

INVESTIGACIÓN DEL EFECTO DE PRODUCTOS DE PELÍCULAS DE CORROSIÓN EN EL COMPORTAMIENTO ELECTRO-QUÍMICO DEL ACERO API-X52 PARA TUBERÍA EN MEDIOS ÁCIDOS

RESEARCH ON PRODUCT EFFECT OF CORROSION FILMS ON ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF API-X52 PIPELINE STEEL IN ACID MEDIA

Antonio Hernández-Espejel¹, Adán Ramírez-López^{1,2},
Pedro Vite-Martínez¹ y Lino Demedices-García¹

(1) Instituto Politécnico Nacional (SEPI-ESIQUE-IPN), U.P. Zacatenco, Lab. De Análisis Met.,
Edif. "Z" y Edif. "6" P.B., CP 07300 México

(2) Univ. Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Coordinación de Posgrado en Ciencias e Ingeniería,
Dpto. de Materiales, Av. San Pablo #180, col. Reynosa, Del. Azcapotzalco, CP 2200 México, D.F. - México
(e-mail: adaramil@yahoo.com.mx)

Recibido: 08/03/2010 - Evaluado: 16/03/2010 - Aceptado: 29/03/2010

RESUMEN

En este trabajo se obtuvieron diferentes estados superficiales (diversos productos de corrosión) del acero API-X52 expuesto a la salmuera sintética (NACE-ID182). Se usaron diferentes técnicas electroquímicas, para diferentes tiempos de inmersión, así como voltamperometría cíclica a diferentes potenciales de inversión ($-0.6 \leq E_{+A} \leq -0.1$). La caracterización estructural se realizó por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y de electrónica de barrido (MEB). Los análisis de los espectros de impedancia de los diferentes estados superficiales formados se llevaron a cabo utilizando un circuito equivalente, asumiendo las mismas etapas para todos los procesos. Se observó que los valores de las impedancias real e imaginaria aumentan con el incremento del potencial al cual se formó el producto de corrosión. Las micrografías obtenidas mediante el MEB mostraron que la superficie dañada y el espesor de la película de los productos de corrosión están relacionados con el potencial aplicado.

ABSTRACT

In this work diverse surface states (different corrosion products) for steel API-X52 exposed to synthetic brine (NACE-ID182) were obtained. Different electro-chemical techniques were used, at different immersion times (0, 1, 2, 3, 24, 48 hrs), as well as, cyclic voltamperometric technique was used with different invert potentials ($-0.6 \leq E_{+A} \leq -0.1$). Structural characterization was carried out by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM). Analyses of impedance graphics for surface states formed were performed using an equivalent circuit assuming the same stages for all the process. Real and imaginary impedance values were increased by raising the forming potential of corrosion products. The obtained micrographics using SEM showed that the damaged surface and the thickness of corrosion products film are related to the applied potential.

Palabras clave: corrosión, análisis electro-químicos, acero para tubería, medios ácidos

Keywords: corrosion, electro-chemical analysis, pipeline steel, acid media

INTRODUCCIÓN

El (H_2S) presente en los ductos de transporte de petróleo es uno de los principales agentes de corrosión. En este proceso se forma hidrógeno atómico (H^{\cdot}) en la superficie de los ductos; el cual al adsorberse se recombina para formar (H_2) que se acumula y produce un incremento en la presión y origina la formación de ampollas y/o grietas que pueden conducir a la fractura del material (Ramanarayanan y Smith, 1990).

La evaluación y el control de la corrosión de los aceros al carbono en medios amargos son muy importantes para la industria petroquímica, debido a que este proceso representa costos muy elevados por mantenimiento y reposición de equipos. Además es responsable de la pérdida de vidas humanas (Pound et al., 1985; Tewari et al., 1979) y dada la importancia que tiene la corrosión en la seguridad pública se han establecido nuevas regulaciones y prácticas del control de la corrosión para las tuberías de transporte de líquidos y gases como consecuencia del alto riesgo que representan. La administración de datos, el monitoreo a control remoto y los equipos electrónicos de adquisición y procesamiento de datos, han mejorado significativamente este control. Los desarrollos más recientes se centran en estrategias de valoración de riesgos y programas dirigidos a la integridad de las tuberías (Foroulis, 1993). Sin embargo, es claro que el conocimiento de las reacciones químicas involucradas en los diferentes ambientes de esta industria, del tipo y estabilidad de los productos de corrosión que se forman sobre la superficie de la tubería y su efecto sobre el proceso de corrosión permitirá un mejor control del proceso, reduciéndose riesgos y costos.

En la literatura se han evaluado las velocidades de corrosión y el crecimiento de las películas de los productos de corrosión en diferentes medios que simulan diversas condiciones de refinación, tales como medios que contienen ($Cl^- + H_2S$), ($Cl^- + NH_4^+ + H_2S$) y ($Cl^- + CN^- + H_2S$) (Shoesmith et al., 1980; Liu et al., 2003), estableciéndose que la composición de las películas de productos de corrosión dependen de la composición del medio y del pH. En el proceso de corrosión del acero al carbono en presencia de H_2S , el producto de corrosión formado es principalmente la mackinawita (Wikjord et al., 1980). Sin embargo, se ha observado la formación de una película de óxido formada por una combinación de mackinawita ($Fe_{(1+x)}S$), troilita (FeS) y sulfuro ferroso amorfo (Shoesmith et al., 1980; Liu et al., 2003). Tewari y Campbell (1976) propusieron que el acero en soluciones de H_2S genera una película de Fe_xS_y . Se han realizado numerosos estudios para determinar la composición de los productos de corrosión y sobre su cinética de formación (Cabrera-Sierra et al., 2002a Robinson y Winnick, 2002). Sin embargo, pocos estudios se han llevado a cabo sobre el efecto de la composición y morfología de los productos de corrosión en la cinética del proceso de corrosión (Veloz-Rodríguez, 2003). Se han realizado diversos estudios electroquímicos para determinar la velocidad de corrosión en diferentes medios (Kissinger 1956; Webb y Kruger 1970); sin embargo el efecto del estado inicial de la superficie y su evolución sobre el proceso de corrosión no han sido evaluados apropiadamente.

