

MEDICIONES EIS PARA MONITOREO DE LA CORROSIÓN BAJO CONDICIONES DE FLUJO MULTIFÁSICO

Y. González^{1*}, Y. Pineda¹, E. Vera²

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)*. Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La RLMM no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la RLMM para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET.

MEDICIONES EIS PARA MONITOREO DE LA CORROSIÓN BAJO CONDICIONES DE FLUJO MULTIFÁSICO

Y. González^{1*}, Y. Pineda¹, E. Vera²

1: Grupo de Integridad y Evaluación de Materiales, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Carretera Central del Norte - Tunja, Colombia

2: Grupo de Superficies y Electroquímica de la Corrosión, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Carretera Central del Norte - Tunja, Colombia

* E-mail: yennymgm@gmail.com

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 20-Jul-2009

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

Se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para estudiar el comportamiento electroquímico de acero al carbono AISI-1020 en un sistema multifásico, saturado con dióxido de carbono (CO₂) con y sin inhibidor. Los experimentos se desarrollaron en un circuito simulador de flujo "loop", el cual se diseñó y construyó con tubería de material polimérico CPVC de 25,4 mm de diámetro interno, 12 m de longitud. El sistema cuenta con una bomba de recirculación de 0,5 HP, un tanque en fibra de vidrio con una capacidad de 118 litros revestido con polímero, un sistema de calentamiento provisto de un controlador de temperatura. Se evaluó el sistema a 60 °C, velocidad 0.8 m/s, caudal 6,5 GPM. El inhibidor se agregó en concentración de 10 y 25 ppm. Los resultados muestran que la técnica EIS puede utilizarse para estudiar los mecanismos de corrosión y su inhibición en condiciones de flujo multifásico turbulento. Se propone un modelo de circuito equivalente para estos sistemas multifásicos utilizando didecilamina como inhibidor.

Palabras Claves: *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS); Corrosión por CO₂; Inhibidores de corrosión; Flujo multifásico*

Abstract

The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to study the behavior electrochemical of carbon steel AISI-1020 in a multiphase system, saturated with carbon dioxide (CO₂) with and without inhibitor. Experiments were carried out in 25.4 mm I.D., 12 m long CPVC flow loop. The system has a bomb for recirculation of 0.5HP, a tank with capacity of 118 L, a heater and temperature control. The system was evaluated in 60 °C. The system was maintained at a temperature of 60°C, velocity at a 0.8 m/s and flow at a 6.5 GPM. The inhibitor was added in concentration of 10 and 25 ppm. Results show that the EIS technique can be used to study mechanism of corrosion and its inhibition in turbulent multiphase conditions. The equivalent circuit model is proposed to describe the corrosion process under multiphase flow conditions with didecilamina as inhibitor.

Keywords: *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS); Carbon dioxide corrosion; Corrosion inhibitor; Multiphase flow*

1. INTRODUCCIÓN

El dióxido de carbono (CO₂) se encuentra de forma natural en los pozos de petróleo y gas. Inicialmente, éste se disuelve en el agua que se bombea dentro de los pozos para reducir la viscosidad del petróleo y mejorar su explotación. También, una práctica común es saturar los pozos con CO₂, para mantener una alta presión dentro del pozo. Entonces, la corrosión por CO₂ tiene una gran influencia en tales

tuberías de acero al carbono, porque éste conduce a la formación de ácido carbónico débil (H₂CO₃) durante la reacción de corrosión, Ogundale y White [1]. El carbonato de hierro (FeCO₃) es el producto de corrosión primario, se precipita fuera de la solución, debido a su baja solubilidad y forma una película sobre la superficie del acero al carbono que, además, reduce la corrosión. La corrosión por CO₂ está influenciada por varios factores: tales como:

composición del fluido, temperatura, pH, tipo de flujo, etc., Webb y Kruger [2].

Se ha estimado que el 80 % de las fallas ocurridas en los sistemas de producción y transporte de petróleo o gas son causadas por la corrosión y, que normalmente se gastan enormes cantidades de dinero para prevenir, monitorear, inspeccionar y reparar los daños que causa el fenómeno de la corrosión, no solo en los equipos, en las facilidades de los campos productores y en las refinerías, sino también en el entorno y en la sociedad.

