



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

**CARACTERIZACIÓN POR TÉCNICAS  
ELECTROQUÍMICAS Y ESPECTROSCÓPICAS  
DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN ( $Fe_xS_y$ )  
FORMADOS SOBRE EL ACERO AL  
CARBONO EN MEDIOS AMARGOS ALCALINOS**

Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias  
presenta el

**M. en I. Q. Eliceo Sosa Hernández**

**Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa**

**Departamento de Química**

**División de Ciencias Básicas e Ingeniería**

**México, D. F.**

**Junio del 2002**

**A mis padres: Adela y Eliseo (Q.P.D), a esa mujer enjundiosa y de espíritu progresista.**

**A mi abuela Candelaria; a mis hermanos: José Luiz, Rubico, y Rocío; a mis sobrinos: Naty, Ingrid y Eliseo.**

**A mis amigos, compañeros y excompañeros del labo de los "Electro-Quates": Adrian, Gilberto, Israel, Roel, Isabel, Manuel, Paty B., Martín, Nora, Dora, Arístides, Raquel, Jesus y Policarpo. Especialmente al grupo de los 7 por la tenacidad de emprender este proyecto: Nacho, Teresita, Rene, Roman, Margarita, isaura. A mi "co-worker", J.L. Nava. A todos gracias por el apoyo recibido durante mi estancia.**

**A Rolando T. y Fernando H. por la fructífera colaboración y a Luis L. por las caracterizaciones de SEM.**

**A mis amigos: Buba, José, Elena, Beto, "Joven Beto", Pierre, Marie-Laure, Irene, Lorena, Lizbeth, el "Güero", el salvaje más loco, y a la familia Pineda Rodríguez.**

**ESTE TRABAJO SE REALIZÓ BAJO LA ASESORIA DE:**

**Dra. Mercedes T. Oropeza G.**

**y**

**Dr. Ignacio González Martínez.**

**y se llevó a cabo en las instalaciones del área de electroquímica de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, en colaboración con:**

- **Centro de Investigaciones en Energía (CIE, UNAM) coordinado por la Dra. Marina E. Rincón.**
- **Laboratorio de Electroquímica (Universidad de Guadalajara) coordinado por el Dr. Norberto Casillas.**
- **Laboratorio de Electroquímica y Caracterización de Materiales (Universidad de Puerto Rico, Campus Río Piedras) coordinado por el Dr. Carlos Cabrera.**

**y se realizó con apoyo financiero de:**

**Consejo Nacional de Ciencia y tecnología (CONACyT)  
(Proyecto. No. 32689-E).**

**Petróleos Mexicanos (PEMEX Refinación)  
(Proyecto No. DDA- 01008)**

**Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).  
(Proyecto FIES 98-13-II)**

**E. Sosa y asesores agradecen a los integrantes del jurado:**

|                                       |                           |                   |
|---------------------------------------|---------------------------|-------------------|
| <b>Dr. Ignacio González Martínez</b>  | <b>(UAM-I)</b>            | <b>Presidente</b> |
| <b>Dr. Hugo Sánchez Soriano.</b>      | <b>(UAM-I)</b>            | <b>Secretario</b> |
| <b>Dr. Máximo Pech Canul.</b>         | <b>(CINVESTAV-Mérida)</b> | <b>Vocal</b>      |
| <b>Dr. Norberto Casillas Santana.</b> | <b>(UDG)</b>              | <b>Vocal</b>      |
| <b>Dr. Mario A. Romero Romo.</b>      | <b>(UAM-A)</b>            | <b>Vocal</b>      |
| <b>Dr. Carlos Raul Cabrera</b>        | <b>(UPR, Rio Piedras)</b> | <b>Vocal</b>      |

**por sus atinados comentarios y sugerencias para el mejoramiento y perfeccionamiento de este trabajo.**

**Agradecemos a los Revisores anónimos y Editores de Corrosion Science, Electrochimica Acta, Corrosion (NACE) y J. of Applied Electrochemistry, por sus observaciones y sugerencias realizadas para enriquecer las discusiones de los trabajos publicados. También al Dr. Máximo Pech por las aportaciones dadas a nuestro equipo de trabajo en las discusiones de los resultados de impedancia.**

**Deseo expresar mi agradecimiento y respeto a la Dra. Mercedes T. Oropeza y al Dr. Ignacio González por todo el apoyo recibido de manera incondicional durante el desarrollo de este trabajo.**

## Resumen

La corrosión del acero al carbono en los ambientes de plantas de refinación de petróleo es un problema grave que ocasiona grandes pérdidas materiales, energéticas, económicas y en algunos casos, pérdidas humanas. La formación de sulfuros de hierro no estequiométricos insolubles que se adhieren al metal es una de las características principales de este proceso, dado que la presencia de la película de sulfuros sobre el acero previene el ataque inmediato de los agentes oxidantes del medio sobre el metal y modifica la cinética de otras etapas involucradas en el proceso de corrosión. La naturaleza, el espesor y las propiedades químicas de estas películas dan el carácter protector y están controlados por el potencial y el tiempo de crecimiento. Las observaciones anteriores han despertado el interés de estudiar la naturaleza fisicoquímica de los productos de corrosión adheridos al acero al carbono para conocer sus propiedades pasivantes y su efecto en la corrosión del acero.

En este trabajo se usa una metodología electroquímica para formar películas de sulfuro de hierro no estequiométrico ( $\text{Fe}_x\text{S}_y$ ) sobre acero al carbono en un medio 0.1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  y 500 ppm de  $\text{CN}^-$ . Con el fin de buscar un medio adecuado para realizar su caracterización electroquímica, se realizó un estudio de estabilidad en diferentes medios electrolíticos. El estudio mostró que estas películas son estables en un medio alcalino amargo que simula la composición promedio de los condensados de las plantas catalíticas de PEMEX, México (0.1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  y 10 ppm de  $\text{CN}^-$ ). Posteriormente, se prepararon películas de sulfuro de hierro en función del tiempo de perturbación (diferente estequiometría). Los estudios por voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), mostraron la presencia de tres películas con distintas propiedades fisicoquímicas y eléctricas que dependen del tiempo de formación de la película. El análisis de los espectros de EIS, empleando un modelo de circuito equivalente, establece las siguientes etapas en el proceso de corrosión de la interface acero/película/medio electrolítico: la reacción de oxidación (interface metal/película) y la difusión del  $\text{Fe}^{2+}$  desde la interface sustrato/película al interior de la película así como del  $\text{H}^0$  desde la interface medio/película al interior de la película. La

caracterización de la morfología superficial realizada por microscopía electrónica de barrido (SEM) muestra que estas películas tienen un carácter homogéneo. Sin embargo, el estudio de reactividad superficial mediante espectroscopia fotoelectroquímica de barrido (SPECM), en 0.1M  $K_3[Fe(CN)_6]$ , reveló que éstas son heterogéneas y además, protectoras. La caracterización química superficial por XPS muestra picos característicos de sulfuros de hierro, tales como pirrotita y  $S^0$ . Además, los análisis por XPS del perfil de profundidad de la película muestran fases ricas en hierro próximas a la interface metal/película y fases menos ricas en hierro, en la superficie de la película. Los análisis de los picos O 1s, Fe 2p y S 2p mediante el ajuste con funciones Lorentzianas muestran, por una parte, especies de hidróxidos y agua a través de la película, incorporadas a ésta durante la oxidación electroquímica del acero en el medio amargo. Por otra parte, estos análisis muestran distintos entornos químicos del hierro a través de la película. Esto confirma que el proceso de difusión de los iones hierro a través de la película, detectado en los diagramas de EIS, se lleva a cabo por un mecanismo de "difusión química". Los diferentes resultados de caracterización permitieron proponer un mecanismo del proceso de corrosión del acero en medios amargos alcalinos muy diferentes a lo informado hasta ahora en la literatura. La presencia de óxidos y sulfuros de hierro con diferente relación estequiométrica dentro de la película permiten proponer procesos de conducción iónica y electrónica en la película.

Por último, mediante EIS, SEM y SPECM se caracterizaron superficies de acero al carbono con diferentes daños superficiales como la corrosión generalizada y la localizada (ampollamiento), inducidos en medios amargos ( $HS^-$ ) y tiosulfatos. La caracterización por EIS muestra que los productos de corrosión formados en tiosulfatos son poco protectores, mientras que los formados en medios amargos son más protectores. Además, se observaron considerables modificaciones en el proceso de corrosión por el efecto del estado superficial del acero al carbono.

## Abstract

Corrosion of carbon steel in petrochemical industry environments is of main importance since this phenomenon is responsible for economic, material, energetic and some times human losses.

Iron sulphide formation in non-stoichiometric composition is produced as an adherent non-soluble film that protects metals from being damaged by oxidative agents in the environment. That film modifies the kinetic rates of corrosion processes. The protective character of protective film is defined by the following factors: the nature, the thickness and the chemical properties; all these factors are controlled by the applied potential and the growing time. The above mentioned factors have motivated the systematic approach presented in this work to characterize the chemical nature of corrosion products in order to know the passivating properties and their effects on the steel corrosion.

An electrochemical protocol was used to produce non-stoichiometric iron sulphide films ( $\text{Fe}_x\text{S}_y$ ) on a 1018 carbon steel plate that was immersed into a 0.1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , 500 ppm  $\text{CN}^-$  medium. Electrochemical characterization of these films was done by a stability study in several electrolytic media. This stability study showed that films are stable in a sour alkaline media which simulates the average composition of condensated sour waters in a refinery of PEMEX, México (0.1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , 10 ppm  $\text{CN}^-$  as NaCN). Additionally, iron sulphide films were prepared with different perturbation times (different stoichiometric rates). Cyclic voltammetry studies (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) showed the presence of films having different physico-chemical and electrical properties depending on the formation times. Analysis of EIS spectra, by equivalent circuit models, allowed to establish that any corrosion process at the interface steel/film/electrolytic media exhibits the following stages: oxidation reaction at the metal/film interface; diffusion of  $\text{Fe}^{2+}$  ions from the metal/corrosion products interface through the film; and diffusion of atomic hydrogen ( $\text{H}^0$ ) from the electrolyte/corrosion products interface toward the substrate. Surface chemical characterization by Scanning Electronic Microscopy (SEM) shown that these films seem to have an homogeneous

character. However, surface reactivity study by Scanning Photo-Electrochemical Microscopy (SPECM) in 0.1M  $K_3[(Fe(CN)_6)]$ , reveal that they are heterogeneous and protectives. The surface chemical characterization by XPS presents peaks corresponding to iron sulphide, such as pyrrrotite as well as  $S^0$ . In addition, analysis depth profiles by XPS shown a rich iron phase in metal/film interface and a poor iron phase near film surface. The O 1s, Fe 2p and S 2p peak analysis using Lorentzian functions indicated that, during film growth both  $H_2O$  and/or hydroxyl groups are incorporated into the film structure during its electrochemical oxidation. These results confirm that iron posses different chemical shift through the film. This fact confirms that iron diffusion process is carried out by "diffusion chemical" mechanism. In addition, oxide and sulphide iron present in different non-stoichiometric composition into the film suggests that ionic and electronic process are involved.

Finally, using EIS, SEM y SPECM carbon steel surface with different surface conditions (damages) such as generalized and localized (blistering) corrosion, induced in sour ( $HS^-$ ) and thiosulphate media, were characterized. EIS characterization showed that corrosion products formed in thiosulphate media are less protective than those formed in sour media. In addition, it was observed that the corrosion process was affected by the surface condition of the carbon steel plate.

|  |            |
|--|------------|
| <b>INDICE DE FIGURAS.</b>  | <b>I</b>   |
| <b>INDICE DE TABLAS.</b>   | <b>III</b> |
| <b>INTRODUCCIÓN GENERAL.</b>   | <b>1</b>   |
| <b>1. ANTECEDENTES.</b>  |            |
| <b>1.1 Generalidades del fenómeno de corrosión.</b>  | <b>7</b>   |
| <b>1.2 Generalidades de la corrosión del acero en los medios amargos.</b>  | <b>7</b>   |
| 1.2.1 Estudios sobre velocidades de corrosión y crecimiento de películas corrosivas en ambientes amargos.  | 7          |
| 1.2.2 Estudio del mecanismos de corrosión del acero al carbono en medios alcalino amargos.   | 8          |
| 1.2.3 Caracterización de los productos de corrosión formados sobre acero en medios amargos   | 10         |
| <b>1.3 Generalidades del fenómeno de pasividad.</b>  | <b>11</b>  |
| 1.3.1 Estructura de las películas pasivas.   | 14         |
| 1.3.1.1 Modelo de película cristalina (bicapa).  | 14         |
| 1.3.1.2 Modelo de estructura polimérica amorfa hidratada (película delgada).   | 15         |
| 1.3.2 técnicas experimentales para la formación de películas.  | 15         |
| 1.3.3 Técnicas experimentales para investigar la estructura, composición y propiedades electrónicas de películas pasivas crecidas sobre acero.                             | 15         |
| 1.4 Diagáma de potencial – pH (Pourbaix) para el hierro en ambientes amargos.  | 18         |
| 1.5 Estabilidad de las fases de sulfuros a bajas temperaturas.   | 18         |
| <b>1.6 Objetivos</b>   | <b>20</b>  |
| <b>1.7 Estructura de la tesis</b>  | <b>22</b>  |
| <b>2. EXPERIMENTAL.</b>  | <b>25</b>  |
| <b>2.1 Celda electroquímica.</b>   | <b>24</b>  |
| <b>2.2 Electrodo de trabajo.</b>   | <b>24</b>  |
| <b>2.2.2 Pretratamiento mecánico realizado a los electrodos de trabajo.</b>  | <b>25</b>  |
| <b>2.3 Métodos y procedimientos.</b>   | <b>25</b>  |
| 2.3.1 Estudio de estabilidad de una película de $Fe_xS_y$ en diferentes medios electrolíticos.   | 25         |
| 2.3.1.1 Preparación de una película de $Fe_xS_y$ sobre acero al carbono.   | 25         |
| 2.3.1.2 Medios electrolíticos utilizados en la caracterización de una película de $Fe_xS_y$ .  | 27         |
| 2.3.1.3 Caracterización de las películas de $Fe_xS_y$ .  | 27         |
| 2.3.2 Influencia del tiempo de perturbación en la formación electroquímica de las películas de sulfuro de hierro no-estequiométrico formadas en el medio alcalino amargos. | 28         |
| 2.3.2.1 Preparación de películas de $Fe_xS_y$ sobre acero al carbono.  | 28         |
| 2.3.2.2 Caracterización de las películas de $Fe_xS_y$ .  | 28         |
| 2.3.3 Estudios de caracterización del proceso de corrosión en una película pasiva de $Fe_xS_y$ .   | 28         |
| 2.3.3.1 Preparación de la película de $Fe_xS_y$ .  | 28         |
| 2.3.3.2 Caracterización de la película pasiva de $Fe_xS_y$ .   | 28         |
| <b>2.3.4 Estudio de caracterización del proceso de corrosión en función del estado superficial.</b>  | <b>29</b>  |

|   |           |
|---|-----------|
| 2.3.4.1 Inducción de los diferentes daños superficiales sobre acero al carbono.   | 29        |
| <b>2.4 Técnicas de caracterización empeladas.</b>   | <b>29</b> |
| 2.4.1 Caracterización electroquímica por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).   | 30        |
| 2.4.2 Caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica (VC).   | 30        |
| 2.4.3 Caracterización superficial por microscopía electrónica de barrido (SEM).   | 31        |
| 2.4.4 Caracterización de la homogeneidad y reactividad superficial por microscopía foto-electroquímica de barrido (SPECM).  | 32        |
| 2.4.5 Caracterización química por espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS).  | 33        |
| <br>  |           |
| <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>  | <b>36</b> |
| <br>  |           |
| <b>3. ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE UNA PELÍCULA DE <math>Fe_xS_y</math> EN DIFERENTES MEDIOS ELECTROLÍTICOS.</b>   | <b>36</b> |
| <br>  |           |
| <b>3.1 Introducción</b>   | <b>36</b> |
| <br>  |           |
| <b>3.2 Estudio de caracterización por EIS.</b>  | <b>37</b> |
| 3.2.1 Efecto del medio electrolítico sobre la película de $Fe_xS_y$ .   | 37        |
| 3.2.2 Estudio comparativo de la respuesta de EIS a tiempo inicial y a 18 horas de inmersión.  | 39        |
| 3.2.2.1 Comportamiento electroquímico de la interface $Fe_xS_y$ /medio de sulfuros.   | 41        |
| 3.2.2.2 Comportamiento electroquímico de la interface $Fe_xS_y$ /medios neutros de nitratos y sulfatos.   | 42        |
| 3.2.2.3 Comportamiento electroquímico de la interface $Fe_xS_y$ /medio de boratos.  | 42        |
| <br>  |           |
| <b>3.3 Caracterización superficial por SEM.</b>   | <b>43</b> |
| <br>  |           |
| <b>3.4 Caracterización por SPECM de una superficie de acero al carbono 1018 y de una película de <math>Fe_xS_y</math> con diferentes estados superficiales.</b>   | <b>45</b> |
| 3.4.1 Determinación de los potenciales en el microelectrodo de oro y en la muestra.   | 46        |
| 3.4.2 Caracterización por SPECM del acero al carbono limpio.  | 49        |
| 3.4.3 Caracterización por SPECM de la película de $Fe_xS_y$ de referencia.  | 50        |
| 3.4.4 Caracterización por SPECM de películas de $Fe_xS_y$ después de un tiempo de inmersión 18 horas en los medios de sulfuros, nitratos, sulfato y boratos.  | 51        |
| 3.4.5 Comparación de los resultados de EIS, SEM y SPECM.  | 54        |
| <br>  |           |
| <b>3.5 Conclusiones.</b>  | <b>54</b> |
| <br>  |           |
| <b>4 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE PERTURBACIÓN EN LA FORMACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS DE SULFURO DE HIERRO NO-ESTEQUIOMÉTRICO FORMADAS EN UN MEDIO ALCALINO AMARGOS 1M DE <math>(NH_4)_2S</math> Y 500 PPM DE <math>CN^-</math>.</b> | <b>56</b> |
| <br>  |           |
| <b>4.1 Introducción</b>   | <b>56</b> |
| <br>  |           |
| <b>4.2 Caracterización de las películas de <math>Fe_xS_y</math> por técnicas electroquímicas.</b>   | <b>56</b> |
| 4.2.1 Voltamperometría cíclica.   | 56        |
| 4.2.2 Espectroscopía de impedancia.   | 63        |
| 4.2.2.1 Descripción del modelo de circuito equivalente utilizado en el ajuste de los diagramas de EIS.  | 68        |
| 4.2.2.2 Capacitancia de la doble capa.  | 71        |
| 4.2.2.3 Proceso de transferencia de carga .   | 72        |
| 4.2.2.4 proceso de difusión de los iones $Fe^{2+}$ .  | 72        |
| 4.2.2.5 Proceso de difusión del hidrógeno atómico.  | 73        |

|   |  |
|---|--|
| <b>4.3 Caracterización por técnicas espectroscópicas y SEM.</b>   | <b>74</b>                              |
| 4.3.1 Caracterización superficial de películas de $Fe_xS_y$ por SEM   | 74                                     |
| 4.3.2 Caracterización de la homogeneidad y de las propiedades eléctricas de las películas de $Fe_xS_y$ por espectroscopia fotoelectroquímica de barrido (SPECM).                      | 78                                     |
| 4.3.2.1 Caracterización por SPECM de una superficie de acero al carbono 1018 recién pulida (blanco).  | 78                                     |
| 4.3.2.2 Caracterización por SPECM de las películas de sulfuro de hierro formadas a diferentes tiempos.  |  |
| 4.3.2.2.1 Películas de sulfuro de hierro crecidas a tiempos cortos.   |  |
| 4.3.2.2.2 Películas de sulfuro de hierro crecidas a tiempos largos.   | 82                                     |
| 4.3.3. Caracterización superficial de las películas de $Fe_xS_y$ por difracción de rayos- x (XRD).  | 84                                     |
| 4.3.4 Caracterización superficial de las películas de $Fe_xS_y$ por espectroscopía de fotoelectrones de rayos- X (XPS).   | 87                                     |
| 4.3.4.1 Análisis de los picos Fe 2p, S 2p y O1s en función del tiempo de crecimiento de las películas de $Fe_xS_y$ .  | 87                                     |
| 4.3.4.2 Estructura de la película de $Fe_xS_y$  | 90                                     |
| <b>4. 4 Conclusiones.</b>   | <b>92</b>                              |
| <br>  |  |
| <b>5 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE UNA PELÍCULA PASIVA DE SULFURO DE HIERRO NO ESTEQUIOMETRICA CRECIDA ELECTROQUÍMICAMENTE SOBRE ACERO AL CARBONO EN UN MEDIO ALCALINO AMARGO.</b> | <b>94</b>                              |
| <b>5.1 Introducción</b>   | <b>94</b>                              |
| <b>5.2.- Crecimiento de las películas de <math>Fe_xS_y</math>.</b>  | <b>96</b>                              |
| <b>5.3 Caracterización por espectroscopía de impedancia.</b>  | <b>97</b>                              |
| 5.3.1 Análisis de los espectros de EIS.   | 99                                     |
| <b>5.4. Caracterization por XPS</b>   | <b>104</b>                             |
| 5.4.1 Análisis superficial por XPS de los productos de corrosión formados sobre acero al carbono en medios alcalino amargos.  | 104                                    |
| 5.4.2 Análisis químico por XPS del perfil de profundidad para la película formada electroquímicamente.  | 105                                    |
| 5.4.3 Estructura de la película de $Fe_xS_y$ .  | 106                                    |
| <b>5.5 Comparación de los mecanismos de corrosión del acero al carbono en los medios amargos</b>  | <b>110</b>                             |
| <b>5.5.1 Comparación de los modelos previos y el modelo de este trabajo.</b>  | <b>110</b>                             |
| <b>5.5.2 Descripción del modelo fisicoquímico en la interface arero al carbono/medio amargo propuesto en este trabajo.</b>  | <b>¡Error! Marcador no definido.12</b> |
| 5.5.2.1 Interface metal-película.   | 114                                    |
| 5.5.2.2 Seno de la película.  | 115                                    |
| 5.5.2.3 Interface película-medio alcalino amargo  | 115                                    |
| <b>5.5.3 Descripción general del modelo de impedancia asociado al proceso de corrosión propuesto.</b>   | <b>116</b>                             |
| <b>5.5 Conclusiones</b>   | <b>117</b>                             |

|   |            |
|---|------------|
| <b>6 ESTUDIO DE CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE CORROSIÓN EN SUPERFICIES DE ACERO AL CARBONO CON DIFERENTES CONDICIONES SUPERFICIALES.</b> | <b>119</b> |
| <b>6.1 Introducción.</b>  | <b>119</b> |
| <b>6.2 Caracterización por SEM de los diferentes estados superficiales.</b>   | <b>120</b> |
| <b>6.3 Caracterización por espectroscopía de impedancia electroquímica.</b>   | <b>123</b> |
| 6.3.1 Análisis del proceso de corrosión del acero al carbono con diferentes condiciones superficiales en un medio alcalino amargo.        | 129        |
| 6.3.1.1. Análisis de la resistencia de transferencia de carga   | 129        |
| 6.3.1.2. Análisis proceso de difusión de los iones $Fe^{2+}$ .  | 130        |
| 6.3.1.3. Análisis proceso de difusión del $H^0$ .   | 130        |
| 6.3.1.2 Capacitancia de pseudocapacitancias.  | 130        |
| 6.4 Caracterización por SPCM de la homogeneidad y reactividad de superficies de acero al carbono 1018 con diferentes daños superficiales. | 131        |
| 6.4.1 Caracterización por SPECM del acero al carbono limpio.  | 131        |
| 6.4.2 Caracterización por SPECM de superficies de acero al carbono dañadas por ampollamiento y corrosión generalizada.                    | 132        |
| <b>6.5 Conclusiones.</b>  | <b>135</b> |
| <b>7. CONCLUSIONES GENERALES.</b>   | <b>137</b> |
| <b>APÉNDICE 1</b>   | <b>140</b> |
| <b>APÉNDICE 2</b>   | <b>151</b> |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b>   | <b>153</b> |

## Indice de tablas

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tabla 1.1</b> Composición de las diferentes fases de sulfuros de hierro [Power et al., 1976].   | 17  |
| <b>Tabla 2.1</b> Composición típica del acero al carbono 1018. [Cabrera-Sierra et al., 1999].  | 25  |
| <b>Tabla 2.2</b> Baños electrolíticos utilizados en la caracterización de una película de $Fe_xS_y$ .  | 25  |
| <b>Tabla 2.3</b> Baños electrolíticos y tipo de perturbación electroquímica utilizada para inducir los diferentes daños superficiales.   | 27  |
| <b>Tabla 4.1</b> Valores correspondientes de los elementos eléctricos del circuito de la Figura 4.7, que mejor ajustaron los datos de impedancia obtenidos experimentalmente para películas de $Fe_xS_y$ formadas a diferentes tiempos.  | 68  |
| <b>Tabla 4.2</b> Valores de capacitancia y de resistencia difusional con sus correspondientes frecuencias para películas formadas a diferentes tiempos.  | 71  |
| <b>Tabla 5.1</b> Valores de los diferentes elementos del circuito eléctrico de la Fig. 5.4 usados para ajustar los espectros de la superficie limpia y la película de $Fe_xS_y$ formada durante 1'.  | 100 |
| <b>Tabla 5.2</b> Valores de capacitancia y resistencia a la difusión con sus correspondientes frecuencias para películas de $Fe_xS_y$ formadas en diferentes condiciones.  | 101 |
| <b>Tabla 5.3</b> Concentración de los elementos Fe, S, O y C en películas de productos de corrosión formadas sobre acero al carbono limpio después de medir el diagrama de EIS y en la película de $Fe_xS_y$ formada electroquímicamente. Ambas superficies fueron decapadas durante 1'. | 105 |

**Tabla 6.1** Valores de los elementos del circuito eléctrico usados para ajustar los diagramas de impedancia de la interface acero al carbono/medio alcalino amargo, en función del estado superficial.

## Indice de figuras

- Figura 1** Esquema de la interfase acero/sulfuro de hierro no- estequiométrico/medio amargo. 3
- Figura 1.1** Diagrama de Pourbaix para el acero ( $T= 298.15 \text{ }^\circ\text{K}$ ,  $P= 1 \text{ atm}$ ), en medio amargo ( $0.01 \text{ M}$  de  $\text{H}_2\text{S}$ ), usando  $\text{HCl}$  y  $\text{NaOH}$  como titulantes. Las diferentes fases mostradas en esta figura son independientes de la cinética y las condiciones de formación. [Base de datos: [WWW.olisystems.com/csp1.pdf](http://WWW.olisystems.com/csp1.pdf)] 18
- Figura 1.2** Diagrama de fases para sulfuros de hierro ( $\text{FeS} - \text{FeS}_2$ ) a temperaturas menores a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  [Power et al., 1976]. 19
- Figura 2.1.** Esquema de perturbación (a) y respuesta obtenida (b) en la preparación de una película homogénea de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$ . 26
- Figura 2.2** Diagrama esquemático durante la adquisición de las imágenes de SEM sobre una superficie (especimen). (a) Esquema de las partes del detector y de la columna de aceleración de electrones. (b) Esquema de perturbación sobre la muestra. 32
- Figura 2.3** Esquema del área de barrido realizada sobre el espécimen de acero al carbono durante (a) y esquema idealizado de las condiciones experimentales utilizado en las pruebas de SPECM (b). 33
- Figura 2.4** Diagrama esquemático de las condiciones experimentales (a) y del proceso de fotoemisión de electrones que es el principio básico del funcionamiento de la técnica de XPS. (b) Proceso de fotoemisión de un electrón del núcleo y (c) reacomodo de los electrones. 34
- Figura 3.1** Diagramas típicos de Nyquist sobre  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  en diferentes medios electrolíticos de caracterización : (i) alcalino amargo,  $\text{pH}=8.8$  ,(ii) Solución neutra  $0.1 \text{ M}$  de nitratos, (iii) solución neutra  $0.1 \text{ M}$  de sulfatos y (iv)  $0.645 \text{ M}$  de boratos,  $\text{pH}=8.5$ . 38

**Figura 3.2** Diagramas típicos de Bode de ángulo de fase sobre  $Fe_xS_y$  en diferentes medios electrolíticos de caracterización (i) alcalino amargo, pH=8.8, (ii) Solución neutra 0.1 M de nitratos, (iii) solución neutra 0.1 M de sulfatos y (iv) 0.645 M de boratos, pH=8.5. 39

**Figura 3.3a** Diagrama típico de Nyquist de la interfase acero/ $Fe_xS_y$ /medio alcalino amargo. 40

**Figura 3.3b** Diagrama típico de Bode de la interfase acero/ $Fe_xS_y$ / medio alcalino amargo. 40

**Figura 3.4a** Diagrama típico de Nyquist de la interfase acero/ $Fe_xS_y$ / medio neutro 0.1M de nitratos. 40

**Figura 3.4b** Diagrama típico de Bode de la interfase acero/ $Fe_xS_y$ / medio neutro 0.1M de nitratos. 40

**Figura 3.5a** Diagrama típico de Nyquist de la interfase acero/ $Fe_xS_y$ / medio neutro 0.1M de sulfatos. 40

**Figura 3.5b** Diagrama típico de Bode de la interfase acero/ $Fe_xS_y$ / medio neutro 0.1M de sulfatos. 40

**Figura 3.6a** Diagrama típico de Nyquist de la interfase acero/ $Fe_xS_y$ / medio 0.645M de boratos. 41

**Figura 3.6b** Diagrama típico de Bode de la interfase acero/ $Fe_xS_y$ / medio 0.645M de boratos. 41

**Figura 3.7** Imágenes de SEM de películas de  $Fe_xS_y$  formadas electroquímicamente sobre acero al carbono en un medio 1M de  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm de  $CN^-$ . a) Película de referencia y la misma película después de haber permanecido inmersa durante 18 horas en diferentes medios electrolíticos: b) sulfuro de amonio 0.1M, c) nitrato de sodio 0.1M, d) sulfato de sodio 0.1M y e) solución básica de borato de sodio. 44

**Figura 3.8** Voltamperometría cíclica típica de una muestra de acero al carbono recién preparada (limpia) en  $K_3[Fe(CN)_6]$  0.1M a una velocidad de barrido de 20 mV/s. 47

**Figura 3.9** Voltamperometría cíclica del microelectrodo de fibra óptica recubierto con oro en  $K_3[Fe(CN)_6]$  0.1M a una velocidad de barrido de 20 mV/s. 48

**Figura 3.10** Imágenes de SPECM sobre una muestra de acero al carbono recién pulido. (a) Mapa de actividad superficial y (b) perfil de corriente. 50

**Figura 3.11** Imágenes de SPECM sobre una película de  $Fe_xS_y$  formada electroquímicamente en 0.1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm de  $CN^-$ . (a) mapa de actividad superficial y (b) perfil de corriente. 51

**Figura 3.12** Imágenes de SPECM sobre películas de  $Fe_xS_y$  después de haber permanecido inmersas en diferentes medios electrolíticos: (a) 0.1M  $(NH_4)_2S$  y 10 ppm de  $CN^-$ ; (b) 0.1M  $NaNO_3$ ; (c) 0.1M  $Na_2SO_4$  y (d) buffer de boratos (pH= 8.5). Mapas de actividad superficial (a-d) y perfiles de corriente (a'-d'). 52

**Figura 4.1** Voltamperogramas típicos obtenidos sobre películas de  $Fe_xS_y$  en medio alcalino amargo 0.1M  $(NH_4)_2S$  y 10 ppm de  $CN^-$ . Los voltamperogramas fueron obtenidos a 20 mV/s iniciando el barrido de potencial en dirección negativa y positiva. Las películas fueron formadas durante la oxidación electroquímica del acero al carbono en medio alcalino amargo 1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm de  $CN^-$  a diferentes tiempos. Tiempos cortos: (a) 1' y (b) 5' y (c) tiempos largos de 30'. 58

**Figura 4.2** Influencia de las cargas anódicas y catódicas sobre el comportamiento voltamperométrico de las películas de  $Fe_xS_y$  con el tiempo de crecimiento de las mismas. Las cargas fueron evaluadas de los correspondientes voltamperogramas, cuando el barrido de potencial fue iniciado en diferentes direcciones: (a) proceso anódico con el barrido de potencial iniciado en dirección positiva, (b) proceso catódico con el barrido de potencial iniciado en dirección negativa y (c) proceso anódico con el barrido de potencial iniciado en dirección negativa. 62

**Figura 4.3** Diagramas típicos de Nyquist obtenidos para películas de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  (formadas previamente mediante oxidación electroquímica del acero durante 1'), a temperatura ambiente sin rotar el electrodo, en una solución 0.1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , 10 ppm  $\text{CN}^-$  (a). Las líneas continuas corresponden a los valores ajustados usando el circuito equivalente de la Fig. 4.7a y los puntos corresponden a los valores experimentales. 64

**Figura 4.4** Diagramas típicos de Nyquist obtenidos a temperatura ambiente sin rotar el electrodo en una solución 0.1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , 10 ppm  $\text{CN}^-$ , para películas de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  formadas previamente mediante oxidación electroquímica del acero a diferentes tiempos: tiempos cortos:(a) 5', (b) 10' y (c) 15'. Las líneas continuas corresponden a los valores ajustados usando el circuito equivalente de la Fig. 4.7a y los puntos corresponden a los valores experimentales. 64

**Figura 4.5** Diagramas típico de Nyquist obtenidos a temperatura ambiente sin rotar el electrodo en una solución 0.1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , 10 ppm  $\text{CN}^-$ , para películas de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  formadas previamente mediante oxidación electroquímica del acero a diferentes tiempos; tiempos largos:(a) 30' y (b) 60'. Las líneas continuas corresponden a los valores ajustados usando el circuito equivalente de la Fig. 4.7b y los puntos corresponden a los valores experimentales. 65

**Figura 4.6** Diagramas típicos de Bode (ángulo de fase vs.  $\log f$ ) obtenidos sin rotar el electrodo a temperatura ambiente, en una solución 0.1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  y 10 ppm  $\text{CN}^-$ , para películas de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  formadas previamente mediante oxidación electroquímica del acero a diferentes tiempos: (a) 1', (b) 5', (c) 10', (d)15', (e)30' y (f) 60'. Las líneas continuas corresponden a los valores ajustados usando los circuitos equivalentes de la Fig. 4.7 y los puntos corresponden a los valores experimentales. 66

**Figura 4.7** Circuitos equivalentes usados para ajustar los diagramas de impedancia obtenidos experimentalmente para películas de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  formadas durante la oxidación electroquímica del acero al carbono en medio alcalino amargo 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  y 500 ppm de  $\text{CN}^-$  a diferentes tiempos: a)  $t \leq 15$  minuto y b)  $t \geq 30$  minutos. 69

**Figura 4.8** Imágenes de SEM de películas de  $Fe_xS_y$  obtenidas durante la oxidación del acero en un medio alcalino amargo 1M  $(NH_4)_2S$ , 500 ppm  $CN^-$  a diferentes tiempos. a) 1', b) 5', c) 10', d) 15', e) 30' y f) 60'. 75

**Figura 4.9** Imágenes de los cortes de sección transversal de las películas de  $Fe_xS_y$  obtenidas durante la oxidación del acero en un medio alcalino amargo 1M  $(NH_4)_2S$ , 500 ppm de  $CN^-$  a diferentes tiempos. a) 1', b) 5', c) 15' y d) 30'. 77

**Figura 4.10** Imágenes de SPECM sobre un electrodo de acero al carbono recién pulido. (a) mapa de actividad superficial y (b) perfil de corriente faradaica. 79

**Figura 4.11** Imágenes de SPECM de películas de  $Fe_xS_y$  formadas en  $(NH_4)_2S$  0.1M y 500 ppm de  $CN^-$  a tiempos cortos: (a) 1', (b) 5', (c) 10' y (d) 15'. (a-d) Mapas de actividad superficial y perfiles de corriente (a' - d'). 81

**Figura 4.12** Imágenes de SPECM de películas de  $Fe_xS_y$  formadas en  $(NH_4)_2S$  0.1M y 500 ppm de  $CN^-$  a tiempos largos: (a) 30', (b) 60'. Mapas de actividad superficial (a y b) y mapas de corrientes (a' y b'). 83

**Figura 4.13.** Espectrogramas de XRD típicos de películas de  $Fe_xS_y$  formadas durante la oxidación electroquímica del acero al carbono en medio alcalino amargo a diferentes tiempos: a) 5', b) 30' y c) 60'. Los picos asignados corresponden a pirrotita (p) y azufre (s) e hierro del sustrato (Fe). 85

**Figura 4.14** Energías de enlace del Fe 2p y en películas de  $Fe_xS_y$  formadas en un medio 1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm  $CN^-$  a diferentes tiempos: (a) 1', (b) 5', (c) 10', (d) 15', y (e) 30'. (f) sustrato. 88

**Figura 4.15** Energías de enlace del S 2p en películas de  $Fe_xS_y$  formadas en un medio 1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm  $CN^-$  a diferentes tiempos: (a) 1', (b) 5', (c) 10', (d) 15' y (d) 30'. 89

**Figura 4.16** Energías de enlace del O 1s en  $Fe_xS_y$  formadas en un medio 1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm  $CN^-$  a diferentes tiempos: (a) 1', (b) 5', (c) 10', (d) 15' y (d) 30'. 90

**Figura 4.17** Diagrama esquemático del perfil de composición química la película de  $Fe_xS_y$  formada electroquímicamente a diferentes tiempos sobre acero al carbono en 1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm  $CN^-$ . 91

**Figura 5.1** Respuesta del transiente de corriente obtenida durante el crecimiento de la película de  $Fe_xS_y$  sobre acero al carbono 1018 en 1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm  $CN^-$ . 96

**Figura 5.2** Diagramas de EIS, obtenidos en un medio 0.1M  $(NH_4)_2S$  y 10 ppm  $CN^-$ , correspondientes al acero al carbono recién pulido y para una película de  $Fe_xS_y$  formada durante un minuto (curva i) en un medio 1M  $(NH_4)_2S$  and 500 ppm  $CN^-$ . (a) Diagramas de Nyquist y (b) Diagramas de Bode ( $\theta$  vs f). 98

**Figura 5.3** Análisis XPS del perfil de profundidad a través de la película de sulfuro de hierro formada electroquímicamente durante 1' en un medio 1M  $(NH_4)_2S$  and 500 ppm  $CN^-$ . Relación de composición Fe/S (a) y Fe/O (b ). 106

**Figura 5.4.** Diagrama XPS del Fe 2p sobre una película de sulfuro de hierro formada electroquímicamente durante 1' en un medio 1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm  $CN^-$  en función del tiempo de decapado (profundidad): (a) 1', (b) 10', (c)14', (d) 20' y (e) 29' y (f) sustrato (acero limpio con 5'. de decapado). 107

**Figura 5.5** Diagrama XPS del O 1s sobre una película de sulfuro de hierro formada electroquímicamente durante 1' en un medio 1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm  $CN^-$  en función del tiempo de decapado (profundidad): (a) 1' , (b) 10', (c)14', (d) 20' y (e) 29'. 108

**Figura 5.6** Diagrama esquemático de la estructura química de la película de  $Fe_xS_y$  formada electroquímicamente sobre acero al carbono en un medio 1M  $(NH_4)_2S$  y500 ppm  $CN^-$ . 109

**Figura 5.7** Esquema simplificado de los procesos que ocurren en la interfase metal/película /medio acuoso. 113

**Figura 5.8** Esquema tridimensional de los huecos octaédricos formados en la estructura cristalina de la pirita. 115

**Figura 6.1** Imágenes de SEM del acero al carbono limpio y con diferentes daños superficiales utilizados en la caracterización electroquímica. a) Acero al carbono limpio, b) Acero al carbono ampollado, c) Acero al carbono con una película homogénea formada en un medio 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  y 500 ppm de  $\text{CN}^-$  y d) Acero al carbono con una película heterogénea formada en 0.04 M de tiosulfatos. 122

**Figura 6.2** Diagrama típico de Nyquist obtenido sobre acero al carbono limpio. 123

**Figura 6.3** Diagrama típico de Nyquist obtenido sobre acero al carbono ampollado. 123

**Figura 6.4** Diagrama de Nyquist obtenido sobre acero al carbono con una película formada en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  y 500 ppm de  $\text{CN}^-$ . 124

**Figura 6.5** Diagrama de Nyquist obtenido sobre acero al carbono con una película formada en un medio de tiosulfato 0.04M. 124

**Figura 6.6** Diagrama de Bode obtenido sobre acero al carbono con daño limpio. 124

**Figura 6.7** Diagrama de Bode obtenido sobre acero al carbono ampollado. 124

**Figura 6.8** Diagrama de Bode obtenido sobre acero al carbono con una película formada en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  y 500 ppm de  $\text{CN}^-$ . 125

**Figura 6.9** Diagrama de Bode obtenido sobre acero al carbono con una película formada en un medio de tiosulfato 0.04M. 125

**Figura 6.10** Gráfico  $\Delta \log Z' (\Omega \text{ cm}^2) / \Delta \log f (\text{Hz})$  vs.  $\log f$  correspondiente a los valores de EIS obtenidos sobre la superficie ampollada. Los 3 mínimos corresponden a tres constantes de tiempo. 126

**Figura 6.11** Gráfico  $\Delta \log Z' (\Omega \text{ cm}^2) / \Delta \log f (\text{Hz})$  vs.  $\log f$  correspondiente a los valores de EIS obtenidos sobre la superficie con una película heterogénea. Los 2 mínimos corresponden a tres constantes de tiempo. 127

**Figura 6.12** Circuitos equivalentes usados para ajustar los diagramas de impedancia obtenidos experimentalmente sobre el acero al carbono con diferentes condiciones superficiales en medio alcalino amargo 0.1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  y 10 ppm  $\text{CN}^-$ . 127

**Figura 6.13** Imágenes del mapa de actividad superficial (a) y perfil de corriente (b) sobre una muestra de acero al carbono recién pulido. 132

**Figura 6.14** Imágenes del mapa de actividad superficial (a) y del perfil de corriente (b) sobre una superficie ampollada en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  y 5000 ppm  $\text{CN}^-$ . 133

**Figura 6.15** Imágenes del mapa de actividad superficial (a) y del perfil de corriente (b) sobre una película de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  formada en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  y 500 ppm de  $\text{CN}^-$ . 133

**Figura 6.16** Imágenes del mapa de actividad superficial (a) y del perfil de corriente (b) sobre una película de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  heterogénea formada durante 0.04M de tiosulfatos. 134

# **Introducción general**

## Introducción general

La industria petrolera presenta grandes problemas de corrosión debidos principalmente a la agresividad de los ambientes amargos ( $H_2S$ ). Tales problemas traen como consecuencias grandes pérdidas materiales, energéticas, económicas y en algunos casos, van acompañados por pérdidas humanas debido al colapso de algún equipo. Por poner un ejemplo, el costo global de la corrosión en Estados Unidos y países de Europa Occidental, en las últimas 3 décadas, fue equivalente a 2-4 % del producto interno bruto [Galvele, 1999]. En el caso particular de la industria petrolera mexicana, en el año de 1999, el costo para prevenir la corrosión por el uso de inhibidores químicos fue de \$52,000,000 [Marín, 2001]. A fin de evitar estas cuantiosas pérdidas, la corrosión del acero al carbono (principal material con el que se construyen los ductos y equipos en las plantas petroquímicas) en los medios amargos es un tema de investigación actual de gran interés.

El tipo de corrosión que presenta el metal inmerso en los medios amargos dependerá del tipo de especies químicas presentes en los diferentes procesos a los que se somete el crudo y de la unidad de su transporte. Así, en las plantas primarias (medios ácidos amargos) los agentes corrosivos presentes son el  $H_2S$  y los iones cloruro que provocan tanto la corrosión generalizada como la localizada (picaduras). A su vez, en las plantas catalíticas (medios alcalinos amargos) las especies corrosivas son  $HS^-$ ,  $NH_3/NH_4^+$ ,  $CN^-$ , y el tipo de daño que se presenta es la corrosión por ampollamiento, originado por la

inclusión de hidrógeno [Wilhem et al.,1994; Cabrera-Sierra et al. 2000; Sosa et al.2002a].

El proceso de corrosión, que ocurre en una interfase formada por un conductor electrónico (metal o semiconductor) y un conductor iónico, es un proceso heterogéneo que involucra varias etapas: transporte de especies cargadas a través de la interfase, reacciones electroquímicas (transferencia de carga), reacciones químicas y procesos de adsorción/desorción de especies en la superficie, así como procesos de absorción a través de la estructura metálica. Cada una de estas etapas estará fuertemente influenciada por la naturaleza o composición de cada una de las fases.

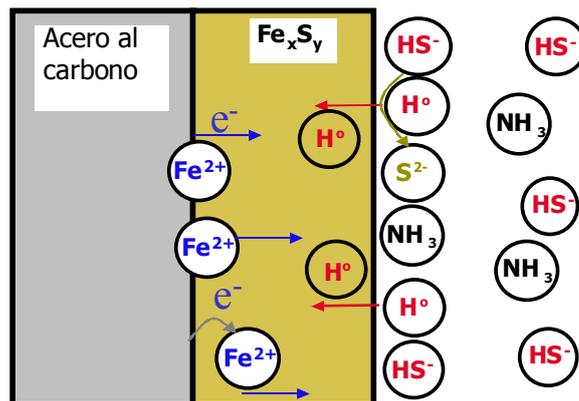
La naturaleza compleja del medio alcalino amargo hace que el proceso de corrosión del acero sea muy complicado en comparación con otros medios acuosos. De esta manera, la evaluación de la velocidad de corrosión se vuelve más difícil. Este hecho ha sido el motivo de que las evaluaciones de la velocidad de corrosión en los medios de plantas catalíticas, se lleven a cabo por técnicas gravimétricas y por medidas de conductividad eléctrica (corrosómetro).

No obstante, los pequeños valores obtenidos de velocidad de corrosión no son comparables con las velocidades reales encontradas en los equipos [González, 1999]. Lo anterior se debe a que estas técnicas de evaluación en los sistemas amargos no consideran las propiedades fisicoquímicas ni eléctricas de los productos de corrosión (principalmente sulfuro de hierro no estequiométrico) [Newman et al., 1992; Hemmingsen et al., 1998; Ramanarayanan et al., 1990], adheridas al metal ni tampoco su influencia en el proceso global de corrosión.

Ante la situación planteada anteriormente se ha originado un amplio interés por parte del equipo de trabajo de electroquímica de la UAM-I para llevar a cabo la evaluación de la velocidad de corrosión del acero al carbono en ambientes amargos utilizando las técnicas electroquímicas de polarización lineal, ruido electroquímico e impedancia. Los resultados obtenidos por las diferentes técnicas mostraron discrepancias entre los

valores de velocidad de corrosión [Cabrera-Sierra, 1999]. Éstas se deben a que el proceso global de corrosión involucra etapas que se llevan a cabo de manera simultánea pero cuyas velocidades son de órdenes de magnitud notablemente diferentes [Cabrera-Sierra et al., 2000].

El estudio del proceso de corrosión del acero al carbono en ambientes de refinería, utilizando la técnica de impedancia electroquímica, mostró que la corrosión del acero en los medios alcalinos amargos está caracterizada por la formación de sulfuros de hierro no estequiométricos insolubles que se adhieren al metal [Cabrera-Sierra et al., 2000; Sosa et al., 2002a; Sosa et al., 2002b]. En la Fig. 1 se esquematiza el modelo del proceso de corrosión en la interfase acero-medio amargo establecido a través del citado estudio.



**Figura 1.** Esquema de la interfase acero/Sulfuro de hierro no- estequiométrico/medio amargo.

Este modelo considera los siguientes fenómenos: la transferencia de carga de la reacción de oxidación que se lleva a cabo en la interfase acero/película de sulfuros y la difusión de iones  $Fe^{2+}$  desde esta interfase hacia el medio acuoso. Además, el proceso de corrosión considera la difusión del hidrógeno atómico producido en la interfase película de sulfuros/ medio amargo a través de la película de sulfuros de hierro [Cabrera-Sierra et al., 2000].

Es importante mencionar que la presencia de la película de sulfuros sobre el acero previene el ataque inmediato de los agentes oxidantes del medio sobre el metal. La

naturaleza, espesor y propiedades químicas de estas películas dan el carácter protector y están controladas por el potencial y por el tiempo de crecimiento (envejecimiento). Otras variables que tienen influencia son la concentración del medio y la temperatura. Las observaciones anteriores han despertado el interés de estudiar sistemáticamente la caracterización de la naturaleza química de los productos de corrosión adheridos al metal para conocer sus propiedades pasivantes y su efecto en la corrosión del acero.

Actualmente, existen técnicas experimentales implementadas para investigar la naturaleza pasiva de películas de productos de corrosión. Dichas técnicas pueden ser clasificadas en tres categorías [Murphy, 1992]: a) Métodos electroquímicos clásicos, b) Métodos espectroscópicos *in situ* y c) Métodos espectroscópicos *ex situ*. Estas técnicas han sido ampliamente utilizadas para la caracterización de óxidos metálicos [Murphy, 1992]. Sin embargo, pocos trabajos han considerado la caracterización de sulfuros de hierro [Power et al., 1975; Woods, 1992].

En esta tesis doctoral, se presenta un estudio sistemático de caracterización de películas de  $Fe_xS_y$ , crecidas electroquímicamente, basado en la implementación de las siguientes técnicas electroquímicas: voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica. Así también, las siguientes técnicas: microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-X (XRD), microscopia fotoelectroquímica de barrido (SPECM) y espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS). Este estudio es parte del proyecto de investigación intitulado "Estudio del proceso de corrosión del acero al carbono en medios alcalinos amargos. Caracterización del mecanismo de inhibición de la corrosión", realizado en colaboración con el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) y de CONACYT.

Con el estudio de caracterización se espera observar las propiedades pasivantes de las diferentes películas de sulfuro de hierro no estequiométrico (diferentes estados superficiales y propiedades fisicoquímicas) adheridas al metal y su influencia en el proceso global de corrosión del acero al carbono en ambientes alcalinos amargos.

# Capítulo 1

# 1. Antecedentes

## 1.1 Generalidades del fenómeno de corrosión.

La corrosión es el proceso y el resultado del ataque no deseado del ambiente a un metal o aleación. Este es uno de los problemas más serios a los que se ha enfrentado la sociedad en la vida moderna debido a que pone en peligro su salud y seguridad; además, afecta en gran medida la economía y el funcionamiento de hogares e industrias.

En un intento por explicar el fenómeno de corrosión y su prevención, disciplinas como la Electroquímica, la Ciencia de Materiales, la Metalurgia e Ingeniería, entre otras, han realizado numerosas investigaciones sobre la corrosión de metales y aleaciones en distintos ambientes bajo una gran variedad de circunstancias. La mayoría de estos trabajos está relacionada con la cinética y el crecimiento de películas corrosivas, mecanismos del proceso de corrosión, estudio de las propiedades semiconductoras, caracterización *in situ* y *ex situ* de las películas de productos de corrosión y estudios sobre el uso de técnicas para medir la velocidad de corrosión y su inhibición.

Aun cuando existen numerosos trabajos sobre la corrosión de metales en diferentes circunstancias, como se mencionó anteriormente, existen controversias en la evaluación de la velocidad de corrosión. Estas controversias se deben a las diferentes propiedades pasivas (naturaleza fisicoquímica y eléctrica) de la película de productos

de corrosión, adherida al metal y a la falta de consideración de los fenómenos que ocurren simultáneamente en el proceso de corrosión. Por esa razón, es importante entender el proceso de corrosión de un metal o semiconductor en su ambiente desde un punto de vista fenomenológico. Por lo tanto, conocer la etapa que controla el proceso de corrosión y la naturaleza pasiva de los productos permite determinar eficientemente el método de inhibición adecuado.

