

La utilización de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para identificar diferentes estados superficiales en el proceso de corrosión del acero al carbono en medios amargos

Román Cabrera-Sierra,¹ Jesús Marín-Cruz,² Ignacio González^{3*}

¹ Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional, Edificio Z5. A.P:75-874, C.P. 077381, México, D.F.

² Instituto Mexicano del Petróleo. Coordinación de Ingeniería Molecular, Área de Materiales y Corrosión. Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152, C. P. 07730, México, D. F.

³ Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química. Apdo. Postal 55-534, 09340 México, D. F. Tel. 5804-4671 ext 12, Fax. 5804-4666. Email: igm@xanum.uam.mx

Resumen. En este trabajo se muestra la versatilidad en la utilización de la técnica de EIS para identificar las propiedades morfológicas y eléctricas de diferentes estados superficiales, formados cuando el acero al carbono está en contacto con un medio alcalino amargo (0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 10 ppm de CN^-). Estas superficies fueron obtenidas por la inmersión del acero en el medio alcalino amargo y por el crecimiento electroquímico de películas de productos de corrosión, utilizando medios amargos altamente concentrados. Las propiedades físicas de estas superficies son confirmadas por un análisis cualitativo de SEM. Finalmente, un análisis por la técnica de EIS permite predecir las condiciones superficiales y corroborar las propiedades físicas obtenidas por SEM.

Palabras clave: Espectroscopia de impedancia electroquímica, corrosión, medios amargos

Abstract. In this work it is shown the versatility in the use of EIS technique in order to identify the morphological and electrical properties of different surface states formed when the carbon steel is in contact with alkaline sour medium (0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ and 10 ppm of CN^-). These surface states were obtained either spontaneously by the immersion time of carbon steel in a typical alkaline solution or by electrochemically grown of corrosion product films using highly concentrated sour solutions. The physical properties of these surfaces were described by a qualitative analysis of SEM. Finally, a quantitative analysis of the EIS diagrams, obtained in the sour medium, allows predicting the superficial conditions and corroborating the properties showed by SEM.

Key words: Electrochemical impedance spectroscopy, corrosion, sour medium

1. Introducción

La corrosión del acero al carbono en plantas de refinación de petróleo es un problema grave que ocasiona grandes pérdidas materiales, energéticas, económicas y en algunos casos, pérdidas humanas [1]. En la industria petrolera mexicana, en el año de 1999, el costo para prevenir la corrosión por el uso de inhibidores químicos fue de cincuenta y dos millones de pesos [2]. Por ello, el estudio de la corrosión del acero al carbono, en medios que simulan los ambientes de las plantas de refinación de petróleo (medios amargos), es un tema de investigación de gran interés.

El tipo de corrosión que presenta el metal expuesto en estos ambientes, depende de la calidad del crudo a procesar, así como de la etapa del proceso de refinación que se esté llevando a cabo. Es sabido, por ejemplo, que en plantas de destilación primaria (medios ácidos), las especies corrosivas como el H_2S y los cloruros provocan un tipo de corrosión generalizada; mientras que en plantas catalíticas (medios alcalinos), además del daño generalizado, se presenta el tipo de corrosión localizada debido a la presencia de especies corrosivas como: $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, HS^- , CN^- , las que adicionalmente provocan el problema de ampollamiento, característico de los medios amargos alcalinos. La composición particular de los medios amargos modifica el proceso de corrosión haciéndolo más complicado que en otro tipo de ambientes. Este hecho, fue

mostrado en un estudio previo [3], en el que se midieron las velocidades de corrosión de la interfase acero al carbono en medio alcalino amargo (utilizando una concentración similar a la encontrada en los condensadores de las plantas catalíticas de Tula, Hidalgo). Las técnicas tradicionales (pérdida de peso y resistencia eléctrica), proporcionaron valores más bajos en las medidas de velocidad de corrosión en comparación con los obtenidos por técnicas electroquímicas. Estas diferencias fueron asociadas, por un lado, a las diversas propiedades fisicoquímicas y eléctricas de las películas formadas; y por otro lado, a la complejidad existente en el mecanismo de corrosión [3].