Uno de los métodos más utilizados para controlar la corrosión interna en tuberías, es el uso de inhibidores. Estos compuestos químicos, añadidos en pequeñas concentraciones a un medio agresivo, son capaces de frenar o disminuir la velocidad de corrosión de los metales. Ellos juegan un papel clave en el control de la corrosión asociada con la producción y transporte de crudo y gas. Forero [3].

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es muy útil en la evaluación de la eficiencia de inhibidores, en el análisis de los mecanismos electroquímicos y de los procesos de corrosión. Los modelos de circuito equivalente permiten interpretar el espectro EIS, ya que los componentes de estos modelos se pueden igualar con fenómenos físicos como adsorción o formación de películas. En este artículo se demuestra la capacidad de esta técnica para estudiar los mecanismos de corrosión e inhibición en sistemas de flujo multifásico y se proponen modelos de circuito equivalente para analizar los datos experimentales obtenidos con y sin el uso de inhibidor didecilamina.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los experimentos se desarrollaron en un circuito simulador de flujo "loop", el cual se diseñó y construyó con tubería de material polimérico CPVC de 25,4 mm de diámetro interno, 12 m de longitud.

El esquema del loop se muestra en la Figura 1. El tanque en fibra de vidrio, revestido con polímero, tiene una capacidad de 118 litros y contiene una mezcla de aceite y salmuera. El líquido del tanque fue impulsado por la tubería de CPVC mediante una bomba centrífuga de 0,5 H.P. El dióxido de carbono se introdujo al sistema, para saturar la solución,

mediante un conducto interno en el tanque, durante 4 horas. El calentamiento del fluido se realizó mediante una resistencia revestida en titanio, dispuesta en el interior del tanque, la cual va conectada a un controlador de temperatura, que se ajustó a variaciones de temperatura de ± 1 °C. La temperatura fue mantenida en 60 °C, velocidad 0.8 m/s, caudal 6,5 GPM.

La probeta EIS se colocó en la celda electroquímica B (Figura 1) y los cupones en la celda portacupones (N). Las mediciones EIS se realizaron con un equipo GAMRY PC-4 y para el análisis se utilizó su software complementario.

El estudio se realizó utilizando una solución de agua con 3% de cloruro de sodio, aceite en proporción de 1:9 (densidad 0.92 g/cm³) y saturada con dióxido de carbono gaseoso durante 4 horas. La muestra de acero (su composición química se muestra en la Tabla 1) usada para las pruebas de EIS fue pulida con papel de carburo de silicio progresivamente hasta malla 600, enjuagada con acetona y agua destilada.

Luego, se colocó en la celda electroquímica y se procedió a realizar las mediciones. Para los experimentos de inhibición, el inhibidor se inyectó en el sistema y se mezcló completamente con la solución antes de instalar la muestra de acero. El inhibidor empleado fue didecilamina en una concentración de 10 y 25 ppm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Soluciones de salmuera

La figura 2 muestra los diagramas de Nyquist del espectro EIS a 0,8 m/s para diferentes tiempos de exposición.

Como se observa en esta figura, todos los diagramas de Nyquist son semicírculos, que se amplían con el tiempo de exposición del electrodo en el medio corrosivo, lo cual significa que durante el periodo de exposición hay una variación de la cinética electroquímica. Este fenómeno se atribuye a la formación de una película superficial, cuya capacidad protectora aumenta de forma continua.

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

C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	Ni	Nb	V	Ti	Cu	Fe
0,024	0,448	0,0184	0,0121	0,0017	0,0057	0,0039	0,0318	<0,0005	<0,0003	0,0009	0,0268	Balance