El fenómeno de corrosión, que ocurre en una interfase formada por un conductor electrónico (metal o semiconductor) y un conductor iónico, es un proceso heterogéneo que involucra varias etapas: transporte de especies cargadas a través de la interfase, reacciones electroquímicas (transferencia de carga), reacciones químicas y procesos de adsorción/desorción de especies en la superficie, así como procesos de absorción a través de la estructura metálica. Cada una de estas etapas estará fuertemente influenciada por la naturaleza o composición de cada una de las fases. En el medio acuoso, el tipo y concentración de especies aniónicas juega un papel importante, porque determina el tipo y la velocidad de la reacción catódica así como también la naturaleza pasiva de los productos de corrosión (estabilidad). En la fase metálica, la morfología no-homogénea, a nivel microscópico (defectos puntuales), forma centros activos de disolución y de transferencia de carga en procesos de disolución. Por otra parte, los defectos (estado superficial) de la superficie a nivel macroscópico pueden influir en los procesos de adsorción bloqueando los centros activos, y también en la actividad, por el aumento del área superficial (rugosidad). Los argumentos anteriores indican la influencia que tiene el medio y el material en la naturaleza de los productos de corrosión formados. Además de la influencia del estado superficial en el mecanismo del proceso de corrosión.

El objetivo de este capítulo es mostrar la ubicación del problema de corrosión, así como los últimos avances y las tendencias de investigación de la corrosión del acero al carbono en ambientes amargos.

## **1.2. Generalidades de la corrosión del acero en medios amargos.**

En la literatura se han encontrado diversos estudios sobre la corrosión del acero en medios amargos, entre ellos se pueden citar: estudios sobre velocidades de corrosión y crecimiento de películas, mecanismos del proceso de corrosión y sobre evaluaciones de inhibidores para el control de la corrosión. Además, se han realizado estudios sobre pasividad mediante caracterización química *in situ* y *ex situ* de películas de productos de corrosión, crecidas sobre acero en medios amargos, utilizando diferentes técnicas espectroscópicas.

### **1.2.1.- Estudios sobre velocidades de corrosión y crecimiento de películas corrosivas en ambientes amargos.**

Las investigaciones realizadas sobre medidas de velocidad de corrosión y crecimiento de películas se han basado en estudios en función del tiempo y crecimiento de películas de manera acelerada empleando técnicas electroquímicas.

En estudios de corrosión a través del tiempo se ha encontrado que al sumergir una superficie de acero al carbono en el medio alcalino amargo, se forma instantáneamente una película de naturaleza protectora que alcanza un espesor máximo en 7 horas; posteriormente, esta película se disuelve y vuelve a crecer hasta alcanzar un valor de equilibrio a tiempos mayores de 50 horas [Cabrera-Sierra et al., 2000]. Con el fin de encontrar películas similares a las obtenidas en dicho estudio, los mismos autores realizan un estudio sistemático para crecer diferentes películas usando voltamperometría cíclica (VC) y después caracterizarlas por EIS y SEM [Cabrera-Sierra et al., 2001a]. La comparación de los diagramas de impedancia obtenidos para las películas formadas electroquímicamente (VC) con los obtenidos para las películas crecidas a través del tiempo, al potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}} = -0.980 \text{ V/SSE}$ ), mostraron que a los potenciales  $E_{\lambda,+} = -0.6 \text{ V/SSE}$  y  $0 \text{ V/SSE}$  se forman los mismos productos de corrosión obtenidos a 7 y a 50 horas, respectivamente. Estos resultados dan pie a la utilización de técnicas electroquímicas para obtener películas (superficies dañadas) reproducibles de manera acelerada.

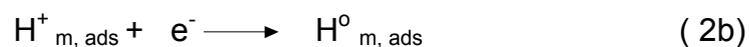
En ambientes alcalinos ( $7 < \text{pH} < 8.8$ ), se ha encontrado que durante la corrosión del acero se forman capas compuestas de sulfuro de hierro de diferente estequiometría ( $\text{Fe}_x\text{S}_y$ ), mismas que son adherentes y de naturaleza protectora [Hemmingsen et al., 1998; Newman et al., 1992; Foroulis et al., 1993; Cabrera-Sierra et al., 2000]. En medios donde además están presentes los iones cianuro, estas capas de sulfuros se disuelven [Foroulis, 1993; Wilhelm et al., 1994], por lo que las velocidades de corrosión aumentan. Estos resultados son congruentes con los estudios electroquímicos del acero al carbono en medios alcalinos amargos que simulan la composición promedio de las aguas amargas de los condensados extraídos en diferentes equipos de las plantas catalíticas de PEMEX México (0.1M de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , 10 ppm de  $\text{CN}^-$  como NaCN,  $\text{pH} = 8.8$ ) [Cabrera-Sierra et al., 2001b].

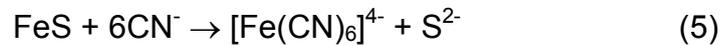
En otros estudios sobre acero, en presencia de un medio amargo a pH ácido, se ha encontrado que las capas de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  son porosas y de fácil disolución [Vedage et al., 1993; García et al., 2000].

Lo anterior es suficiente para afirmar que dependiendo de las características que presenta el medio amargo, la película de productos de corrosión tendrá diferentes propiedades eléctricas y fisicoquímicas (porosidad, composición química). Estas diferencias son las que determinan la estabilidad de la interfase acero/productos de corrosión/medio amargo.

### **1.2.2. Estudios del mecanismo de corrosión en ambientes alcalinos amargos.**

De manera general, se ha establecido que el proceso de corrosión en el medio amargo se lleva a cabo mediante el siguiente mecanismo [Wilhem et al., 1994].





Donde  $HS_{m,ads}^-$  y  $H_{m,ads}^+$  corresponden a los iones bisulfuro y al protón adsorbidos sobre el metal. Después de que los iones bisulfuro son adsorbidos sobre el electrodo de acero (ec 2a) ocurre la reducción de los protones (ec. 2b). De toda la cantidad de hidrógeno atómico producido (ec. 2b) una parte es adsorbida ( $H_{m,ads}^0$ ) (ec. 3a) y se difunde dentro de la película y el metal (formando ampollas), mientras que el resto simplemente evoluciona sobre la superficie como  $H_{2(g)}$  (ec. 3b). La reacción química (ec.(4)) presente en estos medios forma una película de sulfuros sobre la superficie del metal de naturaleza no estequiométrica cuya estabilidad depende del medio. La no-estequiometría es equivalente, a la presencia de puntos defectuosos en la estructura de la película de sulfuros; y se extiende hasta la medida directa de la concentración neta de los defectos. Estos defectos puntuales consisten de dos tipos: deficientes de aniones (o exceso de cationes) con respecto a la composición estequiométrica o deficientes de cationes (o exceso de aniones) con respecto al compuesto estequiométrico [Kofstad, 1973; Greenwood, 1968] (ver apéndice 1).

En ambientes alcalinos ( $pH > 7$ ) se ha determinado que las capas de  $Fe_xS_y$  (ec. 4) son adherentes, de naturaleza protectora y están compuestas principalmente por makinawita ( $Fe_{(1+x)}S$ ) [Foroulis, 1993; Hemmingsen et al., 1998 ; Newman et al., 1992] y pirrotita ( $Fe_{(1-x)}S$ ) [Hemmingsen et al., 1998]. Sin embargo, en presencia de un medio amargo a pH ácido, se ha encontrado que éstas son porosas y de fácil disolución [Vedage et al., 1993; García et al., 2000]. En medios donde además están presentes los cianuros, estas capas de sulfuros se disuelven (ec. 5), en parte, debido a la posible reacción entre la película de sulfuro de hierro y los iones cianuro  $CN^-$  [Cabrera et al., 2000; Wilhem et al., 1994].

De esta manera, la cinética y las etapas presentes en el proceso de corrosión estarán determinadas por la naturaleza fisicoquímica de los productos de corrosión (películas de  $Fe_xS_y$ ).

### ***1.2.3. Caracterización de los productos de corrosión formados sobre acero en medios amargos.***

En la literatura se han encontrado estudios de caracterización de los sulfuros de hierro formados durante la oxidación del acero en presencia de  $H_2S$  en ambientes gaseosos y acuosos.

Ramanarayanan y Smith (1990) investigaron la corrosión de acero al carbono 4130 en ambientes gaseosos y acuosos a una temperatura de 220 °C. Para el caso de ambientes acuosos (pH neutro) se utilizó una solución saturada con  $H_2S$  y una concentración del 1% de cloruros. En dichos estudios los productos de corrosión fueron caracterizados usando las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y microscopia de barrido electrónico (SEM). La pirrotita ( $Fe_{(1-x)}S$ ) fue el producto de corrosión encontrado en mayor cantidad. También se encontró pirita ( $FeS_2$ ) y treolita ( $FeS$ ), pero en cantidades pequeñas. Posteriormente, Vedage et al. (Vedage et al., 1993) continuaron investigando el sistema anterior, con el propósito de saber si el mecanismo anterior es aplicable en el intervalo de temperatura entre 22 y 95 °C. Se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para investigar el fenómeno de corrosión. Además, se utilizaron las técnicas de análisis de dispersión de rayos X (EDAX) y microscopia de barrido electrónico (SEM) para caracterizar los productos de corrosión y evaluar los espesores de las películas formadas, respectivamente. Los espectros de impedancia encontrados muestran dos bucles, asociados al proceso de transferencia de carga y al proceso de difusión de los iones  $Fe^{2+}$  a través de la película de sulfuro de hierro. Con los datos de impedancia a 95°C se obtuvo un valor de difusividad del  $Fe^{2+}$  a través de la pirrotita de  $2.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ . También se determinó que a tiempos cortos, el proceso de corrosión está limitado por la difusión de  $Fe^{2+}$  a través de la película, mientras que a tiempos de 23.6 horas el espesor de la película alcanza un estado estacionario con un valor de 3.3 ( $\mu\text{m}$ ). Por último, se concluyó que el

mecanismo del proceso de corrosión en el intervalo de temperatura entre 30 y 90 °C concuerda con el mecanismo antes estudiado a 220 °C.

En condiciones de pH alcalino y en presencia de sulfuro de sodio, se ha encontrado que la película de productos de corrosión sobre una superficie de acero al carbono está compuesta principalmente por mackinawita,  $\text{Fe}_{(1+x)}\text{S}$ , [Hemmingsen et al., 1998]. Por otra parte, otros estudios revelan que cuando los medios contienen una alta concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  (20-500 ppm) la velocidad de corrosión disminuye indicando que la película formada es de naturaleza protectora [Newman et al., 1992, Foroulis, 1993].

### **1.3 Generalidades del fenómeno de pasividad.**

La pasividad está relacionada con el crecimiento de una película sobre un sustrato (metal o semiconductor) para protegerlo del ataque inmediato de su ambiente. El concepto de pasivación se aplica a un amplio número de materiales (metales y semiconductores) e incluye situaciones para obtener películas resistentes a ambientes agresivos. Recientemente se ha establecido que los procesos atómicos determinan el crecimiento de películas pasivas y su efectividad protectora [Stachle, 2001]. Por esta razón, una apreciación completa a nivel atómico tiene implicaciones importantes a nivel tecnológico.

El fenómeno de pasividad de hierro fue primero estudiado por Faraday y Schönbein hace 150 años [Faraday, 1965]. Desde este tiempo se han realizado numerosos trabajos teóricos y experimentales [Evans, 1981; Uhlig, 1971]. Entre los múltiples trabajos, las contribuciones más relevantes han sido las siguientes: Evans dio la primera perspectiva histórica sobre la pasividad de metales y Uhlig actualizó el concepto de pasividad introduciendo los conceptos de configuración electrónica y adsorción. Gerischer discutió las propiedades electrónicas de películas pasivas semiconductoras en contacto con una solución y su comportamiento al proceso de corrosión [Gerischer, 1990]. Más tarde, Macdonald estableció el modelo de defectos puntuales (PDM) para explicar el estado pasivo de metales y semiconductores, así como también el transporte iónico y electrónico [Macdonald, 1992]. Recientemente,

Bojinov ha establecido modelos de los fenómenos presentes en las películas pasivas [Bojinov et al., 1999].

Las propiedades de las películas pasivas han sido sujetas a grandes controversias. Generalmente se ha aceptado que estas películas tienen propiedades eléctricas no conductoras, semiconductoras y conductoras. Sin embargo, existe una gran diferencia entre tales películas y los materiales cristalinos. Estas películas, a nivel atómico, tienen desorden o imperfecciones o son prácticamente amorfas. Sus propiedades electrónicas se pueden describir mejor con las teorías desarrolladas para semiconductores no cristalinos o amorfos [Gerischer, 1990].

El mecanismo de crecimiento de películas pasivas incluye tres etapas (I, II, III), desde el metal libre de película hasta el estado estacionario de la película pasiva. Las dos primeras etapas, conocidas como etapa de iniciación y la establecida, están relacionadas con la química superficial (I), en la que tal vez una monocapa de átomos es adherida sobre el metal y con una posterior adherencia de hasta unas diez monocapas (II). La tercera etapa, conocida como etapa de consolidación, está caracterizada por un crecimiento de la película limitado por procesos difusivos.

Las primeras dos etapas están relacionadas con la descripción de tres situaciones fundamentales. La primera de ellas es la descripción del modo de crecimiento de la película protectora (crecimiento de capa por capa, crecimiento por islas o un crecimiento de islas sobre una capa). La segunda está relacionada con la manera de cómo está unida la interfase sustrato/película y la tercera se refiere al papel que juega la cara de la superficie (aspereza, bordes y otras no homogeneidades a nivel atómico, tales como adátomos).

El mecanismo de oxidación en las dos etapas iniciales (etapas tempranas) en presencia de la película, para el caso donde la especie oxidante se mueve a través de la película y luego reacciona en la interfase metal/película, incluye los siguientes cuatro pasos:

- 1) adsorción de una especie oxidante en la superficie;

- 2) incorporación de la especie adsorbida dentro del óxido;
- 3) difusión a través del óxido;
- 4) reacción cerca de la interfase metal/óxido.

Para un sistema donde un átomo del sustrato se mueve a través de una película para reaccionar en la interfase película/medio (gas o líquido), el mecanismo es similar al anterior:

- 1) adsorción de una especie oxidante en la interfase película/medio;
- 2) paso de inyección de cationes en la interfase metal/película;
- 3) una etapa controlada por difusión; y
- 4) una reacción cercana a la interfase película/medio.

En algunos casos la etapa que controla el mecanismo de oxidación es la adsorción (p.ej. oxidación de Si), pero nunca el proceso de difusión.

La etapa de consolidación está caracterizada por un control difusivo de especies iónicas y/o átomos en el estado sólido (películas compactas). En esta etapa, para comprender la pasividad de las películas, es importante responder las siguientes preguntas: ¿Cómo se da este proceso (a través de vacancias, intersticios, dislocaciones o en las fronteras de grano)? y ¿cuál es el mecanismo de difusión (difusión o "difusión química")?.

En estudios de la sulfuración de Fe a altas temperaturas, las primeras etapas no han sido determinadas y únicamente se ha descrito el mecanismo de difusión de iones que controlan el crecimiento de la película en la etapa de consolidación [Haycock, 1959].

Estudios de sulfuración de Fe en atmósferas de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  y  $\text{H}_2$  en el intervalo de temperatura de 400-550 °C se ha establecido que la película de sulfuro de hierro formada sobre el acero tiene una concentración alta de vacancias catiónicas y tiene una estructura de modelo de bicapa. La capa interna, más cercana al sustrato es compacta y la capa más lejos del sustrato es porosa. La porosidad es debida a la oxidación de la película con un frente de reacción en dirección hacia el sustrato [Haycock, 1959].

Es importante mencionar que la descripción de las primeras etapas de formación de una película de sulfuro de hierro es de gran interés práctico, porque ayudarían a predecir la pasividad de estas películas desde su formación. Por otra parte, las caracterizaciones fisicoquímica y superficial, en la etapa de consolidación, permite predecir el mecanismo del proceso global de corrosión y abordar el diseño de inhibidores.

### **1.3.1. Estructura de las películas pasivas.**

En base en la descripción del mecanismo de pasividad y en los múltiples resultados obtenidos por diferentes técnicas espectroscópicas, se han propuesto 2 modelos clásicos para describir la estructura de la película pasiva: Modelo de bicapa (películas gruesas) y modelo de estructura polimérica amorfa hidratada (película delgada).

#### *1.3.1.1 Modelo de película cristalina (bicapa).*

En el modelo de película cristalina [Nagayama et al., 1962; Macdonald, 1992] se asume que la película pasiva crecida sobre hierro tiene una estructura policristalina. Se considera además que la película pasiva tiene una estructura de bicapa: una capa interna más cercana al sustrato y una capa externa, más lejos del sustrato. En películas pasivas de óxidos se ha establecido que la región interna es de naturaleza protectora y está compuesta de  $Fe_3O_4$ , mientras que la región externa está compuesta de  $\gamma-Fe_3O_4$  y tiene una gran concentración de defectos estructurales (vacancias) [Nagayama et al., 1962]. En estudios de crecimiento de películas sobre electrodos de hierro y acero en presencia de un ambiente gaseoso formado por  $H_2S$  e  $H_2$ , se encontró que la película consiste de dos capas (interna + externa) y al igual que en un óxido, su capa interna es adherente y protectora mientras que la externa es policristalina y porosa. Análisis por rayos x (polvos) indicaron que la película está compuesta por super estructuras de sulfuros de hierro con una composición entre 50 y 50.5 % en peso de S [Haycock, 1959].

#### *1.3.1.2. Modelo de estructura polimérica amorfa hidratada (película delgada).*

Este modelo, que se aplica a películas pasivas ultradelgadas (1 a 5 nm), considera la formación de una película 3D formada de hidróxidos u oxi-hidróxidos que cubre el metal por completo. Esta película podría ser el resultado del crecimiento perpendicular a la superficie del metal de un hidróxido o bien, puede ser el resultado de la hidratación de una capa de óxido (estructura polimérica) inicialmente formada. La palabra polimérica es usada porque las moléculas de agua se enlazan al óxido de hierro formando una cadena polimérica, de tal manera que dificultan la difusión de los iones  $Fe^{+2}$  en la interfase película/solución.

#### **1.3.2 Técnicas experimentales para la formación de películas.**

De acuerdo con la información encontrada en la bibliografía, la inducción de daños acelerados (formación de películas) puede ser de naturaleza química, mediante el uso de medios agresivos específicos (agentes oxidantes como: nitritos, cromatos e iones bisulfuro) [Kruger et al., 1963; Wilhem et al., 1994; Cabrera-Sierra et al., 2001a] y de naturaleza electroquímica, perturbando de manera controlada la interfase metal/medio acuoso con potencial o corriente [Nagayama et al., 1962; MacDougall et al., 1988; Macdonald et al., 1992; Bojinov et al., 1999; Betova et al., 2001; Cabrera-Sierra et al., 2001a]. Aunque en los primeros trabajos como medio de crecimiento fueron utilizadas las soluciones de ácido sulfúrico, en las dos últimas décadas se han utilizado ampliamente las soluciones buffer de ácido bórico. La razón del uso del medio de boratos se debe a las altas eficiencias de corriente obtenidas durante el crecimiento de películas pasivas, comparadas con otros electrolitos (sulfato, perclorato o fosfato) a un pH similar [Nagayama et al., 1962; MacDougall et al., 1988]. Otra ventaja es la inhibición de la oxidación del hierro y la obtención de una superficie pasiva poco rugosa que facilita posteriores estudios espectroscópicos.

#### **1.3.3. Técnicas experimentales para investigar la estructura, composición y propiedades electrónicas de películas pasivas crecidas sobre acero.**

Como se mencionó anteriormente, las películas de productos de corrosión adheridas a un metal previenen el ataque inmediato de los agentes oxidantes del medio sobre ese

metal. Lo anterior ha motivado a estudiar la estructura y composición química de esas películas para entender y explicar el fenómeno de pasividad. Diversos estudios sobre caracterización de películas pasivas de productos, en su mayoría compuestos de óxidos de hierro, han sido realizados utilizando diferentes técnicas espectroscópicas *in-situ* y *ex-situ*.

Las técnicas experimentales implementadas para investigar la naturaleza pasiva de las películas de productos de corrosión pueden ser clasificadas en tres categorías [Murphy, 1992]:

- a) Métodos electroquímicos clásicos, por ejemplo, métodos potencioestáticos, galvanostáticos y potenciodinámicos [Nagayama et al., 1962; MacDougal et al., 1988; Macdonald, 1992, Bojinov et al., 1999; Betova et al., 2001; Ferreira et al., 1985].
- b) Técnicas espectroscópicas *in situ*, en particular, técnicas ópticas acopladas con control electroquímico potencioestático; p. ej. elipsometría, raman, infrarrojo (FTIR, DR, ATR) [Woods, 1992], y espectroscopia fotoacústica. Otras técnicas importantes son: espectroscopia Mossbauer [Elbridge et al., 1989], espectroscopia de absorción de rayos X, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y técnicas fotoelectroquímicas (SPECM) [Casillas et al., 1995 Garfias et al., 1999, Hernández, 2000].
- c) Métodos espectroscópicos *ex situ*, p. e. espectroscopia Auger (AES), espectroscopia de fotoelectrón de rayos X (XPS) [Woods, 1992], espectroscopia de masa de iones secundarios (SIMS), espectroscopia por dispersión de iones y por difracción de rayos- X (XRD) [Zhang et al., 2000].

Es importante mencionar que la mayoría de los estudios de caracterización química se han realizado sobre películas compuestas de óxidos. Sin embargo, son pocos los estudios realizados en películas de sulfuro de hierro. Los que se han publicado están enfocados principalmente a la caracterización de sulfuros sintéticos y minerales. En una revisión realizada por Power [Power et al, 1976 ] se describen los primeros trabajos de caracterización de fases estables de sulfuros de hierro a temperaturas menores de 350°C. En esta revisión se presentan las diferentes técnicas de caracterización cristalográfica (Difracción de rayos x de polvo) y química (Espectroscopia Mossbauer)

de las fases de sulfuros de hierro naturales y sintetizadas a bajas temperaturas ( $T < 350$  °C). Las técnicas de caracterización utilizadas permitieron establecer que las principales fases encontradas fueron sulfuros de hierro no-estequiométricos, tales como sulfuro de hierro pentlandítico, mackinawita, pirrotita, ismitita, greguita,  $\gamma$ -FeS piritita y marcasita. En la Tabla 1.1 se presentan las propiedades químicas de los sulfuros minerales.

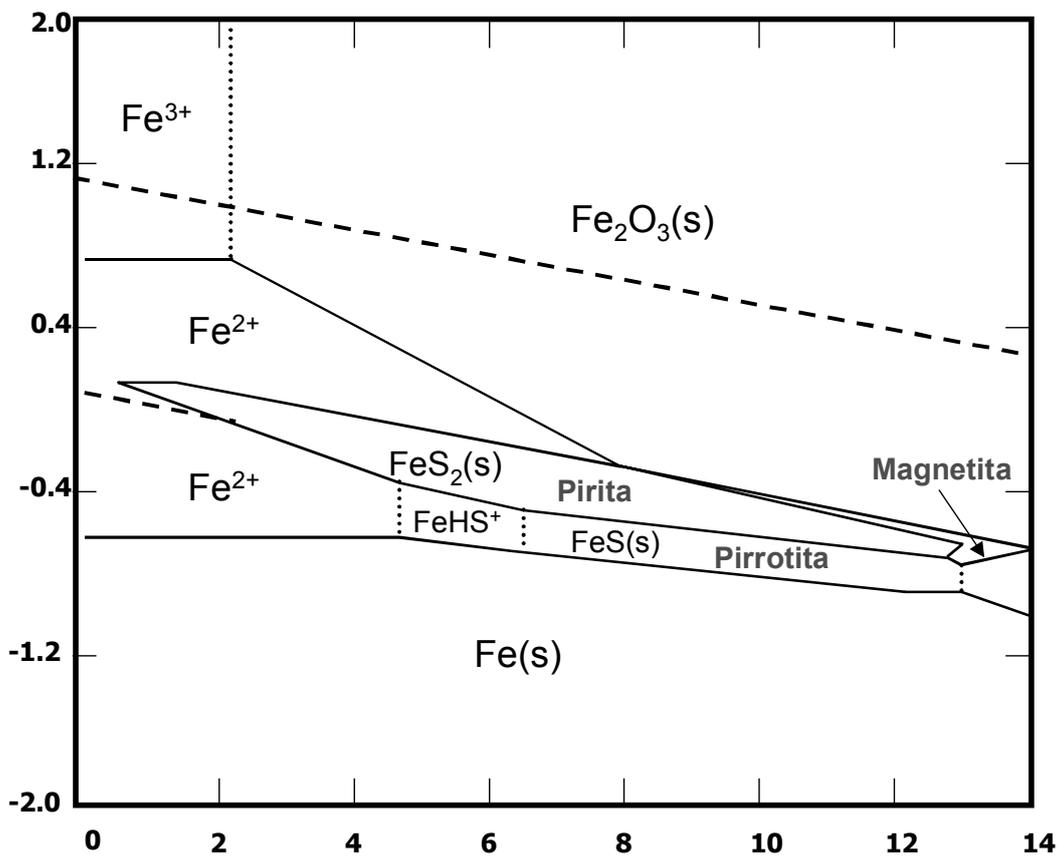
**Tabla 1.1.- Composición de las diferentes fases de sulfuros de hierro [Power et al., 1976].**

| Nombre                         | Fórmula         | % atómico de Fe | % atómico de S | Relación Atómica (Fe/S) | Relación Atómica (S/Fe) | Fracción Mol de FeS | % en peso de S |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|----------------|
| <b>FeS pentlandítico</b>       | $Fe_9S_8$       | 52.94           | 47.06          | 1.125                   | 0.889                   | 1.059               | 33.79          |
| <b>Mackinawita</b>             | $FeS_{0.975}$   | 50.63           | 49.37          | 1.026                   | 0.975                   | 1.013               | 35.89          |
| <b>Triolita</b>                | $FeS$           | 50.00           | 50.00          | 1.00                    | 1.00                    | 1.00                | 36.47          |
| <b>Pirrotitas intermedias</b>  | $Fe_{11}S_{12}$ | 47.83           | 52.17          | 0.92                    | 1.09                    | 0.96                | 38.51          |
|                                | $Fe_{10}S_{11}$ | 47.62           | 52.38          | 0.91                    | 1.10                    | 0.95                | 38.71          |
|                                | $Fe_9S_{10}$    | 47.37           | 52.63          | 0.90                    | 1.11                    | 0.96                | 38.94          |
| <b>Pirrotita Monoclínica</b>   | $Fe_7S_8$       | 46.67           | 53.33          | 0.88                    | 1.14                    | 0.93                | 39.62          |
| <b>Ismitita</b>                | $Fe_9S_{11}$    | 45.00           | 55.00          | 0.82                    | 1.22                    | 0.90                | 41.23          |
| <b>Greguita</b>                | $Fe_3S_4$       | 42.86           | 57.14          | 0.75                    | 1.33                    | 0.86                | 43.36          |
| <b><math>\gamma</math>-FeS</b> | $Fe_2S_3$       | 40.00           | 60.00          | 0.67                    | 1.50                    | 0.80                | 46.27          |
| <b>Piritita o Marcasita.</b>   | $FeS_2$         | 33.33           | 66.67          | 0.50                    | 2.00                    | 0.67                | 53.5           |

De todas las técnicas mencionadas anteriormente, se implementarán EIS, XRD, SEM, SPECM y XPS para caracterizar los diferentes sulfuros de hierro obtenidos por la oxidación del acero al carbono en los medios alcalinos amargos.

#### 1.4 Diagrama potencial – pH (Pourbaix) para el Fe en ambiente amargos.

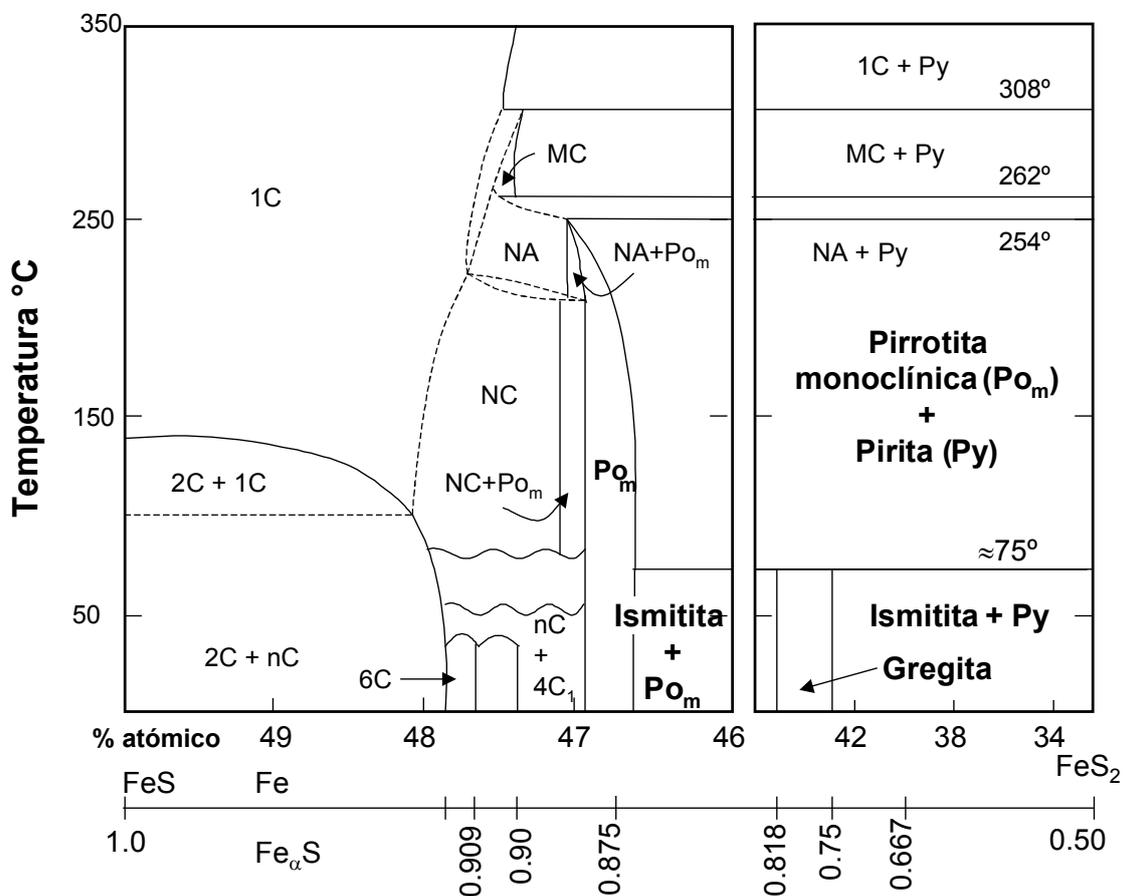
La Figura 1.2 muestra el comportamiento termodinámico de Fe en un medio amargo en ausencia de agentes complejantes y usando HCl y NaOH como titulantes. Este diagrama muestra los dominios de estabilidad del electrolito, Fe y diferentes compuestos. Es interesante notar la presencia de óxidos y sulfuros de hierro en un amplio dominio de potencial y pH.



**Figura 1.2.** Diagrama de Pourbaix para el acero ( $T= 298.15 \text{ }^\circ\text{K}$ ,  $P= 1 \text{ atm}$ ), en medio amargo ( $0.01 \text{ M}$  de  $\text{H}_2\text{S}$ ), usando HCl y NaOH como titulantes. Las diferentes fases mostradas en esta figura son independientes de la cinética y las condiciones de formación. [Base de datos: [WWW.olisystems.com/csp1.pdf/](http://WWW.olisystems.com/csp1.pdf/)]

### 1.5 Estabilidad de los sulfuros de hierro a bajas temperaturas.

Con base en los datos termodinámicos del sistema azufre-hierro, publicados en una revisión llevada a cabo por Power (Power et al., 1976), se establece que a bajas temperaturas las fases de sulfuros estables son las siguientes: sulfuros amorfos (FeS), pirrotita, greguita y pirita. A temperaturas altas, arriba de 308 °C, la pirrotita tiene un amplio intervalo de homogeneidad como un sólido representado por la fórmula  $Fe_{(1-x)}S$ , con estequiometrías desde FeS hasta  $Fe_{0.81}S$ . Esta fase también se extiende a bajas temperaturas pero con un intervalo de composiciones más restringido como se muestra en la Fig. 1.3.



**Figura 1.3.** Diagrama de fases para sulfuros de hierro (FeS - FeS<sub>2</sub>) a temperaturas menores a 350 °C [Power y Fine, 1976].

1C, 2C, 4C, 6C y mC son superestructuras de FeS estequiométricos. C se refiere a la altura de la celda hexagonal del NiAs (C=5.78Å°).

NC= pirrotitas intermedias (Fe<sub>11</sub>S<sub>12</sub>, Fe<sub>10</sub>S<sub>11</sub>, Fe<sub>9</sub>S<sub>10</sub>). nC= sulfuros de hierro no estequiométrico con composición es entre 47.20 y 47.83 % atómico de Fe.

## 1.6 Objetivos.

Los antecedentes hasta ahora mencionados, muestran la importancia de realizar estudios de sulfuros de hierro no-estequiométricos ( $Fe_xS_y$ ), así como sus caracterizaciones superficiales y fisicoquímicas, con el fin de entender el fenómeno de pasividad y su efecto en la corrosión del acero al carbono. Es por eso que esta tesis doctoral tiene como objetivo: " Crecer y realizar caracterizaciones *in situ* (EIS) y *ex situ* (SEM, XRD, SPECM y XPS) de películas de sulfuro de hierro no-estequiométrico crecidas sobre acero al carbono en medios alcalinos amargos con diferente composición química". Para llevar a cabo el objetivo general se plantearon los siguientes objetivos particulares:

- Establecer diferentes metodologías electroquímicas para obtener, de manera acelerada y reproducible, diferentes películas de sulfuro de hierro no-estequiométrico y en consecuencia, diferentes tipos de dañado (ampollamiento y corrosión generalizada) en medios alcalinos amargos.
- Estudiar la estabilidad de películas de  $Fe_xS_y$  en diferentes soluciones electrolíticas para establecer el medio adecuado que permita la caracterización electroquímica de los sulfuros de hierro no estequiométricos.
- Obtener películas de  $Fe_xS_y$  con diferentes estequiometrías (en función del tiempo de dañado) en un medio alcalino amargo 1M de  $(NH_4)_2S$  mediante una metodología electroquímica.
- Caracterizar las películas de sulfuro de hierro no-estequiométrico usando las técnicas de: espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-x (XRD), espectroscopia de

fotoelectroquímica de barrido (SPECM) y espectroscopia de fotoelectrones de rayos -X (XPS).

- Determinar el comportamiento electroquímico de las diferentes películas de sulfuro de hierro no estequiométrico (diferentes propiedades fisicoquímicas) adheridas al metal en el proceso global de corrosión.

## **1.7 Estructura de la tesis.**

Para mostrar las aportaciones de esta investigación, los resultados obtenidos han sido estructurados como se describe a continuación.

En el capítulo 1 se describen generalidades del proceso de corrosión y se presenta una revisión bibliográfica de los estudios más relevantes del tema con el fin de documentar la investigación y tomar en consideración los resultados más relevantes de los trabajos ya realizados.

En el capítulo 2 se presentan las diferentes metodologías, los dispositivos y equipos utilizados para la adquisición de datos experimentales.

El capítulo 3 contiene la investigación sobre la estabilidad de una película de sulfuro de hierro no-estequiométrico ( $\text{Fe}_x\text{S}_y$ ) en diferentes medios electrolíticos. Estos estudios se realizaron con el propósito de encontrar el medio electrolítico adecuado donde la interfase acero/ $\text{Fe}_x\text{S}_y$ /medio no evolucione durante su caracterización electroquímica.

En el capítulo 4 se estudia la influencia del tiempo de oxidación electroquímica de la interfase acero al carbono/1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  y 500 ppm en el proceso de formación de la película de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$ . En este capítulo se discuten las diferentes propiedades fisicoquímicas de los sulfuros de hierro no estequiométricos formados sobre acero al carbono y su efecto en el proceso de corrosión en un medio alcalino amargo diluido. Considerando los resultados anteriores, se caracterizó de manera sistemática la película de sulfuros de hierro con propiedades pasivas (crecida durante 1 minuto), que tiene un interés práctico para utilizarse como película protectora de la corrosión del acero en los medios amargos. Esta caracterización se presenta en el capítulo 5.

Los estudios del proceso de corrosión en función del estado superficial se presentan en el capítulo 6 donde se discute el papel que juega el estado superficial del acero en las modificaciones de las etapas presentes en el proceso de corrosión. Las conclusiones generales de esta tesis se resumen en el capítulo 7.

Finalmente, se presenta dos apéndices que contienen las definiciones de sólidos iónicos estequiométricos y no estequiométricos, así como la metodología propuesta por Buck y Dawson para estimar la resistencia a la difusión de los iones hierro.

# Capítulo 2

## **2. Experimental.**

En este capítulo se presentan las diferentes metodologías de pretratamientos mecánicos y electroquímicos realizadas al espécimen de prueba (electrodo de trabajo). Además, se presentan los medios electrolíticos, los dispositivos experimentales y los equipos utilizados para la adquisición de datos experimentales.

### **2.1 Celda Electroquímica.**

Para realizar los diferentes pretratamientos electroquímicos al electrodo de trabajo y la caracterización electroquímica se utilizó una celda típica de tres electrodos. El electrodo de trabajo consistió de un espécimen de acero al carbono 1018 limpio o dañado; como electrodo de referencia fue utilizado un electrodo de sulfato mercurioso saturado de sulfatos (SSE) dentro de un capilar de Luggin y como contraelectrodo una barra de grafito, colocada en un compartimiento separado.

### **2.2 Electrodo de trabajo.**

Los electrodos utilizados para la formación de los diferentes daños superficiales (electrodos de trabajo) consistieron de un disco de acero al carbono 1018 con un área superficial de  $0.503 \text{ cm}^2$  ( $\phi = 0.8 \text{ cm}$ ). La composición típica de este material es mostrada en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1 Composición típica del acero al carbono 1018 [Cabrera-Sierra, 1999].**

| Compuesto         | C         | Mn        | S    | P    | Fe   |
|-------------------|-----------|-----------|------|------|------|
| Cantidad (% peso) | 0.14-0.20 | 0.60-0.90 | 0.04 | 0.03 | 99.1 |

### **2.2.1 Preparación de los electrodos.**

Con el propósito de tener contacto únicamente entre el área de sección transversal del electrodo ( $0.503 \text{ cm}^2$ ) y la solución electrolítica, el electrodo fue colocado en un dispositivo de teflón y posteriormente se le realizó un "curado". Éste se llevó a cabo adicionando sobre la pared interna del dispositivo de teflón una mezcla de resina de poliéster y monómero de estireno.

### **2.2.2 Pretratamiento mecánico realizado a los electrodos de trabajo.**

Antes de realizar un pretratamiento electroquímico o una caracterización electroquímica, los electrodos de trabajo fueron sometidos a un pretratamiento mecánico de la siguiente manera. Primero, la superficie del electrodo es pulida con una lija de carburo de silicio de grado 400 y agua, y luego con otra de grado 600 hasta obtener una superficie homogénea. Después, ésta es enjuagada con acetona y sometida a ultrasonido durante 5 minutos en presencia de acetona.

Los métodos y procedimientos se presentan en las siguientes cuatro secciones de acuerdo con el tipo de estudio realizado.

## **2.3 Métodos y procedimientos.**

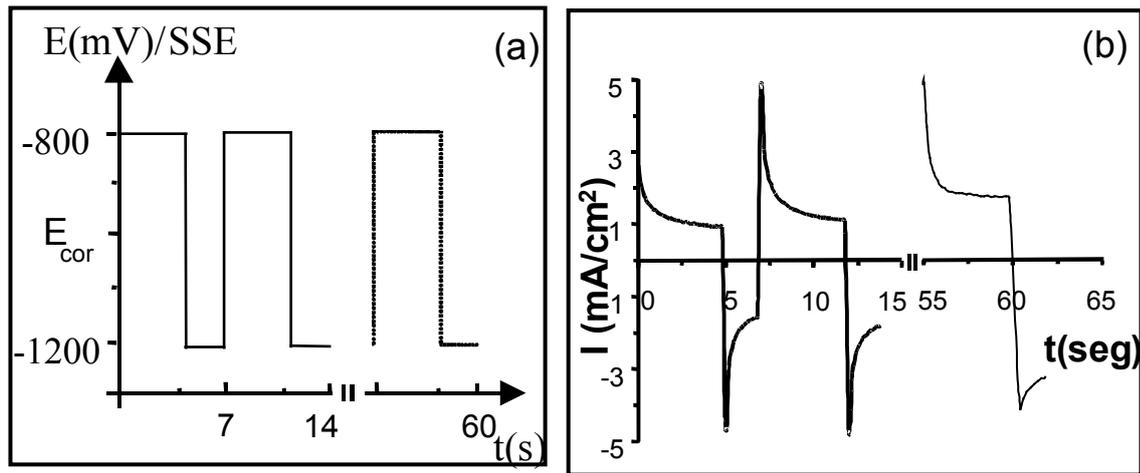
### **2.3.1 Estudio de estabilidad de una película de $Fe_xS_y$ en diferentes medios electrolíticos.**

#### **2.3.1.1 Preparación de una película de $Fe_xS_y$ sobre acero al carbono.**

Para formar una película de  $Fe_xS_y$ , un electrodo de acero al carbono fue introducido en una solución alcalina amarga ( $1M (NH_4)_2S$  y  $500 \text{ ppm } CN^-$ ). Posteriormente se aplicó un programa de pulsos potencioestáticos, de manera cíclica, primero considerando un pulso de potencial de  $200 \text{ mV}$  más positivo del potencial de corrosión ( $-1000 \text{ mV /SSE}$ ) durante 5 segundos y después, un pulso inverso de potencial  $200 \text{ mV/SSE}$  más

negativo del potencial de corrosión durante 2 segundos [Sosa, 2002a]. Este programa se aplicó por 15 minutos utilizando un potenciostato/galvanostato PAR 283.

En la Figura 2.1 se presenta el programa de perturbación para 3 ciclos (21 segundos) y la respuesta obtenida.



**Figura 2.1.** Esquema de perturbación (a) y respuesta obtenida (b) en la preparación de una película de  $Fe_xS_y$ .

Es propio mencionar que el uso de la técnica electroquímica, empleada como metodología para formar películas de  $Fe_xS_y$ , permite obtener superficies de acero al carbono dañadas de manera acelerada en comparación con el tiempo que se emplea para formarlas a potencial de corrosión [Cabrera-Sierra, 2000].

### 2.3.1.2 Medios electrolíticos utilizados en la caracterización de una película de $Fe_xS_y$ .

Los medios electrolíticos utilizados para el estudio de estabilidad de las películas de  $Fe_xS_y$  se describen en la tabla 2.2

**Tabla 2.2. Baños electrolíticos utilizados en la caracterización de una película de  $Fe_xS_y$ .**

| Baño electrolítico       | Composición  |
|--------------------------|--|
| <b>Alcalino amargo</b>   | Medio alcalino amargo 0.1M $(NH_4)_2S$ , 10 ppm $CN^-$ (pH=8.8).                                       |
| <b>Nitrato</b>           | Solución neutra 0.1M $NaNO_3$ .  |
| <b>Sulfato</b>           | Solución neutra 0.1 M $Na_2SO_4$ .   |
| <b>Buffer de boratos</b> | Solución alcalina buffer de boratos (pH =8.5) preparada mezclando 0.642M $H_3BO_3$ + 0.1 M de $NaOH$ . |

La composición del medio alcalino amargo simula la composición promedio de las aguas amargas presentes en los condensados extraídos en diferentes equipos de las plantas catalíticas de PEMEX México (Cabrera-sierra et al. 2001b).

Las soluciones descritas en la Tabla 2.2 fueron preparadas con agua desionizada (18.2M  $\Omega$ cm) utilizando reactivos de grado analítico marca Merck.

### 2.3.1.3.- Caracterización de las películas de $Fe_xS_y$ .

Una vez que las películas de  $Fe_xS_y$  han sido preparadas en el medio alcalino amargo concentrado, se extraen, se enjuagan con agua desionizada y se introducen en los baños electrolíticos descritos en la Tabla 2.2 para su caracterización electroquímica por EIS. Esta caracterización se realiza a un tiempo inicial y después de que las películas han permanecido inmersas durante 18 horas en los diferentes medios (Tabla 2.2). Para evitar interacciones entre la película y posibles productos de corrosión solubles en el medio (si la película fuera inestable), el último espectro de impedancia es obtenido en una solución electrolítica renovada. Por otra parte, estas películas fueron caracterizadas por las técnicas de SEM y SPECM (Ver sección 2.4).

### **2.3.2 Influencia del tiempo de perturbación en la formación electroquímica de películas de sulfuro de hierro no-estequiométrico formadas en el medio alcalino amargo.**

#### *2.3.2.1 Preparación de películas de $Fe_xS_y$ sobre acero al carbono.*

Para formar películas de  $Fe_xS_y$  a diferentes tiempos de dañado, un electrodo de acero al carbono fue introducido en la solución alcalina amarga concentrada (1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm  $CN^-$ ). Posteriormente, se aplicó la metodología electroquímica descrita en la sección 2.3.1.1 durante diferentes tiempos (1, 5, 10, 15, 30 y 60 minutos).

#### *2.3.2.2- Caracterización de las películas de $Fe_xS_y$*

Una vez que las películas correspondientes han sido preparadas en el medio alcalino amargo concentrado durante diferentes tiempos de perturbación, se extraen de este medio, se enjuagan con agua desionizada y se introducen en el medio de caracterización (0.1M  $(NH_4)_2S$ , 10 ppm  $CN^-$ ) utilizando las técnicas electroquímicas de VC y EIS. Además, fueron caracterizadas también por SEM, XRD, SPECM y XPS (Ver sección 2.4).

### **2.3.3 Estudios de caracterización del proceso de corrosión en una película pasiva de $Fe_xS_y$ .**

#### *2.3.3.1. Preparación de la película pasiva de $Fe_xS_y$ .*

Para formar una película de  $Fe_xS_y$  un electrodo de acero al carbono fue introducido en la solución alcalina amarga (1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm  $CN^-$ ). Posteriormente, se aplicó el programa de pulsos potencioestáticos, descrito en la sección 2.3.1.1 durante 1 minuto.

#### *2.3.3.2 Caracterización de la película pasiva de $Fe_xS_y$*

Después de que la película pasiva ha sido preparada, se realizó una caracterización por EIS (en el medio alcalino amargo 0.1M  $(NH_4)_2S$  y 10 ppm de  $CN^-$ ) y por las técnicas de SEM, SPECM y XPS. La misma caracterización fue realizada a una superficie de acero al carbono limpio, usada como superficie de referencia.

2.3.4 Estudios de caracterización del proceso de corrosión en función del estado superficial.

*2.3.4.1 Inducción de los diferentes daños superficiales sobre el acero al carbono.*

En la tabla 2.3 se describe la composición de los diferentes medios y el tipo de técnica electroquímica usada para inducir los diferentes daños superficiales.

**Tabla 2.3. Baños electrolíticos y tipo de perturbación electroquímica utilizada para inducir los diferentes daños superficiales.**

| Tipo de daño                                   | Composición del baño electrolítico  | Perturbación electroquímica  |
|--|---|--|
| <b>Ampollamiento</b>                           | Medio alcalino amargo concentrado 1M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S, 5000 ppm CN <sup>-</sup> (pH=8.8). [Wilhem, 1985].      | Pulsos cíclicos potencioestáticos: E <sub>cor</sub> +/- 200mV + Voltamperometría cíclica. [Sosa et al, 2000b]. |
| <b>Película de Fe<sub>x</sub>S<sub>y</sub></b> | Medio alcalino amargo concentrado 1M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S, 500 ppm CN <sup>-</sup> (pH=8.8). [Sosa et al., 2002a]. | Pulsos cíclicos potencioestáticos, E <sub>cor</sub> +/- 200 mV. (Ver sección 2.3.1.1) [Sosa et al., 2002a].    |
| <b>Película de Fe<sub>x</sub>S<sub>y</sub></b> | Medio oxidante 0.04M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . [Tsujiikawa et al., 1993].                                 | Voltamperometría cíclica (-400 - -800 mV/ESS) [Sosa et al., 2002b]   |

Las soluciones descritas en la Tabla 2.3 y el medio alcalino amargo de caracterización fueron preparados con agua desionizada (18.2 MΩcm) utilizando reactivos de grado analítico marca Merck.

**2.4 Técnicas de caracterización.**

El comportamiento electroquímico de las diferentes superficies estudiadas en esta tesis fue medido por espectroscopia de impedancia electroquímica y en el caso de las películas de Fe<sub>x</sub>S<sub>y</sub>, formadas en función del tiempo (sección 2.3.2), se utilizó además la voltamperometría cíclica. La morfología de todas las superficies y los espesores de las películas de sulfuro de hierro, formadas electroquímicamente con la metodología descrita en la sección 2.3.1.1, se obtuvo por SEM. Los espesores de las películas fueron obtenidos realizando cortes, en frío, de su sección transversal utilizando una cortadora de baja velocidad marca Buehler modelo 430. La caracterización de la

estructura superficial y cristalina de las películas se realizó con la técnica de difracción de rayos-X (XRD), usando un sistema Rigaku Ultima D/max-2000 con rayos ópticos paralelos y radiación Cu-K $\alpha$ . Los estudios de caracterización de la homogeneidad y reactividad de las diferentes películas fueron realizados por microscopia foto-electroquímica de barrido (SPECM). Por último, se realizaron análisis químicos superficiales de estas películas utilizando XPS. La descripción y las condiciones experimentales se describen en la siguiente sección.

#### **2.4.1 Caracterización electroquímica por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).**

Después de la inducción de un daño acelerado (formación de películas de Fe<sub>x</sub>S<sub>y</sub> en los medios descritos) sobre el acero al carbono, esta superficie fue introducida en cada uno de los medios (Tabla 2.2) y se realizó el estudio de caracterización electroquímica. Los diagramas de impedancia fueron trazados al potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) de cada película aplicando una señal sinusoidal de 10 mV de amplitud en un intervalo de frecuencias desde 10 KHz hasta 0.01 Hz. Para este propósito se utilizó un analizador de respuesta de frecuencia FRA 1260 marca Solartron y un potencióstato EG&G PAR 283. Las condiciones experimentales fueron a temperatura y presión ambiental, sin agitar el electrodo.