En esta dirección, se realizaron diversos estudios enfocados a discernir el mecanismo de corrosión del acero al carbono en medios alcalinos amargos, y establecer las principales etapas que se llevan a cabo de manera simultánea durante su desarrollo. De esta manera, se prepararon películas de productos de corrosión sobre superficies de acero al carbono, permitiendo su evolución natural al sumergir la superficie de acero, por un tiempo determinado, en un medio amargo representativo de plantas catalíticas [4,5]; además, se indujo la formación de diversos productos de corrosión utilizando métodos electroquímicos, a partir de un medio amargo altamente concentrado [1,6,7]. Este último medio se utilizó para inducir de manera acelerada daños sobre la superficie de acero al carbono, representando un ataque severo típico de una situación de contingencia con respecto a la operación normal del proceso de refi-

nación del petróleo; esto es, cuando las concentraciones de los contaminantes, y por lo tanto el proceso de corrosión, se encuentran fuera de control. Las películas de productos de corrosión así formadas se caracterizaron *ex situ*; o bien en la misma solución de preparación, *in situ*. Esto se llevó a cabo utilizando las técnicas de microscopia electroquímica de barrido, SECM; espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS; y espectroscopia de impedancia electroquímica, EIS [1,8-14]. Los estudios anteriores, permitieron establecer que en el mecanismo de corrosión del acero en medios amargos, se encuentran involucrados los procesos que a continuación se describen: un proceso de oxidación en la interfase metal/película de productos de corrosión; un proceso de difusión de los iones hierro, desde la interfase metal/película, a través de los productos de corrosión (formados de óxidos y sulfuros de hierro); y, un proceso de difusión del hidrógeno atómico, desde la interfase medio amargo/productos de corrosión, al interior de la misma.

Los estudios anteriormente descritos y publicados en diferentes artículos internacionales, han sido enfocados a la descripción del proceso de corrosión del acero al carbono en medios amargos alcalinos. En estos estudios, se han considerado diferentes estados superficiales resultantes de condiciones diversas en las que la corrosión se lleva cabo. Un análisis global de los resultados obtenidos ha permitido establecer una relación directa entre el estado superficial de las películas de productos de corrosión, con la respuesta obtenida por EIS, en la caracterización de éstos. Hasta donde nosotros sabemos, esta relación no ha sido considerada con anterioridad. De esta manera, la contribución original de este trabajo, es hacer un estudio comparativo de los resultados experimentales previamente obtenidos para mostrar la versatilidad en la utilización de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), para caracterizar, identificar y estudiar las propiedades morfológicas y eléctricas de los diferentes estados superficiales de las películas de productos de corrosión, formadas sobre el acero al carbono en medios amargos alcalinos.

Para lograr lo anterior, se discuten las modificaciones obtenidas, en los diagramas de impedancia auxiliándose de la utilización de un circuito eléctrico equivalente que representa las interfases consideradas. El análisis obtenido de los diagramas de impedancia, es comparado con el estudio morfológico, a través de SEM, de las películas. Esta comparación permite corroborar la potencialidad de la EIS, para llevar a cabo estudios de corrosión en campo.

2. Parte experimental

2.1 Descripción del diseño experimental

Se utilizó una celda electroquímica típica de 3 electrodos. La celda utilizada fue un recipiente de vidrio con una capacidad de 50 mL, que permite controlar la temperatura. Se utilizó, como electrodo de referencia, un electrodo de sulfatos saturado, SSE, con compartimiento separado (capilar de Luggin).

Como electrodo auxiliar, una barra de grafito de 6 mm de diámetro y 5 cm de largo, el cual también se encuentra colocado en un compartimiento separado (tubo de vidrio con vidrio poroso en el extremo). Estos electrodos se utilizaron en todos los experimentos.

2.2 Preparación de los especímenes de prueba

Los especímenes de acero al carbono 1018 se construyeron a partir de una barra de 5/16 pulg de diámetro con la siguiente composición: 0.14-0.20 % C, 0.60-0.90 % Mn, 0.035 % max S, 0.030 % max P y el resto de Fe. Estos dispositivos tienen una superficie expuesta de 0.5026 cm² y 4 mm de espesor. Los electrodos fueron construidos para tener contacto únicamente entre la solución y el área de sección transversal del electrodo. Los especímenes fueron montados en una base de teflón, donde se realizó un "curado" con una mezcla de resina poliéster con estireno. Antes de realizar cada experimento, los especímenes de acero al carbono se sometieron a una limpieza mecánica, por medio de un pulido con lija de carburo de silicio de grado 400 y agua, seguido de un acabado con lija de grado 600 hasta obtener una superficie homogénea. Finalmente, los electrodos se enjuagan en acetona durante 5 min en un baño de ultrasonido.