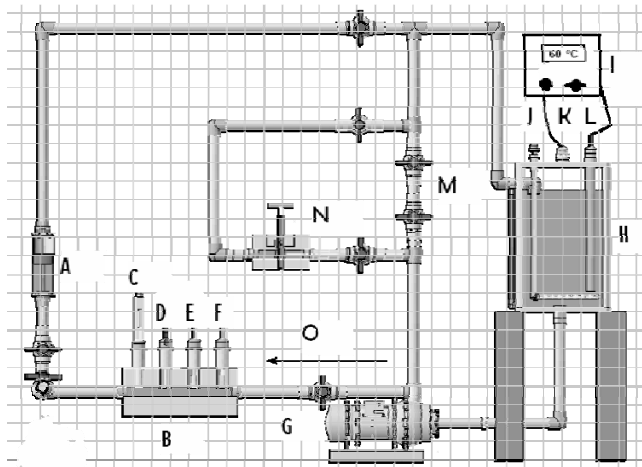


Figura 1. Esquema general del loop. A: Rotámetro, B: Celda electroquímica, C: Termómetro, D: Electrodo de referencia, E: Contraelectrodo, F: Electrodo de trabajo, G: Bomba, H: Tanque de almacenamiento, I: Controlador de temperatura, J: Entrada de gas, K: Termocupla, L: Resistencia, M: Válvulas, N: Celda portacupones, O: Alimentación de fluido

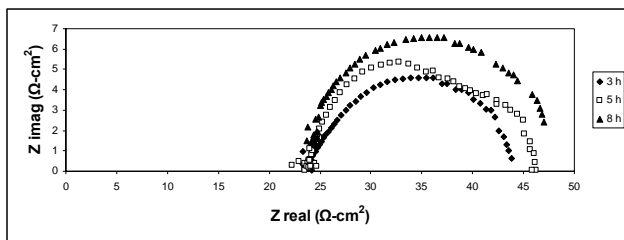


Figura 2. Diagramas de Nyquist del espectro EIS para una velocidad de fluido de 0.8 m/s en un sistema salmuera (5%). Soluciones salmuera – aceite

En la Figura 3 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para el sistema multifásico (salmuera-aceite) en diferentes tiempos de exposición. En estas condiciones se observa que los diámetros de los semicírculos son mayores que los obtenidos en la Figura 2. Esto indica que en el sistema multifásico, la adición de aceite ocasiona, inicialmente, la formación de una capa más resistente que cuando el electrolito es salmuera, pero con el aumento del tiempo de exposición va perdiendo rápidamente su capacidad protectora.

En la Figura 4 se muestra el diagrama de Nyquist obtenido para el sistema multifásico en un tiempo de 10 horas; como se puede observar la escala de impedancias es mucho menor que la de la Figura 3. Por consiguiente, la velocidad de corrosión va aumentando con el tiempo para la muestra de acero

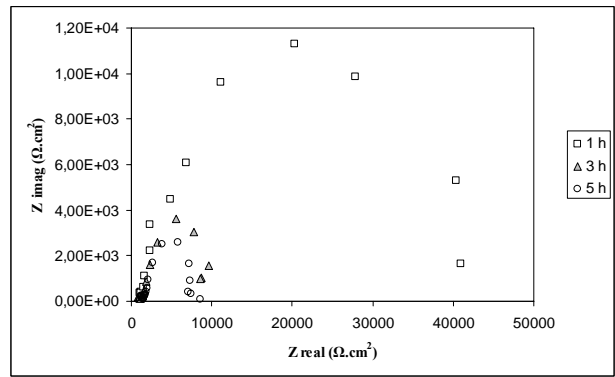


Figura 3. Diagramas de Nyquist del espectro EIS para una velocidad de fluido de 0.8 m/s en un sistema salmuera (5%) - aceite (1:9). expuesta a la solución multifásica.

Los circuitos equivalentes se utilizan para describir el comportamiento electroquímico y para calcular los parámetros de interés tales como la resistencia del electrolito (R_s), resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}). S.L.Wu et al [4]

En las celdas reales el capacitor de la doble capa, con frecuencia se comporta como un elemento de fase constante (constant phase element: CPE) y no como un capacitor ideal.