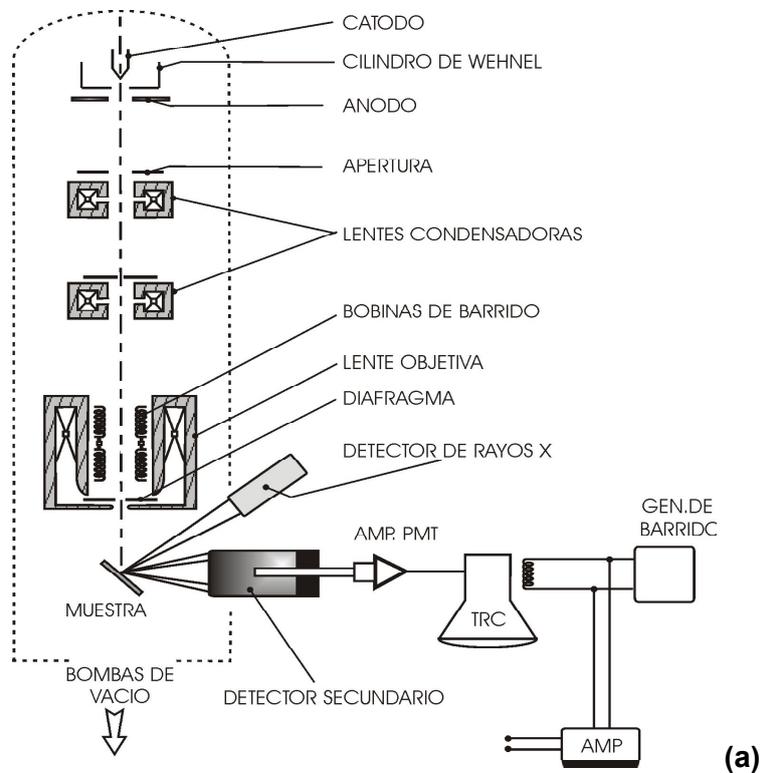
#### **2.4.2 Caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica.**

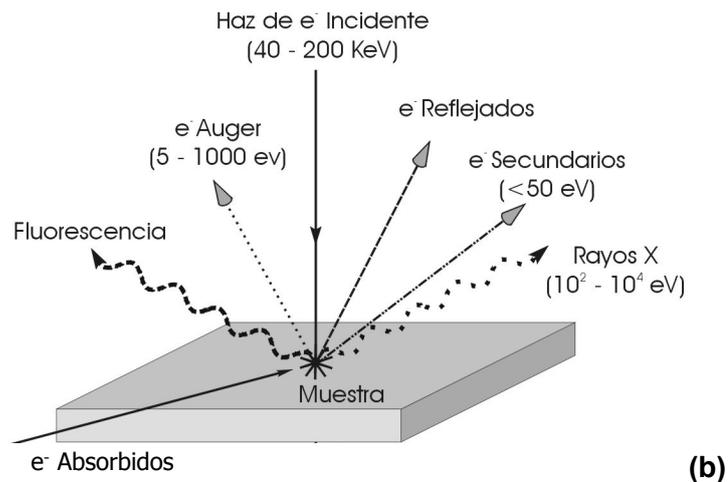
Para el caso de la caracterización voltamperométrica, se trazaron voltamperogramas tanto en dirección positiva como en dirección negativa, imponiendo barridos de potencial a una velocidad de 20 mV/s en un intervalo de +/- 400 mV a partir del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ). Es importante mencionar que se caracterizaron películas recién preparadas (en cada caso) iniciando el barrido de potencial en la dirección negativa y en la dirección positiva.

#### **2.4.3. Caracterización superficial por microscopia electrónica de barrido (SEM).**

Los estudios de SEM se realizaron obteniendo micrografías del estado superficial de todas las superficies. Para este estudio, las películas fueron sustraídas del medio de

caracterización, se enjuagaron con agua desionizada, se secaron al ambiente y posteriormente se introdujeron en la cámara de un microscopio marca ZEISS modelo DSM 940 A. Las imágenes se obtuvieron en su mayoría con electrones secundarios y algunas, con electrones retrodispersos. Las condiciones a las que operó el microscopio fueron las siguientes: 20 KV con una corriente del filamento de  $0.2\mu\text{A}$  y una distancia de trabajo (entre el detector y la superficie del espécimen) de 10 mm. En la Figura 2.2 se describe un esquema de las condiciones de trabajo.





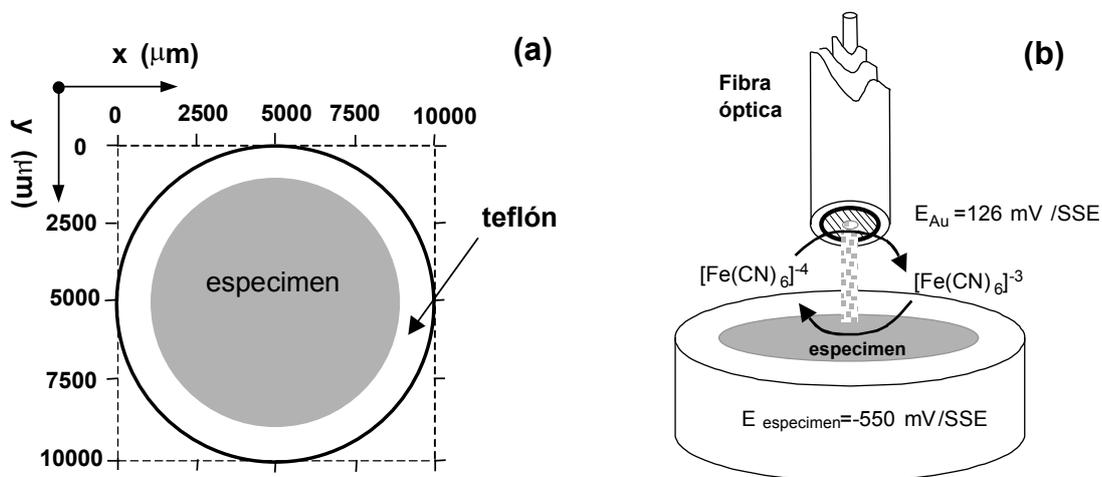
**Figura 2.2.** Diagrama esquemático durante la adquisición de las imágenes de SEM sobre las superficies de  $Fe_xS_y$  formadas sobre acero al carbono. (a) Esquema de las partes del detector y de la columna de aceleración de electrones. (b) Esquema de perturbación sobre la muestra.

#### 2.4.4. Caracterización de la homogeneidad y reactividad superficial por microscopia foto-electroquímica de barrido (SPECM).

El medio de caracterización utilizado debe contener un par redox soluble y reversible. Por ésta razón se eligió el medio de ferricianuro 0.1M que es ampliamente conocido por su reversibilidad [Casillas et al., 1995; Garfias-Mesias y Smyrl, 1999; Hernández, 2001]. Este estudio se realizó en un microscopio construido en el departamento de Química de la Universidad de Guadalajara [Hernández, 2001].

Los experimentos de SPECM se llevaron a cabo manteniendo un potencial constante tanto en la muestra (electrodo de acero al carbono con película) como en el electrodo sensor (fibra óptica recubierta de oro); además la muestra es iluminada con un haz de luz (láser) con longitudes de onda mezcladas en un intervalo de 325nm a 442 nm. La función del láser es para inducir una fotocorriente en las superficies de las películas con propiedades semiconductoras. La longitud de onda seleccionada debe ser similar a la energía de brecha (“band gap”) del semiconductor. El microelectrodo sensor consistió de una fibra óptica recubierta de oro aislada con capas de poliamidas, microelectrodos similares fueron utilizados en otro trabajo [Casillas et al, 1995]. El centro óptico de la fibra tuvo un diámetro de 50  $\mu\text{m}$ , esta fibra fue revestida por un anillo de oro (155  $\mu\text{m}$  diámetro) y posteriormente fue aislada con capas de poliamidas en la parte más externa, haciendo un diámetro total de 175  $\mu\text{m}$ .

El electrodo de acero al carbono se polarizó a valores más negativos que el potencial de corrosión, de modo que en su superficie se generaba ferrocianuro a consecuencia de la reducción del ferricianuro presente en la solución. El microelectrodo de Au se polarizó a un potencial correspondiente a la oxidación del ferrocianuro para detectar de esta manera el ferrocianuro electrogenerado en la muestra. En todos los experimentos el microelectrodo sensor (fibra de oro) se movió a una velocidad de  $150 \mu\text{m/s}$  cubriendo un área de  $10000 \times 10000 \mu\text{m}^2$ , que incluyó al teflón que recubre la muestra. En la Figura 2.3 se muestra el área de barrido (a) y el esquema idealizado de las condiciones y la reacción principal en el experimento de SPECM (b). En esta área se hicieron 21 líneas de barrido, adquiriendo 21 datos de corriente en cada línea. La separación entre la fibra y las muestras fue de  $25 \mu\text{m}$ .



**Figura 2.3** Esquema del área de barrido sobre el espécimen de acero al carbono (a) y esquema idealizado de las condiciones experimentales utilizado en las pruebas de SPECM (b).

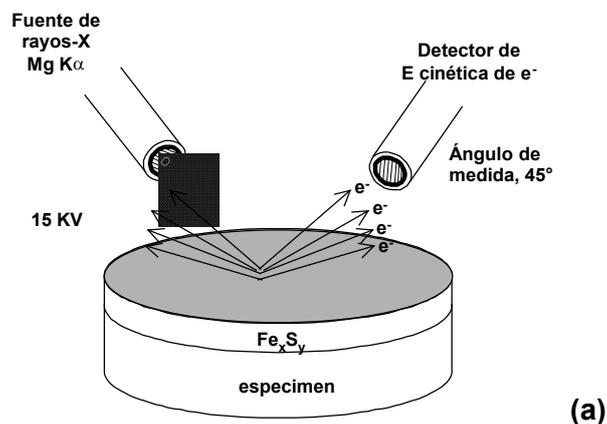
#### 2.4.5. Caracterización química por espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS).

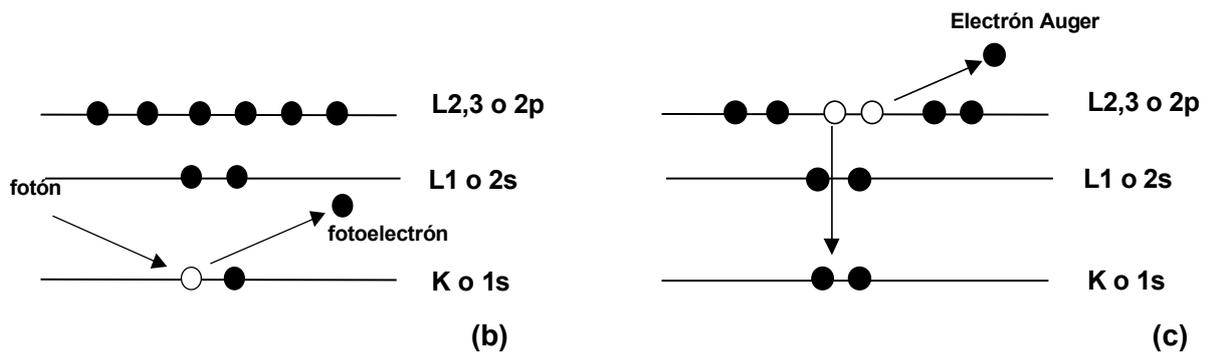
Se caracterizaron películas de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  formadas por oxidación electroquímica del acero al carbono en un medio alcalino amargo. Las muestras fueron analizadas 96 horas después de su preparación a las condiciones recibidas. Algunas probetas fueron

limpiadas, antes de su análisis, para remover las capas superficiales contaminadas por carbono, aplicando un método de decapado (sputtering) con iones  $\text{Ar}^+$ .

Los análisis superficiales de XPS se llevaron a cabo usando un espectrómetro Perkin-Elmer PHI 5600 y una fuente de rayos X de  $\text{Mg K}\alpha$  (1253.6 eV) operada a 15 kV y 400 W. El ángulo de medida fue de  $45^\circ$ . La cámara de vacío operó a una presión aproximada de  $1 \times 10^{-9}$  Torr. En todas las muestras se obtuvieron espectros completos (barrido amplio) con una “energía de paso” de 45.95 eV. Además, se obtuvieron espectros múltiples (barridos lentos por región) de las señales Fe 2p, S 2s y O 1s. En la Figura 2.4 se esquematizan las condiciones experimentales bajo las cuales se adquirieron los espectros XPS.

El ajuste de las señales por zonas se realizó usando una mezcla de funciones Gaussiana y Lorenziana. El decapado (sputtering) realizado a las muestras se realizó usando un haz de  $\text{Ar}^+$  operado a 4 kV con una corriente de iones de 60 nA y una presión en la cámara de  $2.5 \times 10^{-8}$  Torr antes del decapado. El área de desgaste fue de 4 mm x 4 mm.





**Figura 2.4.** Diagrama esquemático de las condiciones experimentales (a) y del proceso de fotoemisión de electrones que es el principio básico del funcionamiento de la técnica de XPS. (b) Proceso de fotoemisión de un electrón cercano al núcleo y (c) reacomodo de los electrones.

# Capítulo 3

### **3. Estudio de estabilidad de películas de sulfuro de hierro no estequiométrico ( $Fe_xS_y$ ) en diferentes medios electrolíticos.**

#### **3.1. Introducción.**

La estabilidad de una interfase formada por un electrodo sólido (metal o semiconductor) y un medio electrolítico puede depender del pH de la solución, así como de la concentración y tipo de especies químicas que existen en cada una de las fases. Los estudios *in-situ* de las propiedades fisicoquímicas o eléctricas de estas interfaces requieren de una solución que evite la evolución de la interfase. Generalmente, los estudios de estabilidad de películas, encontrados en la literatura, se refieren a películas pasivas de óxidos formadas sobre acero en una solución amortiguadora (buffer) de borato pH = 8.4 [Davenport y Sansome, 1995; Ryan et al., 1995]. Este sistema es conveniente porque es posible formar películas pasivas mediante barridos de potencial sin que ocurra disolución alguna. De esta manera, es posible su caracterización en el mismo medio donde son formadas [Davenport y Sansome, 1995]. Contrario a esto, en soluciones de sulfato y perclorato al mismo pH, donde no se utiliza una solución amortiguadora, no se logra el crecimiento de estas películas, ya que el proceso va acompañado de una disolución de las mismas [MacDougall y Bardwell, 1988].

A diferencia de lo anterior, la estabilidad de los productos de corrosión formados en medios amargos es diferente debido a que la película de productos de corrosión está

formada principalmente por sulfuros de hierro no estequiométricos [Morse et al., 1987; Vedage et al., 1993; Sosa et al., 2001a; Lennie et al., 1995].

En el caso particular de corrosión del acero al carbono a través del tiempo en ambientes alcalinos amargos (0.1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , 10 ppm  $\text{CN}^-$  como NaCN, pH = 9.2), se ha encontrado que se forma una película de sulfuro de hierro no estequiométrico de naturaleza protectora que alcanza un espesor máximo en 7 horas. Posteriormente, la película se disuelve y vuelve a formarse hasta alcanzar un valor de equilibrio a tiempos de inmersión mayores a 50 horas [Cabrera-Sierra, 2000].

Por todo lo anterior, en este capítulo se presenta un estudio de estabilidad por EIS y SEM, en diferentes medios electrolíticos, de una película homogénea de productos de corrosión (sulfuros de hierro no estequiométricos ( $\text{Fe}_x\text{S}_y$ )) formada de manera descrita en la sección experimental 2.3.1.1. El propósito de este estudio es encontrar un medio adecuado que garantice que la interfase acero/ $\text{Fe}_x\text{S}_y$ /medio electrolítico no evolucione durante la caracterización electroquímica.

### **3.2. Estudio de caracterización por EIS.**

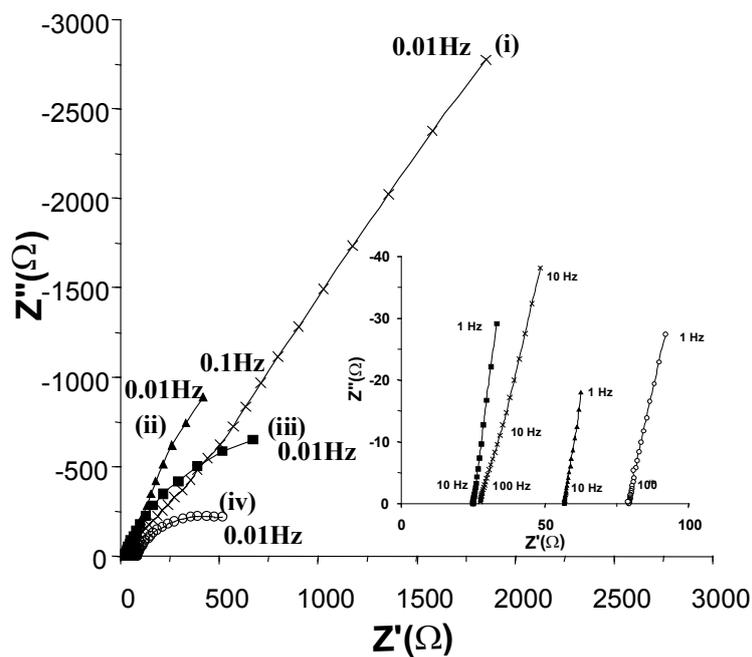
Después de que la película de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  fue preparada, se extrajo del medio de preparación, se enjuagó con agua desionizada y se introdujo en el medio de caracterización. Posteriormente, se trazaron diagramas de impedancia justo después de introducir la película de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  en el baño electrolítico de estudio, así como después de 18 horas de haber permanecido inmersa en el baño. Este procedimiento fue realizado en 4 diferentes medios electrolíticos: sulfuros, nitratos, sulfatos y boratos (Tabla 2.2).

#### **3.2.1 Efecto del medio electrolítico sobre el proceso de corrosión de la película de $\text{Fe}_x\text{S}_y$ .**

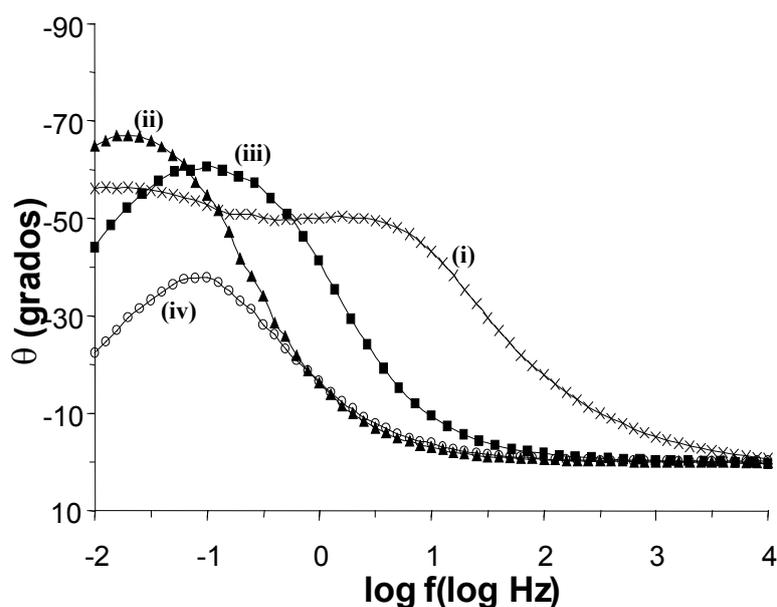
En las Figs. 3.1 y 3.2 se presentan los diagramas típicos de Nyquist y de Bode, respectivamente, obtenidos en los diferentes medios. Estos diagramas muestran el efecto del electrolito sobre la película homogénea de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  al tiempo inicial. Los

diagramas típicos de Nyquist correspondientes a las soluciones de nitratos, sulfatos y boratos (Fig. 3.1, curvas ii, iii y iv, respectivamente) muestran de manera general un bucle de tipo difusivo, mientras que el diagrama correspondiente a la solución de sulfuro de amonio, “medio alcalino amargo”, presenta dos bucles identificables y valores de impedancia mucho más grandes (Fig. 3.1, curva i). Además, a altas frecuencias se identifica un bucle adicional, mostrado en el recuadro correspondiente a valores de impedancia más pequeños (Fig. 3.1). Lo anterior indica que los procesos que ocurren en la interfase acero/ $Fe_xS_y$ /medio de sulfuros son más complejos.

En todos los casos, las diferencias observadas en la forma de los bucles y en los valores de impedancia del diagrama de Nyquist están relacionadas con la velocidad de disolución de la película, siendo el medio de boratos (curva iv) el más agresivo y el medio de sulfuro de amonio, el menos agresivo (curva i).



**Figura 3.1.** Diagramas típicos de Nyquist sobre  $Fe_xS_y$  en diferentes medios electrolíticos de caracterización: (i) alcalino amargo,  $pH=8.8$ , (ii) Solución neutra 0.1 M de nitratos, (iii) solución neutra 0.1 M de sulfatos y (iv) Buffer de boratos,  $pH=8.5$ .

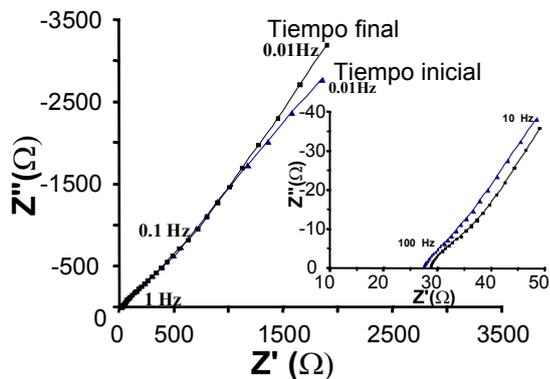


**Figura 3.2.** Diagramas típicos de Bode de ángulo de fase sobre  $Fe_xS_y$  en diferentes medios electrolíticos de caracterización: (i) alcalino amargo,  $pH=8.8$ , (ii) Solución neutra 0.1 M de nitratos, (iii) solución neutra 0.1 M de sulfatos y (iv) Buffer de boratos,  $pH=8.5$ .

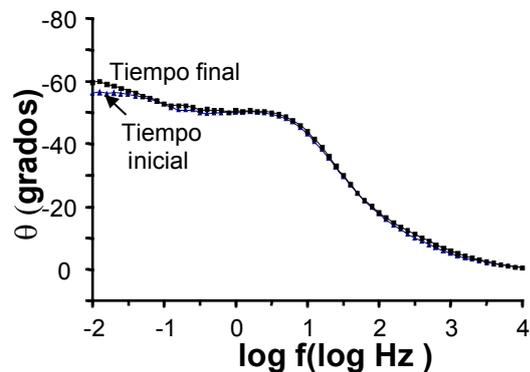
En la Fig. 3.2 se muestran los diagramas de Bode ( $\theta$  vs.  $\log f$ ) correspondientes a cada medio. Para el caso del medio de sulfuro de amonio se observan dos constantes de tiempo identificables, mientras que para los otros medios solamente se presenta una constante, en la región de baja frecuencia.

### 3.2.2 Estudio comparativo de la respuesta de EIS a tiempo inicial y a 18 horas de inmersión.

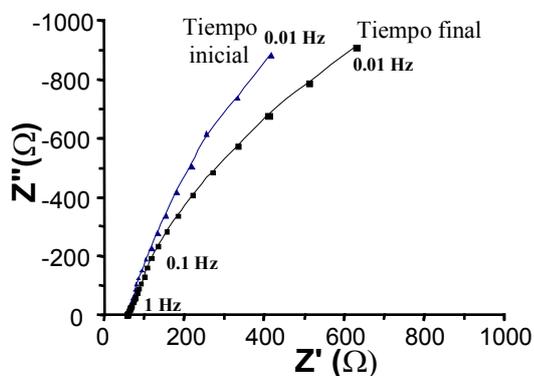
En las Figs. 3.3 - 3.6 se presenta el estudio comparativo de la respuesta de impedancia sobre una película de  $Fe_xS_y$  a un tiempo inicial de inmersión y después de 18 horas de inmersión, en los diferentes medios electrolíticos. Cabe mencionar que para evitar interacciones entre la película y posibles productos de corrosión solubles en el medio (si la película fuera inestable), el espectro de impedancia para 18 horas fue realizado en una solución electrolítica renovada. Los diagramas de impedancia obtenidos al inicio y al final del estudio presentan de manera general, un comportamiento similar, indicando que la interfase película de  $Fe_xS_y$ /medio electrolítico es semejante al inicio y al final del tiempo de inmersión.



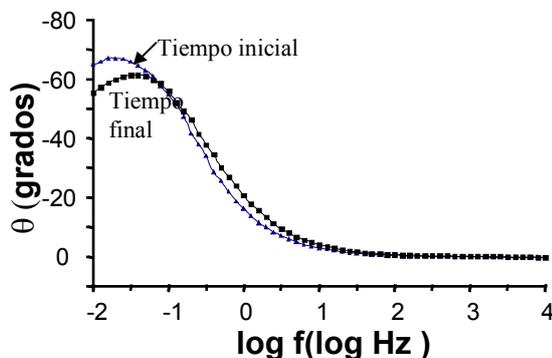
**Figura 3.3a.** Diagrama típico de Nyquist de la interfase acero/ $Fe_xS_y$ / medio alcalino amargo.



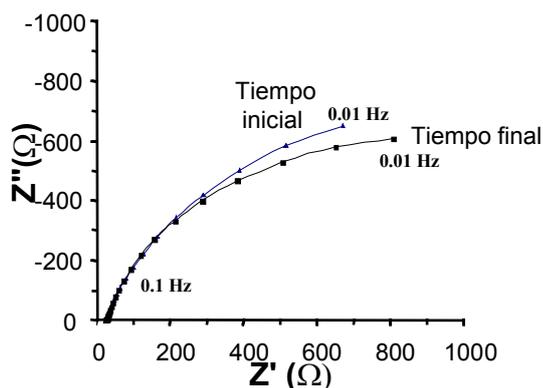
**Figura 3.3b.** Diagrama típico de Bode de la interfase acero/ $Fe_xS_y$ / medio alcalino amargo.



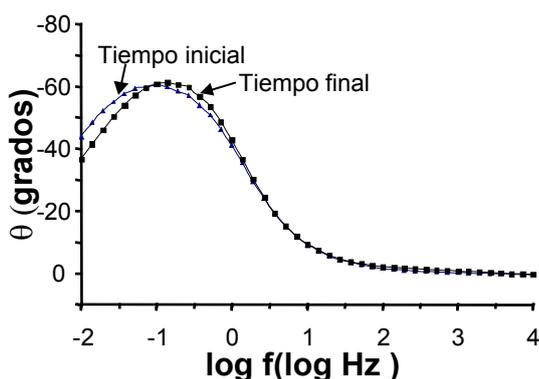
**Figura 3.4a.** Diagrama típico de Nyquist de la interfase acero/ $Fe_xS_y$ / medio neutro 0.1M nitratos.



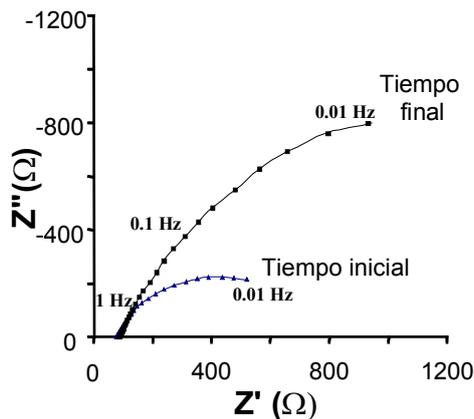
**Figura 3.4b.** Diagrama típico de Bode de la interfase acero/ $Fe_xS_y$ / medio neutro 0.1M de nitratos.



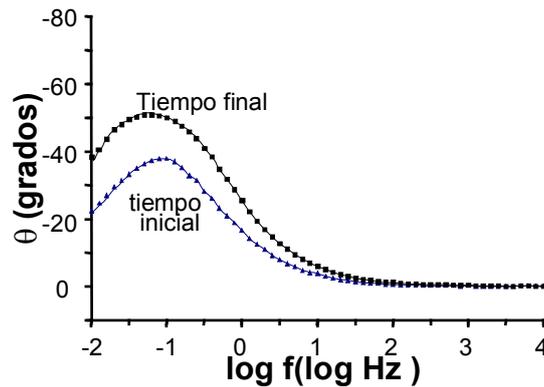
**Figura 3.5a.** Diagrama típico de Nyquist de la interfase acero/ $Fe_xS_y$ / medio neutro 0.1M de sulfatos.



**Figura 3.5b.** Diagrama típico de Bode de la interfase acero/ $Fe_xS_y$ / medio neutro 0.1M de sulfatos.



**Figura 3.6a.** Diagrama típico de Nyquist de la interfase acero/ $Fe_xS_y$ / medio 0.645M de boratos.



**Figura 3.6b.** Diagrama típico de Bode de la interfase acero/ $Fe_xS_y$ / medio 0.645M de Boratos

### 3.2.2.1. Comportamiento electroquímico de la interfase $Fe_xS_y$ /medio de sulfuros.

El diagrama de Nyquist (Fig. 3.3a) obtenido en el medio de sulfuros, al inicio y al final de la prueba, presenta mayores valores de impedancia en comparación con los otros medios. Además, estos diagramas muestran dos bucles fácilmente identificables: uno a frecuencias intermedias ( $1 \text{ Hz} < f < 10^2 \text{ Hz}$ ) y otro a baja frecuencia ( $f < 1 \text{ Hz}$ ). Un tercer bucle, poco apreciable, se muestra a altas frecuencias ( $f > 10^2 \text{ Hz}$ ). Sus correspondientes diagramas de Bode (Fig. 3.3b) muestran un comportamiento similar y dos constantes de tiempo identificables. Sin embargo, en los otros medios, los diagramas de Bode presentan una sola constante de tiempo identificable tanto al inicio como al final de la prueba de estabilidad. El número de constantes de tiempo indica que los fenómenos involucrados en la interfase acero/ $Fe_xS_y$ /sulfuros son más complejos como se mencionó anteriormente.

Al comparar los diagramas de Bode, obtenidos al inicio y después de 18 horas de inmersión, se observa una pequeña diferencia en el ángulo de fase ( $f < 0.1 \text{ Hz}$ ). Esta diferencia indica que la interfase no se modifica considerablemente, como se esperaría en un medio de caracterización adecuado.

### 3.2.2.2 Comportamiento electroquímico de la interfase $Fe_xS_y$ /medios neutros de nitratos, sulfatos.

Los diagramas de Nyquist correspondientes a los medios de nitratos y sulfatos (Figs. 3.4a y 3.5a) presentan valores de impedancia menores en un orden de magnitud respecto a los obtenidos en el medio de sulfuros.

El diagrama correspondiente al medio de sulfatos (Fig. 3.5a) presenta un bucle menos elevado en la región de baja frecuencia, por lo que las impedancias imaginarias son más pequeñas en ese medio. Este comportamiento es característico de la presencia de un fenómeno difusivo.

Los correspondientes diagramas de Bode (Figs. 3.4b y 3.5b) muestran una constante de tiempo en la región de baja frecuencia ( $f < 0.1\text{Hz}$ ) con ángulos de desfase,  $\theta$ , ligeramente menores para el medio de sulfatos (Fig. 3.5b). Haciendo una comparación entre los diagramas de Bode obtenidos al inicio y al final de la prueba en los dos medios, se observan modificaciones a frecuencias menores a 1Hz. Estas modificaciones corresponden a una disminución en los valores  $\theta$ , para el diagrama obtenido al tiempo final en el medio de nitratos (Fig. 3.4b). También se observa un desplazamiento de esa misma constante de tiempo hacia frecuencias mayores de 0.1 Hz en el medio de sulfatos (Fig. 3.5b). Todas estas diferencias indican que el fenómeno que ocurre a frecuencias bajas está siendo modificado por la formación de productos de reacción que resultan de la disolución de la película en ambos medios. Esto se discutirá más adelante con los resultados de SEM.

### 3.2.2.3 Comportamiento electroquímico de la interfase $Fe_xS_y$ /medio de boratos.

Los diagramas de Nyquist (Fig. 3.6a) presentan un bucle difusivo al igual que los observados en los medios de nitratos y sulfatos. El diagrama correspondiente al tiempo inicial presenta los valores de impedancia más pequeños, con respecto a todos los casos estudiados, indicando con esto la agresividad del medio de boratos hacia la película de  $Fe_xS_y$ . Sin embargo, el diagrama de Nyquist obtenido al tiempo final presenta mayores valores de impedancia. Esto indica que los productos de disolución

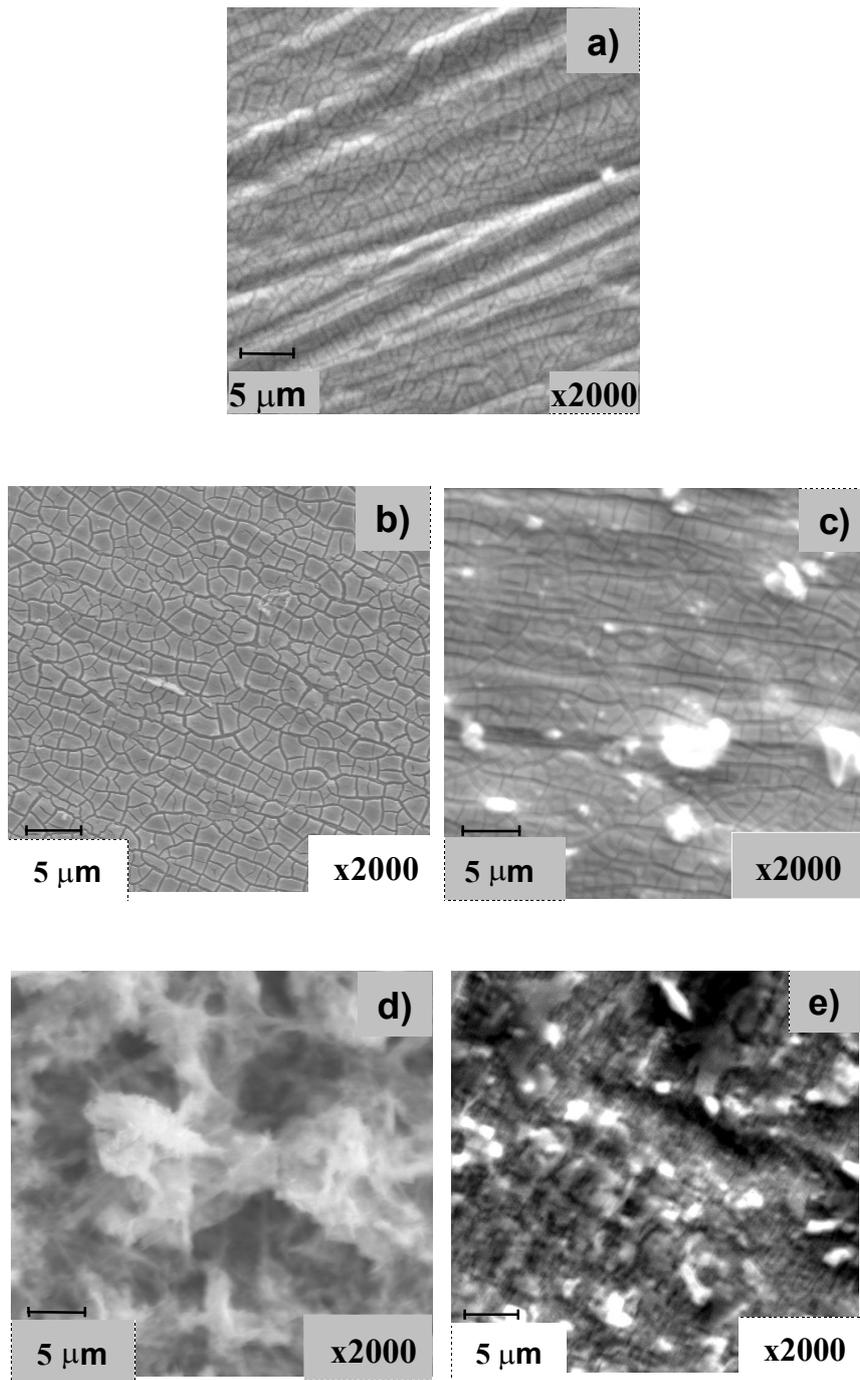
de la película de  $Fe_xS_y$  son de naturaleza protectora. La modificación de la interfase para un tiempo de inmersión de 18 horas (Fig. 3.6b) hace que el ángulo de fase aumente considerablemente ( $f > 10\text{Hz}$ ).

De acuerdo con los resultados anteriores, se pueden establecer las condiciones de estabilidad de las películas. Si la película de  $Fe_xS_y$  está inmersa en el medio de sulfuro de amonio durante 18 horas, no se modifica. Mientras que cuando está inmersa en los medios de nitratos, sulfatos y boratos, reacciona con el medio electrolítico.

Con el propósito de corroborar los resultados de EIS se obtuvieron imágenes de SEM de la morfología superficial de la película de  $Fe_xS_y$  recién preparada y después de haber permanecido inmersa durante 18 horas en los 4 medios.

### **3.3. Caracterización superficial por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).**

En la Fig. 3.7 se muestran las micrografías de la superficie de la película de  $Fe_xS_y$  recién formada (película de referencia) y de esta película después de haber permanecido inmersa durante 18 horas en los diferentes medios electrolíticos.



**Figura 3.7.** Imágenes de SEM de películas de  $Fe_xS_y$  formadas electroquímicamente sobre acero al carbono en un medio 1M de  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm de CN. a) Película de referencia y la misma película después de haber permanecido inmersa durante 18 horas en diferentes medios electrolíticos: b) sulfuro de amonio 0.1M, c) nitrato de sodio 0.1M, d) sulfato de sodio 0.1M y e) solución básica de borato de sodio.

La superficie de la película de referencia (Fig. 3.7a) presenta una morfología fragmentada, y con estrías que provienen de las líneas del pulido durante la

preparación del electrodo de acero. Cuando la película de  $Fe_xS_y$  permanece inmersa en el medio de sulfuros (Fig. 3.7b) durante 18 horas, su superficie presenta una morfología similar a la de la película de referencia. Esto indica que la película durante el tiempo de inmersión no sufre modificaciones importantes. Las estrías detectadas en la superficie de referencia ya no se observan en esta imagen, debido a que la micrografía fue adquirida con un ángulo de inclinación de  $45^\circ$ .

Para el caso de una película inmersa en el medio de nitratos (Fig. 3.7c) la superficie sigue presentando divisiones de pequeños bloques, como los observados en la superficie de referencia; sin embargo, se observa la presencia de precipitados sobre la superficie. Cuando la película de  $Fe_xS_y$  es introducida en el medio de sulfatos y boratos (Figs. 3.7d y 3.7e) se observa una modificación completa de la superficie, presentando ahora productos de reacción de morfología muy diferente a la de la superficie de referencia. De esta manera, se determinó que los medios sulfuros y nitratos modifican ligeramente la superficie de la película de  $Fe_xS_y$ , mientras que los medios de sulfatos y boratos modifican considerablemente la morfología de la película, como se observó en el estudio de EIS. Estos resultados contrastan con los estudios de caracterización de óxidos de hierro reportados en la literatura [Davenport y Sansome, 1995; Ryan et al., 1995], ya que el medio de boratos resulta ser el más agresivo para las películas de  $Fe_xS_y$ .

Hasta ahora se ha identificado el medio adecuado para caracterizar películas de  $Fe_xS_y$ , así como su morfología superficial. Sin embargo, resulta interesante conocer la homogeneidad, reactividad y propiedades conductoras de las películas de  $Fe_xS_y$  para entender su comportamiento en el proceso de corrosión. Para lograr lo anterior se empleó la técnica de espectroscopia de barrido fotoelectroquímico (SPECM).

### **3.4 Caracterización por SPECM de superficies de acero al carbono 1018 y de películas de $Fe_xS_y$ con diferentes estados superficiales.**

En esta sección se presenta un estudio de caracterización para determinar la homogeneidad, reactividad y propiedades semiconductoras de una superficie de acero

al carbono con diferentes estados: recién pulida, con una película de  $Fe_xS_y$  recién formada y después de que esta misma película ha permanecido inmersa durante 18 horas en los diferentes medios (sulfuros, nitratos, sulfatos y boratos). Esta caracterización se realizó utilizando la técnica de espectroscopia fotoelectroquímica de barrido, SPECM.

#### **3.4.1 Determinación de los potenciales en el microelectrodo de oro y en la muestra.**

La técnica de SPECM permite medir corrientes faradaicas y fotocorriente por medio de un microelectrodo sensor (tip). Brevemente, el especimen (ver esquema de la fig. 2.3.b) es iluminada con un láser de cierta longitud de onda (muy cercana al potencial del ancho de banda del material) y se imponen potenciales constantes sobre el microelectrodo sensor (Tip) y en el especimen. Como se mencionó en la Sección 2.4.4, el medio de caracterización utilizado fue una solución 0.1 M  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

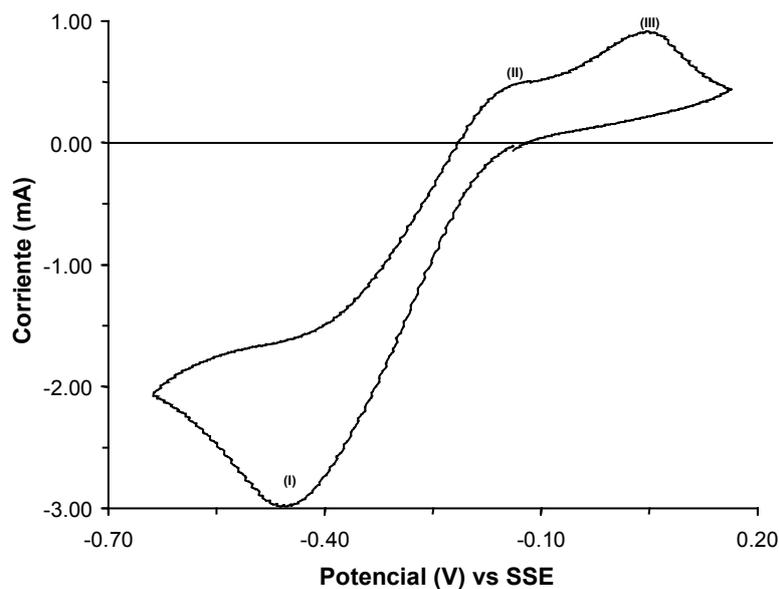
Para determinar los potenciales de reducción del  $[Fe(CN)_6]^{-3}$  en la superficie del acero y la oxidación del  $[Fe(CN)_6]^{-4}$  en el microelectrodo de Au, se trazaron voltamperogramas en 0.1M  $K_3[Fe(CN)_6]$  a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

Las Figs. 3.8 y 3.9 muestran los voltamperogramas obtenidos sobre el acero y en el microelectrodo de Au, respectivamente. El voltamperograma correspondiente a la muestra de acero al carbono (Fig. 3.8) fue obtenido iniciando el barrido de potencial en dirección negativa. Este voltamperograma muestra un pico I a un potencial de -475 mV/SSE que corresponde a la reducción del  $[Fe(CN)_6]^{-3}$  a  $[Fe(CN)_6]^{-4}$ . Al invertir el barrido de potencial hacia la región de oxidación, se observan dos picos, II y III. Los valores elevados de corriente catódica pueden deberse a la autocatalización de la reacción catódica. El pico II puede estar asociado a la oxidación de  $[Fe(CN)_6]^{-4}$  generada en el barrido directo de potencial; mientras que el pico III corresponde a la oxidación del Fe(II) que pudo ser formado químicamente por la reacción del acero con el medio. Sin embargo, el estudio del mecanismo de los picos II y III queda fuera del alcance de este trabajo, ya que el interés está puesto en el potencial de reducción del

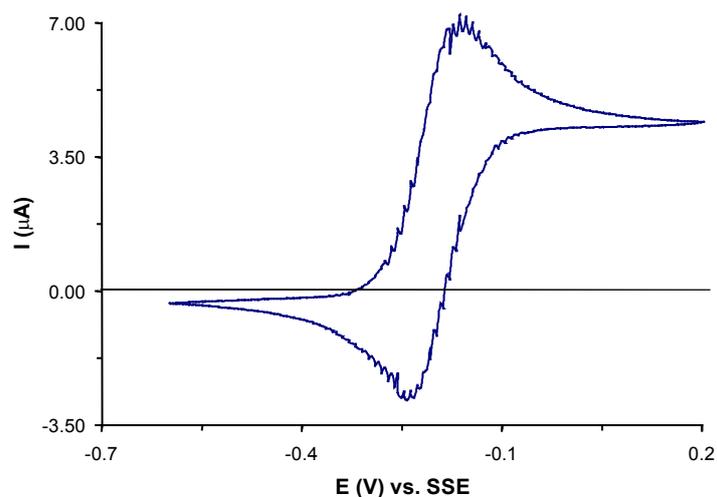
ferricianuro. En un trabajo previo [Marín-cruz y González, 2001].ha sido discutido con mayor amplitud este mecanismo.

En la Fig. 3.9 se presenta el voltamperograma obtenido en el microelectrodo de oro iniciando el barrido de potencial en dirección negativa. En esta figura se observa que el proceso de oxidación se presenta en un potencial de +0.126 mV /SSE.

El estudio voltamperométrico sirvió para elegir los potenciales de trabajo que se deben imponer sobre la muestra (electrodo de trabajo) y el microelectrodo de oro durante el experimento de SPECM. Los potenciales elegidos fueron  $-550$  mV/SSE en la muestra y  $126$  mV/SSE en el microelectrodo que corresponden a la región limitada por difusión de la reducción del ferricianuro y la oxidación del ferrocianuro, respectivamente.



**Figura 3.8** Voltamperometría cíclica típica de una muestra de acero al carbono recién preparada (limpia) en  $K_3[Fe(CN)_6]$   $0.1M$  a una velocidad de barrido de  $20$  mV/s.



**Figura 3.9** Voltamperometría cíclica típica del microelectrodo de fibra óptica recubierto con oro en  $K_3[Fe(CN)_6]$  0.1M a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

En todos los casos presentados el espécimen de acero al carbono se polarizó a valores más negativos que el potencial de corrosión, de modo que en su superficie se generó  $[Fe(CN)_6]^{-4}$  a consecuencia de la reducción del  $[Fe(CN)_6]^{-3}$  presente en la solución. El microelectrodo de Au se polarizó a un potencial correspondiente a la oxidación del  $[Fe(CN)_6]^{-4}$  para detectar de esta manera el ferrocianuro electrogenerado sobre el acero al carbono.

En los experimentos de SPECM se obtuvieron mediciones de corriente faradaica y fotocorriente de manera simultánea y más tarde, éstas fueron separadas mediante un "lock-in amplifier". Las imágenes de SPECM fueron obtenidas graficando las mediciones obtenidas en el microelectrodo sensor en función de su posición sobre la muestra. En este capítulo se presentan únicamente las corrientes faradaicas. Los experimentos de fotocorriente, realizados bajo las mismas circunstancias antes mencionadas, mostraron que sólo la película inmersa en el medio de nitrato tuvo significativa actividad fotoelectroquímica. En esta película, los sitios con grandes valores de fotocorriente se atribuyen a las regiones de alta actividad faradaica, correspondiente a la reducción del ferricianuro. Una explicación de este fenómeno podría ser la formación de una capa de productos de corrosión con propiedades semiconductoras (probablemente de *tipo-p*). Sin embargo, esta idea no es concluyente y debería ser investigada más a fondo.

Los mapas de actividad y los perfiles de corriente faradaica de todas las superficies analizadas se muestran en las Figs. 3.10- 3.12. Estas figuras son graficadas con 7 diferentes escalas de color gris, el color gris claro se refiere a zonas con la actividad de corriente más baja, mientras que las de color gris oscuro indican las zonas con mayor actividad de corriente.

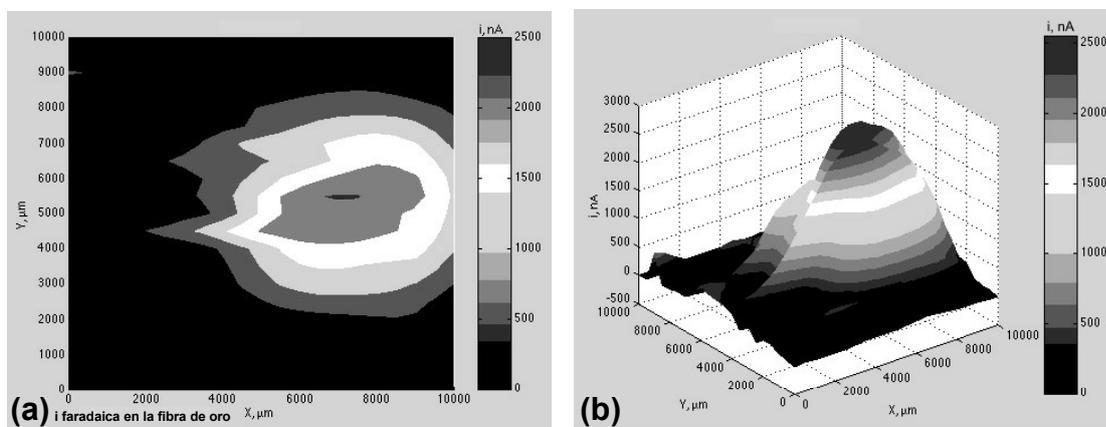
### **3.4.2. Caracterización por SPECM del acero al carbono limpio.**

La Fig. 3.10 muestra las imágenes de mapa de actividad (Fig. 3.10a) y el perfil de corriente (Fig. 3.10b) sobre una muestra de acero al carbono recién pulida utilizada como referencia. Estas imágenes muestran una actividad intensa en toda su amplitud y un perfil de corriente cuyo máximo está ubicado alrededor de un punto cercano a la región central del electrodo ( $x=800$ ,  $y=500\mu\text{m}$ ) con un valor de 2500 nA. El mapa de corriente (Fig. 3.10b) muestra la distribución de la especie ferrocianuro a un punto fijo de la altura  $z$  (entre el espécimen y el microelectrodo sensor,  $50\ \mu\text{m}$ ). A pesar de que las medidas de SPECM fueron realizadas a una altura fija en un área cuadrada (cordenadas cartesianas  $(x,y)$ ), el mapa de corriente tiene una forma cónica o Lorentziana. Esta forma concuerdan con los perfiles concentración sobre superficies homogéneas en forma de disco cuya expresión está dada por la ecuación 3.1 [Scott et al, 1993]:

$$C(r,z) = 2C_s/\pi \tan^{-1}[2a^{1/2}/((r^2+z^2-a^2) + (r^2+z^2-a^2)^2 + 4z^2a^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (3.1)$$

En la ecuación 3.1  $C_s$  es la concentración en la superficie del disco,  $a$  es el radio del disco activo,  $y$   $r$  ( $r= (x^2+y^2)^{1/2}$ ) y  $z$  son las coordenadas radiales y axiales, respectivamente. Las características particulares del perfil dependen de la altura y del radio activo. La altura del pico (curva Lorentziana) es influenciada por la posición (altura,  $z$ ) del microelectrodo sensor, mientras que el ancho del perfil dependen del radio del área activa [Scott et al., 1993].

A partir del coeficiente de difusión para el Fe (II) en un medio acuoso [Gil et al., 1998] y de las condiciones de operación del electrodo sensor se estimó un número de Peclet  $> 1$ . Esto indica que el desplazamiento hacia la derecha, observado en los perfiles de corriente, se debe al efecto convectivo del arrastre que produce el movimiento del microsensor durante el barrido. Para evitar este efecto en caracterizaciones futuras de SPECM, se sugiere trabajar con especímenes de 0.5 cm de diámetro y utilizar bajas velocidades de barrido ( $5 \mu\text{m/s}$ ) y un microelectrodo sensor de diámetro más pequeño ( $50 \mu\text{m}$ ) (número de Peclet  $< 0.4$ ).



