

Corrosión electroquímica del acero AISI/SAE 1020 en sistemas agua/aceite mineral/CO₂

Electrochemical corrosion of AISI/SAE 1020 steel in water/oil/CO₂ systems

Martha Lorena Cedeño Venté¹, Enrique Vera López², Yaneth Pineda Triana³

^{1,2,3}Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Boyacá

Correo electrónico: martha.cedeno@uptc.edu.co

Este documento posee una licencia Creative Commons Reconocimiento/No Comercial 4.0 Internacional 

Recibido: 7 de septiembre de 2017 Aprobado: 8 de febrero de 2018

Resumen

Debido a la diferencia de densidades, así como a la presencia de ácido carbónico débil, actualmente los sistemas multifásicos agua/hidrocarburo/CO₂ son una de las causas principales de corrosión en componentes y equipos de la industria petrolera. En este trabajo se estudió mediante técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica y polarización potenciodinámica, el efecto de la velocidad del fluido, la temperatura y el contenido de aceite en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020, en un sistema multifásico saturado con CO₂. Los experimentos se desarrollaron en un electrodo de cilindro rotatorio y mostraron que a 5 550 rpm, el porcentaje de aceite disminuye la velocidad de corrosión, caso contrario al comportamiento observado a bajas velocidades. El aumento en la velocidad de rotación, genera un crecimiento simultáneo en la tasa de degradación del material en medios con porcentajes de aceite entre 0 % y 40 % de aceite. A temperaturas de 60 °C y 70 °C, se generan capas de siderita que reducen el fenómeno electroquímico.

Palabras claves: sistemas multifásicos, industria petrolera, velocidad de corrosión

Abstract

Primary causes of corrosion in components and equipment used in the petroleum industry are due to the density differences present in the multiphase system Water/Hydrocarbon/CO₂ as well as the presence of weak particles of carbonic acid. The present research is focused on the study of the corrosion rate of the steel AISI 1020 under a saturated CO₂ multiphase system. The effects of fluid speed, temperature and oil content on the steel corrosion were carried out in an electrode of rotatory cylinder and also using electrochemical impedance spectroscopy, and potentiodynamic polarization measurements. The results show that the effect of oil content in the rate of steel corrosion is inversely proportional with the speed of the rotor. Our observations indicates that increasing the rotor speed in systems containing 0 % and 40 % oil or higher produce a simultaneous increase in the degradation rate of materials. Similarly, temperatures higher than 60°C generate layers of siderite that reduce the electrochemical effect.

Key words: corrosion rate, multiphase system, petroleum industry

INTRODUCCIÓN

La industria petrolera ha tenido que enfrentarse a la producción conjunta de agua y crudo que ocasiona formación de emulsiones no deseadas. El agua y el crudo penetran en el fondo del pozo como dos fases separadas, las cuáles debido al ascenso en el tubo, el bombeo, el empuje con gas y la expansión en las válvulas de alivio, se ven sometidas a diferentes esfuerzos que resultan en agitación y cizallamiento, provocando la dispersión de estas fases. En la actualidad dos terceras partes de la producción mundial de crudo se obtiene en forma de emulsión, la cual puede presentarse como emulsión aceite en agua o agua en aceite.

Se ha conocido, que la formación de emulsiones o flujos multifásicos son la causa principal de corrosión en la industria petrolera, debido a la diferencia de densidad que existe entre las fases, además de que el flujo para su transporte, aumenta el impacto de la corrosividad [1]. Pese a esto, el estudio electroquímico y a la corrosión en presencia de diferentes fases es un tema relativamente nuevo, que empezó a surgir hace menos de una década. Los esfuerzos realizados por comprender la electroquímica de emulsiones aún no logran esclarecer los fenómenos y mecanismos de corrosión. Algunos investigadores consideran que la fase acuosa, la cual puede incluir componentes que aceleran el proceso de corrosión, tales como sales disueltas, CO₂, H₂S, ácido acético y demás ácidos es la principal causa de la corrosión en estos sistemas. Y. González *et al.* evaluaron el comportamiento de un acero al carbono en una solución de aceite y agua al 3 % de NaCl, saturada con CO₂ [2], encontrando que la adición de aceite produce una mejor resistencia a la corrosión que el sistema solo con salmuera. K. D. Efirid [3] *et al.*, estudiaron el efecto del porcentaje de agua salada en el crudo, demostrando que la velocidad de corrosión aumenta con el contenido de esta. Por otro lado, algunos autores indican que la proporción de hidrocarburo afecta el desarrollo de la corrosión en el metal, aumentando la tasa de degradación conforme aumenta la cantidad de hidrocarburo en el sistema, favoreciendo los procesos adsorptivos [1] [4]. Echeverría sugiere que el sustrato metálico en contacto con sistemas agua/aceite parece presentar en la zona expuesta pequeñas zonas anódicas y catódicas, donde la interfase metal-medio acuoso es la zona anódica, y la catódica correspondería a la interfase metal-medio oleico, generando un comportamiento menos resistivo [5].