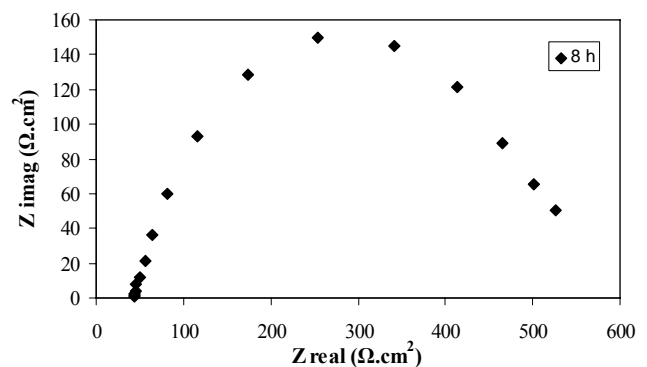


Figura 4. Diagramas de Nyquist del espectro EIS para una velocidad de fluido de 0.8 m/s en un sistema salmuera (5%) - aceite (1:9).

El elemento CPE es utilizado en el modelo en lugar del capacitor para compensar la no homogeneidad en el sistema. La impedancia de este elemento (Z_{CPE}) se determina por la siguiente ecuación:

$$Z_{CPE} = (1/Y)(j\omega)^{-\alpha} \quad (1)$$

donde Y es un factor de proporcionalidad, $j = \sqrt{-1}$ es la parte imaginaria de la impedancia, ω es $2\pi f$. Para un capacitor ideal $\alpha = 1$, para un capacitor no ideal

el valor de α es menor que 1. El uso de α es solo para describir el comportamiento no ideal de la capacitancia de la doble capa, pero su significado físico no es claro Chen y Jepson [5].

En la Figura 5 se muestra el modelo de circuito equivalente propuesto para analizar las gráficas de impedancia de los electrodos de trabajo sometidos a condiciones de flujo multifásico en el presente trabajo. Allí, R_S es la resistencia del electrolito

($\Omega \cdot \text{cm}^2$), R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), Z_{CPE} es la impedancia de CPE que se describe mediante los parámetros Y ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\alpha$), y α el exponente que describe el comportamiento no ideal del capacitor.

Estos parámetros se calcularon mediante el fitting (ajuste) de los datos obtenidos de EIS con el circuito modelo y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Evolución de los parámetros ajustados (mediante fitting) para diferentes soluciones

<i>Solución</i>	$R_S (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega)$	$Y (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\alpha)$	α	$\pm \text{Error para } R_{ct} (\text{ohm})$
Salmuera 3 h	23,7	21,46	4,112e-3	0,532	0,421
Salmuera 5 h	23,43	23,03	8,018e-3	0,571	0,284
Salmuera 8 h	22,70	118,8	10,21e-3	0,641	2,327
Multifásico 1 h	969,5	36.890	79,13e-6	0,664	574,4
Multifásico 3 h	1.029	9.388	22,73e-6	0,680	179,2
Multifásico 5 h	1.406	6.763	17,93e-6	0,725	129,3
Multifásico 8 h	42,88	519,7	781,3e-9	0,789	8,658

Como se puede observar, los valores de R_{ct} de los electrodos tratados con la solución de salmuera, aumentó al incrementar el tiempo de exposición, lo cual probablemente se deba a la formación de productos de corrosión, que funcionan como una película aislante entre el metal y el electrolito.

Los resultados del fitting muestran que el valor proporcional Y del CPE aumenta con el tiempo de exposición para la solución con salmuera. Previamente se ha demostrado que en las condiciones experimentales estudiadas se forman depósitos de FeCO_3 , López et al [6], Jonson y Tomson [7], y su presencia se asocia generalmente con una reducción en la velocidad de corrosión.

Como el carbonato de hierro se precipita, éste forma una capa superficial sobre el metal base. A 60 °C esta cascarilla es porosa y no homogénea, lo cual permite el acceso de la solución corrosiva hasta la superficie metálica. Estas escamas, sin embargo, al parecer proporcionan algo de protección al metal del sustrato porque restringen la transferencia de masa de reactantes y productos entre la solución y el metal.

De otra parte, se esperaría que se formara un segundo arco capacitivo en el diagrama de Nyquist, o un segundo tiempo constante en el diagrama de Bode, si se formara una película protectora de FeCO_3 . Sin embargo, esto no se observa en los

gráficos de impedancia presentados en las Figuras 2, 3 y 4. Esto podría deberse a la formación de una película delgada y porosa de FeCO_3 con una resistencia que es mucho mas pequeña que la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}). El semicírculo representa la película de FeCO_3 que se une con el loop de transferencia de carga y ocasiona que los datos de EIS se describan mediante un semicírculo capacitivo simple.