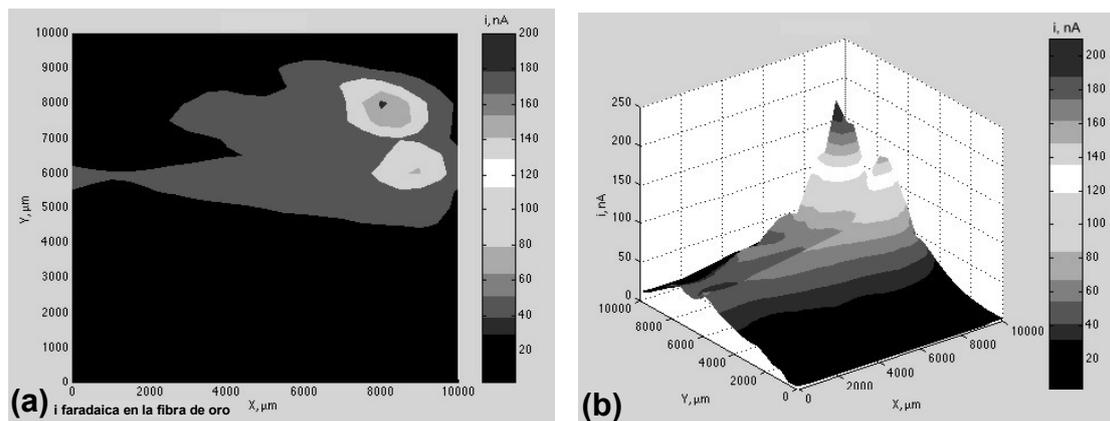
**Figura 3.10.** Imágenes de SPECM sobre una muestra de acero al carbono recién pulido. (a) Mapa de actividad superficial y (b) perfil de corriente.

Cabe mencionar que los productos de reacción química/electroquímica de la disolución del acero en el medio de ferricianuro es el azul de Prusia [Marin-Cruz y González, 2001] y no tiene un carácter protector. A diferencia de lo anterior, los sulfuros de hierro formados sobre acero limpio, en el medio amargo de caracterización sí lo tienen, como se observó en los valores de impedancia obtenidos en el estudio de EIS.

### 3.4.3. Caracterización por SPECM de la película de $\text{Fe}_x\text{S}_y$ de referencia.

La Fig. 3.11 muestra los resultados de SPECM de la superficie de una película de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  después de haber sido preparada sobre el acero siguiendo la metodología descrita en la sección 2.3.1. A diferencia de la superficie limpia, esta película es heterogénea ya que presenta dos regiones activas (Fig. 3.11a). Es importante mencionar que estas regiones activas tienen perfiles similares al de la Fig. 3.10b (superficie homogénea)

pero más finos. Esto significa que las dos regiones activas tienen la forma de un pequeño disco. La disminución de los valores de corriente a 100 nA (Fig. 3.11b) en relación con la superficie limpia (Fig. 3.10b) indica que la película de  $Fe_xS_y$  tiene un carácter protector.



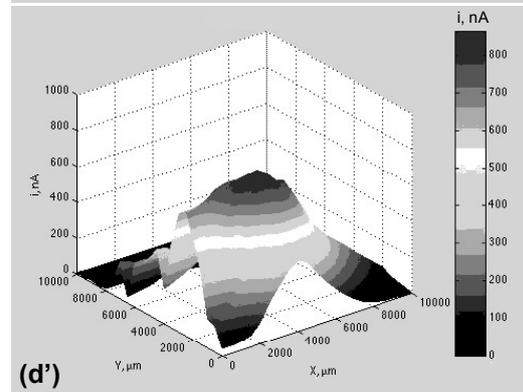
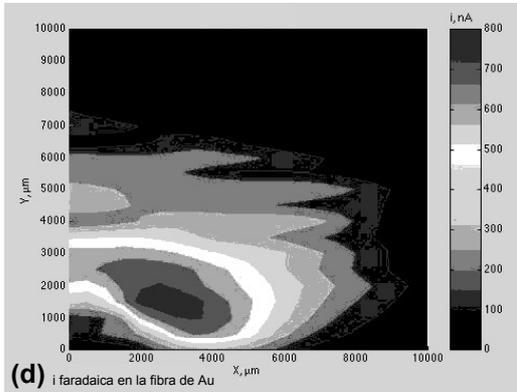
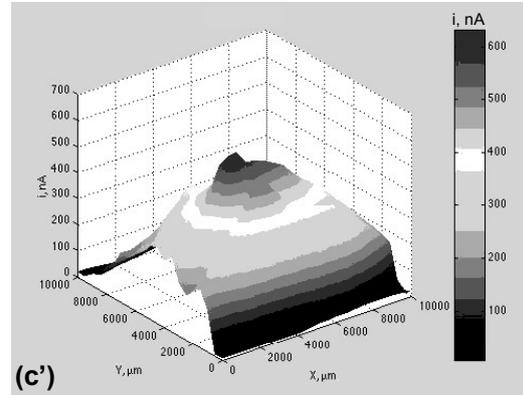
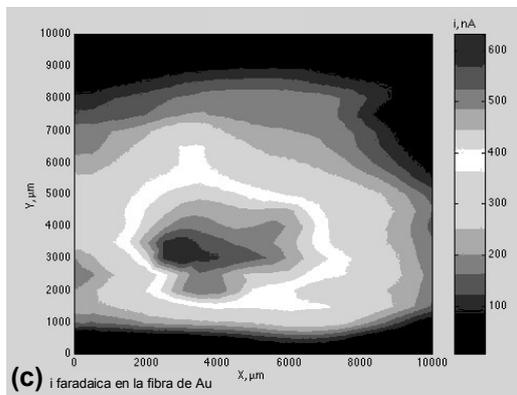
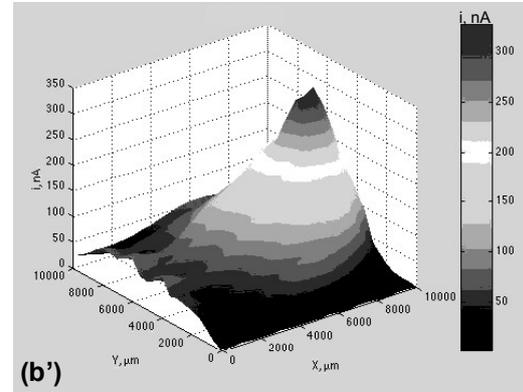
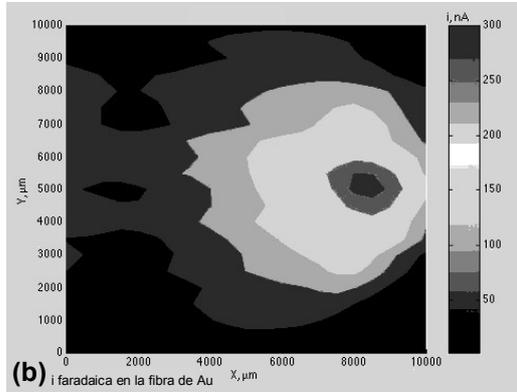
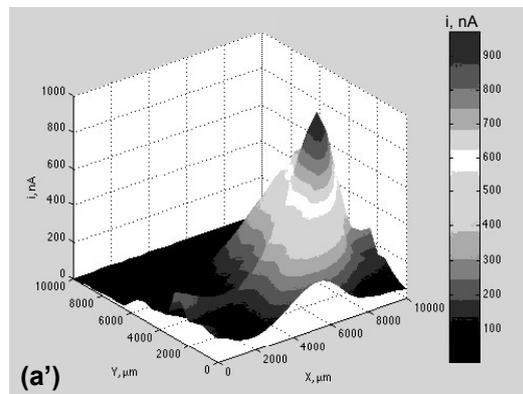
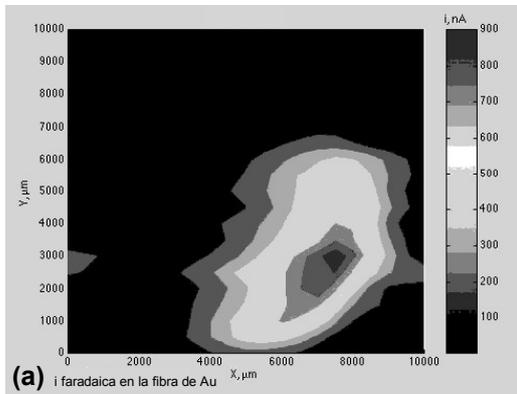
**Figura 3.11.** Imágenes de SPECM sobre una película de  $Fe_xS_y$  formada electroquímicamente en  $0.1M (NH_4)_2S$  y 500 ppm de CN. (a) mapa de actividad superficial y (b) perfil de corriente.

#### **3.4.4. Caracterización por SPECM de una película de $Fe_xS_y$ después de un tiempo de inmersión de 18 horas en los medios de sulfuros, nitratos, sulfatos y boratos.**

Un comportamiento diferente, a los obtenidos en el acero limpio y en la película de  $Fe_xS_y$  de referencia, se observó cuando la película de  $Fe_xS_y$  permaneció inmersa durante 18 horas en los medios de sulfuro (Fig. 3.12a), nitrato (Fig. 3.12b), sulfato (Fig. 3.12c) y borato (Fig. 3.12d). Estas diferencias indican que la superficie de acero al carbono continúa recubierta por una película de productos de corrosión; y que además, sufre modificaciones fisicoquímicas en los diferentes medios, como se observó en los resultados de SEM mostrados anteriormente.

Las Figs. 3.12a-3.12d muestran los mapas de actividad después de que la película de  $Fe_xS_y$  permaneció inmersa en los diferentes medios. En todos los casos se observa un incremento en el área y en la actividad de la superficie de dichas películas cuando son comparadas con la de referencia (Fig. 3.11a). Los perfiles de corriente de estas películas son similares al de la superficie limpia (Fig. 3.10b), pero con corrientes

menores. Esto indica que las superficies de  $Fe_xSy$ , modificadas en los diferentes medios, son homogéneas y protectoras en el medio de caracterización.



**Figura 3.12.** Imágenes de SPECM sobre películas de  $Fe_xS_y$  después de haber permanecido inmersas en diferentes medios electrolíticos: (a) 0.1M  $(NH_4)_2S$  y 10 ppm de  $CN^-$ ; (b) 0.1M  $NaNO_3$ ; (c) 0.1M  $Na_2SO_4$  y (d) buffer de boratos ( $pH= 8.5$ ). Mapas de actividad superficial (a-d) y perfiles de corriente (a'-d').

La Fig. 3.12a muestra un perfil de corriente con magnitudes importantes cuyo valor máximo es de 900 nA, que resulta ser 10 veces mayor que la película de  $Fe_xS_y$  recién preparada (referencia). A pesar de que los resultados de EIS y SEM indican que la impedancia (Fig. 3.3) y la morfología superficial (Fig. 3b) de esta película no se modifican, con el tiempo de inmersión, los resultados de SPECM muestran que esta película sufre modificaciones químicas en el medio de sulfuros con el tiempo de inmersión (Ver Figs. 3.11b y 3.12a'). De tal manera que modifica su conductividad electrónica. La película es menos pasiva después de 18 horas de inmersión.

Al comparar las magnitudes de corriente de las películas inmersas en los medios de nitratos, sulfatos y boratos, se observan corrientes máximas en el mismo orden de magnitud. Esto significa que las propiedades eléctricas de las películas después del tiempo de inmersión son similares. Lo anterior es congruente con los valores de impedancia obtenidos para estos casos (Ver Figs. 3.4-3.6).

Cuando la película permaneció inmersa en el medio de nitratos, se observó una actividad en casi toda la superficie del electrodo (Fig. 3.12b) de la misma manera que en la superficie limpia (Fig. 3.10a). Este comportamiento es indicativo de una superficie homogénea, como se muestra en la imagen de SEM para esta película inmersa en el medio de nitratos (Fig. 3.7c). El correspondiente perfil de corriente (Fig. 3.12b') es similar al de la superficie limpia pero con magnitudes de corriente en un orden de magnitud menor. Es importante mencionar que la corriente máxima alcanzada en esta película es 3 veces mayor que en la película de  $Fe_xS_y$  de referencia (Fig. 3.11b). Esto se debe a que los productos de disolución de la película de  $Fe_xS_y$  en el medio de nitratos, son más conductores por una modificación de sus propiedades químicas.

Para la película inmersa en los medios de sulfatos y boratos, las imágenes del mapa de actividad (Figs. 3.12c y 3.12d) muestran una mayor actividad en toda la superficie del electrodo con respecto a la película inmersa en el medio de nitratos. Esto indica que

estas películas también tienen un carácter conductor. Las Fig. 3.12d muestran un perfil de corriente aplanado y un aumento al doble de la corriente, con respecto a la película inmersa en el medio de nitratos. Es importante mencionar que la corriente es mayor a la de la película de referencia indicando así que la película modificada (por el medio electrolítico) es más conductora.

Los resultados anteriores muestran claramente la homogeneidad de la superficie limpia de acero y su reactividad química/electroquímica al medio de ferricianuro. La película de  $Fe_xS_y$  de referencia no es homogénea, sin embargo, es la que presenta mayor pasividad en el medio de caracterización. Las películas de  $Fe_xS_y$  inmersas en los diferentes medios durante 18 horas modifican sus propiedades fisicoquímicas y sus superficies son homogéneas. Además son más conductoras respecto a la película de  $Fe_xS_y$  de referencia.

#### **3.4.5 Comparación de los resultados de EIS, SEM y SPECM.**

Los diagramas de EIS y las imágenes de SEM para la película de  $Fe_xS_y$  inmersa en el medio de sulfuro muestran que ésta no sufre modificaciones eléctricas ni tampoco cambios en la morfología superficial. Sin embargo, la técnica de SPECM revela que esta película sufre modificaciones químicas en la superficie, de tal manera que cambia su conductividad eléctrica pasando de una superficie heterogénea a una homogénea. Los resultados de la morfología superficial de las películas inmersas en nitratos, sulfatos y boratos, obtenidos por SEM, pueden estar correlacionados con los resultados de SPECM.

### **3.5 Conclusiones.**

Utilizando una técnica potenciostática se prepararon películas de  $Fe_xS_y$  en un medio 1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm  $CN^-$  como NaCN.

El estudio comparativo de los espectros de impedancia y SEM permite establecer las condiciones de estabilidad de las películas. Asimismo, la caracterización por SPECM

permite identificar la actividad, homogeneidad y cambios químicos de los productos de corrosión formados sobre las películas de  $Fe_xS_y$  inmersas en los diferentes medios.

Los diagramas de SPECM muestran claramente la homogeneidad de la superficie limpia de acero y su reactividad química/electroquímica en el medio de ferricianuro. La película de sulfuro de hierro es heterogénea y presenta propiedades pasivas.

Los diagramas de EIS y las imágenes de SEM para la película de  $Fe_xS_y$  inmersa en el medio de sulfuro muestran que ésta no sufre modificaciones eléctricas ni cambios en la morfología superficial. Sin embargo, la técnica de SPECM revela que dicha película sufre modificaciones químicas que cambian por una parte su heterogeneidad superficial, y por otra sus propiedades de conductividad electrónica (menos pasiva).

Si las películas de  $Fe_xS_y$ , son inmersas en los diferentes medios electrolíticos durante 18 horas, modifican sus propiedades fisicoquímicas. El grado de modificación es tal que las vuelve homogéneas y conductoras con respecto a la superficie de referencia. A diferencia de los estudios encontrados en la literatura para caracterizar óxidos de hierro en el medio de boratos, este medio no es conveniente para caracterizar las películas de  $Fe_xS_y$ .

Por todo lo anterior, es posible establecer que las películas de  $Fe_xS_y$  formadas por la metodología electroquímica, en contacto con el medio amargo diluido, presentan una superficie homogénea. Por esta razón se seleccionó el medio 0.1M  $(NH_4)_2S$  y 10 ppm  $CN^-$  para continuar la caracterización electroquímica de películas de  $Fe_xS_y$ , obtenidas en función del tiempo de dañado (diferentes estequiometrías), y de películas de  $Fe_xS_y$  que presentan diferentes daños superficiales. Estos resultados se presentan en los siguientes 3 capítulos.

# Capítulo 4

## **4. Influencia del tiempo de perturbación en la formación electroquímica de películas de sulfuros de hierro no-estequiométrico en un medio alcalino amargo 1M de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 500 ppm de $\text{CN}^-$ .**

### **4.1. Introducción.**

Uno de los problemas más graves de corrosión en plantas catalíticas se presenta por aumentos significativos en la concentración de los iones bisulfuro,  $\text{HS}^-$  e iones cianuro, presentes en los condensados. Esta situación trae como consecuencia cambios importantes en la composición química de la película de productos de corrosión, alterando de manera significativa su naturaleza protectora. Por este hecho, las velocidades de corrosión son poco comparables con las determinadas en condiciones normales de operación. Dado que este tipo de contingencia es frecuente en la operación de las refinerías es necesario abordar el estudio de películas de productos de corrosión formadas en condiciones extremas. Por lo tanto, en este capítulo se presenta un estudio de caracterización de películas de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  con diferentes estequiometrías (diferentes tiempos de oxidación), formadas en un medio alcalino amargo concentrado usando la metodología electroquímica descrita en la sección experimental 2.3.1.1 pero a diferentes tiempos (1', 5', 10', 15', 30' y 60'). El estudio de caracterización se realizó utilizando técnicas electroquímicas *in situ* (voltamperometría cíclica y EIS) y técnicas espectroscópicas *ex situ* (SEM, X-RD, XPS y SPECM). La elección del medio para realizar la caracterización electroquímica se basó en el estudio presentado en el capítulo 3, donde se probó que estas películas son más estables en un medio alcalino amargo menos concentrado (medio de refinería) que en el medio

amargo utilizado para el crecimiento de las películas. Por lo anterior, se espera que este medio sea lo suficientemente inocuo como para garantizar realmente la caracterización del sulfuro de hierro no-estequiométrico, proveniente de la oxidación electroquímica del acero a diferente tiempos.

Con este estudio de caracterización se espera observar las modificaciones fisicoquímicas que presentan las películas de  $Fe_xS_y$  con el tiempo de dañado. Asimismo, se espera observar su influencia en el proceso de corrosión.

#### **4.2 Caracterización de las películas de $Fe_xS_y$ por técnicas electroquímicas.**

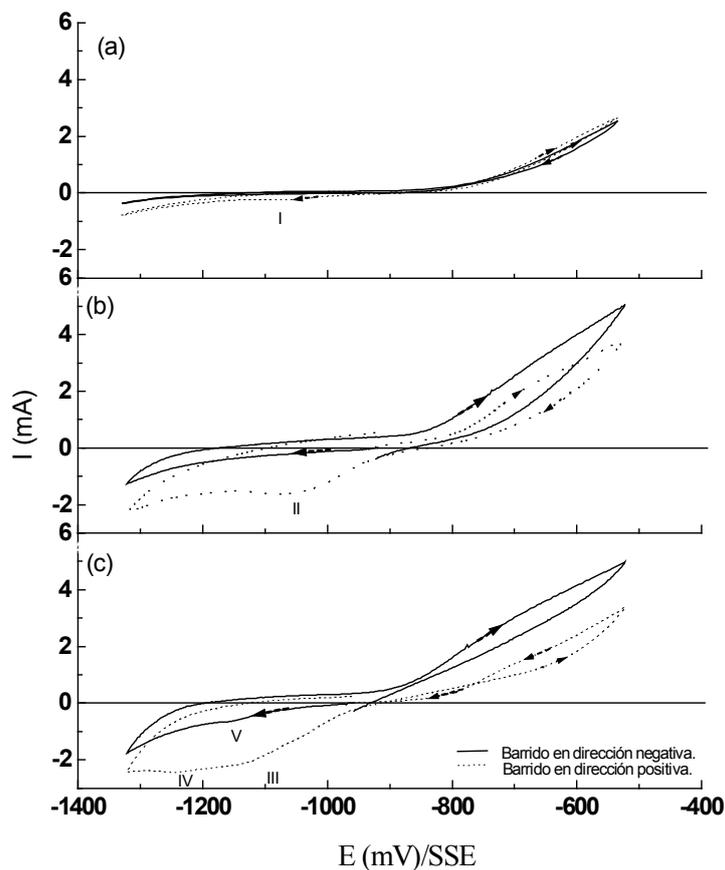
La caracterización por voltamperometría cíclica se realiza para conocer las propiedades oxido-reducción de las diferentes películas en el medio 0.1M  $(NH_4)_2S$  y 10 ppm  $CN^-$ .

##### **4.2.1 Voltamperometría cíclica.**

Después de que las correspondientes películas de  $Fe_xS_y$  han sido preparadas como se describe en la sección experimental 2.3.1.1. (durante 1', 5', 10', 15', 30 y 60'), éstas se extrajeron del medio de preparación, se enjuagaron con agua desionizada y se introdujeron en la celda electroquímica para su caracterización. Los voltamperogramas fueron obtenidos realizando barridos de potencial a una velocidad de 20 mV/s, iniciados tanto en dirección negativa como en dirección positiva. Para cada caso se utilizó una película recién preparada.

Los voltamperogramas obtenidos para las diferentes películas presentan tres tipos de comportamiento voltamperométrico. Las Figuras 4.1a y b muestran las voltamperometrías cíclicas típicas obtenidas sobre películas de  $Fe_xS_y$  formadas durante 1' y 5' (tiempos cortos), mientras que la Figura 4.1c muestra las correspondientes VC a tiempos grandes ( $t \geq 30$  minutos). En todos los casos estudiados se observó que la dirección del barrido de potencial modifica los procesos de oxidación y de reducción, siendo los procesos de oxidación más favorecidos cuando el barrido de potencial es iniciado en la dirección negativa.

El voltamperograma correspondiente a la película formada durante 1' (Fig. 4.1a) presenta valores de corriente de oxidación menores en comparación con los otros casos. Cuando se inicia el barrido de potencial en la dirección positiva, se observa una zona de potencial en donde la corriente es muy pequeña, lo que indica la naturaleza pasiva de esta película. Asimismo se observa que las corrientes de oxidación obtenidas durante el barrido directo son muy similares a las corrientes del barrido inverso. Tal comportamiento indica que a estos potenciales la interfase no se modifica considerablemente. El pico I observado en la región catódica (Fig 4.a) v, resulta de la reducción de los productos de oxidación formados durante el barrido directo. Este pico no se presenta cuando el barrido de potencial es iniciado en la dirección negativa.



**Figura 4.1.** Voltamperogramas típicos obtenidos sobre películas de  $Fe_xS_y$  en medio alcalino amargo 0.1M  $(NH_4)_2S$  y 10 ppm de CN. Los voltamperogramas fueron obtenidos a 20 mV/s iniciando el barrido de potencial en dirección negativa y positiva. Las películas fueron formadas durante la oxidación electroquímica del acero al carbono en medio alcalino amargo 1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm de CN a diferentes tiempos. Tiempos cortos: (a) 1' y (b) 5' y (c) tiempos largos de 30'.

En el voltamperograma obtenido sobre las películas formadas a tiempos cortos ( $5 \leq t \leq 15$ ), para el caso del barrido de potencial iniciado en la dirección positiva a pequeños sobrepotenciales (4.1b), se observa una corriente de oxidación considerable, indicando que esta película es fácil de oxidar. Como una primera aproximación, este proceso podría ser representado por la oxidación de pirrotita, en medio de nitratos, representada por la ecuación 4.1 [Cruz-Gaona , 2000].



La ecuación (4.1) considera que el método utilizado en este trabajo para formar películas de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  podría formar, en algunos casos, películas de pirrotita con una composición de  $\text{FeS}_{1.13}$ .

Al invertir el barrido de potencial, las corrientes son menores que las correspondientes del barrido directo, indicando que los productos de oxidación formados en el barrido directo de potencial son menos porosos o más protectores (azufre). La reducción de estos productos de oxidación es observada en la meseta marcada como (II), la cual no se presenta cuando el barrido de potencial es iniciado en la dirección negativa. Esta reducción podría estar asociada a la transformación de azufre en iones bisulfuro de acuerdo con la ecuación (4.2).



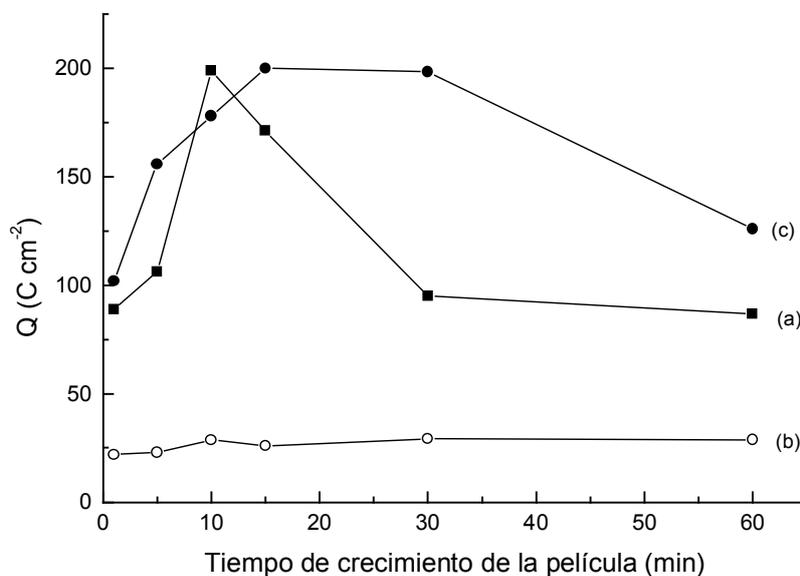
Aun cuando los picos de reducción no son observados en dirección negativa, existe una corriente de reducción importante (a un potencial de -1200 mV/SSE) que crece conforme el potencial se hace más negativo. Esta corriente está asociada principalmente con la reducción del medio (iones  $\text{HS}^-$ ) sobre la película. Es importante hacer notar que el comportamiento voltamperométrico para las películas de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  formadas a 10' y a 15' (VC no mostrados) fue similar al anteriormente discutido, pero con mayores valores de corrientes de oxidación y reducción, en ambas direcciones del barrido.

Un comportamiento diferente se presenta en películas con tiempos de crecimiento mayores. En la Fig. 4.1c se puede observar que el voltamperograma correspondiente a la película formada durante 30 minutos presenta diferencias significativas con respecto a los mostrados en la Figura 4.1b. Cuando el barrido de potencial es iniciado en la dirección positiva, inicialmente se observa una pasivación parcial de la película, probablemente provocada por la formación de azufre durante el tiempo de crecimiento (Ver Sección 4.3.1). Esta región de la película externa, al romperse origina un incremento en la corriente y llega a ser más activa cuando se invierte el barrido de potencial. A diferencia de las películas formadas a tiempos menores de 30', la zona de reducción de estas películas presenta dos etapas, una a  $-1120\text{mV/SSE}$  (III) y otra a  $-1250\text{mV/SSE}$  (IV), correspondientes a la reducción de productos de oxidación de la película de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  formados en el barrido directo de potencial.

Para la curva obtenida en la dirección negativa, se observa una pequeña meseta de reducción (IV) a un potencial de  $-1180\text{mV/SSE}$ . Esta meseta no se presenta en la curva correspondiente a 5' (Fig. 4.1b), puesto que las películas formadas a 5' y 30' son diferentes. El proceso V podría estar asociado a la reducción de S (formado durante el crecimiento de la película), de acuerdo con la ecuación (4.1). Finalmente, al invertir el barrido de potencial, se observa un aumento de la corriente de oxidación con respecto al voltamperograma en dirección positiva.

Cabe mencionar que la identificación de los procesos asociados con los procesos de oxidación y reducción (picos I-IV) necesita un estudio más sistemático. El estudio electroquímico sistemático de estas transformaciones resultaría ser más complicado ya que el cambio de número de oxidación tanto del hierro como del azufre, de los relativos  $\text{Fe}_x\text{S}_y$ , tiene asociados fenómenos de activación en las interfaces metal/película y película/solución; además, de conductividades iónicas y electrónicas en el seno de la película. De esta manera, en este trabajo se propone una estrategia complementaria entre técnicas electroquímicas y espectroscópicas para explicar apropiadamente esta interfase.

Hasta ahora solamente se ha realizado una descripción cualitativa del comportamiento voltamperométrico de las diferentes películas al proceso de corrosión (oxidación-reducción). Sin embargo, es muy importante conocer las magnitudes a las que están ocurriendo dichos procesos, por lo tanto es necesario realizar un análisis cuantitativo de las cargas asociadas a cada uno de los procesos observados. Las cargas asociadas a los procesos de oxidación y de reducción se obtuvieron midiendo el área bajo la curva de los voltamperogramas correspondientes. En la Fig. 4.2 se presentan estas cargas en función del tiempo de crecimiento de la película. La curva **a** de la Fig. 4.2 corresponde a la carga del proceso de oxidación cuando el barrido de potencial es iniciado en la dirección positiva; la curva **b** de la Fig. 4.2 corresponde a la carga del proceso de reducción cuando el barrido de potencial es iniciado en la dirección negativa y la curva **c**, de la Fig. 4.2, a la carga del proceso de oxidación cuando el barrido de potencial es iniciado en la dirección negativa. La carga correspondiente al proceso de oxidación de las películas (Fig. 4.2a) presenta inicialmente un valor igual a  $83 \text{ mC cm}^{-2}$ , que aumenta hasta un valor máximo de  $200 \text{ mC cm}^{-2}$  para un tiempo de  $10'$ . Posteriormente, estos valores disminuyen hasta alcanzar un valor constante de  $90 \text{ mC cm}^{-2}$  para las películas formadas a tiempos iguales o mayores a 30 minutos. Esto indica que las películas de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$ , formadas a  $t \leq 10'$ , tienen una naturaleza electroquímica diferente, por ser susceptibles a una oxidación posterior; mientras que las películas formadas a  $t \geq 30'$ , presentan un comportamiento diferente, en el cual la cantidad de película oxidada es independiente del tiempo de formación de la película. Es decir, en el intervalo de potencial estudiado, el producto de corrosión a  $t \geq 30'$  tiene naturaleza protectora.



**Figura 4.2.** Influencia de las cargas anódicas y catódicas sobre el comportamiento voltamperométrico de las películas de  $Fe_xS_y$  con el tiempo de crecimiento de las mismas. Las cargas fueron evaluadas de los correspondientes voltamperogramas, cuando el barrido de potencial fue iniciado en diferentes direcciones: (a) proceso anódico con el barrido de potencial iniciado en dirección positiva, (b) proceso catódico con el barrido de potencial iniciado en dirección negativa y (c) proceso anódico con el barrido de potencial iniciado en dirección negativa.

A pesar de que el comportamiento voltamperométrico de las películas es diferente por la aparición de los picos de reducción observados en las Figs. 4.1a -c, la carga asociada a la reducción de la película (curva **b**) es independiente de su tiempo de crecimiento.

La curva correspondiente a la carga anódica cuando el barrido de potencial es iniciado en la dirección negativa (curva **c**) muestra valores mayores que los obtenidos cuando el barrido es iniciado en la dirección positiva (curva **a**). Esta diferencia indica que durante el barrido directo de potencial en dirección negativa, la película de  $Fe_xS_y$  es reducida y activa el proceso de oxidación. Tal comportamiento se esperaría si el proceso de reducción disolviera productos de oxidación protectores, p. ej. azufre (ec. 4.2) o que ocurriera un incremento en la porosidad y conductividad eléctrica de la película originada por una disolución preferencial del S.

El estudio voltamperométrico permite diferenciar de manera muy general y cualitativa tres clases de películas. A continuación se presenta una caracterización detallada de estas películas usando la técnica de EIS.

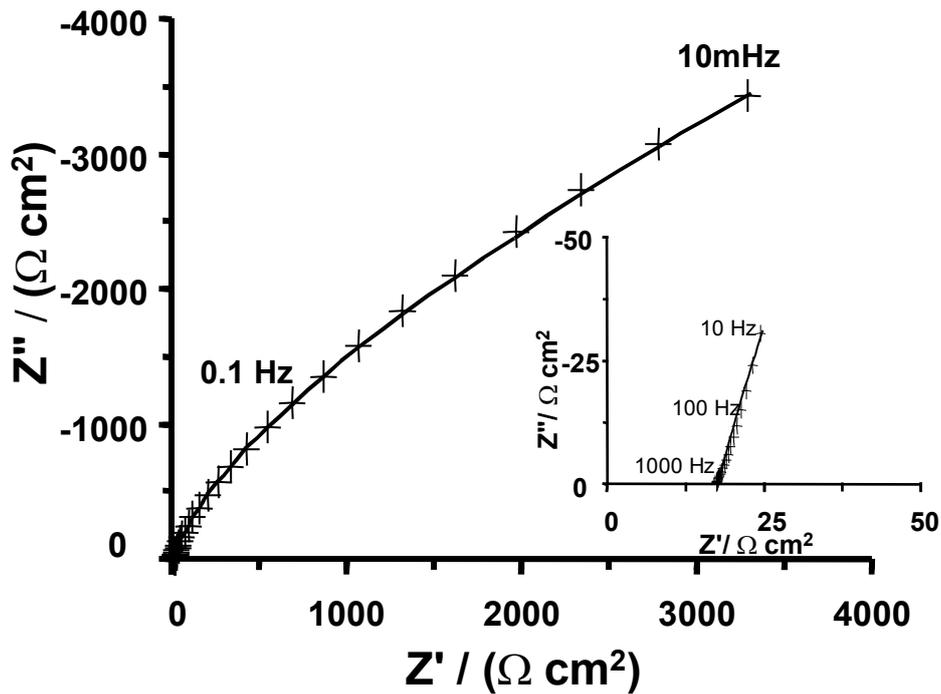
#### **4.2.2. Espectroscopia de impedancia.**

Para evaluar las propiedades fisicoquímicas de las películas de  $Fe_xS_y$  formadas a diferentes tiempos (1' 5', 10', 15', 30' y 60') en el medio amargo concentrado, se trazaron diagramas de impedancia en un medio 0.1M  $(NH_4)_2S$  y 10 ppm  $CN^-$ . En el capítulo 3 se estableció que estas películas son estables en el medio amargo diluido, por esta razón este medio es utilizado para su caracterización. En las Figs. 4.3 - 4.4 se muestran los diagramas típicos de Nyquist a tiempos cortos (1' 5', 10' y 15') y en la Fig. 4.5 se muestran los correspondientes, a tiempos largos (30' y 60'). Los correspondientes diagramas de Bode son mostrados en la Fig. 4.6.

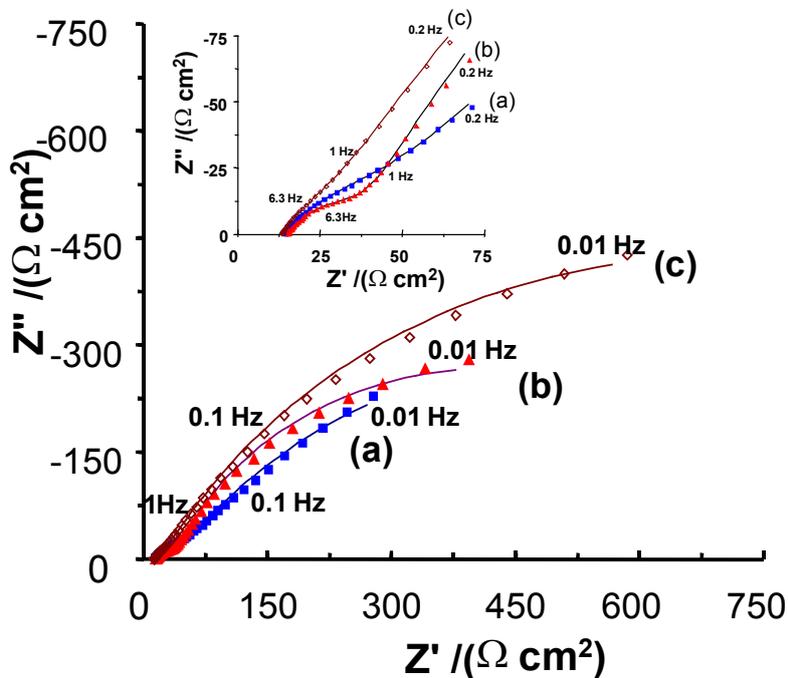
Los diagramas de EIS muestran tres diferentes comportamientos electroquímicos de las películas al igual que el estudio voltamperométrico.

Es importante mencionar que los valores de EIS obtenidos para la película formada a 1', son notablemente mayores que para las películas formadas a tiempos mayores.

El diagrama de Nyquist de la Fig. 4.3 muestra los valores de impedancia más grandes con un solo bucle en una amplia región de frecuencia ( $f < 100$  Hz). Sin embargo, a valores de impedancia muy pequeños un bucle es apenas perceptible (Ver ampliación de la Fig. 4.3).

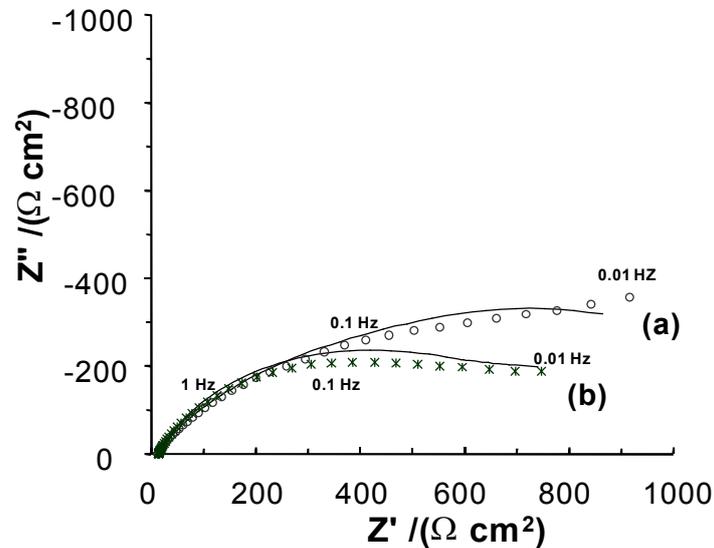


**Figura 4.3.** Diagramas típicos de Nyquist obtenidos para películas de  $Fe_xS_y$  (formadas previamente mediante oxidación electroquímica del acero durante 1'), a temperatura ambiente sin rotar el electrodo, en una solución 0.1M  $(NH_4)_2S$ , 10 ppm CN (a). Las líneas continuas corresponden a los valores ajustados usando el circuito equivalente de la Fig. 4.7a y los puntos corresponden a los valores experimentales.



**Figura 4.4.** Diagramas típicos de Nyquist obtenidos a temperatura ambiente, sin rotar el electrodo, en una solución 0.1M  $(NH_4)_2S$ , 10 ppm CN, para películas de  $Fe_xS_y$  formadas previamente mediante oxidación electroquímica del acero a diferentes tiempos: tiempos cortos: (a) 5', (b) 10' y (c) 15'. Las líneas

continuas corresponden a los valores ajustados usando el circuito equivalente de la Fig. 4.7b y los puntos corresponden a los valores experimentales.



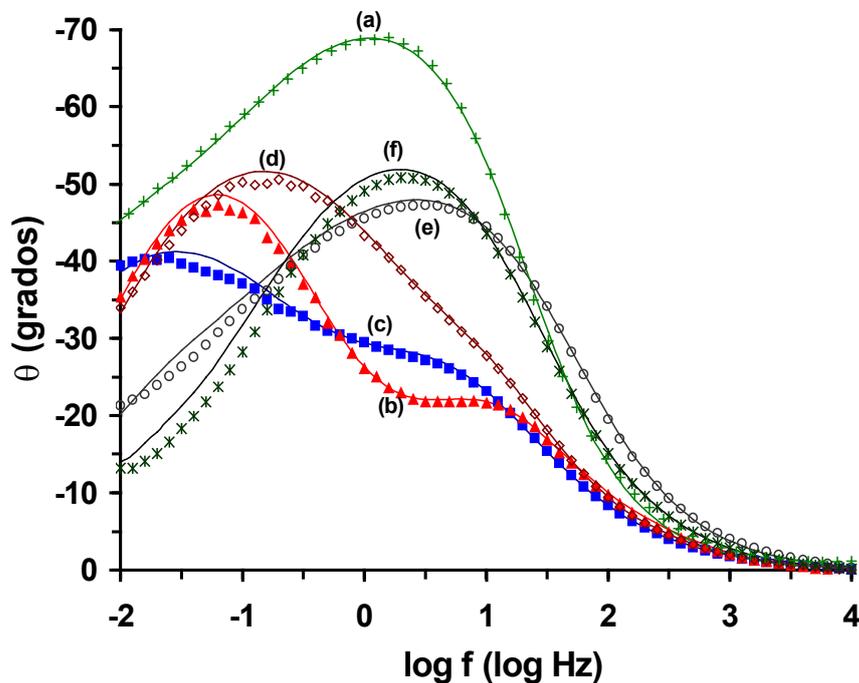
**Figura 4.5.** Diagrama típico de Nyquist obtenidos a temperatura ambiente, sin rotar el electrodo, en una solución 0.1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , 10 ppm CN, para películas de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  formadas previamente mediante oxidación electroquímica del acero a diferentes tiempos; tiempos largos:(a) 30' y (b) 60'. Las líneas continuas corresponden a los valores ajustados usando el circuito equivalente de la Fig. 4.7a y los puntos corresponden a los valores experimentales.

Los diagramas de Nyquist de la Fig. 4.4 muestran un comportamiento electroquímico similar y son diferentes de los de la Fig. 4.3. Estos diagramas presentan dos bucles bien definidos, uno a mediana frecuencia ( $1\text{Hz} \leq f \leq 100\text{Hz}$ ) y otro en la región de baja frecuencia ( $f \leq 1\text{Hz}$ ). Es importante hacer notar la aparición de un bucle adicional (Ver recuadro en Fig. 4.4) a frecuencias altas para películas formadas a  $5' \leq t \leq 15'$ . Asimismo se observa un aumento de  $Z'$  y  $Z''$  con el tiempo de crecimiento. A diferencia de los diagramas de Nyquist de la Fig. 4.4, los diagramas correspondientes a películas formadas a  $t \geq 30'$  (Fig. 4.5) presentan bucles más "aplanados" y una disminución de las  $Z''$  y un aumento en los valores  $Z'$  con el tiempo de formación de las películas.

La Fig. 4.6 muestra los correspondientes diagramas de Bode ( $\theta$  vs.  $\log f$ ). La película formada a 1' (curva a) presenta una constante de tiempo en una amplia región de frecuencia (4 décadas) y mayores ángulos de desfase. Sin embargo, para las películas formadas a  $1' < t < 15'$  los cambios en las constantes de tiempo se definen mejor (Fig. 4.6b-d). En estos diagramas a baja frecuencia ( $f \leq 1\text{Hz}$ ) se observa un

aumento del ángulo de fase con el tiempo de formación de la película (Fig. 4.6b), hasta alcanzar un valor máximo cercano a  $45^\circ$  para un tiempo de  $10'$  (Fig. 4.6c). Además de esta constante de tiempo, existe otra, a frecuencias mayores a  $1$  Hz, cuyo máximo aumenta de valor y se desplaza hacia frecuencias más altas con el tiempo de formación de la película. Al aumentar el tiempo de formación de la película a  $15'$  (Fig. 4.6d), los dos máximos antes discutidos son menos diferenciados. Asimismo, es importante mencionar el aumento en los valores de ángulos de fase ( $\theta \geq 30^\circ$ ) para frecuencias de  $10$  mHz en los espectros de EIS obtenidos para películas formadas a tiempos de  $5'$ ,  $10'$  y  $15'$  (Figs. 4.6 b-d).

A diferencia de lo anterior, para películas formadas a tiempos largos ( $t \geq 30'$ ) los diagramas de Bode (Figs. 4.6 e y f) muestran un máximo amplio alrededor de  $5$  Hz, pero con valores de ángulo de fase menores con respecto a  $1'$  (curva a). Es importante notar que los diagramas a tiempos largos se diferencian sólo a frecuencias bajas.



**Figura 4.6** Diagramas típicos de Bode (ángulo de fase vs.  $\log f$ ) obtenidos sin rotar el electrodo a temperatura ambiente, en una solución  $0.1M$   $(NH_4)_2S$  y  $10$  ppm  $CN$ , para películas de  $Fe_xS_y$  formadas previamente mediante oxidación electroquímica del acero a diferentes tiempos: (a)  $1'$ , (b)  $5'$ , (c)  $10'$ , (d)  $15'$ , (e)  $30'$  y (f)  $60'$ . Las líneas continuas corresponden a los valores ajustados usando los circuitos equivalentes de la Fig. 4.7 y los puntos corresponden a los valores experimentales.

Las diferencias observadas en las magnitudes de impedancia, así como en las formas de los bucles y en el número de constantes de tiempo, están asociadas con los cambios fisicoquímicos de las películas. Estos cambios determinarán las propiedades eléctricas, y éstas a su vez determinarán el carácter protector de los sulfuros formados. Sin embargo, resulta interesante observar que diferentes cinéticas del proceso de corrosión son responsables de la magnitud y la dirección de los cambios mencionados. El análisis cauntitativo de los diagramas de EIS (ver más adelante, sección 4.2.2) permitirá hacer una descripción más detallada del mecanismo de corrosión en estas películas. Los resultados hasta aquí presentados, indican tres tipos de comportamiento electroquímico. Esto significa que durante el crecimiento de las películas se forman tres productos de corrosión muy particulares; y que el tiempo de transición ocurre a los 15'.

Considerando lo anterior, los datos de impedancia fueron analizados mediante un ajuste de regresión no-lineal con el programa EQUIVCRT [Bouckamp, 1993] usando los modelos de circuitos equivalentes mostrados en la Fig. 4.7. El circuito equivalente de la Fig. 4.7a fue utilizado para ajustar los datos de impedancia de las películas formadas a 1' y a  $t \geq 30'$ , mientras que el circuito equivalente de la Fig. 4.7b fue usado para ajustar los datos correspondientes a las películas formadas a  $1' < t \leq 15'$ .

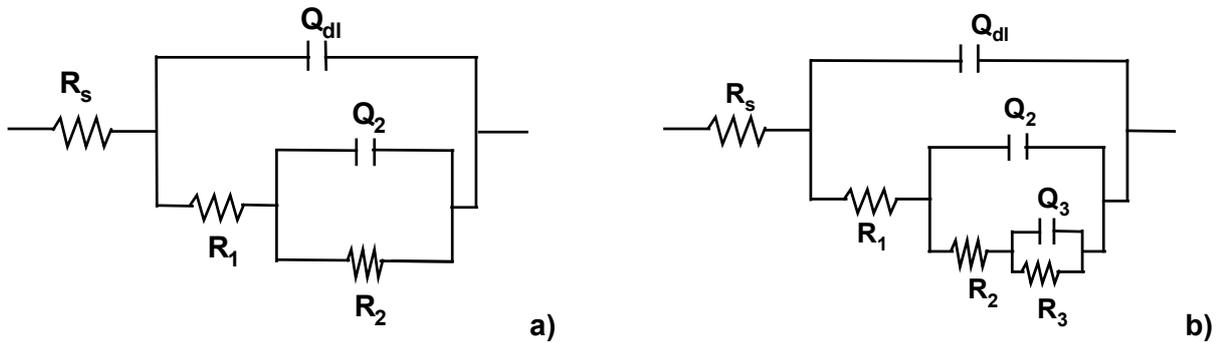
Las Figs. 4.3-4.6 muestran un buen acuerdo entre los datos experimentales y los valores ajustados, que corresponden a las curvas con líneas continuas. La Tabla 4.1 muestra los valores correspondientes a los diferentes elementos del circuito eléctrico que mejor ajustaron los datos experimentales. Cabe mencionar que la región de baja frecuencia no fue fácil de ajustarse con el circuito equivalente de la 4.7a en las películas formadas a  $t \geq 30'$ . El ajuste fue mejor después de eliminar los puntos de impedancia a  $f < 20$  mHz.

Tabla 4.1 Valores correspondientes de los elementos eléctricos del circuito de la Figura 4.7, que mejor ajustaron los datos de impedancia obtenidos experimentalmente para películas de  $Fe_xS_y$  formadas a diferentes tiempos.

| Parámetros |                                | Tiempo de crecimiento de la película de $Fe_xS_y$ (minutos) |      |      |      |      |      |
|------------|--------------------------------|---|------|------|------|------|------|
|            |                                | 1   | 5    | 10   | 15   | 30   | 60   |
|            | $R_s$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ ) | 18  | 14   | 14   | 14   | 14   | 14   |
| $Q_{dl}$   | $Y_{ox}10^4$ (mho $s^n$ )      | 2   | 2.1  | 1.2  | 1.5  | 2    | 0.82 |
|            | n                              | 0.98  | 1    | 1    | 1    | 0.9  | 1    |
|            | $R_1$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ ) | 10  | 3.5  | 2.5  | 2.0  | 2.5  | 2.5  |
|            | $R_2$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ ) | 1631  | 55   | 32   | 37   | 600  | 550  |
|            | $R_3$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ ) | -   | 1077 | 758  | 1320 | -    | -    |
| $Q_2$      | $Y_{ox}10^4$ (mho $s^n$ )      | 1.62  | 19.2 | 13.2 | 11   | 8.2  | 7.7  |
|            | n                              | 0.6   | 0.69 | 0.68 | 0.73 | 0.54 | 0.7  |
| $Q_3$      | $Y_{ox}10^4$ (mho $s^n$ )      | -   | 59   | 51   | 18   | -    | -    |
|            | n                              | -   | 0.63 | 0.78 | 0.70 | -    | -    |

#### 4.2.2.1. Descripción del modelo de circuito equivalente utilizado en el ajuste de los diagramas de EIS.

Un modelo de circuito equivalente similar al de la Fig. 4.7b fue utilizado para describir los diagramas de impedancia obtenidos en películas porosas de óxidos formadas en medios neutros [Bousselmi et al., 1997; Frateur et al., 1999; Bousselmi et al., 1999; Sfaira et al., 1999]. En ese modelo el circuito equivalente está descrito mediante tres arreglos R-C en paralelo.  $R_1$  y  $C_1$  están asociados con la resistencia y capacitancia de la película formada.  $C_2$  corresponde a la capacitancia de la doble capa.  $R_2$  está asociada a la resistencia de transferencia de carga del proceso de reducción de oxígeno sobre la superficie metálica descubierta; y está en serie con la difusión del oxígeno, representada por el arreglo en paralelo  $C_3R_3$  [Bousselmi et al., 1997; Frateur et al., 1999; Bousselmi et al., 1999; Sfaira et al., 1999].



**Figura 4.7.** Circuitos equivalentes usados para ajustar los diagramas de impedancia obtenidos experimentalmente para películas de  $Fe_xS_y$  formadas durante la oxidación electroquímica del acero al carbono en medio alcalino amargo  $1M (NH_4)_2S$  y  $500 \text{ ppm}$  de  $CN^-$  a diferentes tiempos: a)  $t = 1'$  y  $t \geq 30$  minutos y b)  $5' \leq t \leq 15$  minutos.

A diferencia del modelo anterior, en los medios alcalinos amargos contienen iones  $HS^-$  que se reducen predominantemente [Foroulis, 1993; Cabrera-Sierra et al., 2000; Wilhem et al., 1994; Cabrera-Sierra et al., 2001a; Sosa et al., 2002a]. Además, de acuerdo con los valores de  $R_1$ , mostrados en la Tabla 4.1, no podría estar asociado a la resistencia de la película ya que los valores de  $R_1$  (Tabla 4.1) son pequeños ( $R_1 < 10 \Omega \text{ cm}^2$ ). Por esta razón, la descripción fenomenológica antes mencionada no puede aplicarse a la interfase película/ medio amargo. Por lo tanto, nuestro equipo de investigación ha propuesto otra interpretación física al circuito equivalente que se muestra en la figura 4.7b.