Para contribuir al entendimiento y clarificación de los mecanismos y fenómenos de corrosión, en sistemas multifásicos con presencia de CO₂, el cual representa 28 % de las fallas por corrosión en la industria petrolera, en este trabajo se investigó mediante electrodo de cilindro rotatorio, el efecto de la temperatura, contenido de aceite y la velocidad del fluido, en la corrosión del acero AISI 1020, en sistemas aceite/agua/CO₂. Comprender el proceso de corrosión que sucede en la interfase de una superficie metálica en contacto con un medio multifásico que contenga CO₂ disuelto y bajo diversos parámetros tales como temperatura, relación agua – hidrocarburo y presencia de productos de corrosión (FeCO₃) sobre la superficie del metal es de una gran importancia para asegurar la integridad de los ductos de transporte.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los experimentos para la evaluación de la corrosión electroquímica del acero AISI/SAE 1020 fueron realizados por medio de un electrodo de cilindro rotatorio (ECR) marca EG & G PARC *Model 636*, consistente de una unidad rotante manejada por un motor que está ajustado al retenedor de la probeta, con rangos de velocidades rotacionales entre 0 y 9 999 rpm. El dispositivo fue acoplado a una celda de vidrio, compuesta por 5 ranuras, que permiten la entrada de CO₂, medidor de temperatura y de 3 electrodos (figura 1).



Fig.1. Montaje experimental utilizado

Se seleccionó un alambre de platino como contraelectrodo y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl, que se conectó a la solución por medio de un puente salino de KCl. El electrodo de trabajo consistió de una probeta de acero AISI-SAE 1020, con dimensiones de 11,88 mm y 11,13 mm de diámetro y alto respectivamente. La composición del acero se presenta en la tabla 1. Antes de la realización de cada ensayo, las probetas fueron tratadas superficialmente conforme a la norma ASTM G1.

Tabla 1. Composición química del acero ensayado (% peso)

C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	Ni	Nb	V	Ti	Cu	Fe
0,19	0,44	0,01	0,0	0,23	0,036	0,00	0,10	<0,000	<0,000	0,000	0,03	Balance
8	8	5	9	1	7	4	3	5	1	9	5	e

El medio seleccionado consistió de una mezcla (w/o) de agua desionizada al 3 % de NaCl, con aceite mineral (0,86 g/cm³) como sustituto del crudo, en proporciones de 0 %, 20 %, 40 % y 60 % en peso. En cada prueba experimental el aceite mineral se agregó luego de que el acero estuviera inmerso en la solución de NaCl desaireada con N₂ y saturada con CO₂ por media hora, esto con el fin de evitar las interferencias generadas por la fase oleosa en contacto con la superficie del electrodo de trabajo. El electrodo de trabajo se ubicó siempre a la misma distancia de la zona de interfase, como se muestra en la figura 2. La evaluación del fenómeno corrosivo se evaluó a temperaturas de 20 °C, 40 °C, 60 °C y 70 °C y velocidades de 2 500 y 5 500 rpm.

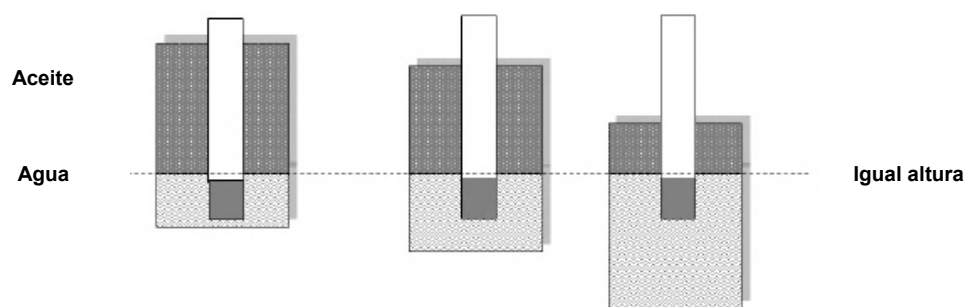


Fig. 2. Inmersión del electrodo en la solución

Para evaluar la resistencia a la corrosión se realizaron pruebas de resistencia a la polarización potenciodinámica con barridos de potencial entre -250 mV y +250 mV con respecto al potencial de corrosión. Los barridos de frecuencia utilizados con la técnica de impedancia electroquímica estuvieron entre 100,000 y 0,001Hz, con un potencial aplicado de corriente alterna de 10 mV.