Por lo anteriormente expuesto es que el objetivo del presente trabajo es conocer el efecto de los productos de corrosión en la resistencia a la corrosión del acero API-X52, induciendo y caracterizando mediante la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica los diferentes estados de la superficie producidos por la corrosión; así como su efecto sobre la resistencia a la corrosión en un electrolito que simula las condiciones del medio amargo (solución NACE-ID182).

EXPERIMENTACIÓN

Se utilizó una celda electroquímica encaquetada típica de tres electrodos, con una capacidad de 50 ml. que controla la temperatura y soporta los electrodos de trabajo (ET), de referencia (ER) y el contraelectrodo (CE). Como (ET) se empleó el acero API-X52, como (CE) una barra de grafito de 6 mm. de diámetro y 7 cm. de largo colocado en un compartimiento separado, y como (ER) un electrodo de calomel saturado colocado en un capilar de Luggin. Todos los potenciales leídos están referidos a este electrodo.

Se empleó la salmuera (NACE ID-182) con un pH de 4.2, y una composición de 1.64 M de (NaCl), 0.055 M de (CaCl_2), 0.018 M de ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0.77 M de (CH_3COOH), 0.29 M de ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), y 9.3×10^{-4} M de (Na_2SO_3). Esta solución fue preparada con reactivos de grado analítico y agua desionizada ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

El ET consiste de una barra de acero (API-X52) de 0.5 cm de diámetro y de 9 cm de longitud. Este material tiene una composición típica de 0.21% C, 0.6% Si, 1.2% Mn, 0.03% P, 0.036% S, 0.025% Cu, y el resto hierro. El ET fue insertado en una barra de teflón de manera tal que solo el área de la sección transversal (disco) quedara expuesta a la solución. La superficie del electrodo disco con un área de 0.196 cm^2 fue pulida con papel lija de carburo de silicio (grado 400) y agua, seguido de lija grado 600 hasta obtener una superficie pulimentada. La cual fue lavada con agua y finalmente se le aplicó un baño ultrasónico por 5 minutos en acetona.

La modificación de la superficie del acero con productos de corrosión se llevó a cabo mediante inmersión a diferentes tiempos (0, 1, 2, 3, 24, 48 y 90 hrs.), y por barridos cíclicos de potencial en el intervalo entre -0.60 hasta -0.1 V vs SCE. Una vez formados los diferentes productos de corrosión se analizó su efecto sobre la cinética del proceso de corrosión mediante las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica. Los estudios se llevaron a cabo a una velocidad de rotación de 1000 rpm y una temperatura de 25°C .

Las pruebas de EIE se realizaron a diferentes potenciales a circuito abierto, aplicándose una perturbación sinusoidal de $\pm 10 \text{ mV}$ de amplitud y en un intervalo de frecuencias de 10,000 a 0.01 Hz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los gráficos de (E vs i) obtenidos al hacer un barrido de potencial entre -20 y +20 mV con respecto al ($E_{i=0}$) obtenidos a una ($\nu = 0.16 \text{ mV s}^{-1}$), para cada una de las probetas modificadas por inmersión. Se puede observar que las líneas no se desplazan en el intervalo de tiempo entre 1 y 3 hrs. Sin embargo, para 48 hrs. si se observa un desplazamiento hacia potenciales más positivos.

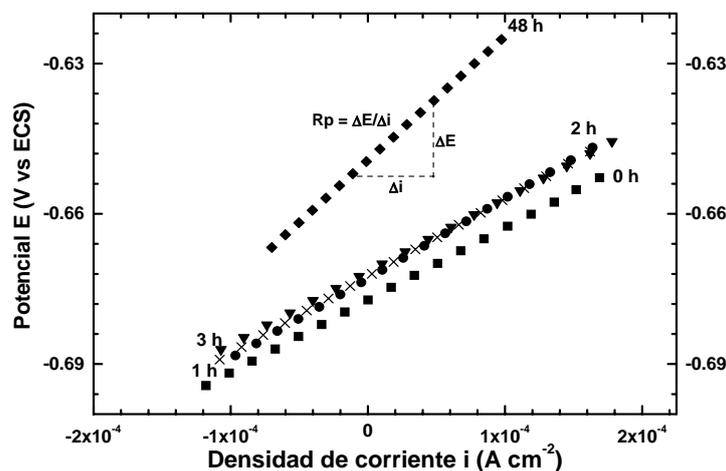


Fig. 1: Gráfica (R_p) para un barrido de potencial entre (-20 y +20 mV) con respecto al ($E_{i=0}$) para el sistema (API_{PC}/NACE) a diferentes tiempos de inmersión; ■)0, ×)1, ●)2, ▼)3 y ◆)48hrs.

En la Tabla 1 se muestran los distintos parámetros, (R_p), ($E_{i=0}$) e (I_{corr}) obtenidos del análisis de estos gráficos, donde se puede observar que el potencial de corrosión se desplaza ligeramente en dirección positiva y hay una

tendencia de (R_p) a aumentar y de la (I_{corr}) y (v_{corr}) a disminuir conforme se incrementa el tiempo de inmersión, por lo que se puede decir que hay una inhibición del proceso de corrosión a medida que transcurre el tiempo de inmersión, asociada a la película de productos de corrosión formados.

Tabla 1: (R_p), ($E_{I=0}$), e (I_{corr}) obtenidos por el Método de Resistencia a la Polarización para el sistema, API_{PC}/NACE.

Tiempo (hrs.)	- E_{corr} V	R_p Ω cm ²	$I_{corr} \times 10^3$ A cm ⁻²	V_{corr} Mma
0	0.676	201.00	4.97	37
1	0.671	209.64	4.77	37
2	0.672	223.71	4.47	34
3	0.670	200.80	4.98	38
48	0.648	340.13	2.94	23

En la Figura 2 se puede observar la formación de los productos de corrosión para los diferentes tiempos de inmersión, 0, 24 y 90 hrs., donde se muestra que el espesor del producto de corrosión aumenta a medida que transcurre el tiempo de inmersión.