Los elementos eléctricos del modelo de circuito equivalente de la figura 4.7b se han identificado de la siguiente manera:  $R_s$  es la resistencia de la solución,  $R_1$  está asociada con el proceso de transferencia de carga en la interfase metal/película de  $Fe_xS_y$ ;  $Q_{dl}$  es la capacitancia no-ideal de la doble capa, que considera la rugosidad de la interfase.  $Q_2-R_2$  es un arreglo eléctrico que describe el proceso de difusión de los iones hierro, desde la interfase metal/productos de corrosión hacia el interior de la película. El arreglo  $R_3-Q_3$  representa el proceso de difusión del hidrógeno atómico ( $H^0$ ), desde la interfase electrolito/productos de corrosión hacia el interior de la película. Este proceso de difusión no ha sido previamente considerado en el análisis del proceso de corrosión en los ambientes amargos. En el capítulo 3 con el estudio de EIS se mostró de manera

cualitativa la presencia un proceso difusivo cuando la película de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  es inmersa en un medio con  $\text{HS}^-$ , que es originado por la reducción del  $\text{HS}^-$  en la interface película/medio acuoso. En la literatura se pueden encontrar diversos estudios relacionados con la difusión de hidrógeno a través de sólidos. Los valores de coeficientes de difusión encontrados están en el orden  $10^{-5}$  y  $10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  [Ito et al., 2001; Ekdunge et al, 1991; Cabrera-Sierra et al. 2000]. Este amplio intervalo de valores ha establecido que en los sistemas con coeficientes de difusión altos ( $10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ ) la especie que difunde es un hidruro ( $\text{H}^-$ ) [Ito et al., 2001], mientras que los sistemas con coeficientes de difusión menores ( $10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ ) la especie que difunde es el  $\text{H}^0$  ó  $\text{H}_2$ . De esta manera, la consideración hecha sobre la difusión del  $\text{H}^0$  en estudios previos [Cabrera-Sierra et al. 2000; Cabrera-Sierra et al. 2001; Sosa et al, 2002a; Sosa et al, 2002b] es válida si se consideran las magnitudes de los coeficientes de difusión bajos [Cabrera-Sierra et al. 2000;] y que el radio atómico del  $\text{H}^0$  es menor que el del  $\text{H}_2$ . Sin embargo, es importante reconocer que los resultados descritos en este trabajo no permiten diferenciar de manera contundente entre la difusión del  $\text{H}^0$  y  $\text{H}_2$ .

El circuito equivalente de la Figura 4.7a es similar al mostrado en la figura 4.7b, pero no considera el proceso de difusión del hidrógeno atómico. Esto se debe a la modificación química de la superficie de las películas debido al tiempo de oxidación electroquímica utilizado para formarlas.

Los valores correspondientes a las resistencias,  $R_s$ , fueron de  $18 \Omega \text{ cm}^2$  para la película formada durante 1'; mientras que las otras películas tuvieron valores similares, alrededor de  $14 \Omega \text{ cm}^2$ . Esta diferencia se debe a los cambios en la conductividad del electrodo. En la Tabla 4.1 puede observarse que la mayoría de los elementos presentan una tendencia a incrementar o disminuir, con el tiempo de formación de la película, indicando que hay una transformación continua de las propiedades eléctricas y fisicoquímicas durante el crecimiento de la película.

#### 4.2.2.2. Capacitancia de la doble capa.

Los valores de capacitancia de la doble capa,  $C_{dl}$ , fueron estimados a través de la ecuación 4.3 [Pech y Chi-Canul, 1999]:

$$C_{dl} = (Y_o R_{HF})^{1/n} / R_{HF} \quad (4.3)$$

Donde  $Y_o$  es un parámetro del elemento de fase constante,  $R_{HF}$  es la resistencia a alta frecuencia ( $R_1$ ), y  $n$  es un factor de potencia que tiene valores  $0 < n < 1$ . La Tabla 4.2 presenta los valores de  $C_{dl}$  obtenidos para las películas.

**Tabla 4.2. Valores de capacitancia y de resistencia difusional con sus correspondientes frecuencias para películas formadas a diferentes tiempos.**

| Tiempo de crecimiento de la película (min) | $C_{dl}$<br>( $\mu F cm^{-2}$ ) | $R_2$<br>( $\Omega cm^2$ ) | $R_{dif Fe^{+2}}$<br>( $\Omega cm^2$ ) | $f^*$<br>(Hz) |
|--|---------------------------------|----------------------------|--|---------------|
| 1  | 400                             | 1631                       | 1630                                   | 0.23          |
| 5  | 420                             | 55                         | 58                                     | 1             |
| 10   | 240                             | 32                         | 32.5                                   | 3.16          |
| 15   | 300                             | 37                         | 38                                     | 5             |
| 30   | 168                             | 600                        | 691                                    | 0.039         |
| 60   | 164                             | 550                        | 498                                    | 0.1           |

Los valores de  $C_{dl}$  (Tabla 4.2), obtenidos a  $t \leq 15'$ , están en el mismo orden de magnitud variando de 400 a 240  $\mu F$ , mientras que las películas formadas a tiempos mayores (30' y 60') tienen valores de capacitancia menores. Esto indica que las películas en contacto con el electrolito tienen propiedades eléctricas diferentes. La pequeña variación observada en los valores de  $n$  (cercana a 1) para todas las películas formadas (Tabla 4.1) está asociado a pequeños cambios en la rugosidad de éstas con su tiempo de formación. Los valores de capacitancia ( $C_{dl}$ ) mostrados en la Tabla 4.2 son 11 veces más pequeños que los reportados por Cabrera et al. para interfases metal/película de

sulfuros/medio amargo [Cabrera-Sierra et al., 2001]. La diferencia se debe a que las películas obtenidas en este trabajo tienen una naturaleza química diferente, ya que la solución alcalina amarga utilizada en su preparación fue más concentrada y a un potencial mayor. Tomando en consideración que los sulfuros de hierro, presentan propiedades semiconductoras en ciertas estequiometrías [Power et al., 1976 ] y que el capacitor proveniente de la zona de agotamiento, está en serie con la doble capa, se podría decir que en las superficies preparadas por Cabrera [Cabrera-Sierra et al, 2001a-Cabrea-Sierra, 2001] el comportamiento capacitivo estuvo dominado por la doble capa, pero en nuestras películas lo dominante fue la contribución eléctrica del material de la película, que indica por los cambios de la naturaleza química de esta (ver más adelante), la cual va cambiando

#### 4.2.2.3. *Proceso de transferencia de carga.*

Sin importar el espesor de la película de  $Fe_xS_y$  y/o su estequiometría, los valores correspondientes al proceso de transferencia de carga ( $R_1$ ) variaron de 10 a  $2 \Omega \text{ cm}^2$ . Estos valores están en el mismo orden de magnitud que los reportados en estudios de corrosión del acero al carbono en ambientes amargos tanto ácidos como alcalinos [Vedage et al., 1993; Cabrera-Sierra, 2001a]. Asimismo, se encontraron valores similares en estudios del efecto del estado superficial del acero en interfases acero/película de  $Fe_xS_y$  [Sosa et al., 2002a]. Esto confirma que  $R_1$  está asociado con la oxidación del acero en la interfase metal/película de  $Fe_xS_y$ . Asimismo, los valores obtenidos de  $R_1$  permiten asegurar que  $R_1$  no corresponde a la oxidación del  $HS^-$  en la interfase película/medio.

#### 4.2.2.4. *Proceso de difusión de los iones $Fe^{2+}$ .*

Como se mencionó anteriormente, el arreglo  $Q_2-R_2$  corresponde al proceso de difusión de los iones  $Fe^{+2}$  a través de los productos de corrosión. Los valores de  $R_2$  para las diferentes películas se muestran en la Tabla 4.1. Para la película formada a 1' este valor es  $1631 \Omega \text{ cm}^2$  que disminuye en dos órdenes de magnitud a  $t \leq 15'$  y vuelve a aumentar para  $t > 30'$ . Los valores de  $R_2$  para  $1' < t \leq 15'$  están en el orden de magnitud de los reportados en la literatura [Cabrera-Sierra, 2001a]; sin embargo, las frecuencias a las

que se presentan estos procesos ( $f^*$ ) son mayores en un orden de magnitud (Tabla 4.2), con respecto a las frecuencias informadas por Cabrera [Cabrera-Sierra et al., 2001a], lo cual indica que el proceso de difusión de los iones  $Fe^{2+}$  en los casos aquí analizados es mayor. Para corroborar que efectivamente  $R_2$  es un proceso de difusión, se estimó la resistencia del proceso difusional ( $R_{dif}$ ) a través de un sólido, utilizando la metodología de Buck and Dawson [Buck 1977; Dawson y John, 1980] que se presenta en el Apéndice 2. En la Tabla 4.2 se muestran los valores estimados ( $R_{dif}$ ). La similitud encontrada entre  $R_{dif}$  y  $R_2$  (principalmente para  $t \leq 15'$ ) indica que efectivamente el bucle asociado a  $R_2$  es un proceso difusivo. La diferencia observada entre los valores de  $R_2$  y  $R_{dif}$  a  $t \geq 30'$  indica que el proceso de difusión está siendo influenciado por la naturaleza química de la película.

#### 4.2.2.5. Proceso de difusión del hidrógeno atómico.

En los diagramas de Bode correspondientes a los tiempos de 5', 10' y 15' (Fig. 4.6b-d), la constante de tiempo observada en la región de baja frecuencia corresponde a la difusión del hidrógeno atómico a través de la película de  $Fe_xS_y$  y en el circuito equivalente este proceso está representado con el arreglo en paralelo ( $Q_3-R_3$ ). El arreglo eléctrico en paralelo entre una resistencia y un capacitor generalmente tiene un significado físico cuando una reacción interfacial está controlada por activación. Sin embargo, el proceso de difusión puede ser simulado con estos elementos, cuando éste es fuertemente influenciado por la rugosidad superficial y los fenómenos de absorción [Pajkossy, 1994; Pajkossy et al., 1996].

Los valores de la resistencia  $R_3$  (Tabla 4.1) para las películas formadas a  $5' \leq t \leq 15'$  están en el mismo orden de magnitud y varían de 758 a  $1320 \Omega \text{ cm}^2$ , indicando que  $R_3$  es independiente del espesor en las películas activas. Estos valores están en el mismo orden de magnitud que los encontrados en la literatura [Cabrera-Sierra, 2000]. Finalmente, este proceso no se percibe en las películas formadas a  $t = 1'$  y a  $t \geq 30'$ , debido a que la pasividad de la película en la interfase con el electrolito, limita considerablemente la reducción del bisulfuro y por lo tanto, la formación del hidrógeno atómico.

### **4.3.- Caracterización por técnicas espectroscópicas y SEM.**

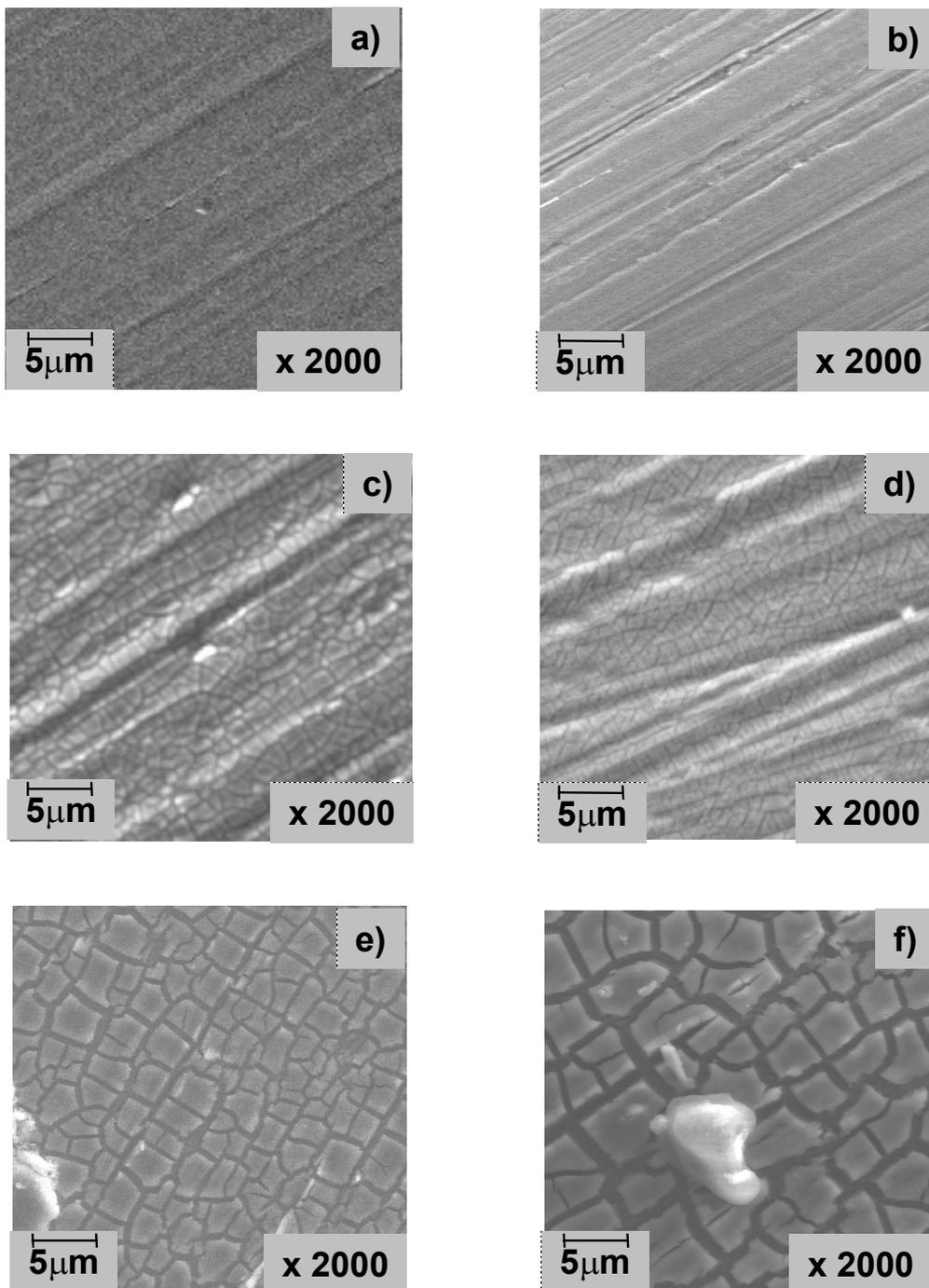
Una vez caracterizado el proceso de corrosión a través de estas películas, es necesario caracterizar la composición química.

#### **4.3.1 Caracterización superficial de películas de $Fe_xS_y$ por SEM.**

Esta caracterización se realizó para tener evidencias, además de la morfología superficial, de los espesores de las diferentes películas de sulfuros de hierro formadas a través del tiempo. Esta información servirá posteriormente para sustentar el modelo y los fenómenos que ocurren en el proceso de corrosión.

Una vez que las películas correspondientes han sido preparadas de acuerdo con la metodología descrita en la sección experimental 2.3.1.1, se extrajeron de la solución, se enjuagaron con agua desionizada y secaron al ambiente. Posteriormente, se introdujeron a la cámara del microscopio de SEM para realizar su caracterización superficial.

La Fig. 4.8 muestra las imágenes de SEM, de la superficie de películas formadas sobre acero al carbono a diferentes tiempos.



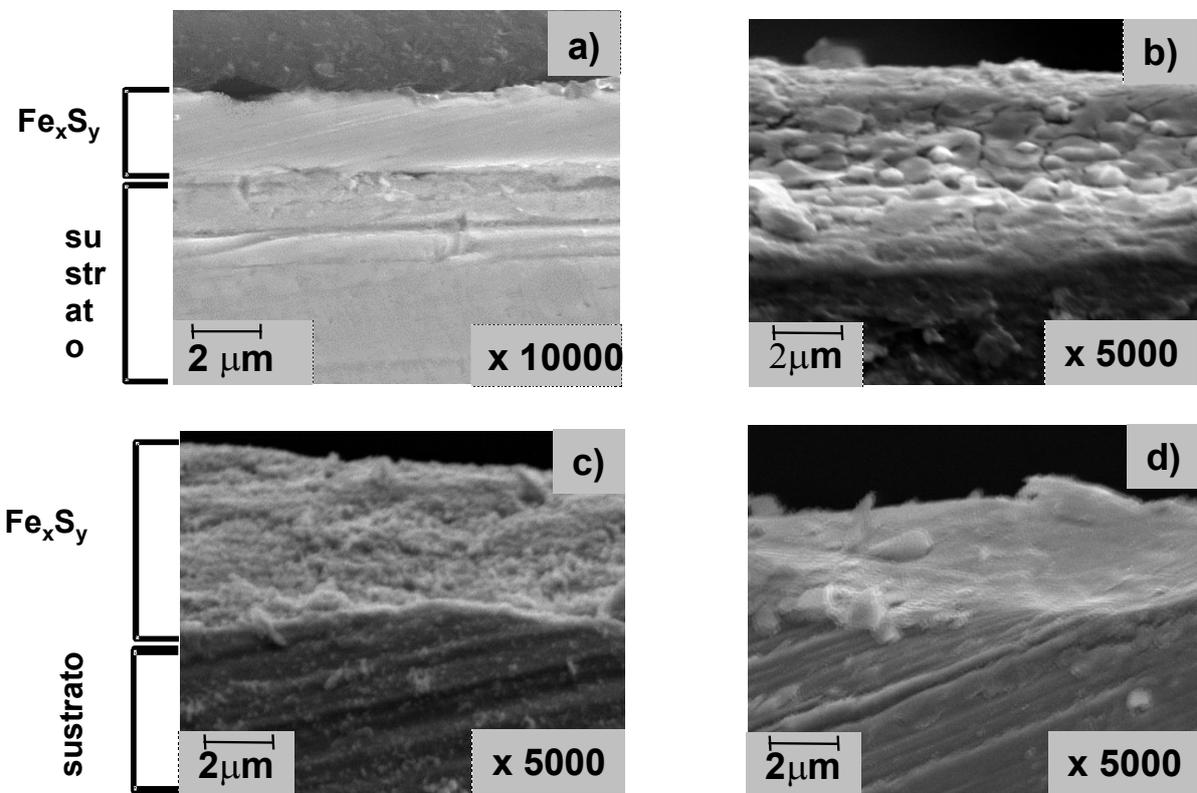
**Figura 4.8.** Imágenes de SEM de películas de  $Fe_xS_y$  obtenidas durante la oxidación del acero en un medio alcalino amargo 1M  $(NH_4)_2S$ , 500 ppm CN a diferentes tiempos. a) 1', b) 5' c) 10', d) 15', e) 30' y f) 60'.

La película formada durante 1' y 5' (Figs. 4.8 a -b) presentan una superficie homogénea con estrías provenientes de las líneas del pulido durante la preparación del electrodo de acero. La presencia de las estrías indica que los espesores de las películas son

delgados, ya que se conserva la forma de la superficie recién pulida. Al aumentar el tiempo de crecimiento a 10' y 15' (Figs. 4.8c y 4.8 d), la superficie de la película de  $Fe_xS_y$  resulta ser policristalina y/o fragmentada. Para tiempos de crecimiento de 30' y 60', Figs. 4.8e y 4.8f, respectivamente, se observa un crecimiento en el tamaño de los fragmentos y un desvanecimiento en las líneas de pulido debido a un mayor espesor de las películas. Además, es muy posible que el cambio en la topografía superficial con el tiempo se deba a un mayor desarrollo de la película formada originalmente. La fragmentación superficial observada en las imágenes de SEM para las películas crecidas a  $t \geq 10'$  (Figs. 4.8c-f) podría sugerir un “craqueado” por tensión de la película crecida a tiempos largos (espesores mayores), o bien a una deshidratación de la película en la cámara de vacío del microscopio de SEM. Las imágenes de SPECM y los resultados de XRD y XPS. permiten corroborar que este fenómeno se debe a la deshidratación (ver sección 4.3.3).

La Fig. 4.9 muestra las micrografías obtenidas de los cortes de sección transversal de las películas de  $Fe_xS_y$  obtenidas durante 1', 5', 15' y 30' (Figs. 4.9a, b, c, y d, respectivamente). Estas imágenes permiten observar dos diferentes regiones, una correspondiente al sustrato (región negra, ii) y la segunda, correspondiente a la región interna de la película (región más clara, i). A tiempos de crecimiento mayores a 1', las diferencias entre ambas regiones llega a ser más difícil para su distinción debido a los cambios en el tamaño de partículas que forman parte de la película. Es importante mencionar que la película formada a 1' es más compacta y adherente (Fig. 4.9a), mientras que para tiempos de 5' y 15' (Figs. 4.9b y 4.9c) se observa la presencia de partículas en forma de hojuelas en ambas regiones. A tiempos largos (30'), se observa una película más compacta (4.9d) con relación a las formadas a 5' y 15'. Tal vez la diferencia en apariencia de la película a 1' con respecto a las otras películas, se debe a que la superficie a 1' fue encapsulada en resina, mientras que las otras películas fueron cortadas sin hacer un tratamiento previo a la superficie (no encapsuladas). Aún así, se puede correlacionar el tamaño de las partículas adheridas con el observado en la capa más interna de la película. Es claro que el tamaño de grano disminuye con el tiempo de formación ( $t > 1'$ ).

El espesor de la película formada durante 1' fue de  $1.6 \mu\text{m}$  (Fig. 4.9a) y aumenta a  $10 \mu\text{m}$  para la película formada a 5' (Fig. 4.9b). Este espesor continúa aumentando a un valor de  $15 \mu\text{m}$  para un tiempo de 15' (Fig. 4.9c). Al aumentar el tiempo de crecimiento a 30', el espesor de la película disminuye sorprendentemente, hasta un valor de  $8 \mu\text{m}$ . Este hecho está en contraste con la imagen superficial de SEM de la misma película (Fig. 4.9e) donde se observa claramente un mayor espesor de ésta.



**Figura 4.9.** Imágenes de los cortes de sección transversal de las películas de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  obtenidas durante la oxidación del acero en un medio alcalino amargo  $1\text{M } (\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $500 \text{ ppm}$  de  $\text{CN}^-$  a diferentes tiempos. a) 1', b) 5', c) 15' y d) 30'.

Esta diferencia entre el valor aparente para la película formada a 30' podría deberse a que aparte de la película se desprendió durante el corte de sección transversal del espécimen debido a su pobre adherencia provocado por el tamaño fino de las partículas que forma esta película.

La presencia de los elementos sobre las películas podría distinguirse mediante un análisis puntual de espectroscopia de dispersión de energía por rayos-X (EDS). Sin embargo, no se disponía de un microscopio con sonda EDS. Por otra parte, con el fin de explicar la apariencia fragmentada de las superficies de las películas crecidas a  $t > 10'$  y por otra para estudiar las propiedades conductoras de estas, se lleva a cabo una caracterización de estas películas por SPECM.

#### **4.3.2. Caracterización de la homogeneidad y de las propiedades eléctricas de las películas de $Fe_xS_y$ por espectroscopia fotoelectroquímica de barrido (SPECM).**

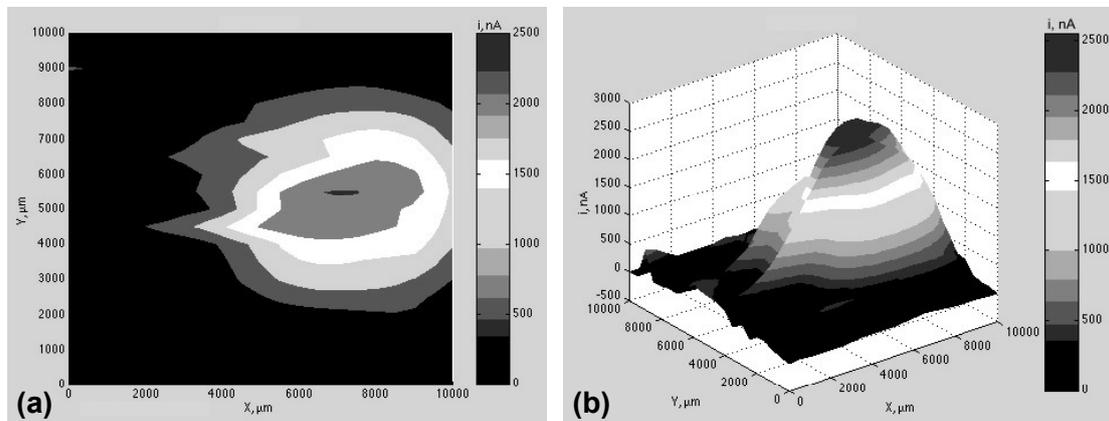
En esta sección se discuten los resultados de SPECM de películas de sulfuro de hierro que presentan diferentes estequiometrías (diferentes tiempos de crecimiento). El propósito de esta caracterización es determinar su homogeneidad, reactividad y sus propiedades semiconductoras. Los experimentos de SPECM fueron realizados utilizando el procedimiento descrito en la Sección 2.4.4.

Los mapas de actividad y los perfiles de corriente faradaica de todas las superficies analizadas se muestran en las Figs. 4.10 - 4.12. Estas figuras muestran varias zonas con diferentes colores, el color azul representa zonas con la más baja actividad de corriente, mientras que las zonas en color rojo indican las de mayor actividad de corriente.

##### **4.3.2.1 Caracterización por SPECM de una superficie de acero al carbono 1018 recién pulida (blanco).**

La Fig. 4.10 muestra las imágenes del mapa de actividad (Fig. 4.10a) y el perfil de corriente (Fig. 4.10b) sobre una muestra de acero al carbono recién pulida utilizada como referencia. Esta superficie es activa en casi en toda su amplitud. El perfil de corriente (Fig. 4.10b) alcanza magnitudes máximas de 2500 nA en un punto alrededor del centro del electrodo con coordenadas ( $x=800\mu\text{m}$ ,  $y=500\mu\text{m}$ ). La forma de este perfil se asemeja a los perfiles de líneas de corriente sobre superficies homogéneas con geometría de disco [Scott y White, 1993]. Es importante mencionar que el desplazamiento hacia la derecha, observado en los perfiles de corriente, se deben al efecto convectivo de arrastre que produce el movimiento del microsensor durante el

barrido. Una descripción más amplia del perfil de corriente faradaica se presenta en el capítulo 3.



**Figura 4.10** Imágenes de SPECM sobre un electrodo de acero al carbono recién pulido. (a) mapa de actividad superficial y (b) perfil de corriente faradaica.

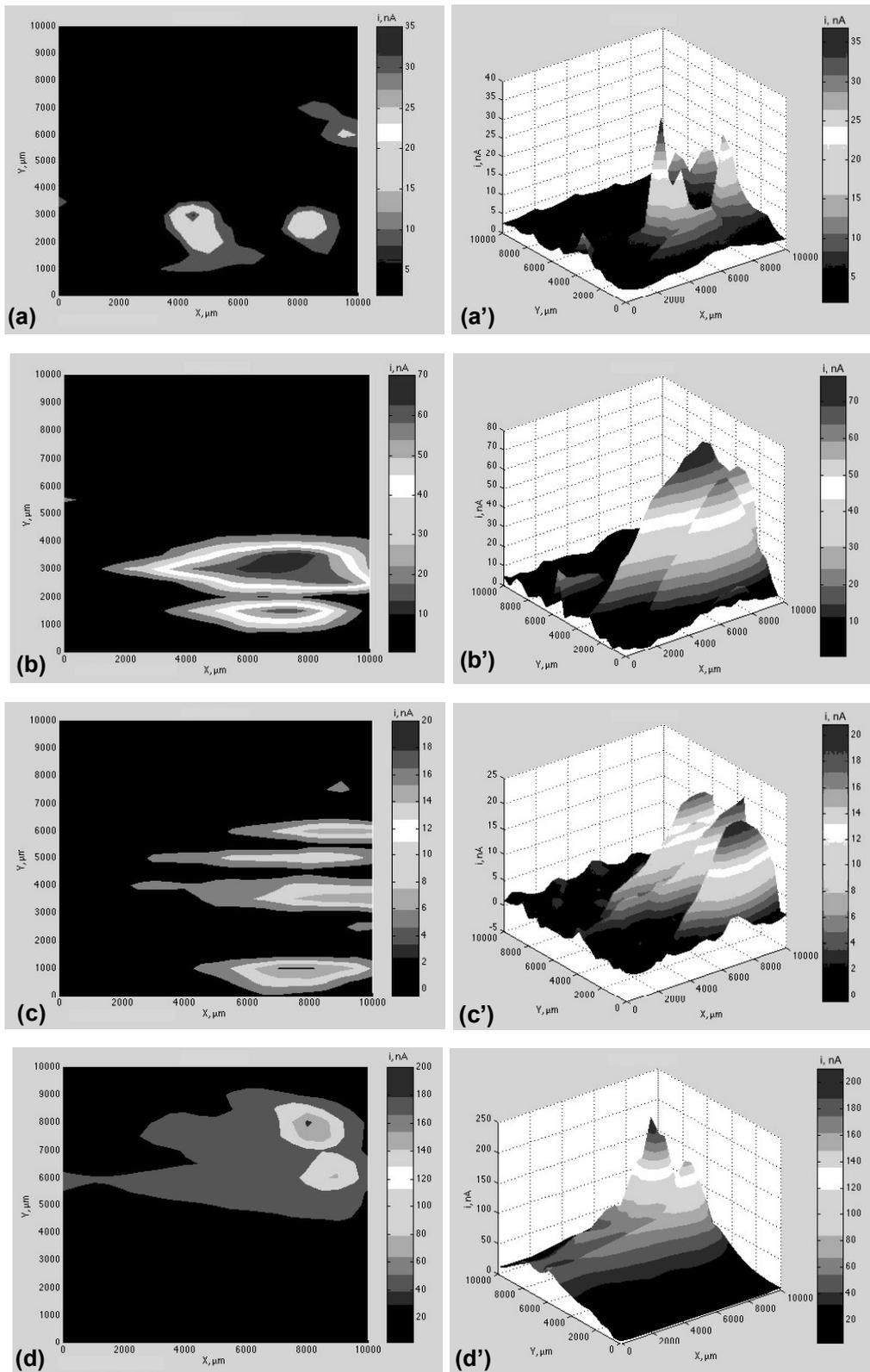
#### 4.3.2.2. Caracterización por SPECM de las películas de sulfuro de hierro formadas a diferentes tiempos.

Las Figs. 4.11 y 4.12 muestran los diagramas de SPECM de superficies de  $Fe_xS_y$  formadas a tiempos cortos (1' 5', 10' y 15') y a tiempos largos (30' y 60'), respectivamente. Estos diagramas muestran dos diferentes comportamientos. Las películas formadas a tiempos cortos presentan superficies heterogéneas (varios puntos de actividad), mientras que las formadas a tiempos largos, muestran superficies homogéneas parecidas a la superficie limpia. En ninguna de las películas estudiadas se observó fotocorriente, sin embargo, esto no quiere decir que las películas de sulfuros no tengan propiedades semiconductoras. La razón por la que no se detectó fotocorriente puede deberse a las limitaciones del láser utilizado (longitudes de onda mezcladas entre 325 nm, UV, y 442 nm, visible) y por otras variables como el espesor y la estructura de la película.

##### 4.3.2.2.1 Películas de sulfuro de hierro formadas a tiempos cortos.

Los diagramas de actividad correspondientes a las películas formadas durante 1', 5', 10' y 15' se muestran en las Figs. 4.11a, b, c, y d, respectivamente. Las diferentes zonas

activas sobre la superficie de estas películas indican su heterogeneidad. Asimismo, las diferencias en las magnitudes de corriente observadas muestran que las películas tienen diferente conductividad electrónica. Además, las Figs. 4.11 a-d presentan un aumento en área de actividad con el tiempo de crecimiento indicando que la película formada durante 1' es la más adherente y protectora. Las corrientes correspondientes a las películas formadas durante 1', 5' y 10', están en el mismo orden de magnitud (Figs. 4.11a', b' y c'). Sin embargo, la película formada a 15' muestra corrientes mayores en un orden de magnitud (200 nA). Este aumento en la actividad respecto a las otras películas se debe seguramente a las modificaciones químicas superficiales que sufre la película durante su crecimiento (esto se confirma con el estudio de XPS). Es importante mencionar que la disminución en la corriente entre 2 y 3 órdenes de magnitud, con respecto a la superficie limpia (Fig. 4.10b), indica que estas películas tienen propiedades protectoras en el medio de caracterización.



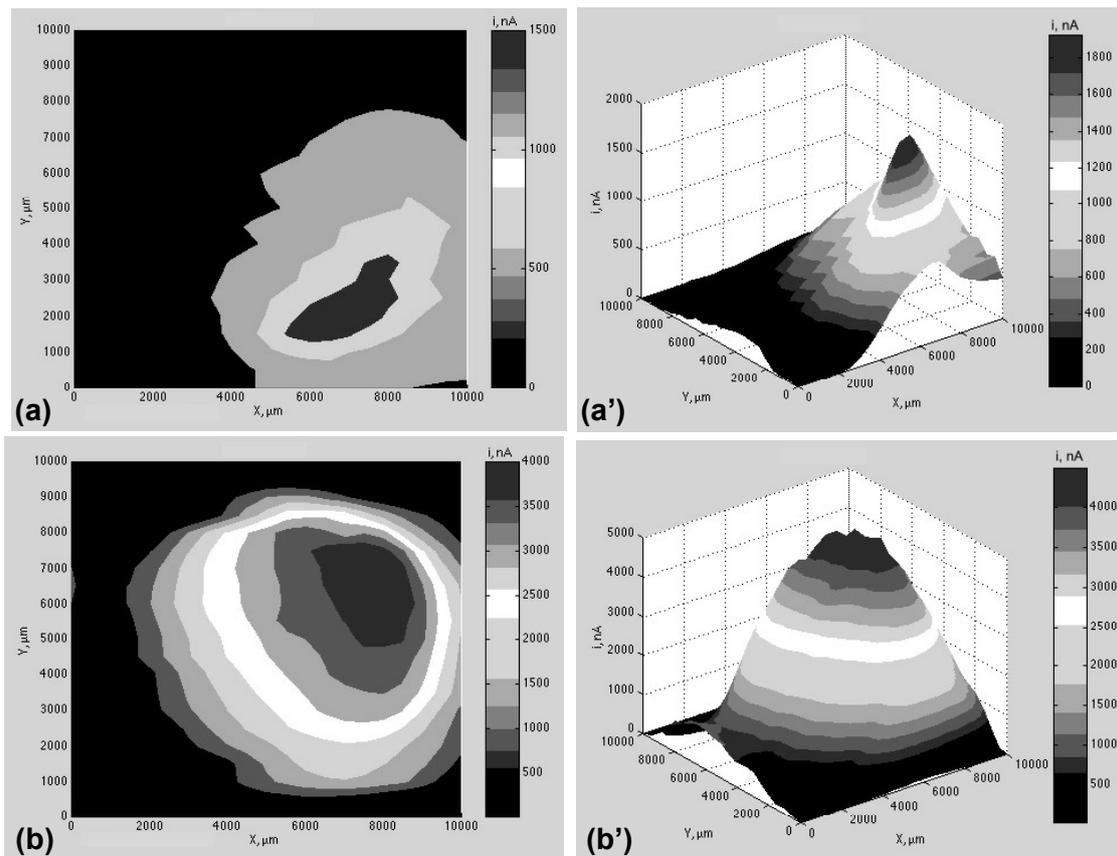
**Figura 4.11.** Imágenes de SPECM de películas de  $Fe_xS_y$  formadas en  $(NH_4)_2S$  0.1M y 500 ppm de CN a tiempos cortos: (a) 1', (b) 5', (c) 10' y (d) 15'. (a-d) Mapas de actividad superficial y perfiles de corriente (a' - d').

#### 4.3.2.2.2 Películas de sulfuro de hierro formadas a tiempos largos.

Las Figs. 4.12a y 4.12b muestran las imágenes de SPECM de las películas formadas a tiempos largos de 30' y 60', respectivamente. El aumento de actividad en toda la superficie de estas películas (Figs. 4.12a y b) revela claramente la modificación química con el tiempo de crecimiento. La similitud en los perfiles de corriente (Figs. 4.12a' y b'), con respecto a la superficie limpia indica la homogeneidad de estas superficies. Las magnitudes de corriente son 0.5 veces menores con respecto a la superficie limpia para una película formada durante 30' indicando que esta película aún protege el electrodo. Sin embargo, las magnitudes de corriente para una película formada durante 60' es mayor a la observada en la superficie limpia. Este aumento de corriente, con respecto a la superficie limpia, indica que la película formada a 60' reacciona químicamente con el ferrocianuro formando de esta manera, ferrocianuro adicional al formado electroquímicamente durante el proceso de caracterización por SPECM.

La actividad sobre la película está relacionada con la oxidación del  $S^0$  formado durante su crecimiento. Esta reacción está descrita por la ecuación (5.1).

Es importante mencionar que la oxidación del azufre y la reducción de ferricianuro presentan una reacción espontánea [Bard y Faulkner, 1982].



**Figura 4.12.** Imágenes de SPECM de películas de  $Fe_xS_y$  formadas en  $(NH_4)_2S$  0.1M y 500 ppm de CN a tiempos largos: (a) 30', (b) 60'. Mapas de actividad superficial (a y b) y mapas de corrientes (a' y b').

La comparación entre las películas formadas a diferentes tiempos muestra dos tipos de comportamiento en conductividad y homogeneidad en el medio de ferricianuro 0.1M. De acuerdo con los resultados anteriores se observa que las películas formadas a tiempos cortos son heterogéneas y de naturaleza protectora, mientras que las formadas a tiempos largos (30' y 60') son homogéneas y no protectoras. Esta observación es totalmente contraria a lo observado en las imágenes superficiales obtenidas por SEM. Para el caso del SPECM las películas no sufren ninguna alteración (p.ej. cámara de vacío) por lo que las imágenes de SPECM corresponden más directamente a las películas formadas en el medio electrolítico. La comparación de los mapas de actividad superficial, particularmente, para las películas crecidas a 30' y 60' con las correspondientes imágenes de SEM (Figs. 4.8 e y f) permiten afirmar que las superficies fragmentadas observadas por SEM se deben a la deshidratación de la película en la cámara de vacío del microscopio. De esta manera, es posible concluir

que la homogeneidad superficial de la película aumenta conforme el tiempo de crecimiento se hace mayor.

Es importante mencionar que la caracterización por SPECM muestra que la transición en actividad y homogeneidad ocurre a los 15' de crecimiento, como se observó en resultados de electroquímicos (por V.C y EIS).

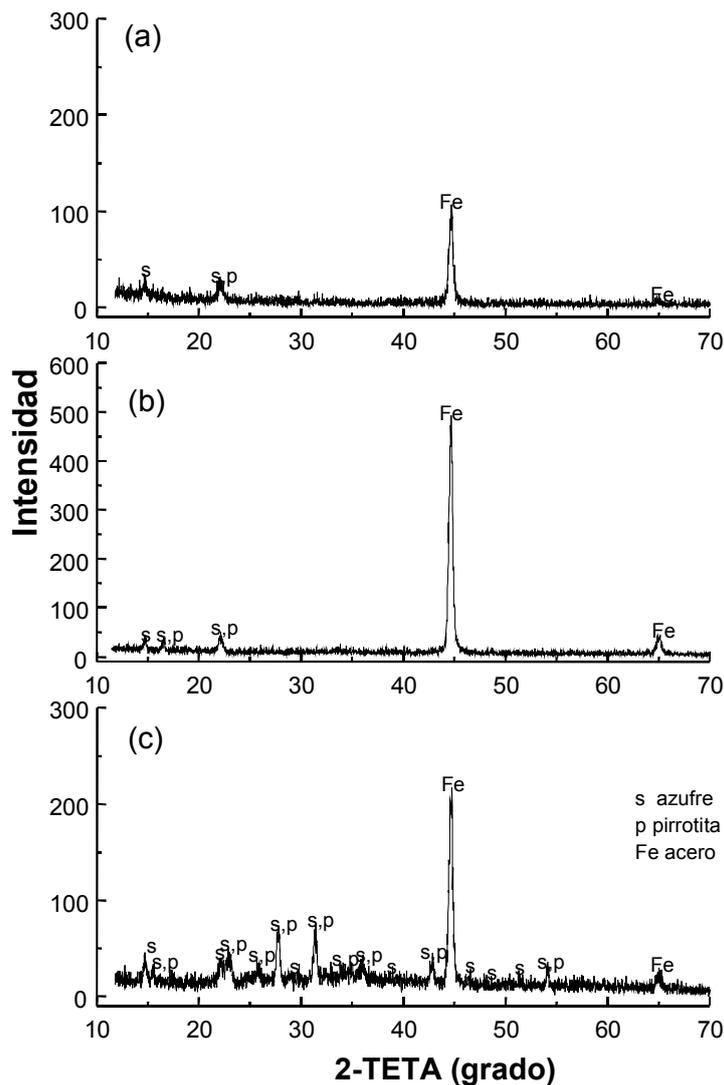
Considerando que los mapas de corriente están asociados directamente con las características de conductividades electrónicas de las películas, es necesario comparar estos resultados con los obtenidos en las caracterizaciones de EIS de las mismas. Los mapas de corriente correspondientes a  $t \leq 10'$  muestran que estas películas tienen una conductividad electrónica pequeñas y similares. Sin embargo, los correspondientes diagramas de EIS (Figs. 4.3 y 4.4) muestran modificaciones considerables en los valores de EIS. Esta diferencia indica que la que las conductividades en el seno de la película tiene contribuciones iónicas y electrónicas, que están asociados con las magnitudes de las componentes reales o imaginarias de las impedancias. Esto se confirma al comparar el comportamiento muy conductor obtenido de la caracterización de SPECM de las películas crecidas a  $t \geq 30'$ , con los bajos valores de las componentes imaginarias ( $Z''$ ) y un aumento en la componente real ( $Z'$ ) de las impedancias obtenidas para estas películas. Desafortunadamente, el modelo de circuito eléctrico equivalente utilizado en este trabajo para analizar los espectros de EIS no permiten diferenciar las contribuciones entre la conductividad iónica y electrónica de la película. Por otra parte, para poder asegurar la existencia de propiedades conductoras electrónicas de la película es necesario proponer estructuras cristalinas de sulfuro de hierro con altas deficiencias aniónicas y/o catiónicas. Por esta razón, es necesario llevar a cabo un de caracterización química de esta películas por XRD y XPS.

#### 4.3.3. Caracterización superficial de las películas de $Fe_xS_y$ por difracción de rayos-x (XRD).

Los estudios de difracción de rayos-x de las películas formadas a 5', 30' y 60' (Fig. 4.13) en el medio alcalino amargo, revelan que a 5' la película es amorfa. Solamente los picos

de difracción asignados al sustrato pueden ser observados. Para películas formadas a 30' y 60' se observan picos de difracción asignados a diferentes formas de pirrotita (p) (JCPDS: 22-1120, 23-1120) y/o azufre (s) (JCPDS: 01-0478, 08-0247) con una clara tendencia a aumentar el contenido de sulfuro con el tiempo de crecimiento.

Los patrones de XRD de la Figura 4.13 fueron tomados a ángulos rasantes de 7°. La diferencia en intensidad del pico de difracción principal asignado al sustrato ( $2\theta = 45^\circ$ ) indica que durante el proceso de crecimiento se forman películas con diferentes espesores y composiciones químicas. Dado que el coeficiente de absorción del Fe es mayor que el del S, se espera que la profundidad de penetración del haz de rayos-X en películas ricas en S sea mucho mayor que en películas ricas en Fe. La película formada durante 5' tiene una intensidad de pico, asignada al sustrato, más pequeña en comparación a las formadas en tiempos mayores. Esto podría deberse a un mayor contenido de hierro y/o a un mayor espesor de la película. El pequeño espesor de la película formada a 5' (Fig. 4.13a) indica que esta película tiene una composición más rica en hierro.



**Figura 4.13.** Espectrogramas de XRD típicos de películas de  $Fe_xS_y$  formadas durante la oxidación electroquímica del acero al carbono en medio alcalino amargo a diferentes tiempos: a) 5', b) 30' y c) 60'. Los picos asignados corresponden a pirrotita (p) (JCPDS: 22-1120, 23-1120) y azufre (s) (JCPDS: 01-0478, 08-0247) y hierro del sustrato (Fe).

Para las películas formadas a 30' y 60' se esperaría una gran penetración del haz; sin embargo, éstas presentan una gran intensidad del pico asignado al sustrato, indicando que estas películas son ricas en S. La combinación de pequeños espesores y grandes contenidos de S en la película formada durante 30' (Fig. 4.9 d), causaría aumentos en la intensidad del pico de difracción asignado al sustrato. Considerando lo anterior, puede pensarse en una situación intermedia para la película formada durante 60', en la cual la gran penetración del haz, debido a los altos contenidos de S, es compensada con el mayor espesor de la película.

La menor cristalinidad de la película crecida a 60' (Fig 4.13c) está directamente relacionada con la mayor cantidad de agua que se encuentra ocluida en estas.

Los estudios de caracterización de sulfuros minerales (principalmente pirrotita) en medio neutro de nitratos [Cruz-Gaona, 2000] mostraron que existe la formación de S elemental mediante el proceso de oxidación descrito por la ecuación 4.1.

Esto indica que el S es quizá un producto de descomposición (durante el pulso de oxidación) de las películas formadas, más que un subproducto de la formación de las mismas. Su abundancia con el tiempo de formación de las películas es indicativa de la inestabilidad electroquímica/química de las mismas y del grado de desorden del material, puesto que se esperaría que el proceso de formación se viera interrumpido por la presencia de la capa pasiva de azufre. Desafortunadamente, con la caracterización de rayos X sólo fue posible de manera indirecta proponer que la razón Fe/S se modifica con el aumento en el tiempo de crecimiento de la película; sin embargo, esto no es suficiente para establecer la presencia de deficiencias catiónicas e iónicas en estas películas por lo que es necesario hacer un análisis químico de XPS.

#### ***4.3.4. Caracterización superficial de las películas de $Fe_xS_y$ por espectroscopia de fotoelectrones de rayos- X (XPS).***

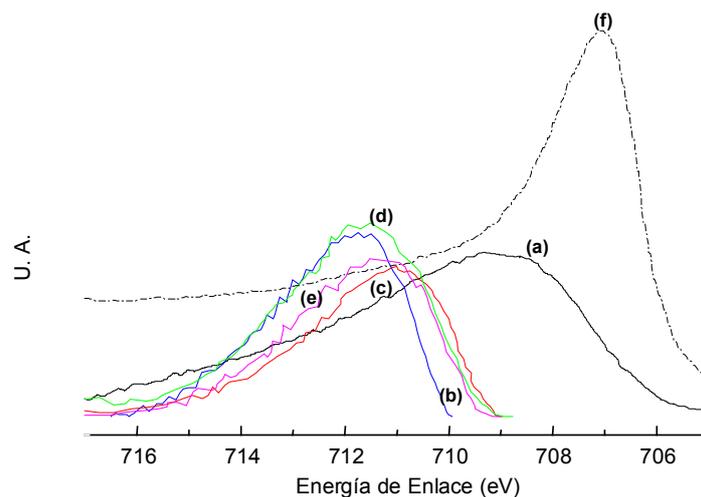
Para conocer la naturaleza química de las películas de  $Fe_xS_y$ , se realiza un análisis superficial XPS múltiple (barrido lento por regiones) de los picos Fe 2p, S 2p y O 1s. Cada una de estas señales se ajustó usando una mezcla de funciones Gaussiana y Lorentziana. Además, cada espectro XPS fue corregido por contaminación con la señal del C 1s.

##### ***4.3.4.1 Análisis de los picos Fe 2p, S 2p y O1s en función del tiempo de crecimiento de las películas de $Fe_xS_y$ .***

En la Fig. 4.14 se muestra la señal del fotoelectrón Fe 2p obtenido para películas de  $Fe_xS_y$  formadas a diferentes tiempos, 1', 5', 10', 15 y 30' (Figs. 4.14a-d), y para la superficie del acero al carbono limpio (Fig. 4.14f) después de haberla limpiado

superficialmente con iones  $\text{Ar}^+$  durante 5'. El espectro XPS para la película formada durante 1' (Fig. 4.14a) muestra un pico principal con una energía de enlace entre 710 y 708 eV. Sin embargo, para  $t \geq 5'$  este pico se desplaza hacia energías de enlace entre 710 y 714 eV (Fig. 4.14b-e). Las modificaciones de esta señal con el tiempo de crecimiento son indicativas de los diferentes entornos químicos del hierro, formados durante el tiempo de oxidación electroquímica del acero al carbono. Es importante mencionar que la señal del Fe 2p para la película formada durante 1' (Fig. 4.14a) tiende hacia la señal del sustrato (Fig. 4.14f), indicando que esta película es más rica en Fe.

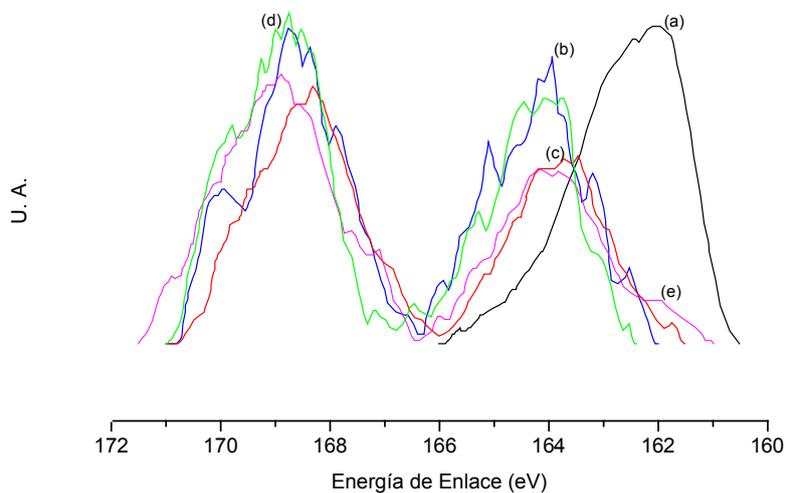
El ajuste de los picos correspondientes a la película formada durante 1' presenta señales con energías de enlace de 707.45, 708.4, 710.7, 711 (eV) que corresponden a energías de enlace de Fe-S (azufre segregado sobre Fe),  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})\text{O}$ , respectivamente [NIST XPS data base; Panzner y Egert, 1984]. Sin embargo, al aumentar el tiempo de formación de la película ( $t \geq 5'$ ) las señales se desplazan 2 eV hacia energías de enlace mayores a las del sustrato. Las principales señales del ajuste obtenidas fueron las de 710.4, 711.5, 712, 713, que corresponden a hierro enlazado en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})\text{O}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , respectivamente [NIST XPS data base; Bucley y Woods, 1985].



**Figura 4.14.** Energías de enlace del Fe 2p y en películas de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  formadas en un medio 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  y 500 ppm CN a diferentes tiempos: (a) 1', (b) 5', (c) 10', (d) 15', y (e) 30'. (f) sustrato.

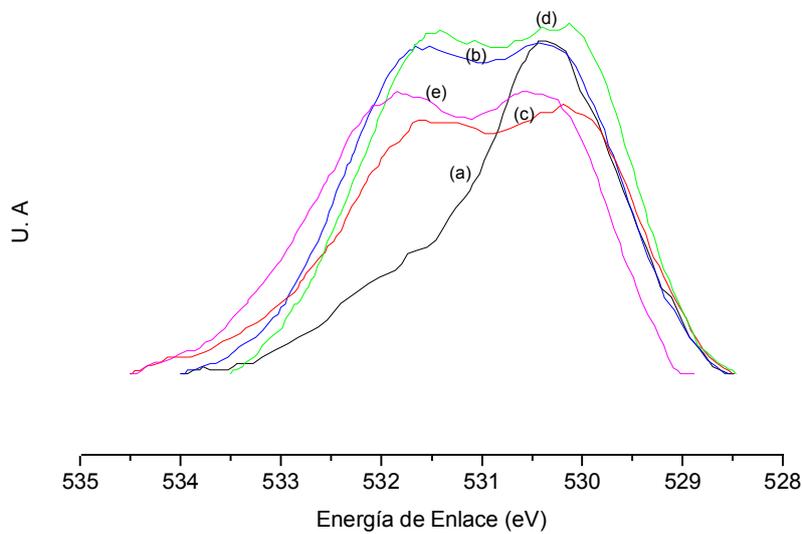
La Fig. 4.15 muestra el espectro XPS del S 2p en función del tiempo de oxidación del acero al carbono. La señal correspondiente a la película formada durante 1' (Fig. 4.15a)

presenta un solo pico (164-161 eV), mientras que para películas formadas a  $t \geq 5'$  (Figs. 4.15b-e) las señales presentan 2 picos cuyo máximo se ubica entre 164 y 169 eV. Espectros S 2p para la pirrotita y para productos de oxidación de pirrotita ( $S^0$ ) en medio de amonio saturado con aire, mostraron picos máximos a 161 eV y 164 eV, respectivamente [Bucley y Woods, 1985]. La señal a 169 eV ha sido asignada a  $S^{+6}$  en ambientes químicos de  $SO_4^{-2}$  [Staehele y Fang, 2001]; y también en espectros XPS de productos de oxidación formados electroquímicamente sobre acero al carbono, en medio de sulfato de sodio, realizado por nuestro equipo de trabajo.



