímico para el acero al carbono AISI 1018 sumergido en una muestra de agua amarga proveniente de la industria del petróleo a diferentes concentraciones de cloruros, a 50°C.

pH	□□de I (A)	□□de P (V)	Rn (k□cm ²)	I.L.
5.5	1.08E-09	1.25E-02	8310	0.99990
5.75	9.79E-10	6.36E-03	4630	0.97727
6	7.79E-10	1.61E-03	1471	0.98820
6.25	5.40E-10	2.15E-03	2836	0.91732
6.5	1.14E-09	7.04E-04	442	0.99949
6.75	1.74E-09	8.17E-03	3339	0.99601
7	8.27E-09	1.04E-03	89	0.99370
7.25	8.91E-09	7.01E-04	56	0.90128
7.5	8.39E-09	5.72E-04	49	0.88124
7.75	8.03E-08	1.00E-02	89	0.99175
8	9.38E-08	3.96E-04	3	0.98867
8.25	8.52E-08	1.49E-03	12	0.96138
8.5	4.93E-10	2.48E-03	3589	0.83427

4. Conclusiones

En los resultados anteriores, se observa la presencia de diferentes productos de corrosión de los cuales depende el daño presente en el material que entra en contacto con el agua amarga al modificar el pH agitando el sistema a 500 rpm, y donde se presentan cambios en el comportamiento es en pH 5.5, 7, 8 y 8.5.

Estos resultados denotan la importancia de controlar el pH en el medio corrosivo real, con la finalidad de minimizar el daño ocasionado a los equipos metálicos que entran en contacto con ella, provocando fallas y paros de producción.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a SEP-CONACyT (proyecto 023889) y a PROMEP (UAEHGO-PTC-293). Al Dr. Juan Hernández Ávila, por su apoyo en MEB. Estella Esparza al CONACyT por su beca.

6. Referencias

1. Foroulis. "Role of solution pH on wet H₂S craking in hydrocarbon production". Corrosion Prevention & Control. England Vol. 40, No. 4. Agosto 1993. 84-89 pp.





2. Cabrera - Sierra, Miranda - Hernández, Sosa, Oropeza, González. "Electrochemical characterization of the different surface states formed in the corrosion of carbon steel in alkaline sour medium". Corrosion Science. Cambridge, U. K. Vol. 43, 2001. 2305-2324 pp.
3. Samec, Weber. "Effect of double-layer on rate of Fe^{3+} - Fe^{2+} reaction on a platinum-electrode and contemporary electron-transfer theory" Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol. 77 No. 2. 1977. 163-180 pp.
4. J. Marín, Estudio de los procesos de corrosión e incrustación del acero al carbono, en agua de sistemas de enfriamiento. Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México, 2004.
5. M. A. Veloz, Mecanismo de corrosión de acero al carbono en una solución amortiguada de ácido acético, cloruros y H_2S . Modificación por la presencia de inhibidores de corrosión. Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México, 2003
6. Kearns, Scully, Roberge, Reichert, Dawson, Eds. Electrochemical Measurement for Corrosion Applications. USA. ASTM. 1996. 247-265 pp
7. Ramanarayanan y Smith. "Corrosion of Iron in Gaseous Environments and in Gas-Saturated Aqueous Environments". Corrosion. Houston, Texas. Enero 1990. 66-74 pp.
8. Abd El Meguid, Abd El Latif. "Electrochemical and SEM study on Type 254 SMO stainless steel in chloride solutions". Corrosion Science. Cambridge, U. K. Vol. 46, Abril 2004. 2431-2444 pp.
9. Sosa, Cabrera, Oropeza, Hernández, Casillas, Tremont, Cabrera, González. "Electrochemically grown passive films on carbon steel (AISI 1018) in alkaline sour medium" Electrochimica Acta. Vol. 48. 2003. 1665-1674 pp.
10. Cottis, Turgoose. Electrochemical Impedance and Noise. USA. NACE International. 1999. 71-93 pp. 2000