Para el análisis morfológico y composicional de las capas formadas se obtuvieron imágenes de la superficie del acero por medio de un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Carl Zeiss, referencia Evo MA 10 de la Universidad Tecnológica y Pedagógica de Colombia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del contenido de aceite

Las figuras 3 y 4 muestran las curvas de polarización (Tafel) y diagramas de Nyquist del acero AISI 1020 en sistemas con contenidos de aceite de 0 %, 20 %, 40 % y 60 % a 20 °C y velocidad de 2 500 rpm. Se observa disminución en el potencial de corrosión y desplazamiento de las zonas catódicas hacia la derecha conforme aumenta la cantidad de aceite, por lo que se obtienen mayores velocidades de degradación del acero en la mezcla bifásica hasta un máximo de aceite de 40 %, por encima del cual la velocidad de corrosión disminuye considerablemente. El desplazamiento de la curva de 60 % de aceite hacia potenciales más positivos muestra que el metal en este medio tiende a protegerse, posiblemente por la adsorción de una película oleosa en su superficie. Este comportamiento es similar al tratado, donde se demuestra [4] que la densidad de corriente catódica para emulsiones con proporciones entre 20 % a 40 % de aceite tiende a ser ligeramente superior a la de la solución libre de este, mientras que para emulsiones con contenidos entre el 45 y el 70 % en peso, la actividad electroquímica disminuye.

En los diagramas de Nyquist se observa la existencia de semicírculos con radios de mayor tamaño para sistemas con 0 % y 60 % de aceite, indicando valores de resistencia a la polarización más altos. Las relaciones de aceite entre 0 % y 40 % incluyen un semicírculo capacitivo en la región de altas y medias frecuencias, que caracteriza el estado activo de la interfase cuando es expuesto a una solución saturada de CO₂ [6] y un lazo inductivo a bajas frecuencias [7] [8], el cual se atribuye a la rugosidad superficial del material, formación de productos de corrosión en la superficie del metal o procesos de relajación por la adsorción de especies como H⁺ [9]. Para la relación de 40/60 se observa una región controlada por difusión, representada por una línea recta. Esto se puede explicar por la disminución de las especies involucradas en el mecanismo de disolución sobre la superficie del acero, debido a la adsorción de la fase aceitosa, la cual actúa como barrera entre el metal y el medio [10].

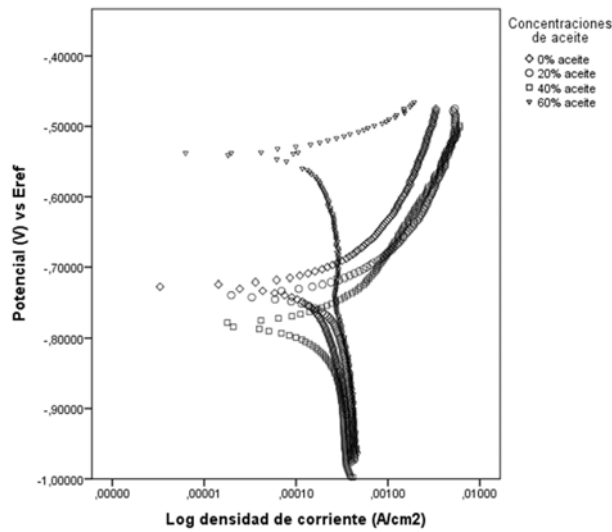


Fig. 3. Curvas de polarización del acero AISI 1020 en emulsiones con 0 %, 20 %, 40 % 60 % de aceite a 20 °C y 2 500 rpm

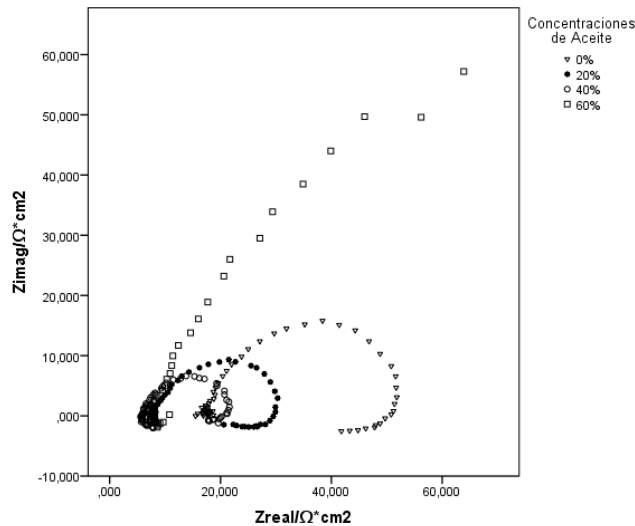


Fig. 4. Diagrama Nyquist del acero AISI 1020 en emulsiones con 0 %, 20 %, 40 % 60 % de aceite a 20 °C y 2 500 rpm