**Figura 4.15.** Energías de enlace del S 2p en películas de  $Fe_xS_y$  formadas en un medio 1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm CN a diferentes tiempos: (a) 1', (b) 5', (c) 10', (d) 15' y (e) 30'.

La Fig. 4.16 muestra el espectro XPS correspondiente al fotoelectrón O 1s en función del tiempo de oxidación del acero. De la misma manera que los espectros correspondientes al S 2p éstos muestran dos comportamientos diferentes. Para un tiempo de 1' (Fig. 4.16a) la curva muestra un máximo con un valor de energía de enlace 530.2 eV, mientras que a tiempos mayores a 1' (Figs. 4.16 b-e) aparecen dos picos cuyos máximos están ubicados entre 530.2 y 531.8 eV. La señal que aparece a 530 eV se debe a enlaces de oxígeno en la forma de  $O^{2-}$  ( $FeO$  o  $Fe_2O_3$ ) y la señal a 531.8 eV corresponde al O en la forma  $OH^-$  ( $Fe(OH)O$ ) [Brion, 1980; Li et al., 1997].



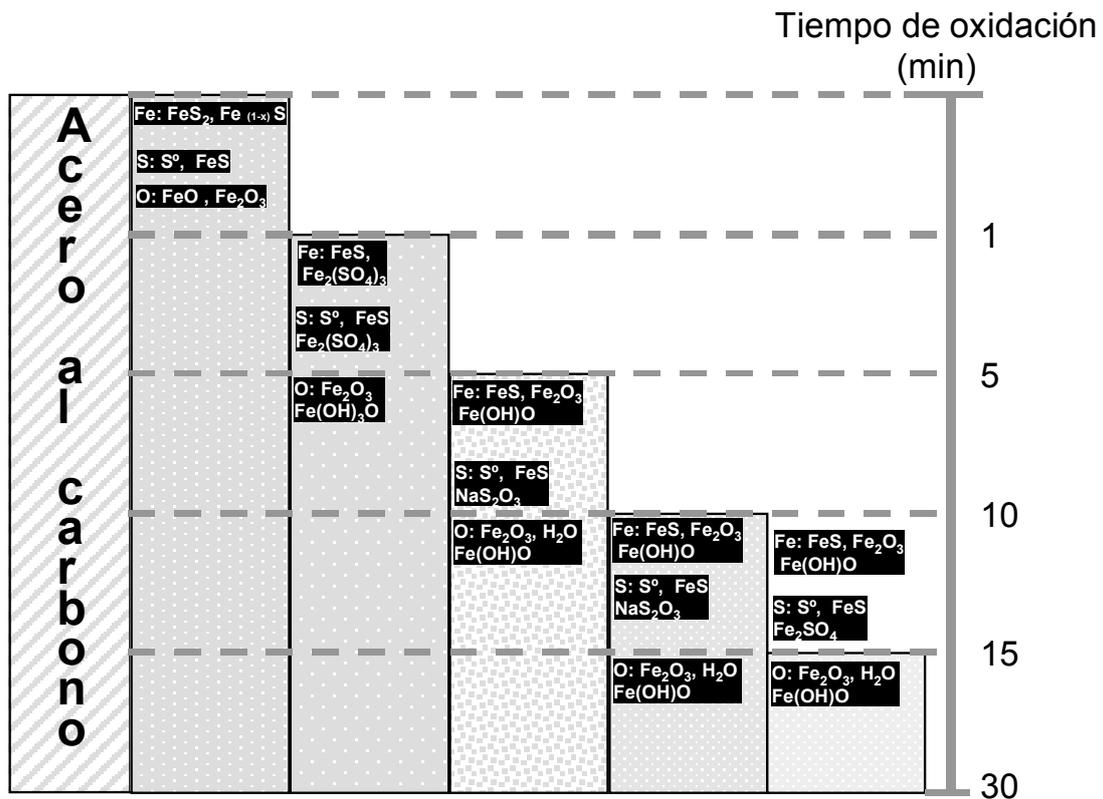
**Figura 4.16.** Energías de enlace del O 1s en  $Fe_xS_y$  formadas en un medio 1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm CN a diferentes tiempos: (a) 1', (b) 5', (c) 10', (d) 15' y (e) 30'.

A fin de conocer la estructura de las películas de sulfuro de hierro formadas a través del tiempo se realizó un análisis de los espectros XPS múltiple mediante el ajuste de cada señal.

#### 4.3.4.2 Estructura de la película de $Fe_xS_y$ .

El perfil de composición de la película de  $Fe_xS_y$  se obtuvo al considerar los 2 principales componentes (los de mayor área) obtenidos del ajuste de los picos correspondientes al Fe 2p, S 2p y O1s.

La Fig. 4.17 muestra los diferentes entornos químicos de los elementos Fe, S y O en las superficies de las películas, en función del tiempo de su crecimiento. En este esquema se pueden observar diferentes composiciones químicas de las superficies de películas con el tiempo de oxidación indicando su complejidad.



**Figura 4.17.** Diagrama esquemático del perfil de composición química de la superficie de las películas de  $Fe_xS_y$  formadas electroquímicamente a diferentes tiempos, sobre acero al carbono en 1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm CN.

Las capas superficiales de la película formada a 1' están compuestas principalmente de  $FeS_2$ ,  $Fe_{1-x}S$ , y  $FeO$ . Al aumentar el tiempo de crecimiento a  $t > 5'$ , la película modifica su composición química a sulfuros de hierro del tipo  $(FeS)$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$  y  $S^0$ . Es importante mencionar que la concentración de  $S^0$  y de  $Fe(OH)O$  aumenta con el tiempo de oxidación del acero en el medio amargo. Las diferentes estados de oxidación que presenta el hierro con el tiempo de crecimiento indican que durante el crecimiento de la película no sólo se está modificando el número de oxidación del azufre, sino también el hierro. La existencia de los sulfuros mixtos en los productos de corrosión prueba que la conductividad total eléctrica en estas películas está dada por la conductividad iónica y electrónica. Esto es una de las principales aportaciones de nuestro trabajo al estudio del proceso de corrosión del acero en los medios amargos.

#### 4.4 Conclusiones.

En este capítulo, películas de sulfuro de hierro no estequiométrico ( $\text{Fe}_x\text{S}_y$ ) fueron formadas electroquímicamente en una interfase acero al carbono 1018 / 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , 500 ppm de CN en función del tiempo. Su caracterización por voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), en el medio amargo diluido, muestra tres comportamientos diferentes. La caracterización estructural mediante difracción de rayos X (X-RD) y las caracterizaciones de la morfología superficial (SEM) y de la conductividad y homogeneidad superficial (SPECM) también muestran tres comportamientos diferentes. La concordancia entre las caracterizaciones superficiales, estructurales y electroquímicas de las diferentes películas indican la existencia de tres tipos de películas con diferentes propiedades de conductividad iónica y electrónica: película crecida a  $t=1'$ ,  $5 \leq t \leq 15$  y  $t \geq 30'$ . Los resultados de XRD reflejan la abundancia de azufre y pirrotita a tiempos largos de crecimiento ( $30'$  y  $60'$ ). Esto se debe a la oxidación electroquímica/química de los propios sulfuros de hierro. Su capa enriquecida en azufre es la que le da el carácter conductor a estas películas, de manera que el circuito eléctrico equivalente que las describe tiene menos elementos que el utilizado para modelar películas formadas a tiempos menores. En particular, en las películas enriquecidas en azufre no se observa la difusión de hidrógeno atómico. Además, la transferencia de carga que se lleva a cabo en la interfase metal/película es independiente del espesor y de la naturaleza química de las películas.

De acuerdo con lo anterior, es posible proponer que los procesos presentes en la interfase productos de corrosión/medio electrolítico corresponden a las etapas determinantes, tanto del crecimiento de la película como de los procesos de corrosión que ocurren en la interfase acero/ $\text{Fe}_x\text{S}_y$ /electrolito.

Los análisis XPS del Fe 2p, O 1s y S2p mostraron que las capas superficiales de la película formada a  $1'$  están compuestas principalmente de  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  y  $\text{FeO}$ . Al aumentar el tiempo de crecimiento a  $t > 5'$ , la película modifica su composición química a sulfuros de hierro del tipo  $(\text{FeS})$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{S}^0$ . Además, la concentración de  $\text{S}^0$  y de  $\text{Fe}(\text{OH})\text{O}$  aumenta con el tiempo de oxidación del acero en el medio amargo.

Los diferentes estados de oxidación que presenta el hierro con el tiempo de crecimiento indican que durante el crecimiento de la película no sólo se está modificando el número de oxidación del azufre sino también el del hierro, creando estructuras con diferentes vacancias aniónicas y catiónicas. Esta información permite asegurar que la conductividad en las películas de  $Fe_xS_y$  formadas en la superficie de acero al carbono tiene contribuciones iónicas y electrónicas. Esto es una de las aportaciones más interesantes de este trabajo en el estudio del proceso de corrosión del acero en los medios alcalinos amargo.

# Capítulo 5

## **5. Caracterización fisicoquímica de una película pasiva de sulfuro de hierro no estequiométrica formada electroquímicamente sobre acero al carbono en un medio alcalino amargo.**

### **5.1. Introducción.**

En base al comportamiento electroquímico y al análisis superficial de las películas formadas en los medios amargos a través del tiempo, se estableció que están compuestas por sulfuros de hierro no estequiométrico, formados principalmente por pirrotita [Sosa et al., 2002a]. Además, se encontró que la película formada durante 1', tiene naturaleza protectora, lo cual tiene interés práctico para proteger al acero de la corrosión. Asimismo, el análisis de los espectros de EIS, empleando un modelo de circuito equivalente, considera que las etapas involucradas en el proceso de corrosión de la interfase acero/película/medio amargo son: la reacción de oxidación (interfase metal/película) y la difusión del  $H^0$  y del  $Fe^{2+}$  a través de la película. [Cabrera-Sierra et al. 2000; Sosa et al., 2002a; Sosa et al., 2002b].

Para sustentar el modelo propuesto del proceso de corrosión en los medios amargos, se pueden realizar análisis químicos y caracterizaciones de las propiedades semiconductoras por análisis de infrarrojo y mediciones Mott-Shottsky, respectivamente. Sin embargo, la naturaleza amorfa de estas películas y/o la presencia de agua dentro de ellas (incorporada durante su formación) interfieren en dichos análisis.

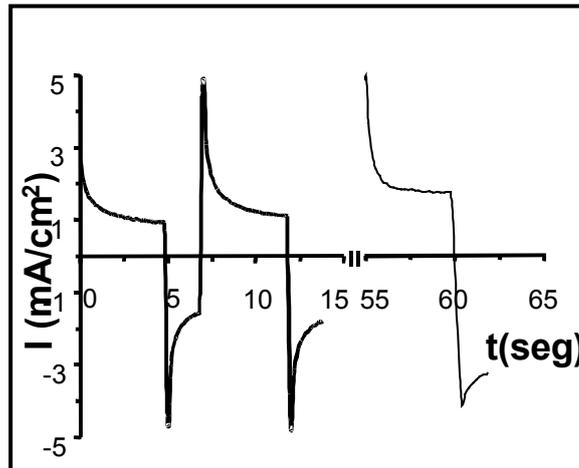
Hoy día, una de las técnicas ampliamente utilizadas para caracterizar la composición química de superficies es la espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS). Esta técnica permite obtener información de la composición y del entorno químico de las especies presentes en las superficies [Vickerman, 1998]. En particular, estudios XPS de películas pasivas en función de la profundidad se realizan por métodos destructivos y no-destructivos. El método empleado depende del espesor total de la película. Si este espesor es menor de 10 nm, entonces la superficie y las capas más internas pueden ser analizadas por técnicas no destructivas. Este método es acoplado usando una energía de excitación grande o bien, variando el ángulo del haz de rayos x sobre la superficie (ángulo resuelto). Si el espesor de la película es mayor a 10 nm, entonces la superficie deberá ser físicamente removida mediante un decapado con chorros de  $\text{Ar}^+$  antes de que la superficie de las capas más internas (subsuperficie) sea analizada. Ciertamente, la metodología de decapado destruye el enlace químico en algunos materiales, sin embargo esta técnica ha sido empleada exitosamente en materiales como Al, Co-Ni y aleaciones de Si-Fe [Smith y Hammond, 1985; Schmidl y Strehblow, 2001; Stachle y Fang, 2001].

Por lo anterior, se propone caracterizar la película de productos de corrosión formada electroquímicamente durante 1' en un medio 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  y 500 ppm  $\text{CN}^-$ , utilizando las técnicas como EIS, SPECM y XPS que dan información complementaria. El alcance de este estudio es conocer la estructura de la película de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  y corroborar la hipótesis del mecanismo de corrosión de la interfase acero al carbono/ $\text{Fe}_x\text{S}_y$ /medio alcalino amargo, propuesta en trabajos previos [Cabrera-Sierra et al. 2001a; Sosa et al., 2002a; Sosa et al., 2002b, Vedage et al., 1993; García et al., 2000].

Los resultados de EIS y SEM discutidos en el capítulo 4, correspondientes a la película formada electroquímicamente durante 1', son retomados para una discusión amplia y su complementación con un análisis químico a través de la película. El propósito de esto es entender el comportamiento pasivo de esta película y los fenómenos involucrados durante la corrosión del acero en presencia de la misma.

## 5.2. Crecimiento de las películas de $Fe_xS_y$ .

Para formar una película de  $Fe_xS_y$  sobre acero al carbono 1018 se utilizó un programa de pulsos potencioestáticos. Esta metodología fue descrita en la sección experimental 2.3.1.1. La Fig. 5.1 muestra la respuesta de la corriente obtenida durante un minuto de crecimiento de la película.



**Figura 5.1.** Respuesta del transiente de corriente obtenida durante el crecimiento de la película de  $Fe_xS_y$  sobre acero al carbono 1018 en  $1M (NH_4)_2S$  y  $500 ppm CN$ .

Espesores de películas pasivas,  $d$  ( $\mu m$ ), formadas bajo diferentes condiciones anódicas han sido calculados [Nagayama y Cohen, 1962; Watanabe et al., 2001; Ferreira y Dawson, 1985,] basándose en la carga anódica consumida en el crecimiento de la película o la carga catódica necesaria para la reducción de la película, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$d = \frac{QM}{zF\rho\gamma} \quad (5.1)$$

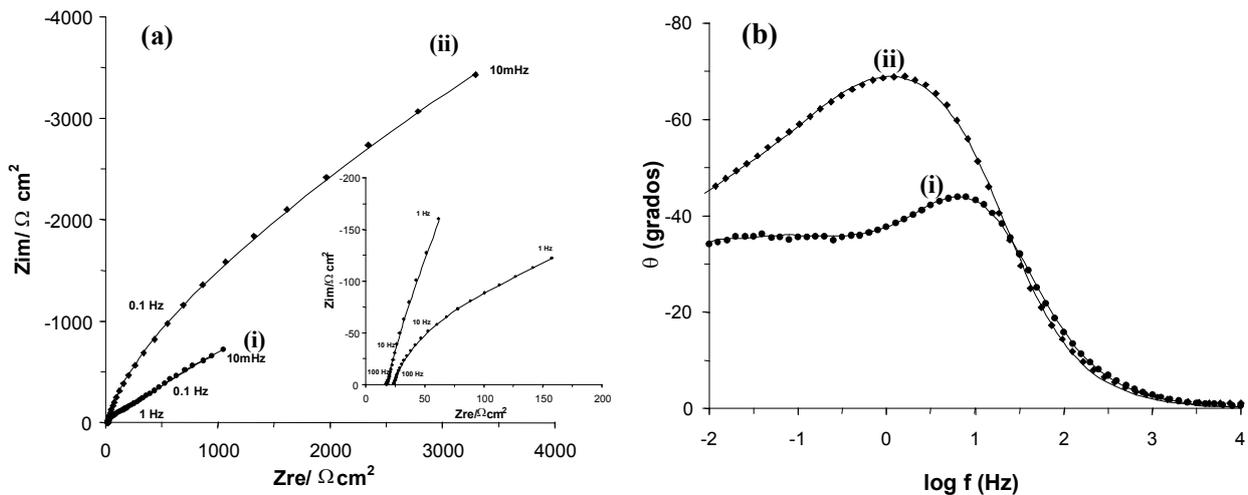
donde  $Q$  ( $C/cm^2$ ) es la carga involucrada en el proceso anódico o catódico,  $M$  ( $g/mol$ ) es el peso molecular de la película de óxido o del compuesto que forma la película,  $z$  es el número de electrones transferidos,  $F$  es la constante de Faraday,  $\rho$  es la densidad de la película y  $\gamma$  es el factor de la rugosidad superficial.

En el caso aquí analizado se suman las cargas anódicas del pulso directo y las cargas catódicas obtenidas durante los pulsos inversos de la Fig. 5.1a. Para evaluar la carga asociada al crecimiento de la película se consideró la diferencia entre la carga anódica y la carga catódica de la Fig. 5.1b para ser utilizada en la ecuación 5.1.

Como primera estimación, se consideró que la película está constituida prácticamente de pirrotita [Sosa et al., 2002a]. Para evaluar el espesor de la película se utilizaron los siguientes valores: una densidad de película  $\rho = 4.67 \text{ gr/cm}^2$  y un peso fórmula  $M = 85.56 \text{ g/mol}$  [Power et al., 1976] y  $z = 2$ . Además, se consideró un factor de rugosidad de  $\gamma = 1.1$  reportado para superficies de acero mecánicamente pulidas con lija de SiC No. 600 (Ferreira y Dawson, 1985; Curley-Fiorano y Schmid., 1980). El valor de espesor de película estimado fue  $d = 1.8 \text{ }\mu\text{m}$ , que resultó ser muy similar al obtenido por SEM (Fig. 4.9a, Sección 4.3.1).

### **5.3 Caracterización por espectroscopia de impedancia.**

Para evaluar las propiedades eléctricas y el proceso de corrosión de la película de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  formada durante 1' en el medio amargo concentrado, se trazaron diagramas de impedancia en un medio  $0.1\text{M } (\text{NH}_4)_2\text{S}$  y  $10 \text{ ppm CN}^-$  (Ver capítulo 4). Es importante mencionar que bajo las mismas condiciones experimentales se obtuvieron los mismos diagramas de EIS. Esto indica la buena reproducibilidad de la formación de esta película durante 1', con la metodología mencionada (Ver sección 2.3.1.1.). Asimismo, se obtuvieron diagramas de EIS en la superficie (recién pulida) de acero al carbono limpio usada como referencia.



**Figura 5.2.** Diagramas de EIS, obtenidos en un medio  $0.1M (NH_4)_2S$  y  $10 ppm CN$ , correspondientes al acero al carbono recién pulido (curva i) y para una película de  $Fe_xS_y$  formada durante un minuto (curva ii) en un medio  $1M (NH_4)_2S$  and  $500 ppm CN$ . (a) Diagramas de Nyquist y (b) Diagramas de Bode ( $\theta$  vs  $f$ ).

La Fig. 5.2 muestra los diagramas típicos de Nyquist y de Bode ( $\theta$  vs.  $\log f$ ) correspondientes a la superficie limpia (curva i) y la película de  $Fe_xS_y$  formada sobre acero al carbono (curva ii). Los diagramas de Nyquist (Fig. 5.2a) muestran una considerable modificación en los valores de  $Zre$  y  $Zim$  sobre las dos superficies, indicando la naturaleza pasiva de la película de productos de corrosión. En el diagrama de Nyquist correspondiente a la superficie limpia (Fig. 5.2a, curva i) se observan dos bucles, uno mejor definido a frecuencias intermedias ( $1 < f < 100$ , ver recuadro en la Fig. 5.2a) y otro, menos definido en la región de baja frecuencia ( $f < 1 Hz$ ). Para el caso de la película de  $Fe_xS_y$ , el diagrama de Nyquist presenta (Fig. 5.2a, curva ii) un comportamiento diferente al observado en la superficie limpia, porque en la región de mediana a baja frecuencia, se presenta únicamente un bucle y los valores de impedancia aumentan. Es importante mencionar que los altos valores de impedancia no permiten ver un bucle bien definido en la región de mediana frecuencia (Ver recuadro en la Fig. 5.2a). Las diferencias en la forma de los bucles y en los valores de impedancia del diagrama de Nyquist están relacionadas con la magnitud de los procesos que ocurren simultáneamente en el proceso de corrosión del acero.

En el diagrama de Bode (Fig. 5.2b), dos constantes de tiempo son observadas en el electrodo limpio (curva i) en la región de  $f < 10^2 Hz$ , mientras que en la película de  $Fe_xS_y$

(curva ii), sólo una constante de tiempo es observada y los valores de ángulo de fase son mayores para el mismo intervalo de frecuencias. Para intervalos de frecuencia mayor que  $10^2$  Hz se observa ligeramente una tercera constante de tiempo. Las diferencias en los valores de ángulo de fase a  $f < 30$  Hz, se deben a modificaciones en procesos lentos, como la difusión. Esas modificaciones deben estar asociadas a los cambios en la composición química de los productos de corrosión sobre el acero al carbono (ver adelante). En un trabajo previo se demostró que el acero al carbono limpio, inmerso en el medio  $0.1\text{M}(\text{NH}_4)_2\text{S}$  y  $10$  ppm  $\text{CN}^-$ , forma productos de corrosión de manera instantánea [Sosa et al., 2002b]. De esta manera, los diagramas de EIS, identificados como superficie limpia recién pulida, en realidad corresponden a la primera película de productos de corrosión.

Las modificaciones en las constantes de tiempo que presentan los diagramas de EIS se deben a las modificaciones en el espesor, así como a la morfología superficial (ver la imagen de SEM en la Fig. 4.1) y la estequiometría (ver más adelante) que presentan ambos productos de corrosión. De esta manera, las propiedades eléctricas y fisicoquímicas de la película de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  determinarán la cinética y el mecanismo del proceso de corrosión.

### **5.3.1 Análisis de los espectros de EIS.**

El análisis de los espectros de impedancia obtenidos para las diferentes superficies se llevó a cabo considerando los resultados previos de EIS sobre acero al carbono en medios de sulfuro de amonio [Cabrera-Sierra et al, 2000; Sosa et al., 2002a; Sosa et al. 2002b] y de estudios de películas pasivas formadas en diferentes sustratos encontrados en la literatura [Pang et al.,1990; Juttner et al.,1989]. Los resultados de impedancia obtenidos experimentalmente fueron ajustados usando la metodología del capítulo 4, que considera el circuito equivalente de tres constantes de tiempo (Fig. 4.7a) para la superficie limpia y de dos constantes de tiempo para la película (Fig 4.7 b). Las líneas continuas en la Fig. 5.2 representan el ajuste de los diagramas de impedancia (Nyquist y Bode). Estas figuras muestran el buen ajuste entre el circuito propuesto y los datos experimentales. La Tabla 5.1 contiene los valores de parámetros usados en el circuito

de la Fig. 4.7 para ajustar los diagramas de impedancia. En el capítulo 4 se discutió la validación de este modelo de circuito equivalente.

Los valores correspondientes a la resistencia de la solución,  $R_s$ , fueron entre 17 y 24  $\Omega \text{ cm}^2$ . Esta diferencia puede deberse a los cambios en la concentración del  $\text{HS}^-$  por la formación instantánea de la película de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  cuando la superficie es introducida en el medio amargo de caracterización [Sosa et al. 2002b] o podría deberse a los cambios en la conductividad del electrodo.

**Tabla 5.1. Valores de los diferentes elementos del circuito eléctrico de la Fig. 5.4 usados para ajustar los espectros de la superficie limpia y la película de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  formada durante 1'.**

| PARAMETROS |                               | SUPERFICIE        |                                     |
|------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------------|
|            |                               | Superficie limpia | Película de $\text{Fe}_x\text{S}_y$ |
|            | $R_s (\Omega \text{ cm}^2)$   | 24                | 18                                  |
| $Q_{dl}$   | $Y_{ox}10^4 (\text{mho s}^n)$ | 4.9               | 2                                   |
|            | n                             | 0.70              | 0.98                                |
|            | $R_1 (\Omega \text{ cm}^2)$   | 3.5               | 9.8                                 |
|            | $R_2 (\Omega \text{ cm}^2)$   | 278               | 1621                                |
|            | $R_3 (\Omega \text{ cm}^2)$   | 3707              | -                                   |
| $Q_2$      | $Y_{ox}10^4 (\text{mho s}^n)$ | 1.8               | 1.62                                |
|            | n                             | 1                 | 0.6                                 |
| $Q_3$      | $Y_{ox}10^4 (\text{mho s}^n)$ | 15.5              | -                                   |
|            | n                             | 0.54              | -                                   |

Los valores del elemento de fase constante correspondientes a la doble capa ( $Q_{dl}$ ) están en el mismo orden de magnitud; sin embargo, el parámetro n varía de 0.98 ( $\text{Fe}_x\text{S}_y$ ) a 0.7 (superficie limpia) (ver la imagen de SEM en la Fig. 4.1a). El valor bajo de

n para la superficie limpia podría deberse a la rugosidad creada en la superficie del electrodo durante el proceso de pulido, la cual se sigue manifestando en la delgada capa de productos de corrosión formada instantáneamente en el medio de caracterización [Sosa et al., 2002b]. El crecimiento electroquímico de la película disminuye la heterogeneidad de la superficie.

Utilizando los valores del parámetro del elemento de fase constante,  $Y_0$ , y  $R_1$  (Tabla 5.1) y la expresión propuesta por Pech [Pech y Chi-Canul 1999] se estimaron los valores de pseudocapacitancia (Tabla 5.2). El valor de pseudocapacitancia para la superficie limpia es  $86 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  y está en el mismo orden de magnitud para las interfaces idealizadas metal/medio acuoso [Macdonald, 1975], mientras que para la película formada en el medio amargo concentrado este valor es de  $400 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  y es 5 veces mayor que el de la superficie limpia. Esta diferencia puede deberse a la contribución de la constante dieléctrica de los productos de corrosión formados en el medio amargo concentrado.

**Tabla 5.2. Valores de capacitancia y resistencia a la difusión con sus correspondientes frecuencias para películas de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  formadas en diferentes condiciones.**

| Superficie  | $C_{dl}$<br>( $\mu\text{F cm}^{-2}$ ) | $R_2$<br>( $\Omega \text{ cm}^2$ ) | $R_{\text{dif Fe}^{+2}}$<br>( $\Omega \text{ cm}^2$ )<br>(a) | $f^*$<br>(Hz) | espesor<br>( $\mu\text{m}$ )<br>(b) | $D_{\text{Fe}^{+2}}$<br>( $\text{cm}^2/\text{s}$ )<br>(a) |
|---|---------------------------------------|------------------------------------|--|---------------|-------------------------------------|---|
| Superficie limpia                                   | 86                                    | 278                                | 250  | 3.16          | -                                   | -   |
| $\text{Fe}_x\text{S}_y$ formada electroquímicamente | 400                                   | 1631                               | 1630   | 0.23          | 1.6                                 | $5.4 \times 10^{-9}$                                      |

(a) Evaluada por la metodología de Buck y Dawson. [Buck, 1977 ; Dawson y John, 1980].

(b) Evaluada por la micrografía de SEM (Fig. 4.1c).

Sin importar el espesor de la película de productos de corrosión y/o su estequiometría (superficie limpia y  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  formada electroquímicamente), los valores del proceso de transferencia de carga varían de  $3.5$  a  $5 \Omega \text{ cm}^2$  (Tabla 5.1). Estos valores están en el mismo orden de magnitud que los encontrados en estudios de corrosión del acero al

carbono en medios amargos [Cabrera-Sierra et al., 2001, Miranda et al., 2001]. Asimismo, se encontraron valores similares en los estudios de caracterización de películas de  $Fe_xS_y$  a través del tiempo, en el capítulo 4. Esto indica que  $R_1$  efectivamente corresponde a la transferencia de carga de la reacción de oxidación del metal.

El valor de  $R_2$ , correspondiente al bucle observado en la región de mediana frecuencia (proceso difusivo) para la superficie limpia es  $278 \Omega \text{ cm}^2$  y aumenta a 1631 para la superficie del acero con la película de  $Fe_xS_y$ . Esta diferencia sugiere que la difusión observada en la película de  $Fe_xS_y$  es modificada por el espesor y/o la densidad de la película. Los valores de  $R_2$  para películas de  $Fe_xS_y$  están en el mismo orden de magnitud que los observados para películas cubiertas con S [Sosa et al., 2002a].

Es importante hacer notar que la frecuencia a la cual el proceso de difusión es predominante ( $f^*$ ) en la película de  $Fe_xS_y$  es un orden de magnitud menor (Tabla 5.2) que la obtenida en la superficie limpia. Esto indica que la película de  $Fe_xS_y$  es más compacta y adherente que los productos de corrosión formados sobre la superficie limpia en el medio de caracterización. Para corroborar que  $R_2$  es realmente un proceso difusivo, se estimó la resistencia a la difusión ( $R_{dif}$ ) con el modelo de difusión a través de un sólido, propuesto por Buck y Dawson [Buck,1977; Dawson y John, 1980]. En el Apéndice 2 se presenta esta metodología utilizada.

La similitud encontrada entre  $R_{dif}$  y  $R_2$  para las dos superficies corrobora que  $R_2$  es verdaderamente un proceso difusivo.

$$K_f = 2x/(D_{dif})^{1/2} \quad (5.2)$$

A partir de la ecuación (5.2) (Apéndice 2) y usando un valor de frecuencia máxima ( $f^*$ ) así como un coeficiente de difusión de iones hierro a través de sulfuro de hierro ( $4.13 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ , calculado por Vedage et al.(1993), se estimó el espesor de la película. El valor estimado fue de  $0.22 \mu\text{m}$ , 7 veces más pequeño al valor estimado por la

micrografía de SEM (Fig. 4.2a). Esta diferencia puede deberse a que el coeficiente de difusión utilizado en la evaluación del espesor en esta película no es el adecuado o bien, porque la metodología de Buck y Dawson no describe estrictamente el mecanismo de difusión por medio del cual se transportan los iones hierro. Después de observar esas diferencias en los espesores de la película, se realizó una estimación del coeficiente de difusión partiendo de manera inversa; es decir, con el valor de espesor estimado de la micrografía de SEM y de la frecuencia máxima,  $f^*$  (Tabla 2). El valor de coeficiente de difusión aquí obtenido fue de  $5.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Este valor es mayor en dos órdenes de magnitud al evaluado por Vedage et al. [Vedage, 1993] y podría ser objetado si se considera solamente la difusión de un ion metálico a través de un sólido ( $\text{Fe}_x\text{S}_y$ ). Sin embargo, la magnitud de este valor podría explicarse considerando la existencia de una "difusión química", es decir, que además de un gradiente de concentración debe existir una reacción química como energía adicional al proceso difusivo [Borg, 1998].

Por otra parte, es necesario mencionar que las películas de sulfuro de hierro, en donde se determinó un  $D_{\text{Fe}^{+2}} = 4.13 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ , están formadas en condiciones totalmente diferentes a las obtenidas en este trabajo. Este hecho podría explicar el alto valor aquí obtenido de coeficiente de difusión ya que la "difusión química" depende de manera considerable del entorno químico de la película. Asimismo, el valor de  $D_{\text{Fe}}$  obtenidos en este trabajo está en el mismo orden de magnitud a los calculados por los métodos de cinética de sulfidación a altas presiones y temperaturas [Frit et al., 1979; Danielewsky, 1980] y por el método de trazador radioactivo en sólidos [Kofstad, 1972].

El diagrama de Bode (Fig. 5.2b), correspondiente a la superficie limpia, muestra que la constante de tiempo observada en la región de baja frecuencia ( $10^{-2} \text{ Hz}$ ) está asociada a la difusión del hidrógeno atómico a través de la película. El valor de resistencia  $R_3$  (Tabla 5.1) para la película formada sobre la superficie limpia está en el mismo orden de magnitud que los observados en un trabajo previo [Cabrera, 2001]. Finalmente, este proceso no aparece para la película de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  formada durante 1', debido a que la pasividad que presenta esta película en la interfase con el electrolito limita

considerablemente la reducción del bisulfuro, limitando así, la difusión del hidrógeno atómico.

Con el propósito de correlacionar el comportamiento electroquímico para las superficies analizadas anteriormente se realizaron análisis superficiales XPS en ambas superficie. Además, para validar el proceso de difusión de los iones hierro propuesto en el modelo de corrosión en películas de  $Fe_xS_y$ , se realizó un análisis XPS del perfil de composición de la película pasiva.

#### **5.4. Caracterización por XPS**

5.4.1 Análisis superficial por XPS de los productos de corrosión formados sobre acero al carbono en medios alcalinos amargos.

A partir de los espectros XPS múltiples se determinó la composición química superficial de los productos de corrosión, formados sobre el acero limpio (después de trazar el diagrama de EIS en el medio de caracterización (9 min)) y sobre la película de  $Fe_xS_y$  formada electroquímicamente en un medio concentrado. Con el propósito de limpiar la superficie (contaminación por C), se aplicó un decapado aplicando chorros de  $Ar^{++}$  durante 1'. En la Tabla 5.3 se presenta la composición química superficial de los diferentes productos de corrosión formados sobre el acero al carbono. Las cantidades de Fe y S son 1.7 veces mayores, en la película de  $Fe_xS_y$ , mientras que la concentración de oxígeno aumenta 1.2 veces a la respuesta de la película, formada en el acero limpio. El aumento de S y O en la película de  $Fe_xS_y$  justifica los altos valores de impedancia obtenida para la primera película con respecto a la película formada químicamente.

**Tabla 5.3. Concentración de los elementos Fe, S, O y C, en % atómico, sobre películas de productos de corrosión formadas sobre acero al carbono limpio después de medir el diagrama de EIS y en la película de  $Fe_xS_y$  formada electroquímicamente. Ambas superficies fueron decapadas durante 1'.**

| Superficie   | Fe (%) | S (%) | O (%) | C (%) | Fe/S | Fe/O |
|--|--------|-------|-------|-------|------|------|
| Acero limpio después de trazar el espectro de EIS al Ecor. | 22.1   | 13.0  | 18.9  | 45.9  | 1.7  | 1.17 |
| Película de $Fe_xS_y$ formada electroquímicamente.         | 38.8   | 18.7  | 22.5  | 19.6  | 2.1  | 1.7  |

A fin de conocer la estructura que presenta la película pasiva se realizó un perfil de profundidad.

#### **5.4.2 Análisis químico por XPS del perfil de profundidad para la película formada electroquímicamente.**

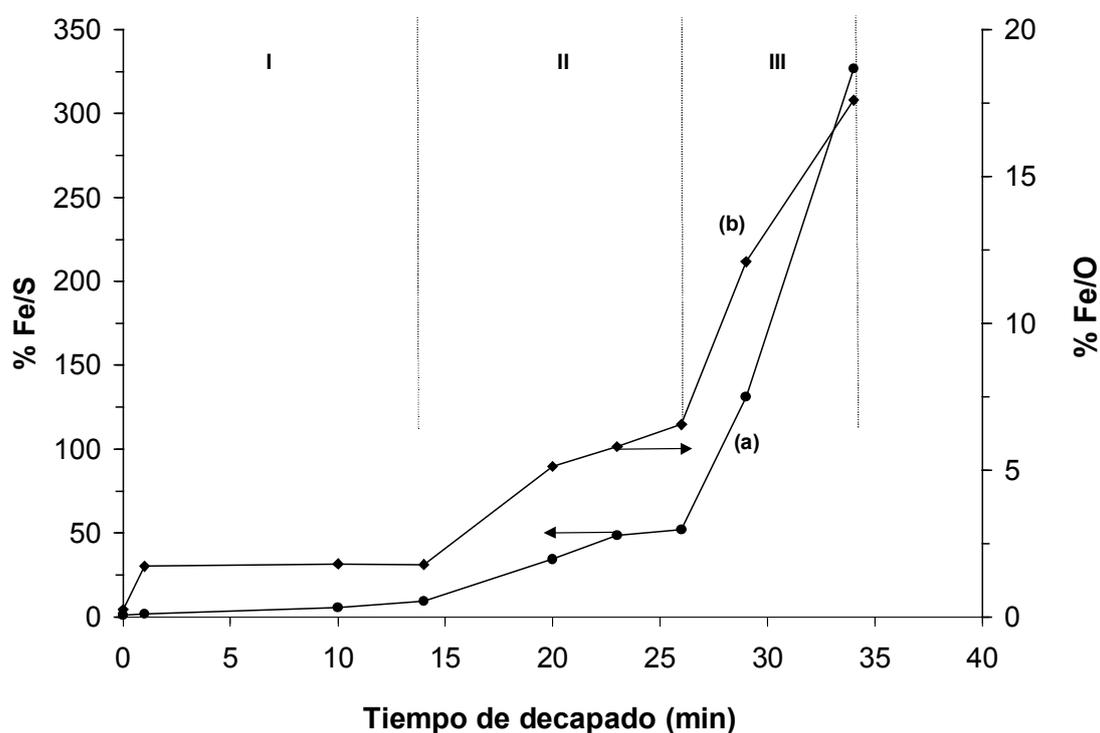
Los análisis del perfil de profundidad de la película de sulfuro de hierro (formada electroquímicamente) fueron realizados trazando espectros XPS múltiples (barrido lento por regiones) sobre el electrodo de acero al carbono recubierto con la película de  $Fe_xS_y$  a las condiciones recibidas (después de la formación de la película) y después de realizar decapados con iones Ar a intervalos de tiempo.

La Fig. 5.3 muestra la relación de composiciones de % Fe/S y %Fe/O en función de la profundidad. En ambos casos la relación aumenta con la profundidad (tiempo de decapado) hasta alcanzar un valor similar al del sustrato para un tiempo de decapado de 34 minutos.

Las relaciones Fe/S y Fe/O se muestran en la curva a y b, respectivamente. Ambas curvas muestran una tendencia similar y están caracterizadas por un enriquecimiento en Fe y un empobrecimiento en S y O con la profundidad. Además, en esta película se observa mayor cantidad de oxígeno que de S. Es importante mencionar que el perfil de composición muestra 3 regiones (I, II, III): Una donde la relación Fe/O y Fe/S es prácticamente constante con la profundidad y dos que varían a razones diferentes (II y

III). Es interesante notar que los cambios más considerables ocurren en la región cercana a la interfase metal-película (III).

La existencia del gradiente de concentración de Fe, desde la interfase metal/productos de corrosión hacia la superficie de la película, corrobora la existencia del fenómeno de difusión en tales películas.



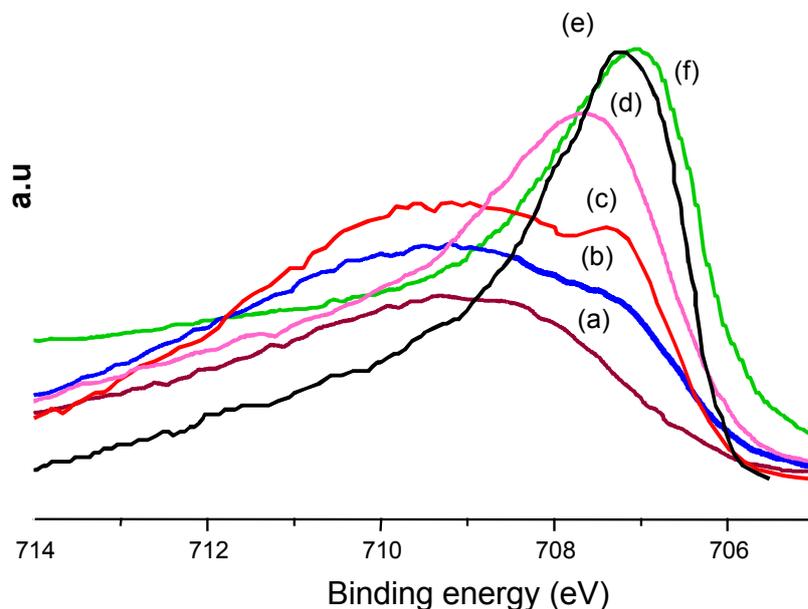
**Figura 5.3.** Análisis XPS del perfil de profundidad a través de la película de sulfuro de hierro formada electroquímicamente durante 1' en un medio 1M  $(NH_4)_2S$  and 500 ppm CN. Relación de % (atómico) de composición Fe/S (a) y Fe/O (b).

Hasta ahora se ha observado que las concentraciones de Fe, O y S varían con la profundidad.

Con el propósito de comprender el mecanismo según el cual se produce la difusión a través de las películas de sulfuro de hierro se realizó un análisis XPS múltiples de los picos Fe 2p, S 2p y O 1s. Cada una de estas señales se ajustó usando una mezcla de funciones Gaussiana y Lorentziana.

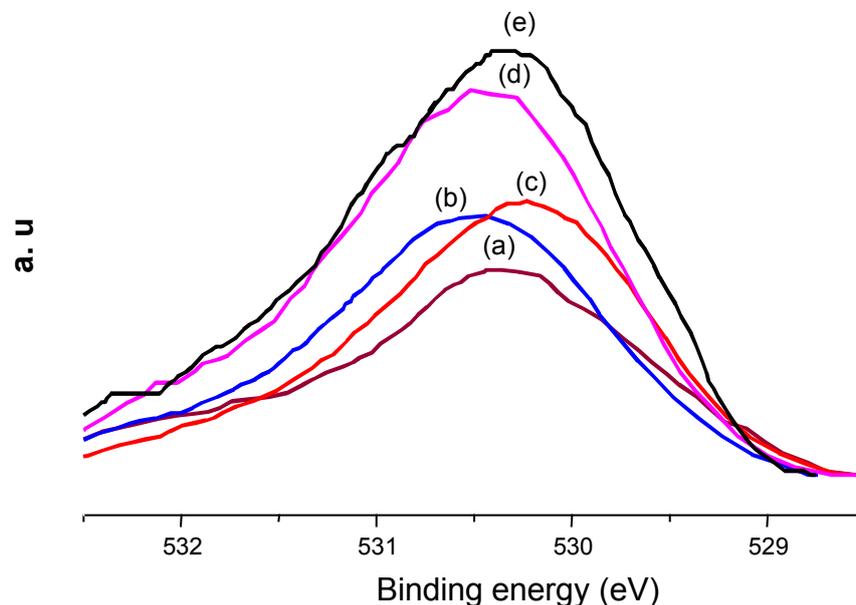
#### 5.4.2.1 Análisis de los picos Fe 2p, S 2p y O1s a través de la película de $Fe_xS_y$ .

La Fig. 5.4 muestra la señal Fe 2p a diferentes profundidades de la película de  $Fe_xS_y$ . Las modificaciones de esta señal con la profundidad indican los diferentes entornos químicos que tiene el hierro a través de la misma. Al decapar la película durante 1' (Fig. 5.4a) se observa una banda ancha; sin embargo, al aumentar el tiempo de decapado a 10' y 14' se observa la aparición de una señal que aumenta de intensidad y se desplaza a energías de enlace menores con el tiempo de decapado (Figs. 5.4b y c). Es interesante notar que a tiempos de decapado mayores a 20' (Figs. 5.4d y e) la señal presenta una tendencia hacia la del sustrato (Fig. 5.4f) indicando su presencia. El ajuste de los picos correspondientes a tiempos de decapado <14' muestran 4 señales con energías de enlace de 707.45, 708.4, 710.7, 711 (eV) correspondientes a energías de enlace de Fe-S (sulfuro segregado sobre hierro),  $Fe_{1-x}S$  y  $FeS_2$ ,  $Fe_2O_3 \cdot x H_2O$ ,  $Fe(OH)O$ , respectivamente [Base de datos NIST; Panzner y Egert, 1994]. Sin embargo, al aumentar el tiempo de decapado ( $t \geq 20'$ ) las señales obtenidas fueron de 706.4, 707.7, 709.09 y 710.4 eV que corresponden al hierro enlazado con Fe,  $FeS_2$ , FeS y  $Fe_2O_3$ , respectivamente [Base de datos de XPS; Panzner y Egert, 1994; Buckley y Woods, 1985a; Buckley y Woods, 1985b].



**Figura 5.4.** Diagrama XPS del Fe 2p sobre una película de sulfuro de hierro formada electroquímicamente durante 1' en un medio 1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm CN en función del tiempo de decapado (profundidad): (a) 1', (b) 10', (c) 14', (d) 20' y (e) 29' y (f) sustrato (acero limpio con 5' de decapado).

Las señales correspondientes al S 2p fueron similares en todos los casos (no mostrados). El máximo en los picos aparece entre 160 y 165 eV. La línea principal obtenida mediante el ajuste aparece en 161.8 y 162.4 eV. Espectros S 2p en superficies de pirrotita, tratada en una solución de amonio saturada con aire, mostraron tres picos con energías de enlace correspondientes a la pirrotita (161 eV), sulfuros deficientes en hierro (163 eV) y azufre (aprox. 63.5 eV) [Buckley y Woods, 1985a]. Adicionalmente, espectros de XPS del S 2p de superficies de pirrotita, expuestas a atmósferas de aire, mostraron 2 picos en 161 eV y 163 eV que corresponden a pirrotita y sulfuros deficientes en hierro, respectivamente [Buckley y Woods, 1985b]. Es importante mencionar que espectros XPS S 2p obtenidos para una superficie de pirrotita expuesta al aire, así como para pirita expuesta tanto al aire como a un medio de sulfuro de sodio saturado con aire (pH=8.7), presentaron dos picos y comportamientos similares [Buckley y Woods, 1985c; Li et al.,1997]. La similitud de esos espectros con los obtenidos para la película de  $Fe_xS_y$  no nos permite diferenciar las diferentes estequiometrías de los sulfuros.



**Figura 5.5.** Diagrama XPS del O 1s sobre una película de sulfuro de hierro formada electroquímicamente durante 1' en un medio 1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm CN en función del tiempo de decajado (profundidad): (a) 1', (b) 10', (c) 14', (d) 20' y (e) 29'.

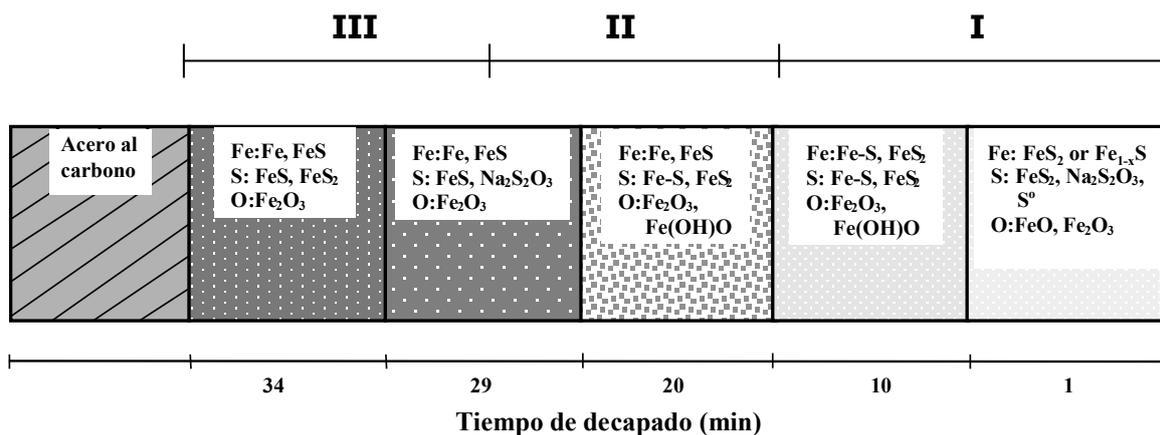
La Fig. 5.5 muestra la señal del O 1s en función del tiempo de decajado. Estas señales son anchas y similares para todos los casos. Los máximos aparecen entre 530 y 531

eV. Espectros del O 1s de productos de corrosión formados sobre cobre y Fe de la literatura, mostraron tres componentes [Watanabe, 2001; Li et al., 1997]. El ajuste de los picos de la Fig. 5.5 presentó tres señales. El pico a 530 eV representa oxígeno en la red del óxido ( $O^{2-}$  en FeO), la línea definida a 531 eV corresponde al oxígeno en forma de hidroxilo (O-H) y la señal a 532.2 eV es la contribución del oxígeno en enlaces de agua (O-OH) [Watanabe et al., 2001; Panzner y Egert, 1994]. La presencia de  $H_2O$  en la película se debe a que, durante el proceso de formación, ésta queda atrapada en la red de los sulfuros y contribuye a su oxidación a óxidos. Asumiendo lo anterior, es justificable encontrar  $OH^-$  ( $Fe(OH)_2$ ) como paso previo a la formación del óxido de hierro [Pozzo y Iwazaki, 1989; Wei y Osseo-Asare, 1997].

A fin de comprender el mecanismo según el cual se produce la difusión a través de las películas de sulfuro de hierro es conveniente conocer la estructura de los mismos, para eso se realiza un análisis de los espectros XPS múltiples.

#### 5.4.3. Estructura de la película de $Fe_xS_y$ .

El perfil de composición de la película de  $Fe_xS_y$  se obtuvo al considerar los 2 componentes principales (los de mayor área) obtenidos del ajuste de los picos correspondientes a Fe 2p, S 2p y O1s.



**Figura 5.6.** Diagrama esquemático de la estructura química de la película de  $Fe_xS_y$  formada electroquímicamente sobre acero al carbono en un medio  $1M (NH_4)_2S$  y  $500 ppm CN$ .

La Fig. 5.6 muestra los diferentes entornos químicos de los elementos Fe, S y O en las tres principales zonas de la película (I II y II, Fig. 5.3). En este esquema se pueden observar diferentes composiciones químicas de la película en función de la profundidad, que indican la complejidad de ésta. Los diferentes estados de oxidación que presenta el hierro, desde el sustrato hasta la superficie de la película, prueban que el hierro se transporta a través de un mecanismo de “difusión química” [Gulbransen y Ruka, 1952]. Este mecanismo ya ha sido observado, para el hierro, a través de óxidos [Frit et al., 1979; Borg, 1998]. Las capas superficiales de la película (1' de decapado) presentan hierro en forma de  $\text{FeS}_2$ , mientras que el azufre está enlazado como  $\text{FeS}_2$  y tiosulfato de sodio. Para la zona I, a tiempos de decapado  $< 15'$ , se tiene una película de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  rica en S, así como especies de óxidos hidratados. La película parece comenzar a enriquecerse en hierro y disminuir su hidratación para la zona II. En la zona III se observa que la relación estequiométrica Fe/S propone un enriquecimiento en Fe y óxidos prácticamente deshidratados. El empobrecimiento en hierro y el enriquecimiento en S en la superficie de película le dan el carácter protector ante el proceso de corrosión en medios amargos, como se observó en los diagramas de EIS.

La presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la región de la película más cercana al sustrato, podría indicar que la formación electroquímica de la película tiene un mecanismo de formación inicial similar al observado para acero en medios acuosos, donde la etapa inicial es un óxido.

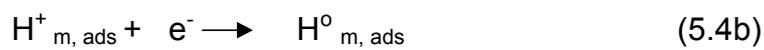
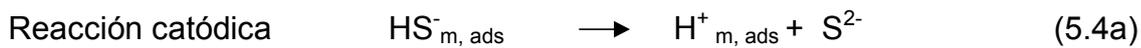
## **5.5. Comparación de los mecanismos de corrosión del acero al carbono en los medios amargos.**

### 5.5.1 Comparación de los modelos previos y el modelo en este trabajo

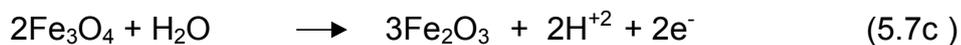
En esta sección se contrastan los mecanismos de corrosión del acero al carbono en medios amargos reportados en la literatura con los resultados más relevantes obtenidos por XPS en este trabajo. Lo anterior, con el fin de proponer el mecanismo de corrosión del acero al carbono en los ambientes amargos estudiados en esta tesis.

Los análisis químicos de la superficie y del perfil de profundidad, obtenidos por XPS, sugieren que la composición química de la película de productos de corrosión es más compleja que las encontradas por Wilhem [Wilhem et al, 1993] y en otros trabajos reportadas previamente por nuestro equipo de trabajo [Cabrera-Sierra et al, 2000].

La presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la región de la película más cercana al sustrato, indica que inicialmente también existe la formación de un óxido, originado por el agua que queda atrapada en la red de la película, durante su formación. Lo anterior sugiere que el mecanismo de sulfidación del acero al carbono en medios acuosos alcalinos amargos es más complejo que el mecanismo sulfidación en los ambientes acuosos [Wilhem et al, 1994] y se puede describir con las siguientes etapas:



Reacciones de precipitación

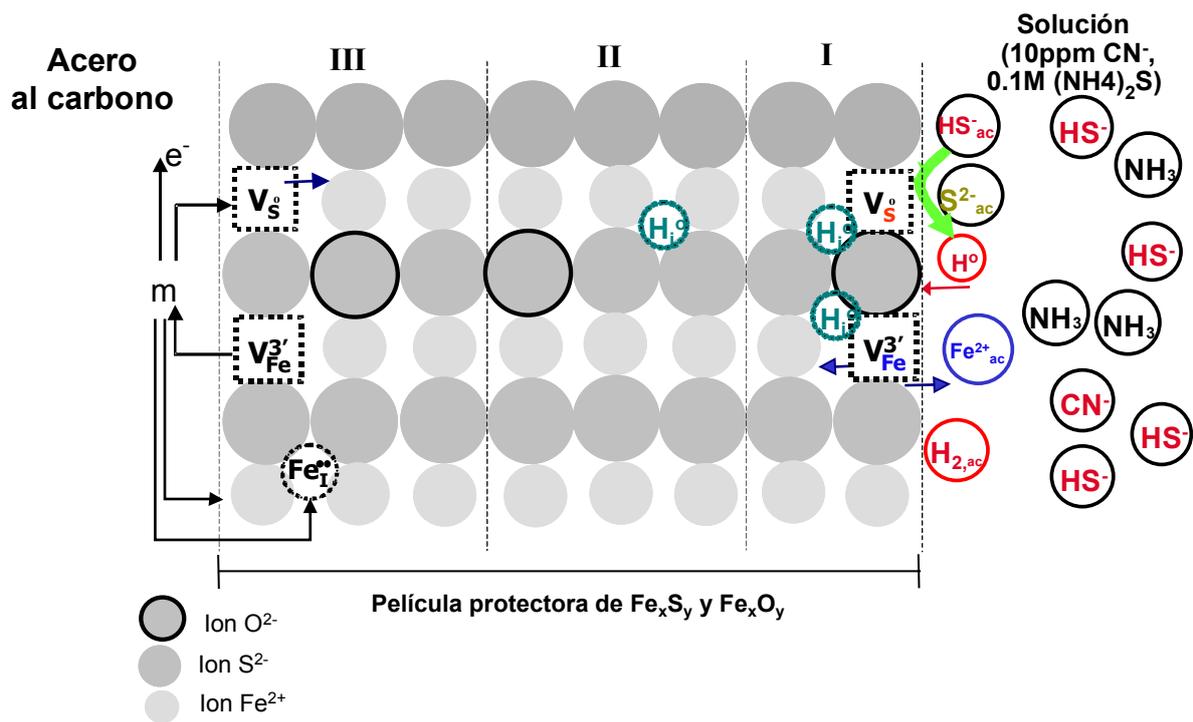


A diferencia del mecanismo propuesto por Wilhem (reacciones 5.3 a 5.6 y reacción de formación de ferrocianuro (ver sección 1.2.2 en la introducción) en este mecanismo no se incluye la reacción entre  $\text{CN}^-$  con la película (para producir ferrocianuro) debido a que no se encontró evidencia por XPS de algún compuesto formado por hierro y

cianuro en la película (por ejemplo: un azul de Prusia). De todo el hidrógeno atómico producido, en la interfase película/medio acuosos, una parte evoluciona sobre la superficie como  $H_2(g)$  (ec. 5.5b) y el resto es absorbida ( $H^0_{m, ads}$ ) (ec. 5.5a) y difunde dentro de la película y el metal (formando ampollas). Es importante hacer notar que los resultados de esta tesis no permiten saber la naturaleza química del hidrógeno que se difunde dentro de la fase sólida. En la literatura se pueden encontrar diversos estudios relacionados con la difusión de hidrógeno a través de sólidos. Los valores de coeficientes de difusión encontrados están en el orden  $10^{-5}$  y  $10^{-11}$   $cm^2/s$  [Ito et al., 2001; Ekdunge et al, 1991; Cabrera-Sierra et al. 2000]. Este amplio intervalo de valores ha establecido que en los sistemas con coeficientes de difusión altos ( $10^{-5}$   $cm^2/s$ ) la especie que difunde es un hidruro ( $H^-$ ) [Ito et al., 2001], mientras que para coeficientes de difusión menores ( $10^{-11}$   $cm^2/s$ ) la especie que difunde es el  $H^0$  ó  $H_2$ . De esta manera, la consideración hecha sobre la difusión del  $H^0$  en estudios previos [Cabrera-Sierra et al. 2000; Cabrera-Sierra et al. 2001; Sosa et al, 2002a; Sosa et al, 2002b] es válida dado que el radio atómico del  $H^0$  es menor que el  $H_2$  y el  $H_2(g)$  es más estable en la fase acuosa.

### ***5.5.2 Descripción del modelo fisicoquímico de la interfase acero al carbono/productos de corrosión/medio amargo propuesta en este trabajo.***

A partir de los resultados encontrados en este trabajo y los descritos en los capítulos anteriores, se ha propuesto un mecanismo que describe los fenómenos presentes en la interfase acero/productos de corrosión/medio básico amargo. En la figura 5.7 se muestra el esquema simplificado de los procesos que ocurren en la interfase metal/película/medio acuoso. Este esquema fue realizado considerando los resultados de caracterización química ("depth profile" por XPS) realizados en este trabajo.



**Figura. 5.7.** Esquema simplificado de los procesos que ocurren en la interfase metal/película/medio acuoso

Cabe mencionar que el modelo aquí descrito toma en cuenta las siguientes consideraciones básicas:

1. El proceso de corrosión del acero al carbono en ambientes amargos (HS<sup>-</sup>) está caracterizado por la formación de una película, que se adhiere al metal (sulfuros deficientes en metal y óxidos de hierro), y por las reacciones de oxidación del hierro en la interfase metal/película y la reducción del HS<sup>-</sup> en la interfase película/solución [Cabrera-Sierra et al, 2000; Sosa et al, 2002].
2. La mayoría de los óxidos y sulfuros son conductores iónicos y electrónicos [Kofstad , 1972.]
3. La pirrotita Fe<sub>1-x</sub>S (x<0.12) (sulfuro próximo al acero) posee estructura hexagonal cristalina en el sistema NiAs. Además, posee sitios intersticiales octaédricos

ocupados por el hierro y tetrahedrales desocupados [Power et al., 1976; Danielewsky, 1980].

4. El radio atómico del  $\text{Fe}^{2+}$  es 76 pm en tanto que el del  $\text{Fe}^{3+}$  es de 64 pm.
5. En sulfuros, "los saltos difusivos" del hierro ocurren entre anillos triangulares limitados por el S (como sulfuro) [Power et al., 1976].

De acuerdo a estas consideraciones es claro que existen tres contribuciones importantes en el sistema. En la interfase metal/película se tienen contribuciones de una interfase activa; en el "bulk" o seno de la película, dada la naturaleza estructural de los sulfuros y la alta cantidad de vacancias, se presentan fenómenos de transporte iónico y electrónico; y en la interfase película/medio, también se tiene contribución de una interfase activa. Es importante mencionar que para llevar a cabo reacciones en estado sólido deberá haber difusión de hierro o azufre a través de la película formada. Los procesos que se llevan en estas interfases y en el seno de la película se describen a continuación.

#### 5.5.2.1 Interfase metal –película.

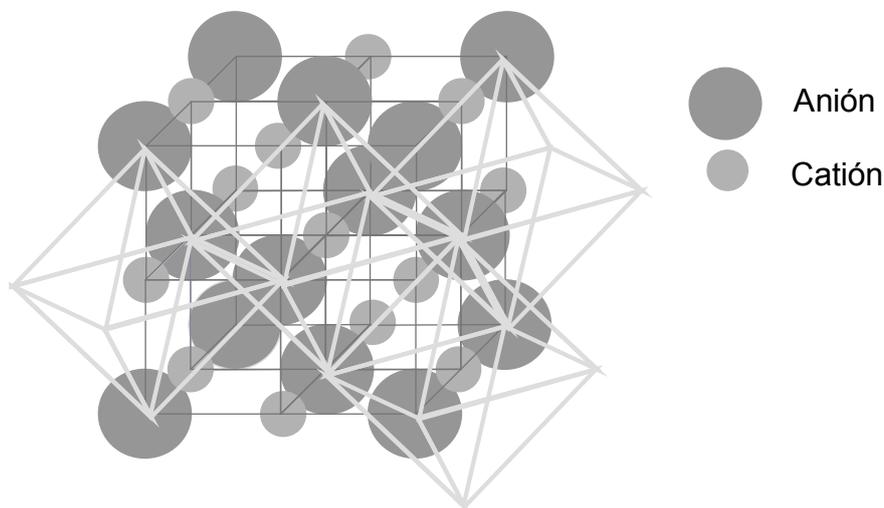
En la interfase metal/película, se crean posiciones metálicas (iones  $\text{Fe}^{2+}$ ) en la estructura de la película; además, de la cancelación de vacancias metálicas tetraédricas ( $V_{\text{Fe}3'}$ ) (formadas en la interfase película/solución) y la inyección de octaedros (metal intersticial  $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ ) y vacancias de azufre ( $V_{\text{S}0}$ ) [Bojinov et al., 1999] (ver Fig. 5.8).



En las ecuaciones (5.8) y (5.8a)  $M_M$  corresponde a un ion  $Fe^{2+}$  en una posición normal en la red, en la primera monocapa de los productos de corrosión,  $M_M^x$  es el ion  $Fe^{3+}$  en una posición normal en la red y  $V_M^{3+}$  es una vacancia de un ion  $Fe^{3+}$ . En la ecuación (5.9)  $V_S$  se refiere a una vacancia de azufre y en la ec. (5.10)  $M_i$  corresponde a un ion  $Fe^{2+}$  en un sitio intersticial.

#### 5.5.2.2 Seno de la película

En el seno de la película (espesores mayores a la longitud de Debye,  $L_D$ ) se ha establecido la existencia de transporte iónico - electrónico [Jamnik y Maier, 1999]. La conductividad iónica se da debido a la migración de defectos reticulares bajo la influencia de un alto campo eléctrico ( $E = 10^6 Vcm^{-1}$ , p. ej.; en películas con espesores  $< L_D$ ). En ausencia de un campo eléctrico ocurren los mismos mecanismos de transporte o movimientos al azar y son conocidos como autodifusión y conducción. Estos parámetros están relacionados con la ecuación de Nernst-Einstein [Kofstad, 1972] (ver apéndice 1).

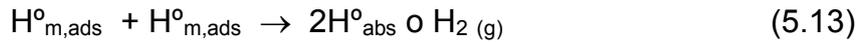


**Figura 5.8.** Esquema tridimensional de los huecos octaédricos formados en la estructura cristalina de la pirita.

#### 5.5.2.3 Interfase película/medio básico amargo

En la interfase película/medio ocurre la reducción de  $H^+/H^0$  originando un gradiente de concentración y a su vez una difusión intersticial de  $H^0$ . Además, el crecimiento de la

película se lleva a cabo de manera simultánea con la disolución de la capa interna [Haycok, 1959]. Tomando en cuenta lo anterior, se propone el siguiente mecanismo:



### **5.5.3 Descripción general del modelo de impedancia asociado al proceso de corrosión propuesto.**

En estado estacionario, la ecuación de continuidad para la interfase acero al carbono /película/solución básico-amarga es constante, es decir que las densidades de corriente en a través de cada uno de los componentes del sistema es la misma:

$$j_{\text{AC/p}} = j_{\text{P}} = j_{\text{P/S}} = j_{\text{S}} = \text{constante} \quad (5.17)$$

$j_{\text{AC/p}}$  es la densidad de corriente en la interfase acero/película,  $j_{\text{P/S}}$  es la densidad de corriente entre la película y la solución,  $j_{\text{P}}$  es la densidad de corriente en la película y  $j_{\text{S}}$  es la densidad de corriente en estado estacionario para un potencial aplicado.

Dado que las medidas de EIS proporcionan información global de toda las interfases y el "bulk" de la película. De acuerdo a lo anterior, la impedancia de esta interfase es la suma de las impedancias de las dos interfases y de la película [Bojinov et al., 1999].

$$Z_T = Z_{AC/P} + Z_P + Z_{P/S} \quad (5.18)$$

A partir de este modelo general de impedancia y de las contribuciones de cada fenómeno para una película con propiedades fisicoquímicas específicas, se deberá plantear una impedancia del sistema mediante la función de transferencia de manera rigurosa. Esto último es una de las perspectivas de este trabajo.

### 5.5. Conclusiones

Aplicando los pulsos de potencial en la interfase acero/medio amargo fue posible crecer una película con propiedades pasivas. Su espesor, evaluado basándose en la suma de contribuciones de la corriente anódica y catódica durante su crecimiento, fue de 1.8  $\mu\text{m}$ .

El comportamiento electroquímico y la morfología superficial de esta película fueron estudiados por EIS, SEM y SPECM. Los diagramas de EIS y las imágenes de SEM muestran las propiedades pasivas de la película. El espesor obtenido del corte de sección transversal de la película de  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  fue de 1.6  $\mu\text{m}$ , corroborando de esta manera, que la metodología electroquímica es una buena aproximación para calcular el espesor. El análisis de los espectros de EIS permitió establecer la difusión de los iones hierro a través de las películas. Además, mediante la técnica de XPS fue posible caracterizar la naturaleza química y la estructura de la película pasiva. El análisis químico de profundidad mostró que la relación Fe/S y Fe/O se incrementa desde la superficie de la película hacia el sustrato, lo cual corrobora la difusión de iones hierro a través de la película. El análisis múltiple de los espectros XPS para el Fe 2p, S 2p y O1s muestra que las diferentes estructuras de óxidos y sulfuros fueron desarrolladas durante la oxidación electroquímica del acero al carbono en el medio amargo concentrado. Los análisis XPS del O 1s, indicaron que el  $\text{H}_2\text{O}$  y/o grupos hidroxilos fueron incorporados en la estructura de la película durante su formación electroquímica. El espectro de XPS del Fe 2p mostró enlaces de Fe con S como sulfuro de hierro ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  y  $\text{FeS}$ ) y el correspondiente pico de O 1s indica enlaces de O con Fe del tipo

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{FeO}$ . Los cambios de estados de oxidación del hierro a través de la película prueban que el mecanismo de transporte de los iones hierro es por “difusión química”.

La presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la región de la película más cercana al sustrato, indican que la formación electroquímica de la película tiene un mecanismo de formación inicial similar al observado para acero en medios acuosos, donde la etapa inicial es un óxido.

Estos resultados han permitido proponer un mecanismo del proceso de corrosión del acero en medios amargos alcalinos muy diferente a lo informado hasta ahora en la literatura. La presencia de óxidos y sulfuros de hierro con diferente relación estequiométrica dentro de la película permiten proponer procesos de conducción iónica y electrónica en la película.

# Capítulo 6

## **6. Estudio de caracterización del proceso de corrosión sobre superficies de acero al carbono con diferentes condiciones superficiales.**

### **6.1 Introducción.**

El proceso de corrosión que ocurre en una interfase formada por un conductor electrónico y un conductor iónico, es en esencia un proceso heterogéneo que involucra diferentes etapas, tales como transporte de especies cargadas a través de la interfase, reacciones electroquímicas (transferencia de carga), reacciones químicas y procesos de adsorción/desorción de especies en la superficie, así como procesos de absorción a través de la estructura metálica. Estas etapas están fuertemente influenciadas por la condición superficial (defectos microscópicos y macroscópicos) que presenta el metal [Juttner al., 1989]. Los defectos superficiales a nivel macroscópico pueden influir en los procesos de adsorción bloqueando centros activos de disolución, y también en la actividad, por el aumento del área superficial (rugosidad). A su vez, los defectos superficiales a nivel microscópico forman centros activos de disolución y de transferencia de carga. El tipo y la velocidad de corrosión que presenta un metal inmerso en un medio acuoso dependerá de su naturaleza, así como del tipo y concentración de especies químicas presentes en el medio acuoso [Bockris, 1980]. En el caso particular del acero al carbono inmerso en los medios de plantas catalíticas (alcalinos amargos), los tipos de corrosión presentes son: corrosión generalizada y

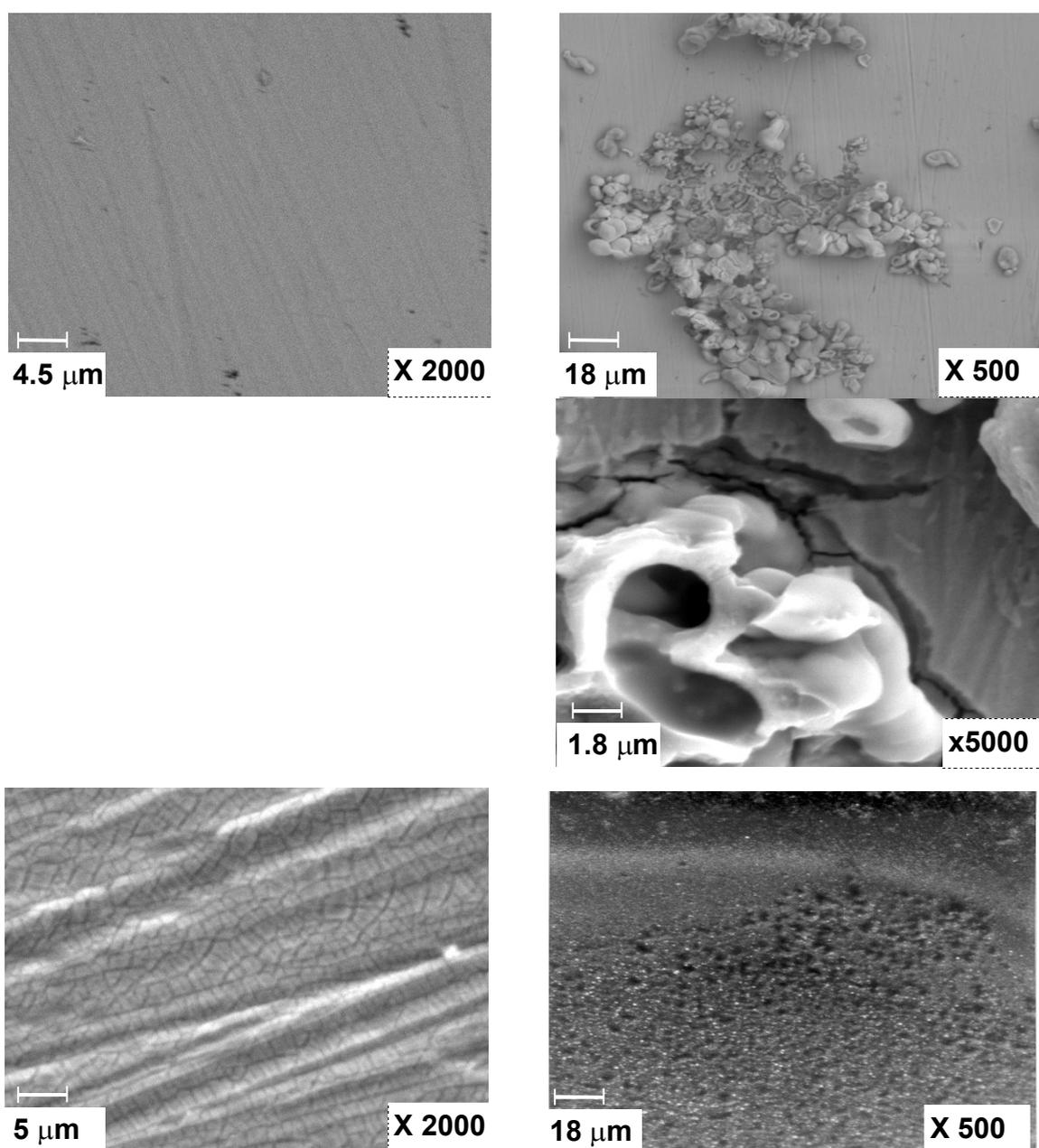
corrosión por inclusión de hidrógeno (ampollamiento) [Wilhem et al., 1994; Foroulis, 1993, Cabrera-Sierra et al., 2000; Sosa et al. 2002a].

Los tipos de corrosión presentes en el acero inmerso en los medios amargos hacen que el proceso de corrosión sea muy complicado dificultando la determinación de la velocidad de corrosión. Generalmente, los estudios para determinar velocidades de corrosión se realizan utilizando una solución NACE (ácido acético 0.5% y NaCl 5% pH= 2.6-2.8 (Norma TM 0177, 1990)) sobre una superficie limpia. Sin embargo, éstos no han considerado el efecto que tendría el estado superficial del metal en el proceso de corrosión en los medios agresivos amargos. Lo anterior indica la importancia que tiene el estado superficial en el conocimiento del proceso de corrosión porque puede cambiar o desaparecer alguna de las etapas que se llevan a cabo de manera simultánea en el proceso de corrosión. Es por eso que en este capítulo se presenta un estudio de caracterización del estado superficial del acero al carbono utilizando las técnicas de SEM, EIS y SPECM. Este estudio se realizó en 4 diferentes superficies: la primera es una superficie de acero recién pulida que denominaremos superficie limpia, la segunda presenta corrosión por ampollamiento y las dos últimas presentan corrosión generalizada. Una de ellas se prepara en un medio amargo concentrado y la otra, en un medio 0.04M de tiosulfatos. La inducción acelerada de los diferentes daños sobre el electrodo de acero al carbono (condiciones superficiales), se realizó siguiendo la metodología electroquímica descrita en la sección experimental 2.3.4. La caracterización electroquímica de las diferentes superficies se realizó en el mismo medio alcalino amargo utilizado en los estudios de caracterización del capítulo 4. Estos daños fueron corroborados obteniendo imágenes de SEM. Adicionalmente, se estudió la actividad y homogeneidad de estas superficies utilizando la técnica de SPECM.

## **6.2 Caracterización por SEM de los diferentes estados superficiales.**

Después de aplicar al espécimen de prueba, el pretratamiento mecánico y la correspondiente metodología electroquímica para inducir los daños acelerados (Sección experimental 3.3.3.) se procedió a caracterizar la superficie por SEM.

La Fig. 6.1 muestra las micrografías de las superficies limpias de acero y después de inducir daños por ampollamiento y generalizado. El espécimen limpio (Fig. 6.1a) presenta una superficie homogénea con estrías formadas durante el pulido mecánico. Por otra parte, la superficie del espécimen ampollado (Fig. 6.1b) presenta tres zonas diferentes: una formada por una capa homogénea de productos de corrosión (zona i), otra formada por ampollas (zona ii) causadas mediante absorción de hidrógeno atómico; y la tercera correspondiente a grietas formadas alrededor de las ampollas (zona iii), originadas por el rompimiento de éstas. Cuando la superficie es dañada en el medio de sulfuro de amonio concentrado (Fig. 6.1c) se observa una película de  $Fe_xS_y$  policristalina y/o fragmentada con estrías. Las estrías provienen de las líneas del pulido durante la preparación del electrodo de acero. Finalmente, la superficie con daño generalizado inducido en el medio de tiosulfatos presenta precipitados no-homogéneos porosos.



**Figura 6.1** Imágenes de SEM del acero al carbono limpio y con diferentes daños superficiales utilizados en la caracterización electroquímica. a) Acero al carbono limpio, b) Acero al carbono ampollado, c) Acero al carbono con una película homogénea formada en un medio 1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm de  $CN^-$  y d) Acero al carbono con una película heterogénea formada en 0.04 M de tiosulfatos.

### 6.3. Caracterización por espectroscopia de impedancia electroquímica.

Considerando los resultados del capítulo 3, se eligió el medio electrolítico de sulfuros para caracterizar el proceso de corrosión en una superficie limpia de acero al carbono y en otras que presentan diferentes daños superficiales.

Las Figs. 6.2-6.5 y 6.6-6.9 muestran los diagramas típicos de Nyquist y de Bode, respectivamente, para las diferentes superficies estudiadas. De manera general los diagramas de Nyquist correspondientes a las superficies limpia, ampollada y con una película homogénea (medio de sulfuro de amonio) presentan dos bucles fácilmente identificables, uno a medianas frecuencias y otro a bajas frecuencias de tipo difusivo ( $f < 1$  Hz). En contraste a lo anterior, el diagrama de Nyquist correspondiente a una superficie con una película heterogénea (inducida en medio de tiosulfatos), Fig. 6.5, solamente presenta dos bucles, uno a frecuencias bajas ( $f < 0.1$  Hz) y otro, a altas ( $f > 100$  Hz). Además, estos diagramas muestran modificaciones considerables en los valores de impedancias para las diferentes superficies.

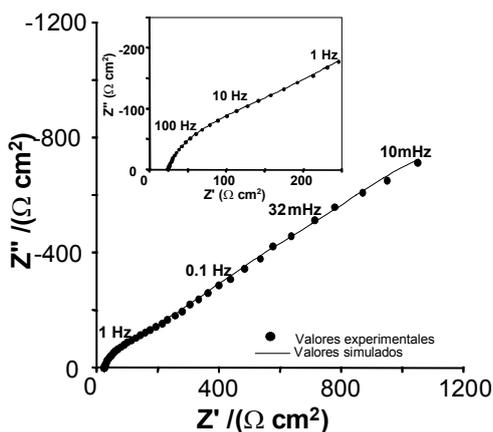


Figura 6.2 Diagrama típico de Nyquist obtenido sobre acero al carbono limpio.

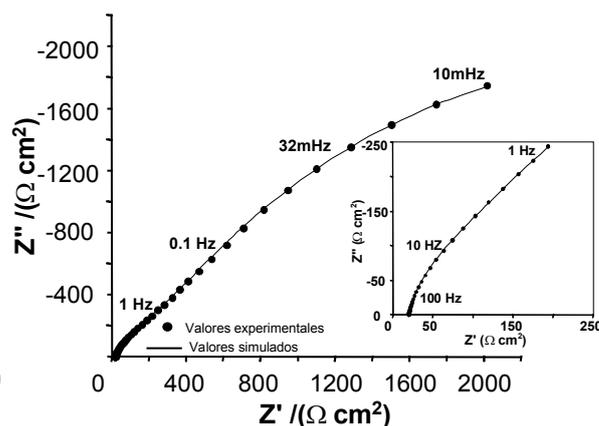


Figura 6.3 Diagrama típico de Nyquist obtenido sobre acero al carbono ampollado.

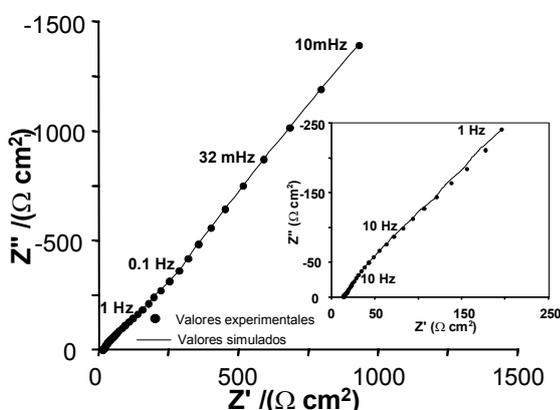


Figura 6.4. Diagrama de Nyquist obtenido sobre acero al carbono con una película formada en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  y 500 ppm de CN.

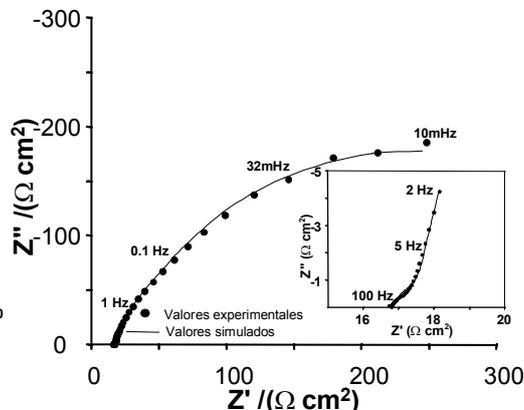
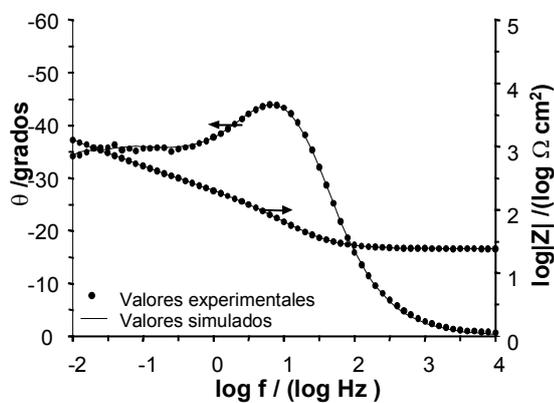
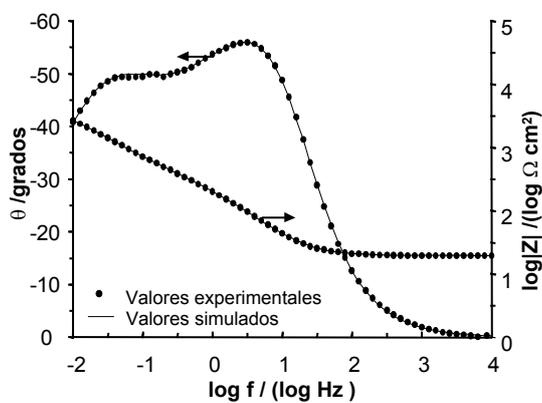


Figura 6.5. Diagrama de Nyquist obtenido sobre acero al carbono con una película formada en un medio de tiosulfato 0.04M.

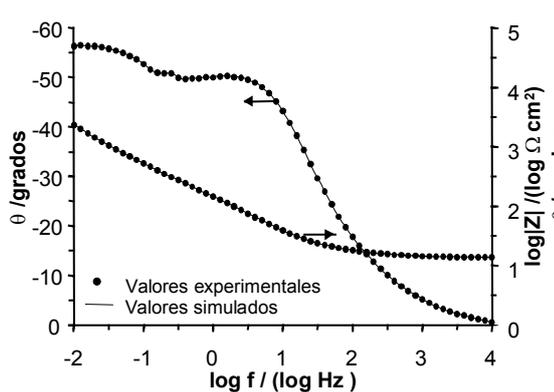
En los diagramas de Bode (Figs. 6.6-6.9), donde se presentan los cambios más sensibles, dos constantes de tiempo son fácilmente identificables (0.05 Hz y 50 mHz) en los diagramas correspondientes a las superficies: limpia, ampollada y en la película formada en el medio alcalino amargo (Figs. 6.6, 6.7 y 6.8). A su vez, en la película formada en el medio de tiosulfatos (Fig. 6.9) es identificada sólo una constante de tiempo. Una tercera constante de tiempo es apenas visible en los mismos diagramas a  $f > 100$  Hz (Ver más adelante). Para esta constante de tiempo no se observa un máximo en los valores de  $\theta$ , sino únicamente pequeñas variaciones de  $\theta$  con la frecuencia.



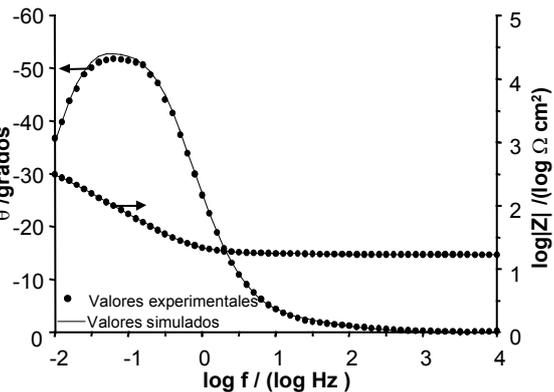
**Figura 6.6.** Diagrama de Bode obtenido sobre acero al carbono limpio.



**Figura 6.7.** Diagrama de Bode obtenido sobre acero al carbono ampollado.



**Figura 6.8.** Diagrama de Bode obtenido sobre acero al carbono con una película formada en 1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm de CN.



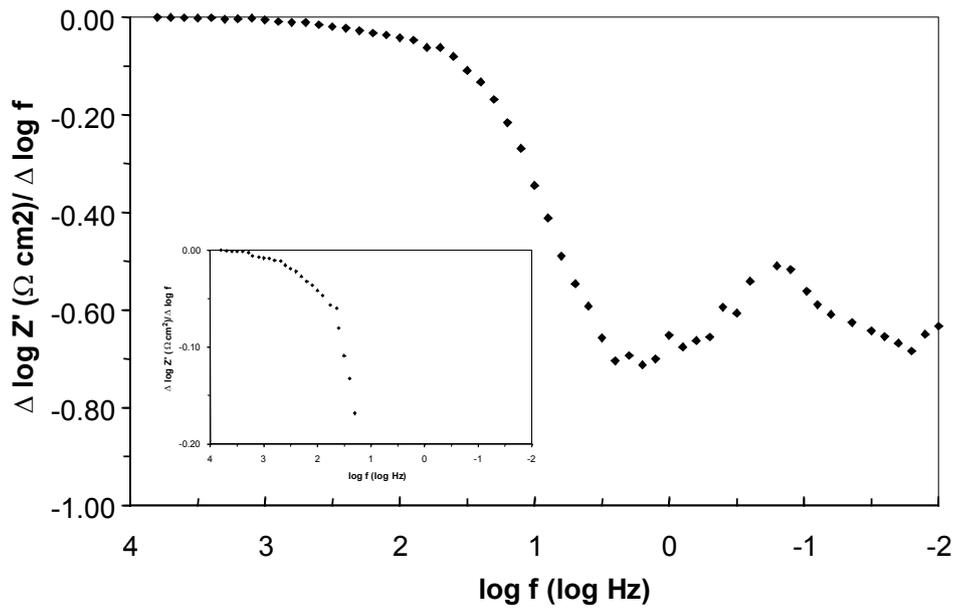
**Figura 6.9.** Diagrama de Bode obtenido sobre acero al carbono con una película formada en un medio de tiosulfato 0.04M.

El diagrama de Bode mostrado en la Fig. 6.9 se identifica una constante de tiempo en la región de baja frecuencia (0.07 Hz) que aparece en la misma región que las observadas

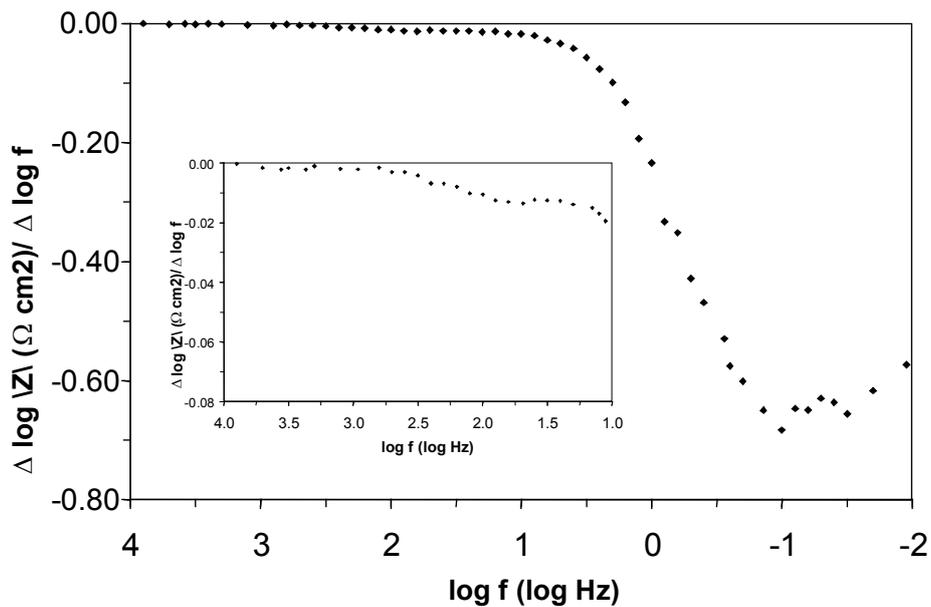
en las otras superficies. Una segunda constante de tiempo poco apreciable se encuentra en la región de alta frecuencia. La desaparición de la constante de tiempo a frecuencias intermedias (50 Hz) indica que el fenómeno que ocurre a esas frecuencias probablemente está siendo eliminado o que la frecuencia a la que se manifiesta es modificada, traslapándose así con otra constante de tiempo. Un análisis de las constantes de tiempo en las diferentes superficies se discute más adelante.

Las diferencias observadas en los valores de impedancia, así como en la forma de los bucles y en las modificaciones de las constantes de tiempo muestran claramente el efecto de la condición superficial.

Los diagramas de EIS para las superficies: limpia, ampollada y con una película homogénea, presentan dos constantes de tiempo fácilmente identificables y una tercera ligeramente visible. La superficie heterogénea muestra una constante de tiempo identificable y una segunda, poco identificable. Mediante la construcción de gráficos de la  $Z_{re}$  o  $Z_{im}$  en función de  $\log f$  se ha establecido una manera de identificar el número de constantes de tiempo que existe en un sistema [Macdonald, 1985, Orazem 1992]. Para identificarlo y confirmarlo en las diferentes superficies aquí estudiadas, se construyeron gráficas como las propuestas por Orazem, pero considerando el criterio de primera derivada. En las Figs. 6.10 y 6.11 se presentan dos ejemplos de este tipo de gráfico correspondiente a la superficie ampollada y a la superficie con una película formada en el medio de tiosulfatos (heterogénea). Para la ampollada (Fig. 6.11b) se observa la presencia de tres mínimos, mientras que para la película heterogénea se ven sólo dos. De esta manera, cada mínimo está relacionado con una constante de tiempo. Por esta razón, es necesario proponer circuitos eléctricos equivalentes para simular los diagramas de EIS con tres constantes de tiempo para las superficies limpia, ampollada y película homogénea (Figs. 6.1a-c); y con dos constantes de tiempo para la película heterogénea (Fig. 6.1d).

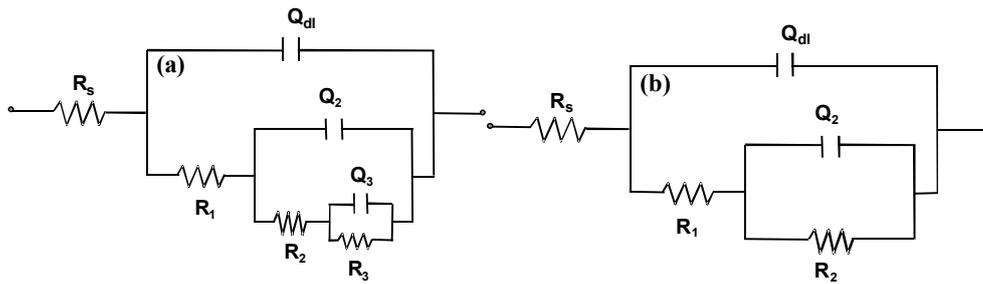


**Figura 6.10.** Gráfico  $\Delta \log Z' (\Omega \text{ cm}^2) / \Delta \log f (\text{Hz})$  vs.  $\log f$  correspondiente a los valores de EIS obtenidos sobre la superficie ampollada. Los 3 mínimos corresponden a tres constantes de tiempo.



**Figura 6.11.** Gráfico  $\Delta \log |Z| (\Omega \text{ cm}^2) / \Delta \log f (\text{Hz})$  vs.  $\log f$  correspondiente a los valores de EIS obtenidos sobre la superficie con una película heterogénea. Los 2 mínimos corresponden a dos constantes de tiempo.

Las propiedades fisicoquímicas de la interfase película de productos de corrosión/medio determinará la cinética del proceso de corrosión.



**Figura 6.12.** Circuitos equivalentes usados para ajustar los diagramas de impedancia obtenidos experimentalmente sobre el acero al carbono con diferentes condiciones superficiales en medio alcalino amargo 0.1M  $(NH_4)_2S$  y 10 ppm CN.

El modelo de la Fig. 6.12a ha sido utilizado para explicar el proceso de corrosión en una interfase acero/película de sulfuros/medio amargo cuyo significado físico ya fue discutido en el capítulo 4. El circuito equivalente mostrado en la Fig. 6.12b no presenta la etapa representada por arreglo  $Q_3$ - $R_3$  mostrada en la Fig. 6.12a. Es decir, el proceso de difusión del hidrógeno atómico a través de la película heterogénea no es detectado a través de los diagramas de EIS. Las Figs. 6.2-6.5 y 6.6-6.9 muestran el buen ajuste obtenido de los resultados experimentales que corresponde a la gráfica con línea continua. Los valores correspondientes a los diferentes elementos del circuito que mejor ajustaron los datos experimentales se muestran en la Tabla 6.1.

Los valores de resistencia,  $R_s$ , correspondientes a la solución, fueron de  $17 \Omega\text{cm}^2$  y similares en todos los casos estudiados.

En la Tabla 6.1 puede observarse que los valores de los elementos eléctricos obtenidos para las diferentes pruebas son distintos, indicando con esto que las etapas presentes en el proceso de corrosión son modificadas por el estado superficial. El valor de resistencia,  $R_1$ , es 4 órdenes de magnitud menor que  $R_3$  y dos órdenes de magnitud menor que  $R_2$  indicando la diferencia de velocidad a la que se llevan a cabo los procesos asociados a esos parámetros. El término  $R_1$  varió de  $2.5\text{-}34 \Omega\text{cm}^2$ ; estos valores concuerdan con los encontrados en la literatura [Vedage et al., 1993; Cabrera-Sierra et al.; 2000; Sosa et al, 2002a].

**Tabla 6.1. Valores de los elementos del circuito eléctrico usados para ajustar los diagramas de impedancia de la interfase acero al carbono/medio alcalino amargo, en función del estado superficial.**

| Tipo de Superficie   | $Q_{dl}$                                   |      | $R_1$<br>( $\Omega\text{cm}^2$ ) | $Q_2$                                      |     | $R_2$<br>( $\Omega\text{cm}^2$ ) | $Q_3$                                      |      | $R_3$<br>( $\Omega\text{cm}^2$ ) |
|--|--|------|----------------------------------|--|-----|----------------------------------|--|------|----------------------------------|
|  | $Y_o \times 10^4$<br>(mho.s <sup>n</sup> ) | n    |                                  | $Y_o \times 10^5$<br>(mho.s <sup>n</sup> ) | n   |                                  | $Y_o \times 10^4$<br>(mho.s <sup>n</sup> ) | n    |                                  |
| <b>Acero limpio</b>  | 4.9  | 0.70 | 3.5                              | 18   | 1   | 278                              | 15.5                                       | 0.54 | 3707                             |
| <b>Acero ampollado</b>                                       | 3.7  | 0.86 | 34                               | 2.9  | 1   | 313                              | 8.1  | 0.65 | 6656                             |
| <b>Acero con corrosión generalizada (Película homogénea)</b> | 0.48                                       | 1    | 3.5                              | 78   | 0.7 | 516                              | 7.8  | 0.72 | 18800                            |

| Tipo de Daño   | $Q_{dl}$                                   |      | $R_1$<br>( $\Omega\text{cm}^2$ ) | $Q_2$                                      |      | $R_2$<br>( $\Omega\text{cm}^2$ ) |
|--|--|------|----------------------------------|--|------|----------------------------------|
|  | $Y_o \times 10^4$<br>(mho.s <sup>n</sup> ) | n    |                                  | $Y_o \times 10^4$<br>(mho.s <sup>n</sup> ) | n    |                                  |
| <b>Acero con corrosión generalizada (Película heterogénea)</b> | 63   | 0.80 | 2.5                              | 47.5                                       | 0.68 | 500                              |

### **6.3.1. Análisis del proceso de corrosión del acero al carbono con diferentes condiciones superficiales en un medio alcalino amargo.**

#### **6.3.1.1 Análisis de resistencia de transferencia de carga.**

Sin importar el estado superficial del acero al carbono (superficie limpia y generalizada), los valores de  $R_1$  (Tabla 6.1) están en el mismo orden de magnitud, lo cual indica que  $R_1$  efectivamente corresponde a la transferencia de carga de la reacción de oxidación del metal. La variación de  $R_1$  para la superficie ampollada en un orden de magnitud podría deberse a una modificación de la función trabajo del metal por la presencia de hidrógeno en la red del acero.

#### **6.3.1.2 Análisis del proceso de difusión de los iones $Fe^{2+}$ .**

Como se mencionó anteriormente, el arreglo  $Q_2-R_2$  corresponde al proceso de difusión de los iones de  $Fe^{2+}$  a través de las películas de productos de corrosión. Los valores de  $R_2$  están en el mismo orden de magnitud para las diferentes superficies. El valor de  $R_2$  para la superficie limpia es de  $278 \Omega \text{ cm}^2$ , mientras que en la ampollada es de  $313 \Omega \text{ cm}^2$ . Al inducir un daño generalizado en el medio de sulfuros, este valor aumenta a  $516 \Omega \text{ cm}^2$ , mientras que el inducido en medio de tiosulfatos aumenta a  $500 \Omega \text{ cm}^2$ . El aumento en la resistencia podría deberse a que el espesor de la película de productos de corrosión, formada durante la inducción del daño, es mayor; o bien, porque esta película tiene propiedades fisicoquímicas diferentes, debido a la mayor concentración de iones bisulfuro utilizados para la inducción del daño. Por otra parte, la disminución del proceso difusional cuando la superficie presenta un daño generalizado se debe a una modificación importante de la composición química de esta película (Ver Fig. 6.1d).

#### *6.3.1.3 Análisis del proceso de difusión del $H^0$ .*

En los diagramas de Bode (Figs. 6.6-6.8), la constante de tiempo observada en la región de baja frecuencia corresponde a la difusión del hidrógeno atómico a través de la película. En cada uno de los casos, los valores de la resistencia  $R_3$  (Tabla 6.1) son diferentes, indicando con esto que las películas adheridas al sustrato tienen diferente naturaleza fisicoquímica. El aumento en la magnitud de  $R_3$  y  $R_2$  para la superficie ampollada y generalizada (medio de sulfuros), con respecto a la superficie limpia, se debe a que la película formada durante la inducción del daño es más compacta. Para el caso de una superficie con daño generalizado en el medio de tiosulfatos, este proceso disminuye considerablemente. Esto podría indicar dos cosas, sea una modificación del estado superficial que evita la adsorción del bisulfuro, o bien, una modificación de la composición de la película que disminuye la difusión del  $H^0$  (absorción del  $H^0$ ) de manera considerable.

#### *6.3.1.4 Análisis de pseudocapacitancias.*

Los valores de pseudocapacitancia fueron determinados a partir de los valores de elemento de fase constante ( $Y_0$ ) (Tabla 5.1) utilizando la ecuación 1 [Pech, 1999].

$$C_{HF} = (Y_o R_{HF})^{1/n} / R_{HF} \quad (6.1)$$

En esta ecuación,  $C_{HF}$  es la capacitancia a alta frecuencia,  $Y_o$  es un parámetro del elemento de fase constante (“mho”  $s^n$ ),  $R_{HF}$  es la resistencia a alta frecuencia ( $\Omega$ ) y  $n$  ( $0 \leq n \leq 1$ ) es un parámetro que describe la distribución de las propiedades del material (tiempos de relajación dieléctrica en el espacio de frecuencias). El valor obtenido para una superficie limpia fue de  $88 \mu F/cm^2$  y está en el mismo orden de magnitud que los encontrados para interfases metal/solución indicando con esto que dicha interfase se comporta idealmente [Macdonald, 1987]. Los altos valores de pseudocapacitancias obtenidas en la superficie ampollada ( $362 \mu F/cm^2$ ), con daño generalizado en el medio de sulfuro ( $96 \mu F/cm^2$ ) y de tiosulfatos ( $5308 \mu F/cm^2$ ), están en el mismo orden de magnitud a los reportados por Bonnel para interfases con una película de productos de corrosión (óxido) [Bonnel et al., 1983]. Las diferencias en estos valores para las superficies dañadas se deben a los cambios en la rugosidad superficial y en la naturaleza de la película de productos de corrosión (constante dieléctrica).

#### **6.4 Caracterización por SPECM de la homogeneidad y reactividad de superficies de acero al carbono 1018 con diferentes daños superficiales.**

En esta sección se describen los experimentos de microscopia fotoelectroquímica de barrido que se realizaron sobre superficies de acero al carbono limpio y sobre las de acero al carbono con diferentes tipos de daño (ampollada y generalizada) inducidos electroquímicamente. El propósito de este estudio es determinar la homogeneidad, reactividad y propiedades semiconductoras de estas películas.

Los experimentos de SPECM se llevaron a cabo en solución  $0.1 M [Fe(CN)_6]^{-3}$  manteniendo un potencial constante tanto en el acero al carbono como en la fibra de oro. La metodología utilizada para este propósito y los potenciales utilizados en los correspondientes experimentos fueron descritos en la sección experimental 2.5.

En ninguna de las superficies dañadas aquí estudiadas se observó fotocorriente; sin embargo, esto no quiere decir que los sulfuros adheridos al acero no tengan

propiedades semiconductoras. Los mapas de actividad y los perfiles de corriente faradaica de las superficies limpias y con daños superficiales inducidos se muestran en las Figs. 6.13-6.16. Estas figuras muestran varias zonas con diferentes colores, el color azul representa las zonas de corriente con la actividad más baja y las zonas en color rojo, las de mayor actividad.

#### 6.4.1 Caracterización por SPECM del acero al carbono limpio.

La Fig. 6.13 muestra las imágenes de mapa de actividad (Fig. 6.13a) y del perfil de corriente (Fig. 6.13b) sobre una muestra de acero al carbono recién pulida, utilizada como referencia. El mapa de actividad muestra una superficie que es activa en casi toda la superficie. La mayor actividad se ubica en la región central de la muestra ( $x=800$ ,  $y=500\mu\text{m}$ ) con una magnitud máxima de corriente de 2500 nA. Las características de estos diagramas ya fueron discutidas en el capítulo 3.