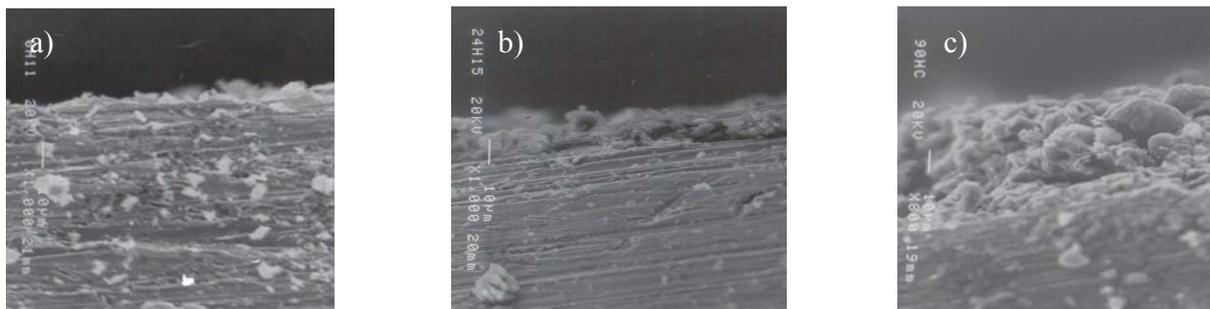


Fig. 2: Imágenes de MEB para diferentes tiempos de inmersión. a) 0, b) 24 y c) 90 hrs.

En la Figura 3 se muestran las curvas típicas de Tafel de polarización lineal (E vs $\log I$), obtenidas bajo las condiciones antes señaladas y para tiempos de inmersión de: 0, 1, 2, 3, 24, 48 y 90hrs., para el sistema (API_{PC}/NACE). Estas curvas se obtuvieron en dos etapas, primero la rama catódica y después la rama anódica. Los valores de los distintos parámetros para $t = 0, 1, 2, 3$ hrs. fueron obtenidos, tomando como base las pendientes anódicas y catódicas, mientras que para 48 y 90 hrs. se obtuvieron considerando solamente la parte catódica.

En la Tabla 2 se muestran los valores de los parámetros cinéticos. Se puede observar que se presenta un desplazamiento de las curvas, anódicas y catódicas hacia valores más nobles. El (E_{corr}) se desplaza de (-0.694) a (-0.426) para 0 y 90 hrs., respectivamente. La (v_{corr}) a 48h tiene un valor de 0.510×10^{-2} mma, correspondiendo a una reducción del 26.08%, con respecto a la (v_{corr}) para 0hrs. de inmersión, en tanto que para 90 hrs. la reducción es de 99.86%. Entre 1 y 3 hrs. los valores de los parámetros cinéticos son muy similares. Se observa también que los valores de las pendientes de Tafel (b_a) y (b_c) prácticamente no se modifican.

La Figura 4 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos a los diferentes tiempos de inmersión para el sistema se puede observar en todos los casos la formación de un semicírculo. Los valores de las impedancias reales e imaginarias se incrementan con el tiempo de inmersión para 0, 1 y 2 hrs., lo que representa un incremento de la resistencia a la transferencia de carga, y por lo tanto una disminución en la velocidad de corrosión.

Tabla 2: Parámetros obtenidos por el método de pendientes de Tafel para el sistema, API_{PC}/NACE.

t (hrs.)	-E _{corr} (V)	I _{corr} X 10 ⁵ (A cm ⁻²)	V _{corr} X 10 ⁵ (mm/a)	b _a Vdec ⁻¹	b _c Vdec ⁻¹
0	0.694	0.694	0.007	0.055	-0.227
1	0.680	0.68	0.005	0.057	-0.229
2	0.678	0.678	0.005	0.056	-0.228
3	0.671	0.671	0.004	0.058	-0.229
24	0.659	0.659	0.006	0.057	-0.222
48	0.712	0.612	0.005	0.017	-0.108
90	0.426	0.426	0.00001	0.012	-0.218

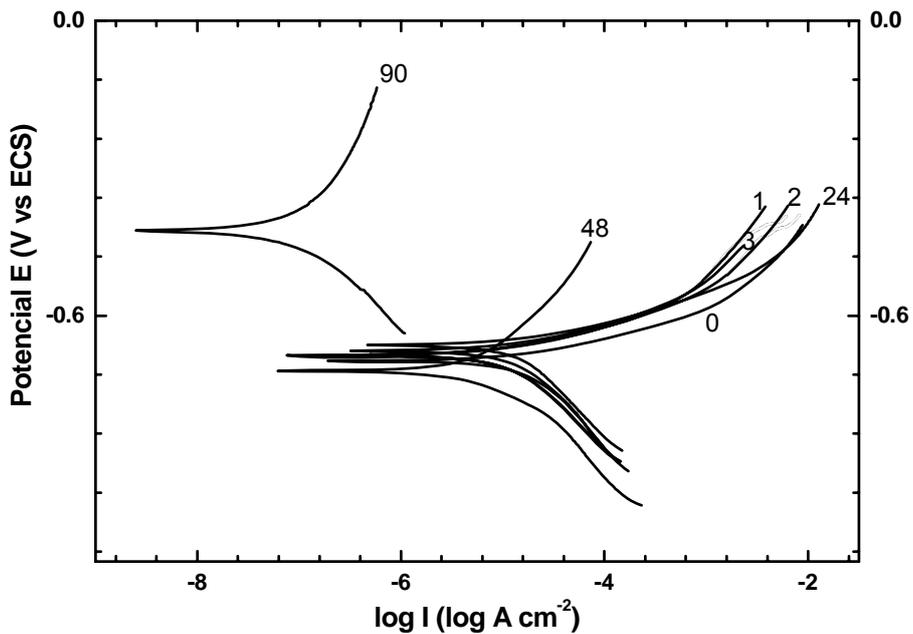


Fig. 3: Curvas de Tafel (E vs log I) para diferentes tiempos de inmersión. (0, 1, 2, 3, 24, 48 y 90 hrs. para el sistema API_{CTI}/NACE).