2.3. Estudio del tiempo de inmersión del acero al carbono en el medio amargo

Los electrodos de acero al carbono fueron colocados en una celda que contiene el medio alcalino amargo cuya composición es 0.1 M (NH₄)₂S y 10 ppm de CN⁻. La interfase de acero al carbono/medio amargo fue caracterizada a diferentes tiempos de inmersión utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los experimentos de impedancia se llevaron a cabo a potencial de circuito abierto (E_{corr}) aplicando una perturbación senoidal de 10 mV de amplitud, en un intervalo de frecuencias comprendido entre 10 kHz hasta 0.01 Hz. Un estudio preliminar mostró que la velocidad de rotación del electrodo no presenta un efecto significativo en los espectros de impedancia electroquímica, por lo que únicamente se muestran los espectros obtenidos sin rotación del electrodo.

2.4 Estudio de la influencia del estado superficial en el mecanismo de corrosión del acero al carbono en medio amargo

a) *Inducción del daño en la superficie del acero.
Diferentes tipos de corrosión*

Con el propósito de obtener, de manera acelerada, superficies dañadas por ampollamiento, se utilizó la técnica de cronoamperometría de pulso inverso, aplicando pulsos de potencial de ± 200 mV, respecto al potencial de corrosión (-1.1 V vs SSE).

El programa de pulsos constó de 3 s para el pulso de oxidación, seguidos de 5 s para el pulso de reducción, hasta alcanzar un tiempo de 15 min. Posteriormente, se aplicó la técnica de voltamperometría cíclica con una velocidad de barrido de 10 mV/s en una zona de potencial comprendida entre -1.150 y -1.5 mV vs SSE; el número de ciclos voltamperométricos fue ajustado con el propósito de mantener el sistema, en este tipo de perturbación por 40 min. Las pruebas se realizaron, en una solución alcalina con una concentración 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 5000 ppm NaCN; debido a que, de acuerdo con la literatura, es posible observar daño por ampollamiento a partir de este medio [15].

La inducción del daño generalizado fue obtenida en un medio acuoso de 0.04 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, a temperatura ambiente. Este medio se ha propuesto, para obtener la formación de productos de corrosión similares a los obtenidos en medios de refinera [16]. En este medio, el potencial de corrosión, del acero al carbono fue de -1.240 V vs SSE. De esta manera, para preparar las superficies dañadas se utilizó un programa de 5 ciclos voltamperométricos en un intervalo de potencial comprendido entre ± 200 mV con respecto al potencial de corrosión; esto es, el barrido de potencial se llevó a cabo dentro del intervalo comprendido entre -0.840 y -1.440 V vs SSE, a una velocidad de barrido de 1 mV/s.

b) Inducción del daño en la superficie del acero.

Formación de diferentes productos de corrosión

La formación de diferentes productos de oxidación sobre la superficie del acero se llevó a cabo sobre una superficie recién pulida inmersa en un medio amargo cuya composición química es: 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 500 ppm de NaCN. La inducción del daño se generó aplicando un pulso de potencial de oxidación por 5 s, seguido de un pulso de potencial de reducción por 3 s, cada uno de ellos desplazado en 200 mV, respecto al potencial de corrosión (-1 V vs SSE). Con el propósito de observar el efecto del tiempo en la formación de los productos de oxidación, el programa de pulsos se aplicó hasta alcanzar 5 diferentes tiempos de inducción: 5, 10, 15, 30 y 60 min.

Todas las soluciones utilizadas en este trabajo se prepararon con reactivos grado analítico (Merck) y agua desionizada (Mili-Q™). Una descripción detallada, en la preparación de las diferentes superficies aquí utilizadas ha sido descrita previamente en otros trabajos [1,4-14].

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización superficial, por microscopía electrónica de barrido (SEM), de los diferentes daños inducidos sobre acero al carbono a partir del medio alcalino amargo

En la Fig. 1, se muestran las micrografías obtenidas con las superficies preparadas de acuerdo con la metodología descrita

en la sección experimental. En esta figura, es posible observar grandes diferencias morfológicas, asociadas a los diferentes tipos de daño, generados por el tratamiento al que fue sometido el acero al carbono. Debido a que no se pretende hacer una comparación cuantitativa muy detallada, las micrografías no presentan el mismo aumento ya que fueron seleccionadas las que muestran de mejor manera modificaciones morfológicas del estado superficial del electrodo.

En la Fig. 1a se muestra la superficie recién pulida en la cual se observan algunas líneas de pulido, características del tratamiento mecánico al cual fue sometido la superficie del acero al carbono. En las Figs. 1b y 1c, es posible observar la diferencia en la morfología de las películas de productos de corrosión formadas sobre el acero al carbono, después de estar expuesto, en el medio amargo, a diferentes tiempos de inmersión. En la figura 1b, se muestra una película homogénea con propiedades pasivas (véase más abajo) [4,5,13], representativa de tiempos de inmersión cortos ($t < 1$ h). Mientras que la obtenida a tiempos de inmersión mayores a 7 h (figura 1c), se observan características de una película porosa y poco protectora (véase más abajo) [4,5,13].