La tabla 2 muestra los parámetros electroquímicos del sistema anterior, obtenidos por medio de pendientes Tafel y curvas de resistencia a la polarización lineal. Puede notarse el crecimiento en la densidad de corriente límite y de corrosión con el aumento de la fase oleosa, excepto para la relación w/o de 40/60. La resistencia a polarización también contempla este comportamiento.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos obtenidos a 20 °C y 2 500 rpm a diferentes relaciones w/o

w/o	β_a (mV/déc ada)	β_c (mV/déc ada)	i_{lim} (mA)	V_{corr} (mpy)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μ A)	R_{pol} (ohms)
40/60	35,61	86,03	0,937	21,77	-703,8	197,7	55,30
60/40	50,24	78,05	1,101	41,26	-751,6	565,4	23,47
80/20	35,83	50,82	0,917	31,18	-725,6	283,2	32,22
100/0	54,55	73,72	0,908	28,03	-724,9	254,5	53,48

Donde: β_a = pendiente anódica, β_c = pendiente catódica, i_{lim} = densidad de corriente límite, V_{corr} = velocidad de corrosión, E_{corr} = potencial de corrosión, I_{corr} = densidad de corriente de corrosión, R_p = resistencia a la polarización.

En la figura 5 se presenta la curva de polarización (Tafel) del acero 1020 en emulsiones con contenidos de aceite de 0 %, 20 %, 40 % y 60 % a 20 °C y velocidad de 5 500 rpm. Para w/o de 60/40 y 40/60 las curvas se desplazan hacia potenciales más positivos, lo cual indica que el metal tiende a protegerse. Este comportamiento es atribuido a la formación de emulsiones inestables, que mejoran la distribución del aceite en la solución y aumentan la probabilidad de formación de películas orgánicas correspondiente a la fase oleosa, en la superficie del metal. Esta película cambia la humectabilidad del acero y tiene un efecto directo en la corrosión [11] (tabla 3).

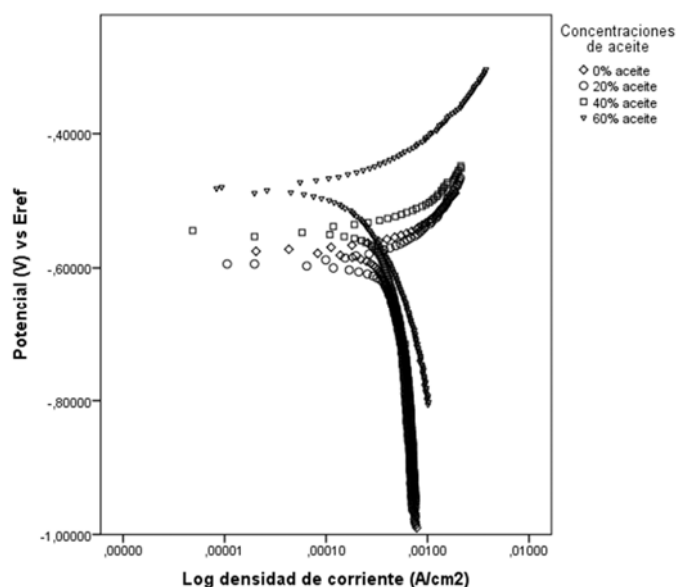


Fig. 5. Curvas de polarización del acero AISI 1020 en emulsiones con 0 %, 20 %, 40 % 60 % de aceite a 20 °C y 5 500 rpm

Los diagramas de Nyquist para el sistema a 5 500 rpm (figura 6) evidencian un comportamiento capacitivo definido por un semicírculo a elevadas frecuencias, que podría ser consecuencia de la transferencia de carga y migración iónica. Un segundo arco capacitivo puede ser atribuido a un proceso de pasivación proveniente de la capa de aceite en la superficie del acero.