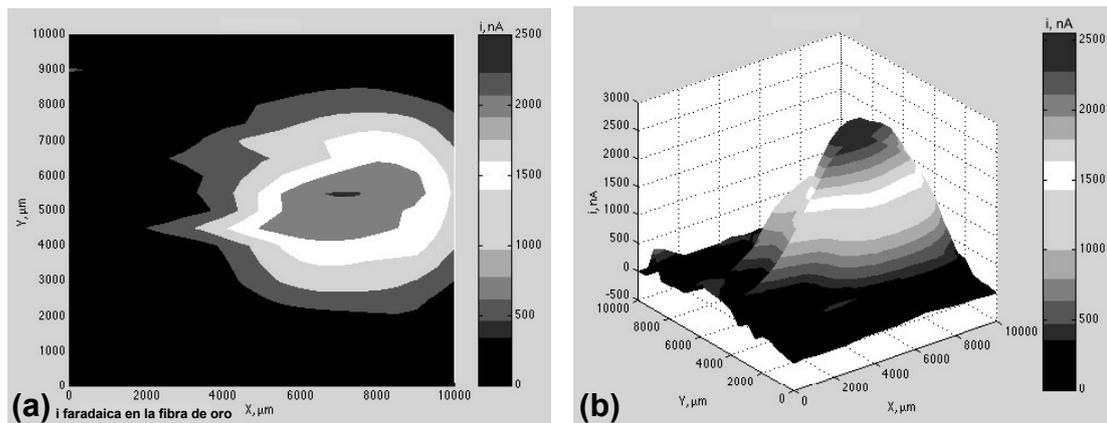
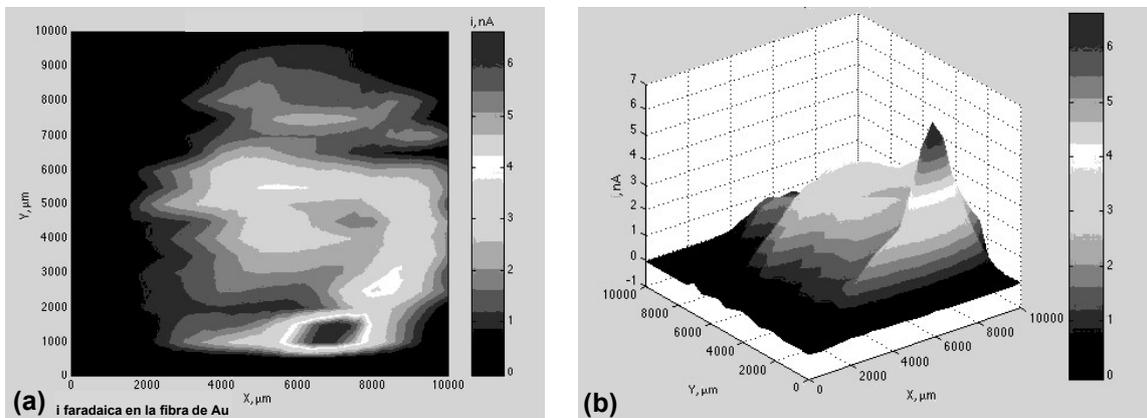


Figura 6.13. Imágenes del mapa de actividad superficial (a) y perfil de corriente (b) sobre una muestra de acero al carbono recién pulido.

#### 6.4.2 Caracterización por SPECM de superficies de acero al carbono dañadas por ampollamiento y por corrosión generalizada.

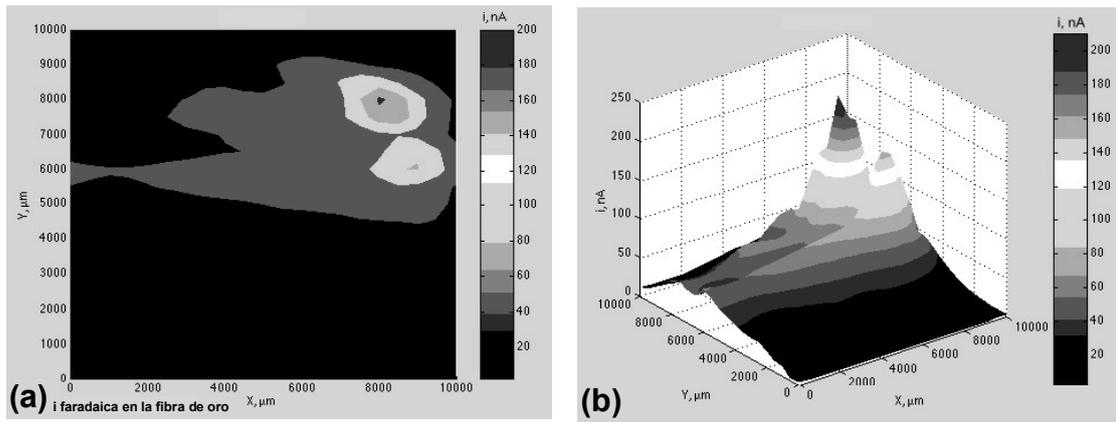
Los resultados de SPECM correspondientes a las superficies de acero al carbono con diferentes daños se muestran en las Figs. 6.14 - 6.16. Las imágenes del mapa de actividad y perfiles de corriente correspondientes a la superficie ampollada se presentan en las Figs. 6.14a y 6.41b, respectivamente. Los pequeños valores de corriente en casi toda la superficie (4 - 7 nA) mostrados en el mapa de actividad (Fig. 6.14a) son

indicativos de que esta superficie es homogénea y protectora. Esta pasividad puede deberse a un aumento en el espesor y/o a un cambio en las propiedades fisicoquímicas de esta película. Además, la superficie mencionada presenta un punto de actividad cercano a la orilla del electrodo ( $x=100 \mu\text{m}$ ,  $y=700 \mu\text{m}$ ) con un valor de corriente de 10 nA. Este punto de actividad muestra la influencia de la geometría de la región activa por la forma del perfil y se ubica sobre las ampollas abiertas observadas con anterioridad en los resultados de SEM (Fig. 6.1b). La similitud en la forma del perfil de corriente con el correspondiente para la superficie limpia indica que la zona activa (ampolla abierta) es homogénea.



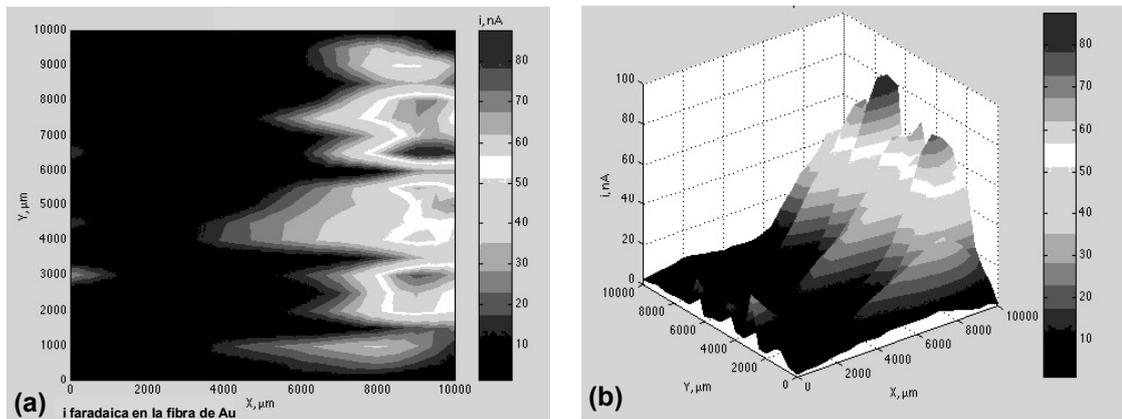
**Figura 6.14.** Imágenes del mapa de actividad superficial (a) y del perfil de corriente (b) sobre una superficie ampollada en  $1\text{M } (\text{NH}_4)_2\text{S}$  y  $5000 \text{ ppm CN}$ .

La disminución en la corriente en dos órdenes de magnitud indica el carácter pasivo de esta película y concuerda con los altos valores de EIS correspondientes a esta película (Fig. 6.3). En la Fig. 6.15 se presentan las imágenes de SPECM correspondiente a una película preparada en el medio de sulfuros. Su mapa de actividad (Fig. 6.15a) presenta, al igual que la superficie ampollada, un área activa bastante grande, pero con dos puntos activos. Sin embargo, los perfiles de corriente muestran (Fig. 6.15b) que esta película es menos protectora con respecto a los casos anteriores, ya que la corriente aumenta a  $100\text{nA}$ . Esto indica que esta película presenta un cambio en su naturaleza fisicoquímica o una disminución en su espesor.



**Figura 6.15.** Imágenes del mapa de actividad superficial (a) y del perfil de corriente (b) sobre una película de  $Fe_xS_y$  formada en 1M  $(NH_4)_2S$  y 500 ppm de CN.

Al dañar más la superficie del acero para formar una película heterogénea (medio de tiosulfato) la imagen del mapa de actividad (Fig. 6.16a) presenta aumento en el área activa de su superficie (cinco regiones activas), confirmando así que esta película es heterogénea. La gráfica correspondiente al perfil de corriente presenta cinco máximos, ubicados en una región cercana al borde del electrodo. Las magnitudes de estas corrientes alcanzan valores de 80nA que indican un cambio en la naturaleza fisicoquímica de esta película.



**Figura 6.16.** Imágenes del mapa de actividad superficial (a) y del perfil de corriente (b) sobre una película de  $Fe_xS_y$  heterogénea formada durante 0.04M de tiosulfatos.

La comparación de los resultados SPECM entre la película heterogénea y la película homogénea muestra que la heterogénea es más pasiva. Sin embargo, estos resultados

no concuerdan con los valores de EIS (Fig. 6.5), ya que esta superficie presenta valores mucho más pequeños de EIS en comparación con la superficie homogénea. Esta diferencia se debe al hecho de que la EIS determina las propiedades eléctricas en toda la película, mientras que el SPECM sólo muestra las características de la superficie. Con estos resultados es posible establecer que el estado superficial de las películas heterogéneas las hace poco conductoras. Esto influye de manera importante tanto en el proceso de adsorción del  $\text{HS}^-$  en la superficie de la película como en la recombinación del  $\text{H}^\circ$  formado durante la reducción del  $\text{HS}^-$  (Ver mecanismo). De esta manera, se explica que no haya sido posible detectar el proceso difusional del  $\text{H}^\circ$  por EIS en el intervalo de tiempo analizado. Lo cual significa que la película heterogénea tiene propiedades químicas y eléctricas diferentes de la superficie homogénea. Este resultado experimental está en contraste con lo encontrado en la literatura [TsujiKawa, 1993] a propósito de la composición de las películas pasivas formadas en la interfase acero/tiosulfato, en donde se propone que ésta es similar a la de las películas en la interfase acero/medio amargo.

Con las imágenes de actividad superficial se pudo establecer que las películas formadas sobre el acero durante la inducción de los daños tienen un carácter pasivo. Además, se pudo diferenciar la heterogeneidad de la superficie ampollada y de la película formada en el medio de tiosulfatos.

## 6.5 CONCLUSIONES

En este trabajo se proponen diferentes metodologías electroquímicas para inducir daños comunes que presenta el acero al carbono inmerso en ambientes amargos (ampollamiento y corrosión generalizada) de las plantas catalíticas. Además, se estudia la influencia del estado superficial del acero al carbono en el proceso de corrosión usando un medio que simula la composición promedio de las aguas amargas de los condensados extraídos en diferentes equipos de plantas catalíticas de PEMEX México (0.1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , 10 ppm  $\text{CN}^-$  como NaCN, pH = 8.8). De acuerdo con los resultados obtenidos se encontró que el proceso de corrosión en todas las superficies presenta las mismas etapas: resistencia de transferencia de carga de la reacción de oxidación en la interfase metal/película y procesos de difusión de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  e hidrógeno atómico a

través de la película. Adicionalmente, se observó que cuando la superficie limpia fue introducida en el medio amargo se formó instantáneamente una película homogénea. Si la superficie está ampollada o presenta una película formada en un medio alcalino amargo concentrado, los valores de impedancia incrementan. Al dañar más la superficie en un medio de tiosulfatos los valores de impedancia disminuyen y una etapa del mecanismo de corrosión desaparece.

Con el estudio de SPECM se pudo establecer que las películas formadas sobre el acero durante la inducción de los daños tienen un carácter pasivo. Cuando la superficie está ampollada el punto de actividad máxima se presenta en ampollas abiertas. Al dañar más la superficie en un medio de tiosulfatos, la superficie de esta película presenta una mayor heterogeneidad que la película formada en el medio amargo concentrado.

La comparación de los resultados obtenidos por SPECM y EIS entre la película formada en el medio amargo concentrado (homogénea) y la formada en el medio de tiosulfatos (heterogénea) permite establecer que la película heterogénea es más pasiva y conductora. Además, sus propiedades químicas superficiales inhiben la adsorción del  $H^{\circ}$ .

# Capítulo 7

## **7. Conclusiones generales y perspectivas.**

La formación de sulfuros de hierro no estequiométricos insolubles que se adhieren al acero al carbono es una de las características principales de este proceso de corrosión en las plantas de petróleo. La naturaleza, el espesor y las propiedades químicas de estas películas dan el carácter protector y están controlados por el potencial y el tiempo de crecimiento. Las observaciones anteriores han despertado el interés de estudiar la naturaleza fisicoquímica de los productos de corrosión adheridos al acero al carbono para conocer sus propiedades pasivantes y su efecto en la corrosión del acero.

Los resultados de la caracterización superficial por microscopia electrónica de barrido y espectroscopia fotoelectroquímica de barrido mostraron que la homogeneidad de la película aumenta conforme el tiempo de crecimiento es mayor; sin embargo, no existe una relación directa con la conductividad eléctrica de la película y el tiempo de crecimiento de esta. La comparación de los resultados de SPECM y EIS de las diferentes películas muestran que la conductividad de estas películas deben estar asociadas a procesos iónicos y electrónicos en la película, que son responsables de la “difusión química”.

Con el objetivo de obtener películas de manera acelerada se estableció una metodología electroquímica para formar películas de sulfuro de hierro no-

estequiométrico en la interface acero/medio amargo. Esta metodología de crecimiento permitió controlar el espesor y su reproducibilidad.

Con el propósito de buscar un medio adecuado para la caracterización electroquímica se realizó un estudio de estabilidad en diferentes medios electrolíticos. El estudio mostró que estas películas son estables en un medio alcalino amargo que simula la composición promedio de las aguas condensadas de las plantas catalíticas de PEMEX, México (0.1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  y 10 ppm de  $\text{CN}^-$ ).

La formación de películas en función del tiempo de perturbación permitió obtener películas con diferentes espesores y composiciones químicas. La caracterización de estas películas por voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) mostró la presencia de tres películas con distintas propiedades fisicoquímicas y eléctricas. El análisis de los espectros de EIS, empleando un modelo de circuito equivalente, permitió establecer que el proceso de corrosión está caracterizado por las siguientes etapas: la reacción de oxidación en la interface metal/película y la difusión de los iones hierro desde la interface sustrato/película hacia el interior de la película; así como difusión del  $\text{H}^0$  desde la interface medio/película hacia el interior de la película.

Las dos primeras etapas involucradas en el proceso de corrosión se presentan independientemente del grosor de las películas, pero la naturaleza química superficial de estas modifica el mecanismo de la reacción de reducción del bisulfuro y por consecuencia, la difusión del  $\text{H}^0$ .

Para determinar y corroborar el mecanismo mediante el cual se realiza la difusión de iones hierro dentro de la película, se efectuó un análisis químico por XPS del perfil de profundidad de la película de sulfuro. Éste mostró que el proceso de difusión del hierro se lleva a cabo mediante un mecanismo de "difusión química". Asimismo, la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la región de la película más cercana al sustrato, indicó que la formación

electroquímica de la película tiene un mecanismo de formación inicial similar al observado para el acero en los medios acuosos, donde la etapa inicial es un óxido.

Los diferentes tipos de caracterización permitieron proponer un mecanismo del proceso de corrosión del acero en medios amargos alcalinos muy diferentes a lo informado hasta ahora en la literatura. La presencia de óxidos y sulfuros de hierro con diferente relación estequiométrica dentro de la película, permite proponer procesos de conducción iónica y electrónica en la película.

Considerando las aportaciones de este trabajo se recomienda continuar investigaciones en las siguientes direcciones:

- Describir mediante modelos cinéticos (interfaces metal/película y película/solución), termodinámicos y de transporte electrónico (seno de la película) para establecer la función de transferencia correspondiente a la impedancia medida del proceso de corrosión del acero en el medio alcalino amargo.
- Estudiar las primeras etapas de formación de las películas pasivas de sulfuro de hierro para determinar los procesos a nivel atómico que rigen el crecimiento de películas pasivas y su efectividad protectora, ya que una apreciación completa a nivel atómico tiene implicaciones importantes a nivel tecnológico.
- Continuar con la formación electroquímica de la película  $Fe_xS_y$  pasiva en el medio amargo concentrado pero introduciendo pequeñas cantidades de especies químicas inorgánicas; esto, con el propósito de cambiar las propiedades semiconductoras de la película pasiva.
- Desarrollar inhibidores que se adsorban en la superficie con el fin de inhibir la reducción del bisulfuro o bloquear la difusión de los iones hierro. Asimismo, se podrían desarrollar inhibidores que favorezcan la recombinación del hidrógeno atómico a hidrógeno molecular en la interface y también inhibidores para óxidos hierro y sulfuro de hierro.

# Apéndices

## Apéndice 1

### **Estequiometría y no estequiometría en compuestos iónicos.**

Las fórmulas químicas para óxidos y otros compuesto iónicos usualmente se escriben para indicar que existe una relación definida de cationes y aniones en un compuesto. Por ejemplo, en el compuesto  $M_aO_b$ , a y b son pequeños enteros determinados por la valencia de los átomos constituyentes. Cuando el compuesto  $M_aO_b$ , contiene átomos del tipo M y O en la relación a/b exacta (entero), se dice que tiene una composición estequiométrica. Si la relación a/b no es exacta (fraccionaria) se dice que el compuesto tiene una composición no estequiométrica, es decir este compuesto tiene una deficiencia o exceso de cationes o aniones. Numerosos óxidos y sulfuros exhiben marcadas desviaciones de la estequiometría. Algunos óxidos y sulfuros son inestables cuando a ciertas condiciones (T y P) son estequiométricos. La Wursita (FeO), por ejemplo, sólo está en completo equilibrio (estado de mínima energía) cuando tiene una deficiencia de hierro y su fórmula debería escribirse como  $Fe_{(1-\delta)}O$ .

### **Defectos estructurales en compuestos estequiométricos.**

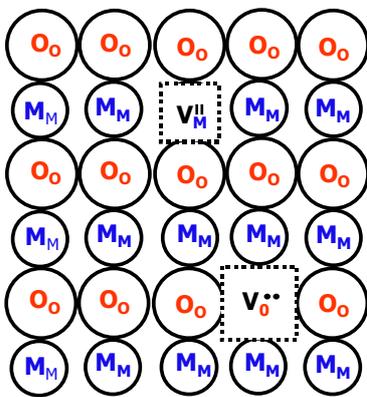
La descripción de la estructura de los cristales iónicos ha sido establecida a través de la teoría de cristales ideales. En un cristal ideal cada ion se sitúa en un lugar apropiado en la red cristalina, y cada posición en la red está ocupada por un ion, de manera tal que se alcanza un mínimo de energía en el cristal. Tal cristal tendría una fórmula estequiométrica exacta pero únicamente en el cero absoluto podría estar en equilibrio termodinámico. A temperaturas por encima de 0 K todos los cristales se desvían más o menos del estado ideal, debido a la aparición de defectos reticulares. En el estudio general de los defectos reticulares se admiten 7 u 8 tipos de imperfecciones primarias [Kofstad, 1972 ].

- a) Fonones, es decir, partículas asociadas con la excitación cuántica unida a uno de los modos de vibración elástica del cristal ideal.
- b) Electrones y huecos positivos.

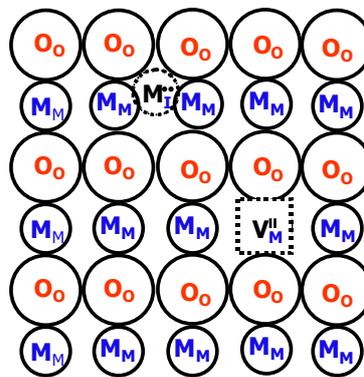
- c) Excitones, es decir, electrones excitados, conectados a sus huecos; los excitones aparecen como el primero y otros estados de baja excitación no conductores de los aislantes.
- d) Lugares vacantes en la red y átomos o iones intersticiales.
- e) Átomos como impurezas, bien en posiciones intersticiales o sustituyendo a otras.
- f) Dislocaciones.
- g) Defectos de apilamiento.

De todos estos defectos, los que están íntimamente ligados con las propiedades químicas y que son considerados como defectos atómicos en equilibrio, son los defectos Schottky y Frenkel.

Un defecto Schottky, en un cristal MO, consiste en la existencia de una posición catiónica vacante y una posición aniónica vacante en la red como se muestra en la figura A1.1. Por otra parte un defecto Frenkel implica la existencia de un ion intersticial y una posición vacante en la red. Los defectos Frenkel están formados por iones que dejan su posición normal en la red, para situarse en posiciones intersticiales (Fig. A1.2).



**Fig. A1.1** Ilustración esquemática de la Formación de un defecto Schottky, en un cristal MO, con vacantes catiónicas ( $V_M$ ) y vacantes aniónicas equivalentes ( $V_O$ ).



**Fig. A1.2** Ilustración esquemática de la formación de un defecto Frenkel, con iones intersticiales ( $M_i$ ) y un número equivalente de posiciones vacantes catiónicas ( $V_M$ ).

Ambos defectos, Schottky y Frenkel pueden estar simultáneamente en compuestos estequiométricos, pero un tipo de defecto predomina. Como una regla general, los

defectos Shottky son favorecidos en cristales estequiométricos donde los cationes y aniones son de tamaños comparables, mientras que los defectos Frenkel predominan cuando el tamaño de los aniones y cationes son apreciablemente diferentes.

En compuestos no estequiométricos, principalmente óxidos y sulfuros, los defectos estructurales consisten de dos tipos: deficientes de aniones (o exceso de cationes) con respecto a la composición estequiométrica o deficientes de cationes (o exceso de aniones), con respecto al compuesto estequiométrico. La no-estequiometría en un compuesto es equivalente a la presencia de puntos defectuosos y se extiende hasta la medida directa de la concentración neta de los defectos.

De todo lo anterior, es posible establecer que la frontera entre compuestos estequiométricos con defectos y compuestos no estequiométrico, es arbitraria. Cualquier tratamiento sistemático de no estequiometría requiere la consideración de los siguientes aspectos teóricos:

- El modo de cómo hacer un desequilibrio estequiométrico en el cristal.
- La estabilidad termodinámica de fases no estequiométricas.
- Los factores que influyen en el intervalo de composición en el cual las fases no-estequiométricas pueden variar.

La incorporación de un exceso o un déficit estequiométrico en un compuesto cristalino se lleva a cabo mediante tres métodos conocidos: a) sustitucional, intersticial y sustractivo.

En la incorporación sustitucional, se sustituyen algunos átomos de un componente del compuesto en la subestructura de otro componente. La colocación intersticial coloca los átomos supernumerarios o iones, en posiciones intersticiales y es un tipo de defecto Frenkel descompensado. Esta incorporación ocurre cuando ambas sub-estructuras, la del catión y anión, están ocupadas y además algunas posiciones intersticiales también están llenas por uno de los componentes (defecto Frenkel, sin vacancias). Por último,

en la incorporación sustractiva se alcanza el déficit de un componente, dejando algunas de sus posiciones en la red sin ocupar, y puede considerarse análoga a un defecto Shottky descompensado. La incorporación sustractiva ocurre cuando el componente en exceso tiene una red completa, mientras que el componente en déficit tiene posiciones vacantes en la red. El defecto es análogo a un defecto Schottky, excepto que no hay el mismo número de vacantes en las subestructuras del catión y del anión.

Cualquier cristal, en contacto con el vapor de uno de sus componentes, es en potencial un compuesto no estequiométrico. En el equilibrio, la composición de la fase sólida debe depender de la concentración (actividad) de este componente en la fase vapor, de manera que el compuesto estequiométrico es meramente un punto particular en la curva de presión de vapor-composición, que corresponde a aquella presión parcial para la cual el número de cationes y aniones en la fase sólida resulta ser igual.

### ***Modelo de defectos puntuales en películas de óxidos metálicos.***

Cuando los defectos controlan las propiedades de los sólidos es importante conocer la descripción y concentración de los defectos. Para describir los defectos puntuales y para expresar su formación en términos de ecuaciones, es necesario tener un sistema de notación. Existen diferentes notaciones para describir defectos [Kofstad, 1972]. El sistema usado aquí es el propuesto por Kroger y Vink [Kofstad, 1972].

Los defectos puntuales para un óxido nativo, MO, incluyen vacancias metálicas (M) y aniónicas (O) y átomos intersticiales (M y O). Para describir estos defectos se utiliza la siguiente nomenclatura:

$V_O$  = Vacancia de un anión.

$V_M$  = Vacancia de catión

$V_O^x, V_M^x$  = vacancias aniónicas y catiónicas neutras.

$O_M$  = anión en una posición normal en la red

$M_M$  = metal en una posición normal en la red

$O_i$  = anión intersticial.

$M_i$  = Metal intersticial.

$Mf_M$ = catión extraño ocupando un sitio metálico en la red.

$Mf_i$ = catión extraño ocupando un sitio intersticial.

La descripción de la formación de defectos en los sólidos debe realizarse considerando algunas reglas. Estas reglas están relacionadas con: el número relativo de diferentes sitios en un compuesto; la creación o desaparición de sitios en la red, a través de la formación de defectos y de la electroneutralidad del cristal. Las reglas para describir las reacciones que involucran defectos son las siguientes:

- a) Relación de sitios en la red.- La relación del número de sitios aniónicos y catiónicos en la red de un compuesto iónico cristalino es regular.
- b) Cambios en el número de sitios regulares en la red.- En la reacción de formación de defectos, el número total de sitios regulares en la red puede cambiar, además, la ecuación de defectos puede incluir la creación o la desaparición de sitios. Es importante tener en cuenta que la formación de defectos electrónicos no crea sitios.
- c) Balance de masa.- El número de átomos involucrados en la reacción de la formación de defectos deberá ser el mismo antes y después de la formación de los defectos.
- d) Electroneutralidad.- La carga efectiva total debe ser la misma antes y después de la formación de los defectos.

Ejemplos de ecuaciones de defectos.

Las ecuaciones de defectos se formulan considerando algunos tipos de defectos formados en compuesto inorgánicos y además, se considera que cada defecto puede tener diferentes cargas efectivas.

Ecuaciones en óxidos estequiométricos

Estos defectos (Schottky y Frenkel) son formados como un resultado del equilibrio interno de un cristal. No involucra reacciones de los componentes en el cristal con los alrededores (defectos intrínsecos).

La formación global de los defectos Schottky dentro de un cristal involucra la transferencia de un par de cationes y de aniones en sitios regulares de la red, desde el

bulto hacia la superficie. En realidad los defectos son formados en superficies internas y externas. Para un cristal MO, la formación de un defecto Schottky da como resultado la formación de dos vacancias en la red. La ecuación global es escrita de la siguiente manera:



Los defectos Frenkel son formados cuando un ion normal de la red se mueve hacia un lugar intersticial. Este defecto da como resultado una vacancia y un ion intersticial doblemente cargados.



*Ecuaciones en óxidos no-estequiométricos.*

La relación de cationes a aniones de los sitios de la red es la misma, tanto en compuestos estequiométricos como en compuestos no estequiométricos. La no estequiometría es equivalente, a un exceso de un cierto tipo o tipos de defectos, relativos al compuesto es condiciones estequiométricas. Si los tipos de defectos predominantes están cargados, entonces se originan defectos electrónicos, para conservar la electroneutralidad.

Es importante mencionar que la no-estequiometría y la concentración de defectos en compuestos inorgánicos son función de la temperatura y de la presión parcial de sus componentes.

Óxidos deficientes en oxígeno

Para un óxido deficiente en aniones (por ejem. oxígeno), la reacción general no estequiométrica puede ser escrita como:



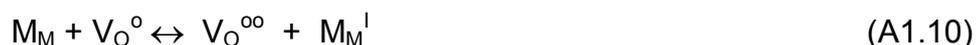
La formación de una vacancia aniónica es debida a la transferencia de un átomo de oxígeno de un sitio normal, al el estado gaseoso. La reacción resultante es:



En la reacción (A1.5) se considera que la vacancia es neutra debido a que los electrones, asociados a la vacancia neutra, son excitados y liberados. De esta manera la vacancia de oxígeno actúa como un donador de electrones y llega a estar cargada doblemente.



Los electrones libres también pueden ser considerados localizados en los cationes vecinos a la vacancia neutra. Considerando lo anterior las ecuaciones (A1.7) y (A1.8) resultan.

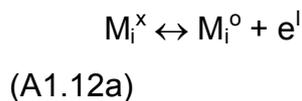


Los defectos electrónicos descritos en las ecs. (A1.9 y A1.10) son conocidos como defectos de valencia (cambio en el estado de oxidación de +2 ( $M_M$ ) a +1( $M_M^l$ )).

La deficiencia en oxígeno, en un óxido, puede ser equivalente a la presencia de un exceso metálico relativo a la composición estequiométrica, en el cual los defectos predominantes constituyen átomos M intersticiales. En un óxido MO, la formación de un átomo  $M_i^x$  involucra la transferencia de un átomo  $M_M$  hacia un sitio intersticial, mientras que un  $O_O$  es transferido a la fase gas.



Es importante notar que el número de sitios aniónicos y catiónicos son reducidos a uno en esta reacción. Además los átomos neutros  $M_i^x$  pueden ser sucesivamente ionizados a iones intersticiales simplemente o doblemente cargados, según las siguientes ecuaciones:



#### *Óxidos deficientes en metales.*

En los óxidos deficientes en metales, las vacancias metálicas pueden ser los defectos predominantes. En un óxido MO una vacancia puede formarse a través de la reacción de oxígeno con el óxido.



En esta reacción se forman un par de sitios aniónicos y catiónicos en el MO. La vacancia catiónica neutra tiene asociada en sus vecinos cercanos, 2 cargas positivas reales o 2 huecos-electrones. Uno o dos de los huecos pueden ser excitados o además removidos desde los vecinos cercanos a otras partes del cristal para producir una vacancia metálica con una o dos cargas negativas efectivas, respectivamente.





La formación del hueco-electron también puede ser escrita en términos de defectos de valencia correspondiente a electrones.



Esto significa que el cambio en valencia es desde +2 para  $M_M$  hasta +3 para  $M_M^o$ . La deficiencia en metal puede reflejar un exceso de oxígeno en la forma de átomos o iones intersticiales. La formación de oxígeno neutro intersticial a través de la reacción del oxígeno con el óxido se puede escribir como:



La reacción (A1.17) indica que no se forman sitios nuevos en la red. Los átomos neutros de oxígeno intersticial en principio pueden ser ionizados para producir huecos-electrones y iones oxígeno con cargas efectivas negativas.

#### *Ionización intrínseca de electrones*

Además de la formación de defectos electrónicos asociados con los defectos puntuales, también existen defectos electrónicos originados por una ionización intrínseca de los electrones. Esto ocurre cuando un electrón es excitado desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, originando así un hueco-electrón en la banda de valencia. Este proceso ocurre en los semiconductores y se describe por la siguiente ecuación:



### *Conductividad iónica y autodifusión.*

La conductividad eléctrica en sólidos puede ser de origen electrónico o iónico. La conducción electrónica se presenta típicamente en metales y semiconductores. La conductividad iónica ocurre debido al fenómeno de migración de defectos reticulares bajo la influencia de un voltaje aplicado. Ciertamente un cristal ideal no puede conducir por migración iónica, sin embargo, la presencia de defectos capacita a los iones a transportarse. Los mismos movimientos ocurren al azar en ausencia de un campo eléctrico, y pueden ser estudiados como autodifusión (migración de átomos en un componente puro) utilizando isótopos radiactivos.

Ejemplos de compuestos en los que la corriente es transportada, tanto por iones como por electrones, se encuentran entre los sulfuros y óxidos de los elementos de transición: FeS, Ag<sub>2</sub>S, FeO, Cu<sub>2</sub>O, NiO y ZnO [Greenwood, 1968].

### Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de un material con una concentración considerable de vacancias esta dada por la contribución iónica y electrónica.

Cuando un campo eléctrico,  $E$  es aplicado a través de un cristal, una fuerza es experimentada sobre una partícula cargada en el cristal. Si un ion o un defecto tiene una carga  $q_i$ , la fuerza  $F_i$  originada por  $E$  sobre la carga está dada por,

$$F_i = q_i E \quad (A1.19)$$

Esta fuerza causa un transporte de las partículas cargadas en una dirección adicional a su movimiento térmico. La densidad de corriente está dada por la ley de Ohm,

$$I_i = \sigma_i E \quad (A1.20)$$

Donde  $\sigma_i$  es la conductividad de las partículas de tipo  $i$ . Si un cristal contiene diferentes tipos de cargas móviles, la densidad de corriente total está dada por la siguiente ecuación:

$$I = \sigma E \quad (A1.21)$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad total de las partículas. La conductividad de las partículas de tipo  $i$  relacionada con  $\sigma$  y el número de transporte ( $t_i$ ) se expresa de la siguiente manera:

$$\sigma_i = t_i \sigma \quad (A1.22)$$

En un compuesto inorgánico la conductividad eléctrica total está dada por la suma de de las conductividades iónica y electrónica,

$$\sigma = \sigma_{ion} + \sigma_{e-} = \sigma (t_{ion} + t_{e-}) \quad (A1.23)$$

donde  $t_{ion}$  representa el número de transporte para un ión y  $t_{e-}$  para un electrón, respectivamente.

La densidad de corriente de las partículas de tipo  $i$ ,  $I_i$ , están relacionadas con su migración

O su velocidad de deriva,  $u_i$ , por

$$I_i = c_i q_i u_i = c_i z_i e u_i \quad (A1.24)$$

En la ecuación ( )  $z_i$  es la valencia y  $c_i$  es la concentración de las partículas. La movilidad de las carga,  $v_i$ , definida como la velocidad por unidad de campo eléctrico.

$$v_i = u_i/E \quad (A1.25)$$

Relacionando las ecuaciones (A1.24) y (A1.25) se obtiene una expresión de la conductividad en función de la movilidad,  $u_i$

$$\sigma_i = z_i e c_i v_i$$

donde  $z_i e$  es la carga del ion.

### *Difusión en sólidos.*

La difusión en sólidos se lleva a cabo por la presencia de imperfecciones o defectos en sólidos [Kofstad,1976 ].Los defectos puntuales, es decir, vacancias y átomos intersticiales son los responsables de la difusión en la red, estos fenómenos son conocidos como difusión volumétrica o de "bulk". Además, en sólidos se pueden presentar fenómenos de difusión alrededor de defectos superficiales tales como dislocaciones fronteras de grano.

En la red cristalina la presencia de diferentes tipos de defectos origina diferentes mecanismos por el cual se lleva a cabo el fenómeno de difusión. Los mecanismos de difusión más importante son por vacancia y por intersticios.

En el mecanismo por vacancias la difusión toma lugar si un átomo situado en una posición normal en la red salta hacia un sitio adyacente desocupado. Es importante mencionar que el átomo se mueve en dirección opuesta a las vacancias. En el caso del mecanismo intersticial el átomo se mueve hacia un sitio intersticial vecino. Este movimiento o salto del átomo intersticial involucra una distorsión considerable de la red, y este mecanismo es únicamente probable cuando el átomo intersticial es más pequeño que los átomos situados en la posición normal en la red. Los ejemplos más conocidos de este mecanismo de difusión son la difusión de especies químicas como H, C, N y O en metales [Grenwood, 1968].

Coeficiente de “difusión química” en sulfuros de hierro formados sobre acero al carbono inmerso en ambientes amargos.

El coeficiente de difusión química algunas veces es usado para describir el proceso de difusión combinada que involucre el movimiento de una o más especies en un sistema multicomponente. Este parámetro de transporte está relacionado con la movilidad de las especies iónicas a través de la ecuación de Nernst.

En sólidos multicomponentes la velocidad de flujo esta dada por:

$$J_i = -D_i \nabla C_i \quad (A1.26)$$

Expresando la concentración de la especie i en función del potencial químico ,  $\mu_i$ ,

$$\mu_i = \mu_o + RT \ln C_i \quad (A1.27)$$

Expresando la ecuación (A1.26) como un gradiente de potencial químico.

$$\nabla C_i = C_i / RT \nabla \mu_i \quad (A1.28)$$

Sustituyendo la ec. (A1.28) en la ec. (A1.26) la primera ley de Fick puede escribirse de manera general.

$$J_i = -D_i C_i / RT \nabla C_i \quad (A1.29)$$

En la ecuación (A1.29) el gradiente de potencial químico es la fuerza impulsora para la difusión. La relación  $D_i C_i / RT$  es la movilidad de la especie química y es conocido como la ecuación de Nernst-Einsten [Koldstad, 1972].

$$v_i = -D_i C_i / RT \quad (A1.30)$$

En la ec. A1.29 el parámetro de transporte en sólidos,  $D_i$ , es la difusión química, que considera la contribución de todas las especies químicas en el sistema. Es interesante mencionar que para sulfuros de hierro conductores, con cinéticas de crecimiento de segundo, el modelo de Wagner para  $D_i$  es una buena aproximación. Esta expresión se escribe fenomenológicamente de la siguiente manera.

$$D = [ N_A D_O + N_B D_M ] C_O / zKT \nabla \mu_i / \nabla C \quad (A1.31)$$

La ecuación anterior,  $N_A$  y  $N_B$  son las concentraciones de aniones y cationes (vacancias), respectivamente;  $D_O$  y  $D_M$  son los coeficientes de autodifusión (Fuerza impulsora de las especies químicas en su componente puro).

El coeficiente de difusión química,  $D$  es llamado también coeficiente de difusión promedio.

## Apéndice 2

### Metodología propuesta por Buck and Dawson utilizada para calcular la resistencia de difusión de los iones $\text{Fe}^{+2}$ .

Esta metodología se basa en el análisis de las expresiones teóricas de impedancia de difusión para sistemas limitados por difusión de una especie química.

Las expresiones de impedancia para una difusional Warburg, expresadas en términos de su parte real e imaginaria se expresan en las siguientes Ecuaciones [Buck, 1977; Dawson y Jhon, 1980].

$$Z_R^d = \frac{\sigma_f (\sinh K_f w^{1/2} + \sen K_f w^{1/2})}{w^{1/2} (\sinh K_f w^{1/2} + \sen K_f w^{1/2})} \quad (\text{A2.1})$$

$$Z_I^d = \frac{\sigma_f (\sinh K_f w^{1/2} - \sen K_f w^{1/2})}{w^{1/2} (\cosh K_f w^{1/2} + \cos K_f w^{1/2})} \quad (\text{A2.2})$$

En las ecuaciones (A1.1) y (A1.2)  $Z_R^d$ , y  $Z_I^d$  se refieren a las componentes real e imaginaria respectivamente de la impedancia de difusión;  $\sigma_f$  es el coeficiente de Warburg y  $K_f$  el coeficiente de difusión.

El coeficiente de difusión y el factor de difusión se evalúan a partir de las expresiones (A2.1) y (A2.2) en el límite cuando la frecuencia tiende a cero. Aplicando la consideración anterior en las ecuaciones (A2.1) y (A2.2) se tienen las siguientes expresiones:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_R^d = \sigma_f \cdot K_f \quad (\text{A2.3})$$

$$\omega \rightarrow 0$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_I^d = 0 \quad (\text{A2.4})$$

$$\omega \rightarrow 0$$

La ecuación (3) representa la longitud del eje real del semicírculo de difusión y puede considerarse el valor de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) cuando los valores de resistencia de transferencia de carga son pequeños.

El valor de factor de difusión,  $K_f$ , fue obtenido calculando la raíz de la ecuación (A2.2) en el máximo valor de  $Z^d_I$  [Buck 1977; Dawson y Jhon1980].

$$Z^d_I = K_f^2 \cdot \omega_{max} = 5.081 \quad (A2.5)$$

El valor de  $R_p$  (valor de la longitud del semicírculo de difusión) se obtiene usando un valor de frecuencia máxima en Hz, y su correspondiente valor de impedancia imaginaria. Utilizando las ecuaciones (A2.2) (A2.3) y (A2.5) se obtiene un valor, de resistencia de difusión.

# Bibliografía

## BIBLIOGRAFIA

Bard and Faulkner, *Aqueous Solution Standard Potential*, John Wiley and Sons, Inc. New York (1980).

Base de datos:[www.olisystems.com/csp1.pdf/](http://www.olisystems.com/csp1.pdf/)

Betova I, M. Bojinov, A.Englund, G.Fabircius, T.Laitinen, K.Mäkelä, T.Saario, G.Sundholm (2001), *Electrochim. Acta*, **46**, 3626.

Bockris J. O'M, Reddy A. K. N. *Modern Electrochemistry*, Plenum publishing Corporation, Vol.2, Ed. Reverté, (1980) 1398.

Bojinov M., G.Fabircius, T.Laitinen, T.Saario (1999) *Electrochimica Acta*, **44**, 4331.

Bojinov M., I. Betova, R. Raicheff, (1997) *J. Electroanal. Chem.*, **430**, 169.

Bonnel A., F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddam, B. Tribollet, (1983) *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 753.

Borg R.J., G. J. Dienes, *An Introduction to Solid State Diffusion*, Academic Press inc. San Diego Cal. USA. (1998), 294.

Bouckamp B. A.. *Users Manual Equivalent Circuit, ver. 4.51* Faculty of Chem. Tech., University of Twente, The Netherlands (1993).

Bousselmi L., C. Fiaud, B. Tribollet, E. Triki, (1997) *Corros. Sci.*, **39**, 1711.

Bousselmi L., C. Fiaud, B. Tribollet, E. Triki, (1999) *Electrochim. Acta.*, **44**, 4357.

Brion D., (1980) *Applications of Surface Science*, **5**, 133.

Buck R. P., (1977) *J. Electroanal. Chem.*, **18**, 363.

Bucley A. N., R. Woods, (1985) *Applications of Surface Science*, **20**, 472.

Bucley A. N., R. Woods, (1985) *Applications of Surface Science*, **22/23**, 280.

Bucley A. N., R. Woods, (1987) *Applied Surface Science*, **27**, 437.

Cabrera-Sierra R., I. García, E. Sosa, T. Oropeza and I. González, (2000) *Electrochim. Acta*, **46**, 487.

Cabrera-Sierra R., M. Miranda, E. Sosa, T. Oropeza, I. González, (2001) *Corros. Sci.*, **43**, 2305.

Cabrera-Sierra R., Tesis de Licenciatura. " Evaluación de la resistencia de polarización y de la velocidad de corrosión del acero al carbono 1018 en ambientes de refinería " Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, (1999).

Cabrera-Sierra R., Tesis de Maestría. "Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, (2001).

Cabrera-Sierra R., Tesis de Maestría. " Estudio electroquímico del corrosión del acero al carbono en ambientes de refinería" Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, (2001).

Casillas N., P. James, W. Smyrl, (1995) *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3853.

Casillas N., S. J. Charlebois, (1993) *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L142.

Cruz-Gaona R., Tesis de Doctorado, (2000), "*Caracterización Electroquímica del Estudio Superficial de Sulfuros Minerales de Hierro*" Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México.

Curley-Fiordano M. E., G. M. Schmid, (1980) *J. Electrochem. Soc.*, **20**, 313.

Danielewski M., S. Mrowec, A. Stoclosa, (1980) *Solid State Ionic*, **1**, 287.

Davenport A. J. and M. Sansome, (1995) *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 725.

Dawson J. L., D. G. John, (1980) *J. Electroanal. Chem.*, **110**, 37.

Ekdunge P., K. Jüttner, G. Kreysa, T. Kessler, M. Ebert, W. J. Lorenz, (1991) *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2660.

Elbridge J. Y R. W. Hoffman, (1989) *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 955.

Evans U. R., "An introduction to metallic corrosion"(1981) 3<sup>ra</sup> edit. Edit. Edward Arnold. London. United Kingdom. 174.

Faraday M., Experimental Researches in Electricity, vol.2, London (1844), Reimpreso por Publicaciones Dover, New York (1965).

Ferreira M. G. S. y J.L. Dawson, (1985) *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 760.

Foroulis Z. A., (1993)*Corrosion Prevention and Control*, **August**, 84.

Frateur I., C. Deslouis, M. E. Orazem, B. Tribollet, (1999) *Electrochim. Acta*, **44** , 4345.

Fryt E. M., V. S. Bhide, W. W. Smeltzer, J. S. Kirkaldy. (1979) *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 683.

Galvele J. R., "Corrosión" Monografía no. 31, serie Química (1999). Edit Secretaría general de la Organización de Estados Americanos (OEA). Washington D. C. USA.

García I., R. Cabrera-Sierra, E. Sosa, M. T. Oropeza, I. González, Proceeding of XIV Meeting of SIBAE, Oaxaca, Oaxaca, México (2000) 207.

Garfias-Mesias L. F., W. H. Smyrl, (1999) *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2495.

Gerischer H., (1990) *Electrochim. Acta*, **35**, 1677.

Gil Adrián F., Laura Galicia, Ignacio González (1996) *J. Electroanal. Chem.*, **417**, 129.

González I. (1999) Abril, Reporte PEMEX-Refinación.

Greenwood N.N. *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry* Butterworths & Co. Ltd., London (1968) 73-173.

Gulbransen E. A., R. Ruka, (1952) *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 360.

Haycock E. W., (1959) *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 764.

Hemmingsen T., H. Lima., (1998) *Electrochim. Acta*, **43**, 35.

Hernández F. R. Tesis de Maestría. (2001) "*Diseño, construcción y caracterización de un microscopio electroquímico y fotoelectroquímico de barrido*". Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Mexico.

- Ito H. , Y. Hasegawa, Y. Ito, (2001) *J. Electrochem. Soc.*, **148**, E148.
- Jamnik J. y J. Maier, (1999) *J. of Electrochem.Soc.*, **146**, 4183.
- Jüttner K., W. Lorentz, W. Paatsch, (1989) *Corros. Sci.* **29** 279.
- Kofstad P., *Nonstoichiometry. Diffusion. Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides* Wiley-Interscience, New York (1972.) 5-17.
- Kruger J. (1963) *J. Electrochem. Soc.* **110** 654.
- Lennie A. R., K. E. R, England, D. J. Vaughan, (1995) *American Mineralogist*, **80**, 960.
- Li P., Y. Lin, K.L. Tan, J. Y. Lee, (1997) *Electrochim. Acta*, **42**, 605.
- Macdonald D. D. (1992) *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3434.
- Macdonald D. D., M. Urquidi-Macdonald, (1985) *J. Electrochem. Soc.*, **10**, 2316.
- Macdonald J. R. *Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*. John Wiley and Sons. N.Y. (1987). 99-103.
- MacDougall B., J. A. Bardwell, (1988) *J. Electrochem. Soc.*,**135**, 2437.
- Marín J. (2000), Reporte PEMEX.
- Marín J. e I. González (2001) *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2437.
- Miranda M., I. Carranco, I. González, (2001) Proceeding of Meeting of EIS 2001, p207, Marilleva, Trento, Italy.

Morse J. W., F. J. Millero, J. C. Cornwell and D. Rickard, (1987) *Earth –Sci. Rew.*, **24**, 1.

Murphy O. J. *Electrochemistry in Transition*, Edit. By Oliver J. Murphy, Plenum Press, New York, (1992) 521-545.

Nagayama N., M. Cohen, (1962) *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 781.

Newman J. S., *Electrochemical System*, 2<sup>nd</sup> Edit. Prentice Hall. New jersey, U. S. A. (1991) p 388.

Newman R.C., K. Rumash, and J. Webster, (1992) *Corros. Sci.*, **33**, 1877.

NIST XPS data base. [www.http://srdata.nist.gov/xps/spectrum.htm](http://srdata.nist.gov/xps/spectrum.htm).

Orazem M.. EIS short course, V Meeting of International Society of Electrochemical, (2001).

Pajkossy T., (1994) *J. Electroanal. Chem.*, **364**, 111.

Pajkossy T., T. Wandlowski, D. M. Kolb, (1996) *J. Electroanal. Chem.*, **414**, 209.

Pang J., A. Briceno, S. Chander, (1990) *J. Electrochem. Soc.* **137**, 3447.

Panzner G., B. Egert, (1984) *Surface Science*, **144**, 651.

Pech-Canul M. A., L. P. Chi-Canul (1999) *Corrosion*, **55**, 948.

Power L.F., B. Com, H.A. Fine, (1976) *Minerals, Sci. Engng.*, **8**, 106.

Pozzo R. L., I. Iwazaki, (1989) *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1734.

Ramanarayanan T.A., S. N. Smith, (1990) *Corrosion.*, **46**, 66.

Ryan M. P., R. C. Newman, and G. E. Thompson, *J. Electrochem. Soc.* (1995) **142** L177.

Scott R. E., H. S. White and J. B. Phipps, *Anal. Chem.* (1993) **65** 1537.

Schmidt C., H. H. Strehblow (2001) in *Passivity of metals and semiconductor.* (M. B. Yves, J. L. Luo, J. R. Rodda, Eds.). *Electrochemical Society Proceedings*, **99-42**, 57.

Sfaira M., A. Srhiri, M. Keddou, H. Takenouti, (1999) *Electrochim. Acta.*, **44**, 4395.

Smith K. L., J. S. Hammond, (1985) *Applications of Surfaces Science*, **22/23**, 288.

Sosa E., R. Cabrera-Sierra, M. T. Oropeza, I. García, I. González, (2002) *Corros. Sci.*, **44**, 1515.

Sosa E., R. Cabrera-Sierra, M. E. Rincón, M. T. Oropeza, I. González, (2002) *Electrochim. Acta*, **47**, (8), 1197.

Sosa E., R. Cabrera-Sierra, M. T. Oropeza, I. García, I. González, *Journal of Applied Electrochemistry*. Special edition of Meeting EIS 2001, Marilleva Trento, Italy. In press.

Sosa E., R. Cabrera-Sierra, M. T. Oropeza, I. González *Corrosion*. In Press.

Staehle R. W., Z. Fang (2001) in *Passivity of metals and semiconductor. Proceedings* (M. B. Yves, J. L. Luo, J. R. Rodda, Eds.). *The Electrochemical Society*, **99-42**, 298.

Tsujikawa S., A. Miyasaka, M. Veda, S. Ando and T. Yamada, (1993) *Corrosion*, **49**, 409.

Uhlig H. H., "Corrosion and Corrosion Control. Introduction to corrosion Science and Engineering"(1971) 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley and Sons Inc., Nueva York, USA. 70.

Vedage H., T. A. Ramanarayanan, J. D. Mumford, S. N. Smith, (1993) *Corrosion*, **49**, 114.

Vickerman John C., *Surface Analysis – The Principal Techniques*, Wiley, Manchester, U. K., 1998.

Watanabe M., M. Tomita, T. Ichino, (2001) *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B522.

Wei D., K. Osseo-Asare. (1997) *J. Electrochem. Soc.* **144**, 546.

Wilhelm S. M. y D. Abayarathna, (1994) *Corrosion*, **50**, 152.

Woods R. *Electrochemistry in Transition*, Edit. By Oliver J. Murphy, Plenum Press, New York, (1992) 561.

Zhang N., D. M. Zhuang, J. J. Liu, B. Lin, K. Tao, X. D. Fang, M. X. Guan, (2000) *Surface and Coating Technology*, **132**, 1.