Como consecuencia el incremento en el valor de la capacitancia (Y) podría relacionarse con el crecimiento del área de un depósito de carbonato de hierro sobre la superficie de las muestras, el cual está acompañado por un aumento en los correspondientes valores de R_{ct} .

En el caso de las muestras expuestas al sistema multifásico, la resistencia a la transferencia de carga R_{ct} alcanzó inicialmente valores muy altos, probablemente debido a que el aceite forma una capa protectora, pero a medida que transcurre el tiempo de exposición, R_{ct} disminuye rápidamente (aumenta la velocidad de corrosión) probablemente debido a que aumenta la dispersión del aceite en la fase acuosa y la superficie del metal va quedando desprotegida en forma progresiva. Sin embargo, los valores de R_{ct} después de 8 h son mucho mayores que los obtenidos para este mismo tiempo en la solución con salmuera, lo cual infiere que el aceite ejerce una acción protectora sobre el metal.

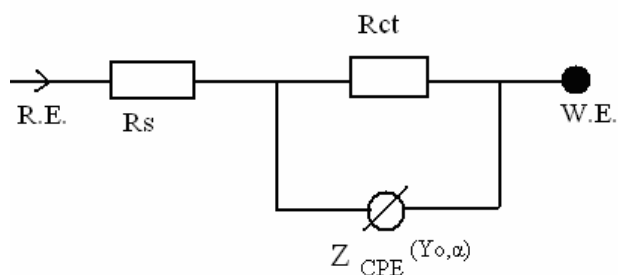


Figura 5. Modelo de circuito equivalente usado para analizar los datos EIS en un sistema salmuera-aceite.

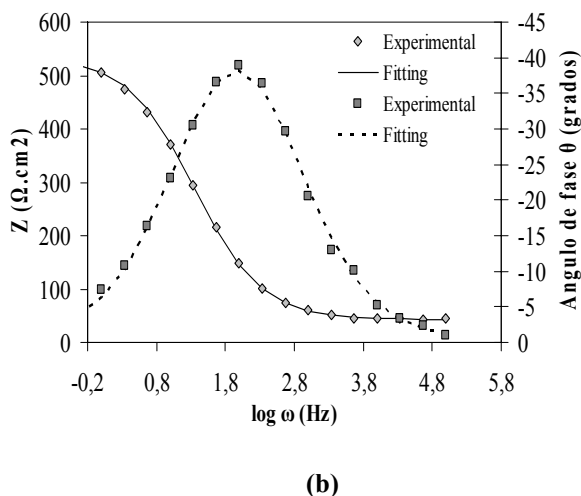
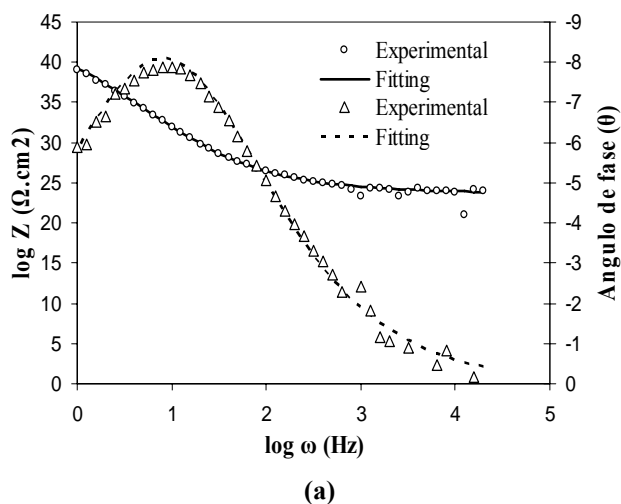


Figura 6. Diagramas de Bode para 3 h de exposición (a) salmuera, (b) salmuera-aceite (multifásico).

Se obtuvo un fit excelente con el modelo de circuito equivalente propuesto para los datos experimentales. Como ejemplo, se presentan los diagramas de Bode para el electrolito con salmuera y salmuera-aceite en la Figura 6. Se observa que los datos obtenidos

mediante el fitting siguen casi el mismo patrón que los datos obtenidos experimentalmente durante toda la trayectoria del diagrama.