La imagen correspondiente al daño por ampollamiento (Figs. 1d y 1d'), muestra la presencia de 3 diferentes zonas, claramente identificables: la zona (i) que corresponde a una película homogénea, formada durante la perturbación anódica en el tratamiento electroquímico; la zona (ii) donde es posible observar las ampollas generadas, debido a la difusión de hidrógeno atómico, producido durante la perturbación catódica en el tratamiento electroquímico, y a la formación posterior de hidrógeno molecular dentro de la estructura de la película [1,4,6,14]; y por último, la zona (iii), en donde se aprecia el rompimiento de las ampollas, lo que se asocia con la salida del hidrógeno molecular, al alcanzar una presión lo suficientemente alta como para fracturar la estructura de la película. Por otro lado en la Fig. 1e, se observa el daño por corrosión generalizada, obtenido por el tratamiento electroquímico en el medio de tiosulfato de sodio [1,6,14].

La caracterización superficial realizada por SEM, muestra que es posible inducir selectivamente, a partir de medios alcalinos amargos, diferentes daños sobre una superficie de acero al carbono: por ampollamiento y por corrosión generalizada. Además, se observó que el tipo de daño sobre la superficie de acero depende del tratamiento aplicado.

Las Figs. 1f, 1g, 1h, 1i y 1j [1,7,8,10] corresponden a las películas de productos de corrosión, formadas al aplicar el programa de pulsos de potencial descrito anteriormente (sección 2.4, apartado b) por diferentes tiempos: 5, 10, 15, 30 y 60 min, respectivamente. La superficie sometida al programa de pulsos durante 5 min (figura 1f), muestra una película homogénea y de naturaleza compacta; además, las ralladuras del tratamiento mecánico que pueden apreciarse a través de la misma indican que esta película es muy delgada. Las películas formadas aplicando el programa de pulsos de potencial durante 10 y 15 min (Figs. 1g y 1h), muestran una naturaleza policristalina, lo que es evidente por la fragmentación que se observa en ambos casos; sin embargo, en estas superficies