La tabla 3 muestra los parámetros electroquímicos obtenidos por medio de análisis de los gráficos de Tafel para el sistema a una velocidad de 5 500 rpm y 20 °C, puede notarse la disminución en la corriente de corrosión con el aumento de la fase oleosa.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos a 20 °C y 5 500 rpm a diferentes relaciones w/o

w/o	β_a (mV/década)	β_c (mV/década)	V_{corr} (mpy)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA)	R_{pol} (ohms)
40/60	56,60	92,36	32,11	-535,3	291,6	52,26
60/40	57,13	113,8	43,96	-696,7	362,9	42,93
80/20	58,54	77,53	45,36	-712,8	384,7	39,91
100/0	60,77	137,1	82,40	-746,2	748,3	24,43

Donde: β_a = pendiente anódica, β_c = pendiente catódica, i_{lim} = densidad de corriente límite, V_{corr} = velocidad de corrosión, E_{corr} = potencial de corrosión, I_{corr} = densidad de corriente de corrosión, R_p = resistencia a la polarización, ND = no detectable.

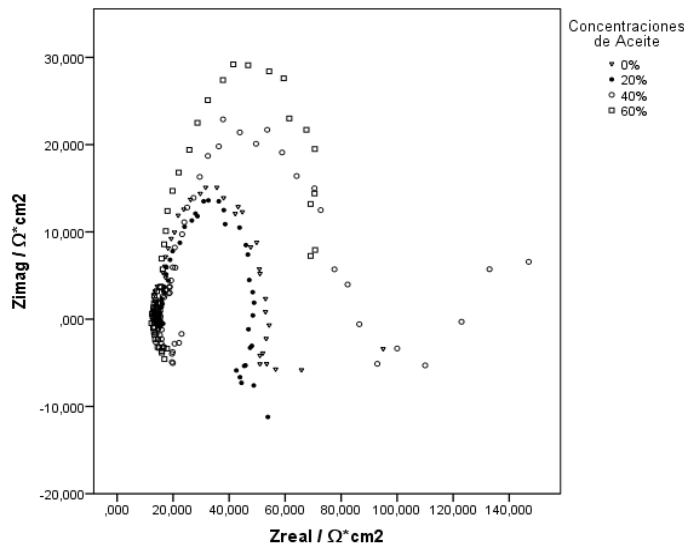


Fig. 6. Diagrama Nyquist del acero AISI 1020 en emulsiones con 0 %, 20 %, 40 % y 60 % de aceite a 20 °C y 5 500 rpm

Efecto de la velocidad

La figura 7 muestra el efecto de la velocidad de corrosión en función de la velocidad de rotación del electrodo. El incremento en el suministro de agentes oxidantes generado por la velocidad del fluido, produce un aumento en la tasa de degradación del material, excepto para el sistema con 60 % de aceite. En contraste con las relaciones 60/40 y 80/20, la mezcla libre de aceite produce el mayor efecto en la velocidad de corrosión. Esto se

atribuye a que la baja conductividad de la fase oleosa, dificulta la movilidad iónica y en ausencia de esta, el desplazamiento de especies oxidantes hacia la superficie del metal tiende a desarrollarse con mayor rapidez. La disminución de la velocidad de corrosión en emulsiones de 40/60 se atribuye a la formación de una emulsión agua en aceite, donde la fase oleosa es la continua y presenta mayor resistividad.

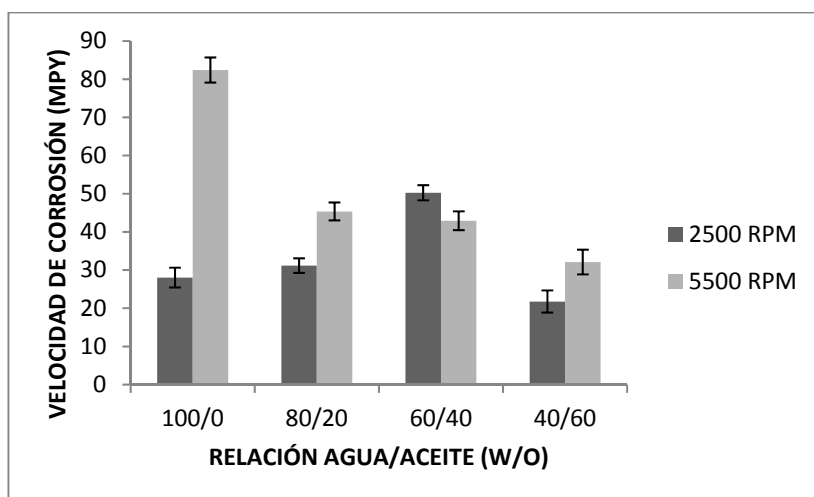


Fig.7. Efecto de la velocidad de rotación sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero AISI 1020, NaCl 3 %, CO₂ a diferentes relaciones de aceite, 20 °C