Sin embargo para tiempos de inmersión de 3, 24 y 48 hrs. los valores de las impedancias real e imaginaria disminuyen con el tiempo de inmersión, es decir que la resistencia a la transferencia de carga se relaciona con el diámetro del semicírculo y tienden a disminuir considerablemente. Esto permite establecer que los productos de corrosión formados en las primeras horas son de diferente naturaleza a los que se forman a tiempos de inmersión mayores, o bien que la película de productos de corrosión no es estable.

La Figura 4a muestra una ampliación de los diagramas de Nyquist de la Figura (4) donde se puede observar que a altas frecuencias se tienen dos semicírculos traslapados, para 0, 1, 2 y 3 hrs. Mientras que para 24 y 48 hrs. solo se observa un semicírculo. Se ha reportado en la literatura que después de 3hrs, la película alcanza un espesor máximo y posteriormente tiende a disolverse hasta alcanzar el equilibrio entre el crecimiento de la película y su disolución (Cabrera-Sierra et al., 2002b; Houyi et al., 2000).

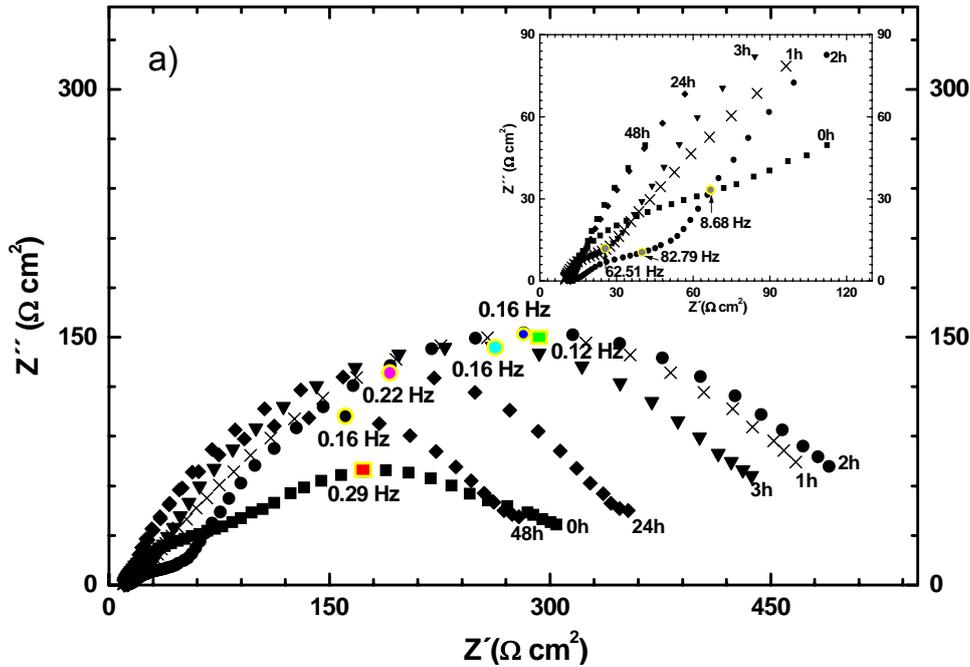


Fig. 4: Diagramas de Nyquist obtenidos para diferentes tiempos de inmersión. ■)0, ×)1, ●)2, ▼)3, ◆)24 y ♦) 48hrs.

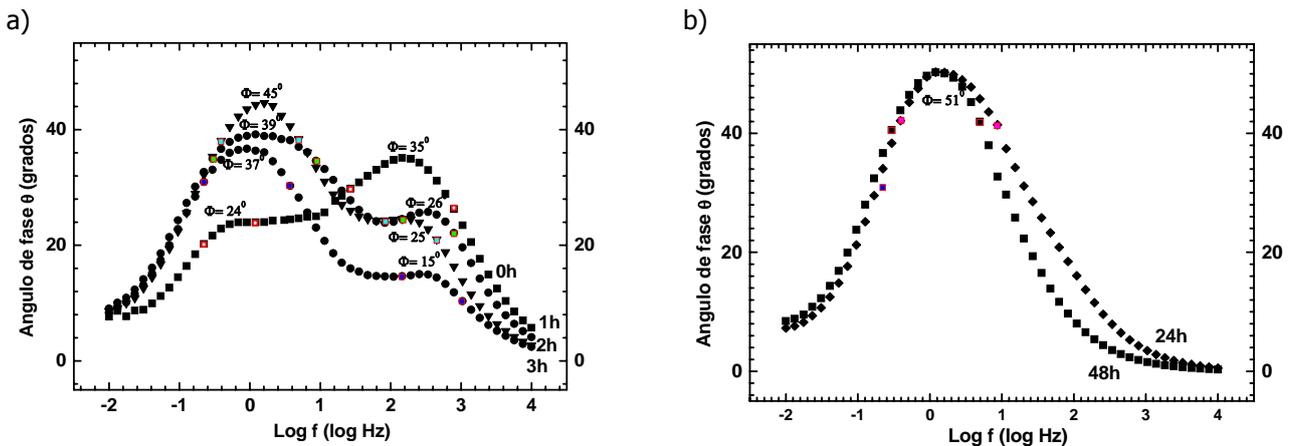


Fig. 5: Diagramas de Bode. (a) ■)0, ●)1, ▼)2, ●)3. (b) ◆)24, ■) 48hrs, en el sistema (API_{PC} /NACE).