3.2 Soluciones con inhibidor

Se desarrollaron varios experimentos para investigar la influencia de la concentración de inhibidor (10 y 25 ppm de didecilamina). Los diagramas de impedancia obtenidos para las muestras de acero, se muestran en la Figura 7.

Se observa una tendencia en la magnitud de la impedancia a aumentar con el tiempo, para las dos concentraciones. Es importante notar que estos valores de impedancia para los ensayos con 25 ppm son mayores que los obtenidos en las pruebas sin inhibidor (Figura 4), mientras que para las muestras con 10 ppm se observa una disminución de la impedancia en comparación con las muestras sin inhibidor de la Figura 4.

Se utilizó el mismo circuito equivalente para modelar los datos experimentales. Los resultados obtenidos para los parámetros correspondientes se muestran en la Tabla 3.

Los resultados del fitting muestran que los valores de capacitancia (Y) aumentan con el tiempo, para las dos concentraciones de inhibidor, y los valores son mayores que para los del sistema multifásico sin inhibidor. Esta tendencia puede interpretarse al considerar que el inhibidor afecta la cinética de formación del $FeCO_3$.

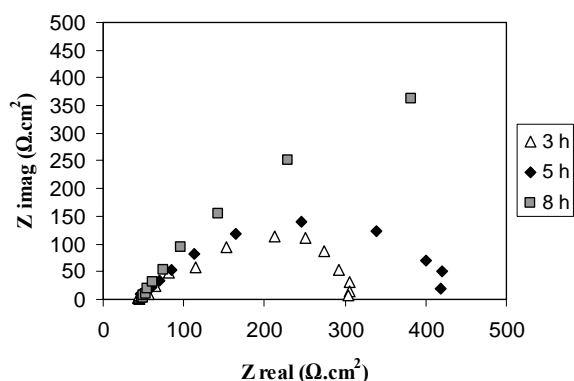
Si se forma una película de inhibidor en el diagrama de Bode θ versus $\log \omega$, mostraría la evidencia de dos tiempos constantes, Tan et al [8]. Se esperaría ver un segundo loop en el rango de alta frecuencia y un incremento continuo en el ángulo de fase con el tiempo durante el proceso de formación de una película.

En la Figura 8 se presenta el diagrama de Bode θ versus $\log \omega$ para la solución con 25 ppm de inhibidor, en el tiempo de exposición de 8 h, el cual se graficó utilizando los mismos datos presentados en los diagramas de Nyquist. En esta gráfica no se presenta la formación de un segundo loop, lo cual evidencia que no se forma una película protectora de inhibidor.

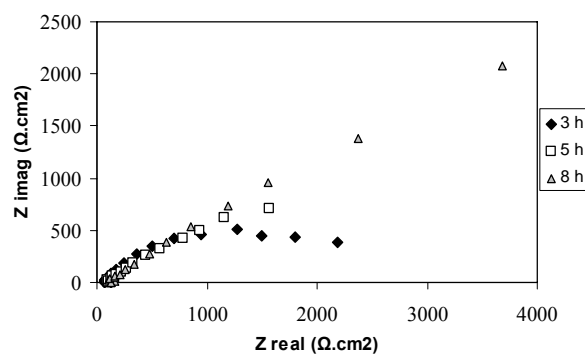
Los resultados experimentales pueden explicarse considerando que el mecanismo de interacción entre el inhibidor y la superficie de la muestra ocurre a través de la reducción de los cationes en los sitios

catódicos (Fe_3C), lo cual conduce a la quimisorción de las especies de inhibidor reducidas. Como consecuencia, se produce un bloqueo de los sitios activos, lo cual conlleva a una reducción del proceso de corrosión. De otra parte, este efecto protector retrasa la formación de los depósitos de $FeCO_3$ debido a que hay disponibles cantidades muy pequeñas de especies iónicas para generar este producto.