Efecto de la velocidad en la densidad de corriente límite

Eisenberg, Tobias y Wilke [12] determinaron que existe una relación lineal entre la densidad de corriente límite (i_{lim}) y la velocidad de rotación de un electrodo de cilindro rotatorio (u_{ECR}) a temperatura constante, lo cual está regido por la ecuación 1.

$$I_{lim,i} = 0,0791nFC_{b,i}d_{ECR}^{-0,3}v^{-0,344}D_i^{0,644}u_{ECR}^{0,7} \quad \dots(1)$$

En donde, n es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica, F es la constante de Faraday, d_{ECR} es el diámetro del electrodo cilíndrico, $C_{b,i}$ es la concentración de la especie i en el seno de la solución, v es la viscosidad cinemática del medio y D_i es el coeficiente de difusión de la especie i .

La figura 8 muestra los valores de i_{lim} en función u_{ECR} elevada a una potencia de 0,7. En esta figura se comprueba la existencia de la relación lineal entre la densidad de corriente límite y la velocidad del ECR. Esto indica, que para los sistemas estudiados el proceso de reducción es dependiente del flujo, el cual permite la llegada de agentes oxidantes a la superficie metálica. Se considera que el gran aumento en la velocidad de corrosión cuando el sistema está libre de aceite es atribuido a la mayor movilidad iónica de las especies a reducirse.

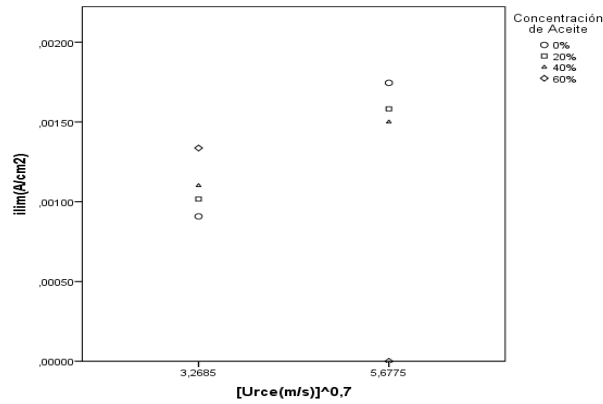


Fig. 8. I_{lim} en función de la velocidad del ECR (u) elevada a la potencia 0,7

Efecto de la temperatura

La temperatura afecta la cinética de corrosión, la concentración de CO₂ disuelto y la difusión de las especies hacia la superficie metálica. Para evaluar este fenómeno en la velocidad de corrosión del acero al carbono, se escogió un sistema con velocidad de rotación de 5 500 rpm, en el cual se generan emulsiones. Se utilizó un porcentaje de aceite de 40 % y temperaturas de 20 °C, 40 °C, 60 °C y 70 °C. La figura 9 muestra los valores obtenidos de resistencia a la polarización y velocidad de corrosión para este caso. El cambio de temperatura de 20 °C a 40 °C conduce a la disminución de la resistencia a la polarización e incremento en la velocidad de corrosión. El comportamiento puede atribuirse a la dependencia de la cinética química con la temperatura, lo cual favorece los procesos catódicos. La disminución de la tasa de degradación del acero a partir de 60 °C se debe a la formación de una película de siderita (FeCO₃) con características protectoras. En condiciones de laboratorio las temperaturas mínimas requeridas para la formación y crecimiento de la capa de FeCO₃ sobre la superficie del metal oscilan entre 50 °C y 70 °C. Schmitt G [13], menciona que a bajas temperaturas (< 60 °C), la solubilidad del FeCO₃ es alta y no se generan capas protectoras, mientras que para altas temperaturas (≥60 °C), la solubilidad disminuye y aumenta la velocidad de precipitación de la película de carbonato en la superficie del acero, por tanto, se reduce la corrosión. A. B. Forero [14] mostró que para un acero API5L X70 inmerso en una solución de NaCl al 1 % saturada con CO₂, el incremento de la temperatura produce un aumento en la velocidad de corrosión hasta un máximo de 60 °C, por encima de la cual empieza a disminuir, ellos atribuyeron este comportamiento a la formación de capas de carbonato más estables.