Las Figuras (5a) y (5b) muestran los diagramas de Bode correspondientes para los tiempos indicados. Aquí se puede observar que para las primeras tres horas se presentan un comportamiento similar y que al menos se tienen dos constantes de tiempo (τ_1) y (τ_2). En el rango de frecuencia cercano a los 10 KHz. se observa un comportamiento resistivo, para estos tiempos de inmersión, siendo el tiempo de 3 hrs. el que presenta el menor valor, también se observa que a 0 hrs. se tiene un ángulo de inflexión mayor de 35° para (τ_1) y un valor de 45° para (τ_2) para un tiempo de 2 hrs. En este rango de frecuencia un ángulo de fase igual a 0° esta presente para los tiempos de 24 y 48 hrs. En la figura (5b) con un ángulo de inflexión para ambos tiempos de 51° y ángulos de defasamientos de 7° y 8° respectivamente. La diferencia en la frecuencia y el valor del ángulo de fase a la cual la constante de tiempo esta presente indica que el proceso asociado se modifica como consecuencia de la evolución de la interfase (API_{PC}/NACE), o porque el proceso de corrosión es diferente a diferentes tiempos de inmersión, debido a diferencias en composición o en morfología de la película. Además, las diferencias observadas en las magnitudes de impedancia, así como en la forma de los semicírculos y el número de constantes de tiempo, son asociados también con cambios en la morfología de las películas, su cristalinidad, y su composición química. Por lo anterior, los resultados presentados hasta ahora indican dos tipos de comportamiento electroquímico debidos a dos diferentes tipos de composición o de morfología.

La Figura 6 muestra el circuito eléctrico propuesto por Randles (Cabrera-Sierra et al., 2002b) que ha sido utilizado para describir el proceso de corrosión que ocurre sobre la superficie del electrodo. Este circuito considera los siguientes elementos:

La resistencia de la solución (R_s), la resistencia a la transferencia de carga (R_{TC}) y la de la película (R_{pel}). También están consideradas; la capacitancia de la doble capa (C_{dc}) y la capacitancia de la película (C_{pel}). Las cuales se ven afectadas por la presencia de imperfecciones en la superficie del metal, por lo que no hay un comportamiento ideal; estas capacitancias son substituidas por un elemento de fase constante, CPE (de sus siglas en inglés). Es decir, (C_{dc}) se substituye por (CPE_{dc}) y (C_{pel}) por (CPE_{pel}). CPE es un elemento en el cual el valor de la admitancia ó de la impedancia es función de la frecuencia y cuya fase es independiente de ella. La admitancia (Y_Q) y la impedancia (Z_Q) se definen por las, ecuaciones 1 y 2 (Houyi et al., 2000):

$$Y_Q = Y_0 (j\omega)^n \tag{1}$$

$$Z_Q = 1/Y_0 (j\omega)^{-n} \tag{2}$$

Donde el subíndice (Q) representa al CPE, (Y_0) es el módulo de impedancia, (ω) es la frecuencia angular y (n) es la fase. Por lo tanto, el capacitor es considerado ideal cuando ($n = 1$), y no ideal (superficie rugosa ó porosa) cuando $0.5 < n < 1$ (Houyi et al., 2000).

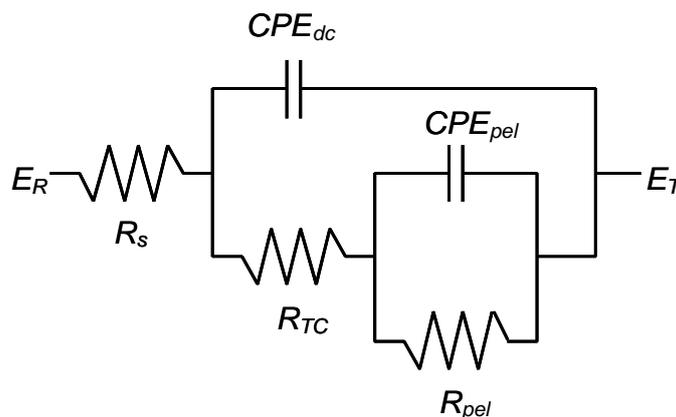


Fig. 6: Circuito equivalente para el acero (API-X52) para interpretar el comportamiento del sistema (API_{ST}/NACE).

En este diagrama (Fig. 6) los dispositivos enunciados tienen el siguiente significado:

- E_R = Electrodo de referencia.
- R_s = Resistencia de la solución.
- CPE_{dc} = capacitancia de la doble capa.
- R_{TC} = Resistencia a la transferencia de carga.
- R_{pel} = Resistencia de adsorción.
- CPE_{pel} = capacitancia de adsorción.
- E_T = Electrodo de trabajo.

Para establecer el comportamiento de la interfase acero ($API_{PC}/NACE$) modificada la superficie con productos de corrosión formados a diferentes tiempos de inmersión los espectros de impedancia fueron caracterizados utilizando el circuito eléctrico mostrado en la Figura 6.

La Figura 7 muestra los mejores ajustes para cada uno de los sistemas, observándose que el ajuste es satisfactorio en la mayoría de los casos. Las líneas continuas corresponden al ajuste usando el circuito equivalente de la Figura (6) y los puntos corresponden a los valores experimentales.

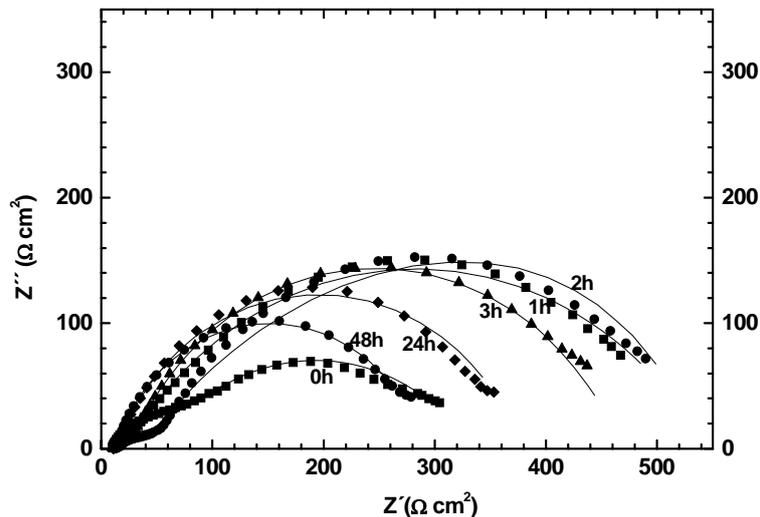


Fig. 7: Diagrama de Nyquist obtenido para los tiempos de Inmersión. (■)0, (■)1, (●)2, (▲)3, (◆)24, (●) 48 hrs.)