El balance entre la obstrucción de los sitios activos y la lenta formación del carbonato de hierro se relaciona con la reducción de la velocidad de corrosión (aumento del R_{ct}) para la condición con 25 ppm de inhibidor, comparado con la condición sin inhibidor. En el caso de la condición con 10 ppm de inhibidor, se observa que esta adición no bloquea la misma cantidad de sitios activos en el metal, lo que ocasiona una producción mayor de $FeCO_3$ que en el caso anterior, lo cual se refleja en un aumento de la velocidad de corrosión (disminución de R_{ct}) comparado con la condición multifásica sin inhibidor.



(a)



(b)

Figura 7. Diagramas de Nyquist del espectro EIS para una velocidad de fluido de 0.8 m/s en un sistema multifásico con didecilamina como inhibidor. (a) Con 10 ppm de inhibidor, (b) con 25 ppm de inhibidor.

Tabla 3. Evolución de los parámetros ajustados (mediante fitting) para diferentes soluciones

Soluciones Inhibidas	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	Y ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{\alpha}$)	α	$\pm \Delta R_p$ (ohm)
10 ppm amina 3 h	22,88	300,7	39,23e-6	0,601	9,349
10 ppm amina 5 h	35,14	402,2	90,5e-6	0,631	6,060
10 ppm amina 8 h	38,05	380,5	80,12e-6	0,646	7,17
25 ppm amina 3 h	116,3	838,8	104,8e-6	0,459	25,87
25 ppm amina 5 h	90,87	3.503	227,0e-6	0,498	184,7
25 ppm amina 8 h	122,7	3.780	332,2e-6	0,588	166,4

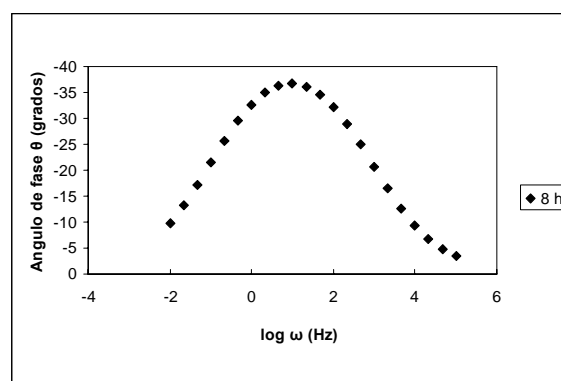


Figura 8. Diagrama EIS Bode θ versus $\log \omega$ para la muestra de acero en solución multifásica con 25 ppm de inhibidor.

4. CONCLUSIONES

La técnica EIS es una herramienta muy útil para estudiar el proceso de corrosión por CO_2 y evaluar el mecanismo de acción de la didecilamina como inhibidor de corrosión en condiciones de flujo multifásico.

El comportamiento del acero en una solución al 3% de NaCl en peso, saturada con CO_2 , varía con la adición de aceite. Con la adición de aceite (sistema multifásico) se observó una mejor resistencia a la corrosión que en el sistema con salmuera.

De los datos obtenidos se observa que en las condiciones experimentales estudiadas, la didecilamina tiene un buen comportamiento como inhibidor en una concentración de 25 ppm. En concentración de 10 ppm se observa el efecto opuesto.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ogundale GI, White WE, Corrosion 42. 1986; p. 71
- [2] Webb TL, Kruger JE, Differential Thermal Analysis, Fundamental Aspects Vol.1. New Cork, 1980, p. 327
- [3] Forero A. Evaluación Hidrodinámica Del Comportamiento De Inhibidores Genéricos Para Sistemas Multifásicos Salmuera-Co₂/H₂s-Hidrocarburo Mediante Aplicación De Técnicas Electroquímicas, Tesis Maestría. Bucaramanga (Colombia): Universidad Industrial de Santander, 2004.
- [4] Wu SL, Cui ZD, Zhao GX, Yan ML, Zhu SL, Yang XJ. Elsevier. B.V. 2004; **228**: 17-25.
- [5] Chen Y, Jepson WP. Electrochimica Acta. 1999; **44**: 4453
- [6] López DA, Schreiner WH, Sánchez SR, The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers An XPS and SEM characterization. Applied Surface Science 2003; **207**: 69-85
- [7] Johnson M, Tomson M, Proceedings of NACE corrosion. NACE 1991. Paper No. 268
- [8] Tan YJ, Bailey S, Kinsella B. Corrosion Science. 1996; 38: 1545.