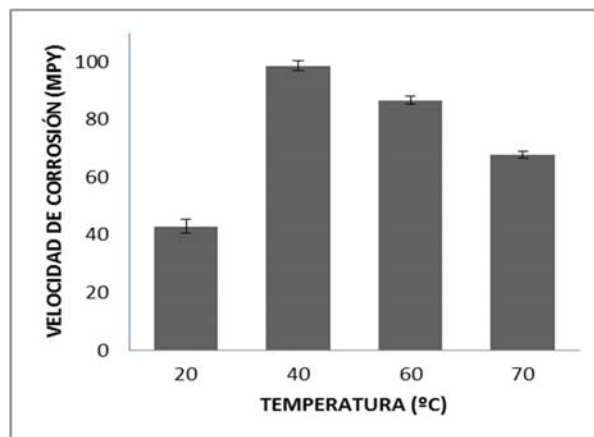


Fig. 9. Efecto de la temperatura en la velocidad de corrosión

Análisis de las capas formadas

La figura 10 exhibe las películas formadas en el acero a las temperaturas estudiadas. De acuerdo con los resultados obtenidos de MEB y EDS la capa formada corresponde a siderita (FeCO₃). A 40 °C se forma una película delgada y no adherente de carbonato de hierro FeCO₃, en donde se observa fractura y gran cantidad de núcleos. A 60 °C de temperatura, los carbonatos no se forman fácilmente, se observa fractura de las capas y gran cantidad de núcleos. Las imágenes a 60 °C y 70 °C revelan una capa más homogénea, con mayor interconexión y crecimiento de núcleos que protegen la superficie del acero.