La Tabla 3 muestra los valores de los parámetros que representan el mejor ajuste para los datos experimentales con el circuito de la Figura (6) donde se puede ver claramente que el valor de la resistencia a la solución (R_s), para las condiciones experimentales, varía muy poco con el tiempo de inmersión (10 a 15 $\Omega\text{ cm}^2$). En un medio alcalino amargo se obtuvieron valores de (R_s) del mismo orden (entre 34 y 39 $\Omega\text{ cm}^2$).

Por otro lado los valores del (CPE_{dc}), asociados a la capacitancia de la doble capa, muestran valores similares para los tiempos de inmersión de 0 a 3 hrs. sin embargo, a tiempos de 24 y 48 hrs. hay un aumento de su valor. Los valores de (CPE_{pel}) por el contrario tienden a disminuir con el incremento en el tiempo de inmersión, lo que probablemente sea ocasionado por la presencia de una película de productos de corrosión más compacta.

En cuanto a los valores de (n) asociados a la rugosidad o porosidad de la superficie de la doble capa varían de 0.7 para un tiempo de inmersión de 0 hrs. a valores entre 0.8, indicando una menor rugosidad de la película de productos de corrosión al incrementarse el tiempo de inmersión. Sin embargo, tal como se muestra en las

Figuras (2a-2c), la superficie de la película es porosa; por lo que se podría considerar que se tienen dos películas una primera compacta y otra externa porosa.

Tabla 3: Resultados de los diagramas típicos de Nyquist obtenidos para diferentes tiempos de inmersión de los circuitos eléctricos utilizados para el mejor ajuste de los diagramas de impedancia, de la interfase API_{CP}/NACE.

Tiempo (hrs.)	R _s Ω cm ²	CPE _{dc}		R _{TC} Ω cm ²	CPE _{pel}		R _{pel} Ω cm ²
		Y _o x 10 ⁴	n		Y _o x 10 ⁴	n	
0	10	3	0.71	257	33	0.61	244
1	10	0.8	0.90	516	21	0.60	516
2	15	1.3	0.80	489	20	0.70	489
3	10	2.1	0.80	433	18	0.70	433
24	11	22	0.70	179	4	1	332
48	12	29	0.80	196	3	1	230

Para los valores de (R_{TC}) se observa una tendencia a incrementarse con el tiempo de inmersión de 0 a 3hrs. y para tiempos de 24 y 48 hrs. se observa una disminución del valor. Los valores aquí obtenidos son mayores que los que se presentan en medio amargo alcalino. Para (R_{pel}) se puede observar que su valor se incrementa para las primeras horas pero posteriormente tiende a disminuir.

En esta etapa el material inmerso en la solución NACE es sometido a diferentes barridos cíclicos de potencial. El barrido se inicia al potencial de (E_{i=0} = -0.7 V) a circuito abierto en dirección positiva y a diferentes potenciales de inversión (E_{+λ} = -0.6, -0.5, -0.4, -0.3, -0.2 y -0.1 V), a dicho potencial se invierte la dirección del barrido hasta alcanzar el potencial de (E_{-λ} = -1.0V) y finalmente se invierte la dirección del barrido hasta alcanzar el potencial a circuito abierto, para seis ciclos consecutivos.

En la Figura (8) se observan los voltamperogramas para los diferentes potenciales de inversión (E_{+λ}), para el sexto ciclo. Es importante mencionar que en todos los casos se forman dos picos, no así a (E_{+λ} = -0.6 V), donde solo se observa la formación de un solo pico.

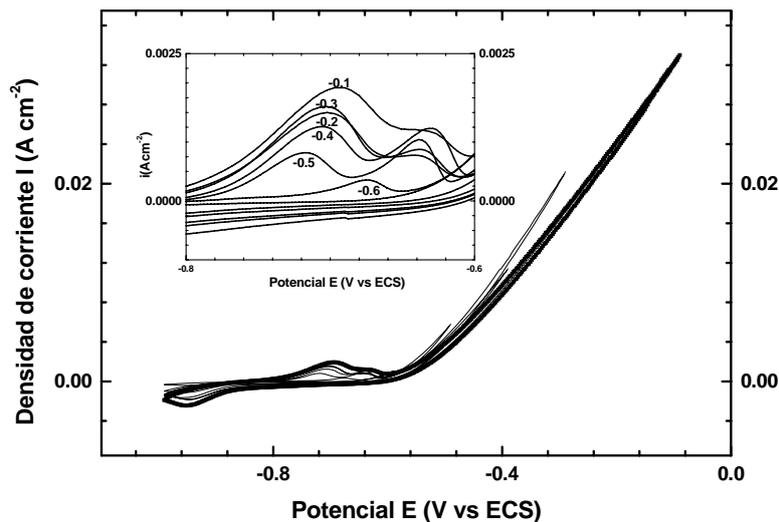


Fig. 8: Curvas voltamperométricas obtenidas para el acero API-X52, para la formación de productos de corrosión, a diferentes E_{+λ}= -0.6, -0.5, -0.4, -0.3, -0.2 y -0.1 V vs ECS.

Las figuras (9a-9c) muestran las micrografías obtenidas por MEB, para las superficies de los electrodos modificados a los potenciales de inversión de (-0.6, -0.4 y -0.2 V) y seis ciclos, donde se observa un ataque no uniforme para un ($E_{+λ} = -0.6$ V) en la figura (9a) aquí se pueden apreciar aún las líneas de desbaste; mientras que un ataque mayor a -0.4 V se puede apreciar en la figura (9b). Finalmente para un ($E_{+λ} = -0.2$ V) se observa la formación de una película de productos de corrosión no homogénea en la figura (9c).