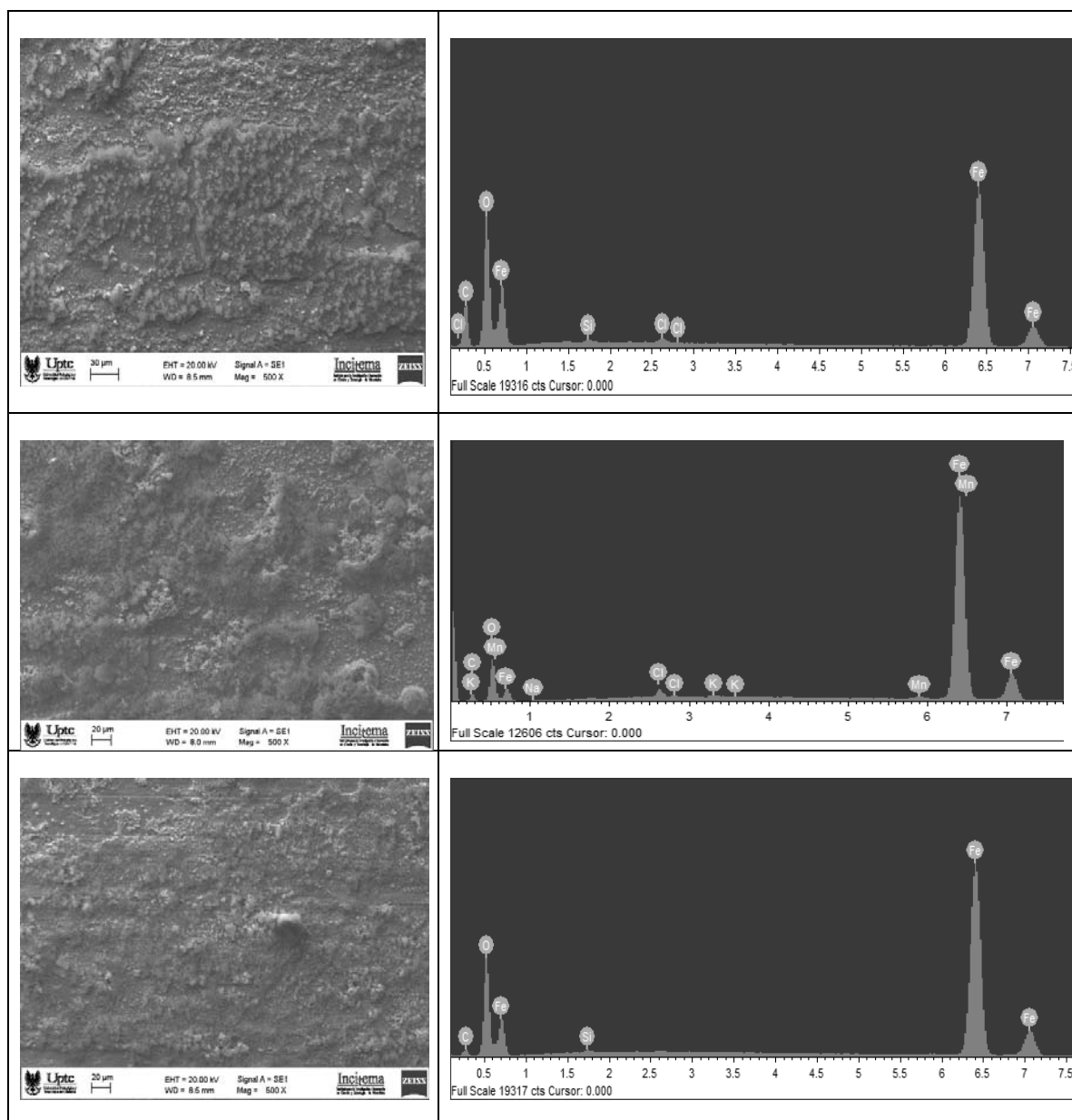


Fig. 10. a) y b), c) y d), e) y f) representan las capas formadas y su composición a 40 °C, 60 °C y 70 °C respectivamente. 500X

CONCLUSIONES

La evaluación del efecto del contenido de aceite en la degradación del acero, demuestra la existencia de una relación inversamente proporcional entre la velocidad de corrosión y la cantidad de fase oleosa a velocidad de 5 500 rpm. A bajas velocidades se observó un comportamiento contrario.

El aumento de la velocidad de rotación favorece el proceso de reducción de las especies corrosivas, aumentando la susceptibilidad del material en el ambiente estudiado, excepto para un medio con 60 % de aceite. La mezcla libre de aceite produce el mayor efecto en la velocidad de corrosión del acero con la variación de la velocidad

A temperaturas menores de 60 °C se produce mayor actividad del acero, para emulsiones con contenidos de 60 %. A 60 °C y 70 °C se observó la formación de capas protectoras, que lograron disminuir el fenómeno corrosivo.

REFERENCIAS

1. Clavel Maqueda M, et al. Estudio del Proceso de Corrosión de Acero al Carbono en una Solución Tipo NACE ID196 en Presencia de Hidrocarburo. Actas de 4th Meeting of the Mexican Section Ecs, 2011. pp. 1- 6.
2. González Y, Pineda Y, Vera, E. Mediciones EIS para Monitoreo de la Corrosión Bajo Condiciones de Flujo Multifásico. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009, pp. 298-304.
3. Efrid KD, Jasinski RJ. Effect of the Crude Oil on Corrosion of Steel in Crude Oil/Brine Production. *Corrosion*, enero 1989, 45(2):165-171.
4. Quiroga H, Retamoso C, Macdonald D. The corrosion of carbon steel in oil-in-water emulsions under controlled hydrodynamic conditions. *Corrosion Science*, 2000. 42(3):561-575.
5. Echeverría F. Determinación de velocidades de corrosión en sistemas emulsionados aceite en agua. Director: Quintero Custodio. Tesis de maestría, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. 1995.
6. Farelas F, Galicia MB, Brown S. Evolution of dissolution processes at the interface of carbon steel corroding in a CO₂ environment studied by EIS. *Corrosion Science*, octubre 2010, 52 (2): 509-517. Disponible en Web: www.elsevier.com/locate/corsci [consultado diciembre 2015].
7. Andre D, Meiler MK, Steiner Ch. Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. Actas de I Experimental investigation, J. Power Sources, 2011,196:5334-5341.
8. Yadav M, Kumar S, Sinha R. New pyrimidine derivatives as efficient organic inhibitors on mild steel corrosion in acidic medium: electrochemical, SEM, EDX, AFM and DFT studies. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 211(3):135-145.
9. Song G, Bowles AL, Stjohn DH. Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 366(1): pp 74-86.
10. Nestic S, Brown B. Corrosion under scale forming conditions. *Corrosion NACE International*. 2005. núm 05626, pp 1-29. Disponible en Web: <https://www.ohio.edu/engineering/corrosion/research/upload/8133-7.pdf>. [consultado diciembre 2015].
11. Ayello F, Robbins WS, Richter N. Crude oil chemistry effects on inhibition of corrosion and phase wetting. NACE – International Corrosion Conference Series. Houston, 2011.19 pp.
12. Eisenberg M, Tobias C, Wilke CR. Ionic Mass Transfer and Concentration Polarisation at Rotating Electrodes. *Journal Electrochemical Society*,1954,101(2):306-319.
13. Schmitt G, Horstemeir M. Fundamental aspects of CO₂ Metal Loss Corrosion-Part II: Influence of Different Parameters on CO₂ Corrosion Mechanisms. NACE – International Corrosion Conference Series. San Diego, California, Ma, 2006.
14. Forero AB, Núñez MG, Bott IS. Analysis of the Corrosion Scales Formed on API 5L X70 and X80 Steel Pipe in Presence of CO₂. *Materials Research*, 2014,17(2):461-471.