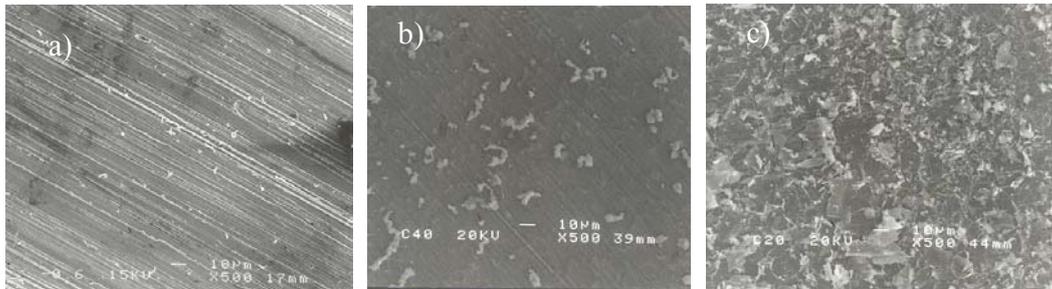


Fig. 9: Micrografías obtenidas para los diferentes productos de corrosión por voltamperometría cíclica para $E_{+λ}$. a) -0.6, b) -0.4 y c) -0.2, iniciando el barrido a $E_{i=0} = -0.7$, $v = 20$ mVs⁻¹.

En la Figura (10) se muestran las micrografías de las superficies del acero una vez que los productos de corrosión han sido removidos donde se observa la presencia de picaduras aún al menor potencial de inmersión ($E_{+λ} = -0.6$ V). Esto es debido a los diferentes procesos de difusión que ocurren a través de la película de productos de corrosión, tomando lugar la difusión de los iones (Fe^{2+}) y el hidrógeno atómico (H^0). Se ha encontrado que la difusión del hidrógeno atómico es la etapa limitante del proceso de corrosión, por lo que un aspecto importante es la evolución del proceso de corrosión seguido por ampollamiento y picaduras sobre la superficie del acero, este cambio puede ser profundo e influir en el proceso de corrosión desde la ruptura de los productos de corrosión formados hasta el proceso de difusión del hidrógeno atómico a través de los mismos productos formados.

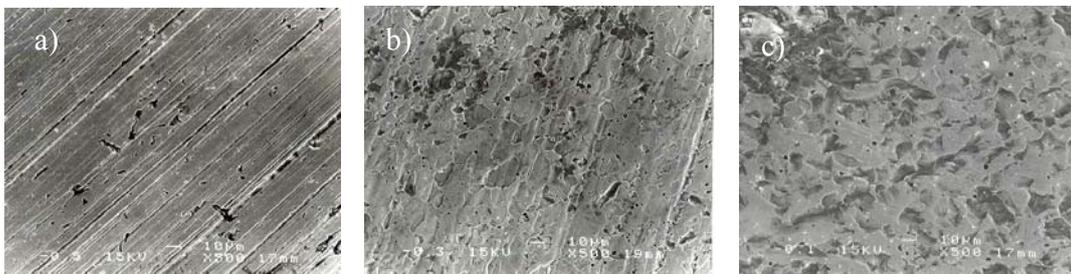


Fig. 10: Micrografías obtenidas después de haber removido los productos de corrosión formados para $E_{+λ}$ a -0.6, b. -0.4 y 4c. -0.2 V, comenzando en $E_{i=0} = -0.7$ V a una $v = 20$ mVs⁻¹.

En la figura (11) se muestran los diagramas de Nyquist para los diferentes potenciales de inversión, modelados con el circuito equivalente de la figura (6), donde se puede observar una buena correlación con el circuito propuesto.

La Tabla (4) muestra los valores de los parámetros obtenidos con el circuito equivalente mostrado en la Figura (6), para el mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a diferentes potenciales de inversión, donde se puede observar que el valor de (R_s) es prácticamente constante, mientras que las (CPE_{dc}) y (CPE_{pel}) tienden a disminuir a medida que se desplaza el potencial en sentido positivo; los valores de (n) son muy próximos a la

unidad. Estos resultados ponen en evidencia que la formación de la película de (FeS₂) reduce considerablemente la velocidad de corrosión. Los valores de capacitancia de adsorción (C_{dc}) y de (C_{pel}) de la tabla (5), fueron calculados con las ecuaciones (3) y (4) respectivamente.

$$C = (Y_0 R^{1-n})^{1/n} \tag{3}$$

$$C = (Y_0 R_{AF})^{1/n} / R_{AF} \tag{4}$$

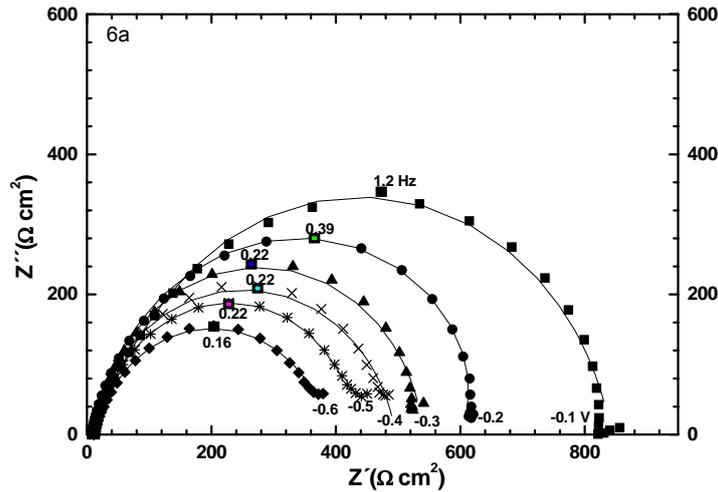


Fig. 11: Diagrama de Nyquist para el sistema (API_{CP}/NACE), para los diferentes potenciales de inversión, las líneas continuas corresponden al ajuste usando el circuito equivalente de la Figura (6) y los puntos corresponden a los valores experimentales.

Tabla 4: Parámetros obtenidos para el mejor ajuste de los resultados obtenidos a diferentes potenciales de inversión, E_{+λ} = -0.6, -0.5, -0.4, -0.3, -0.2 y -0.1 V vs ECS.

-E _{+λ} V	R _s Ω cm ²	CPE _{dc}		R _{TC} Ω cm ²	CPE _{pel}		R _{pel} Ω cm ²
		Y _o x 10 ⁴	n		Y _o x 10 ⁴	n	
0.6	11	30	0.80	34	150	1	384
0.5	12	10	0.90	43	8	0.90	294
0.4	9	15	0.90	64	170	1	481
0.3	10	10	0.90	105	120	1	525
0.2	8	6	0.90	203	3	1	430
0.1	10	1.6	0.90	423	1	1	409

Tabla 5: Resultados de las C_{dc} y C_{pel}, obtenidos con las ecuaciones 1 y 2.

-E+λ /V	C _{dc} /(μFcm)	C _{pel} /μFcm)
0.6	1817	15000
0.5	677	320
0.4	1056	17000
0.3	735	12400
0.2	474	300
0.1	103	100

Sin embargo estos valores son aleatorios; por lo que se puede pensar que existe un proceso de disolución de la película y crecimiento de una nueva película probablemente de diferente composición. Finalmente del análisis de los resultados obtenidos se puede establecer que las películas formadas por voltametría cíclica a ($E_{+λ} \geq -0.3$ V), son más protectoras que las formadas de manera natural por inmersión. Sin embargo, deberá llevarse a cabo un análisis más detallado de los diferentes parámetros cinéticos involucrados.

CONCLUSIONES

Los valores de (E_{corr}) se desplazan en dirección noble a medida que se incrementa el tiempo de inmersión. Por otro lado los valores de resistencia a la polarización obtenidos por la técnica de (R_p) son del mismo orden para tiempos de inmersión de 0 a 24 hrs. sin embargo, a 48 hrs. esta se incrementa, además la (I_{corr}) obtenida por (R_p) y Tafel tiende a disminuir conforme se incrementa el tiempo de inmersión, por lo que la (v_{corr}) también disminuye.

El análisis por EIE muestra que la presencia de los productos de corrosión depende tanto del método empleado para obtener la película de productos de corrosión como de las condiciones en las que fue obtenida.

El análisis de EIE utilizando el circuito de Randles permite establecer que se llevan a cabo procesos de disolución y crecimiento de la película de productos de corrosión. Por EIE y MEB se establece que las películas obtenidas por inmersión son más porosas que las obtenidas por voltametría cíclica.

Finalmente la superficie del acero modificado y sin modificar después de ser expuesto al medio ácido amargo presenta picaduras.

AGRADECIMIENTOS

Los presentes autores manifiestan su agradecimiento a las instituciones: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, Instituto Politécnico Nacional (IPN-COFAA) y a la Universidad Autónoma Metropolitana.

REFERENCIAS

- Cabrera-Sierra, R.; González, I.; Sosa, E.; Oropeza, T.; González, I. (2002a); *Electrochemical study on carbon steel corrosion process in alkaline sour media*, Electrochim. Acta: 47, 2149.
- Cabrera-Sierra, R., Oropeza, M.T.; Gonzalez, I. (2002b); *Stability study of Iron Sulfide Films, Electrochemically Grown on Carbon Steel, in Different Electrolytic Media*, Corr.: 58, 8.
- Foroulis, Z. A. (1993); *Role of solution pH on wet H₂S cracking in hydrocarbon production*. Corrosion, Prevention and Control: 84, August.
- Houyi, Ma; Xiaoliang, C.; Guiqiu, L.; Shenhao, C.; Zhenlan, Q. Shiyong, Z.; Lin, N. (2000); *The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions*, Corr. Sci.: 42, 1669.
- Kissinger, H.E. (1956); J. Res. Natl. Stand. (U.S.), 57(4), 217-221.
- Liu, C., Bi, Q.; Leyland, A. and Matthews A. (2003); *An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modeling*, Corr. Sci.: 45(6), 1243-1256.
- Pound, B.G.; Sharp, R.M.; Wright, G.A.; (1985); *The corrosion of carbon steel and stainless steels in simulated geothermal media*, Aust. J. Chem.: 38, 1133-1140.

Ramanarayanan, T.A.; Smith, S.N. (1990); *Corrosion of iron in gaseous environments and in gas-saturated aqueous environments*, Corrosion: 46(1), 66

Robinson, S., Winnick, J. (2002); *Corrosion costs and preventive strategies in the United States*. Supplement to Materials Performance. July.

Shoesmith, D.W.; Taylor, P.M.; Bailey, G.; Owen, D.G.J. (1980); *The formation of ferrous monosulfide polymorphs during the corrosion of Iron by aqueous hydrogen sulfide*, Electrochem. Soc.: 127, 1007.

Tewari, P.H.; Campbell, A.B. (1976); Dissolution of iron sulfide (troilite) in aqueous sulfuric acid, J. Phys. Chem.: 80(17), 1844-1848.

Tewari, P.H.; Bailey, M.G.; Campbell A.B. (1979); *The erosion-corrosion of carbon steel in aqueous H₂S solutions up to 120°C and 1.6 MPa pressure*, Corr. Sci.: 19(7), 573-585

Veloz-Rodríguez, M.A. (2003); *Mecanismo de corrosión de acero al carbono en una solución amortiguada de ácido acético, cloruros y H₂S*, Tesis de Doctorado, UAM-Iztapalapa, México, Diciembre.

Webb, T.L., Kruger, J.E. (1970); *Differential thermal analysis*, vol. 1, *Fundamental aspects*, Academic Press, New York, 327 p.

Wikjord, A.G.; Rummery, T.E.; Doern, F.E.; Owen, D.G. (1980); *Corrosion and deposition during the exposure of carbon steel to hydrogen sulphide-water solutions*, Corr. Sci.: 20(5), 65-671