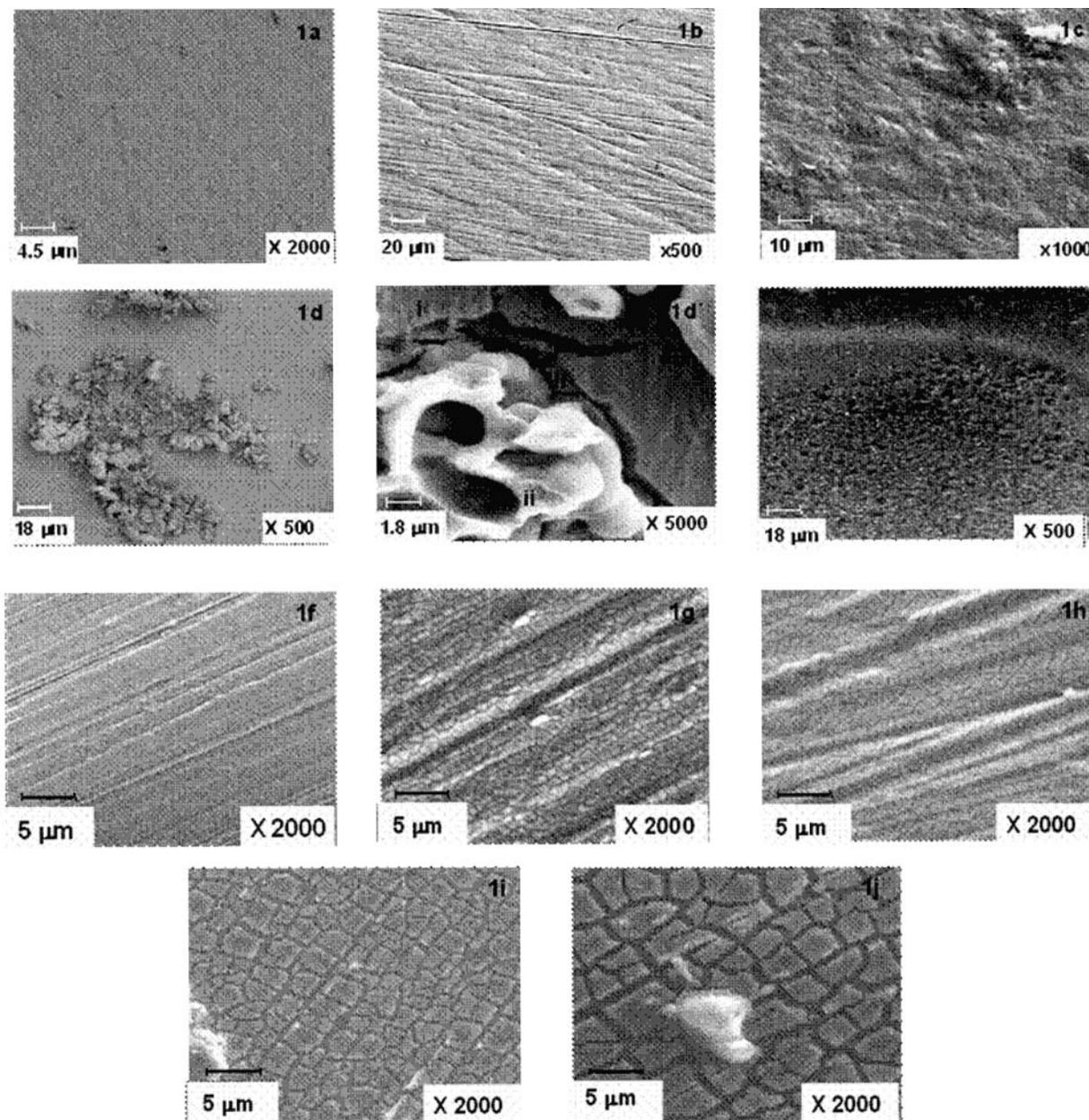


Fig. 1. Imágenes de SEM, obtenidas para superficies de acero al carbono, recién pulidas y con diferentes estados superficiales. a) Acero al carbono limpio; b) y c) películas formadas con el tiempo de inmersión; d) y e) corrosión inducida electroquímicamente por ampollamiento y generalizada, respectivamente; f), g), h), i) y j) formación electroquímica de diferentes películas de productos de corrosión, utilizando los siguientes tiempos de dañado: 5, 10, 15, 30 y 60 minutos, respectivamente.

continúan observándose las líneas del pulido. Para tiempos de formación de 30 y 60 min (Figs. 1i y 1j), se observa un crecimiento en el tamaño de las partes fragmentadas, acompañado por la desaparición de las líneas de pulido; indicando un incremento en el espesor de la película. La naturaleza eléctrica de las partes fragmentadas de las películas, es similar que las correspondientes a la parte inferior de éstas, de acuerdo a un estudio de SECM efectuado sobre estas superficies [10].

3.2. Caracterización por EIS de los estados superficiales

Para caracterizar los diferentes estados superficiales de las películas de productos de corrosión formadas sobre el acero al carbono, de acuerdo al análisis efectuado por SEM, se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. La interpretación y discusión de los resultados obtenidos con esta técnica, se iniciará con un análisis cualitativo de los espectros

de impedancia correspondientes a cada superficie caracterizada; continuando con un análisis cuantitativo, utilizando circuitos equivalentes. De esta manera, se pretende mostrar la potencialidad de esta técnica, para caracterizar las diferentes condiciones superficiales que presenta el acero al carbono, en un medio amargo alcalino.

3.2.1 Caracterización por EIS de los estados superficiales formados durante el tiempo de inmersión del acero al carbono en el medio alcalino amargo

En la Fig. 2 se muestran los diagramas típicos de impedancia, obtenidos con las superficies de acero al carbono que fueron expuestas al medio amargo (0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 10 ppm de CN^-), a los siguientes tiempos de inmersión: menores de una hora, 7, 26 y 74.5 h [4,5,13]. Los espectros de EIS de la Fig. 2, indican que la interfase acero al carbono-medio amargo alcalino, presenta un comportamiento electroquímico diferente en función del tiempo de inmersión. De esta manera, el espectro obtenido en el tiempo inicial ($t < 1$ h, Fig. 2a), muestra valores de impedancia superiores a los obtenidos con los demás tiempos de inmersión. En lo referente al espectro trazado a un tiempo de inmersión de 7 h (figura 2b), la disminución en los valores de la impedancia, hacen suponer que a

este tiempo de inmersión, el proceso de corrosión se ve favorecido, debido posiblemente a una pérdida de las propiedades de pasividad de la película formada a tiempos de inmersión menores (v.g. $t < 1$ h). Los diagramas de Nyquist de los espectros obtenidos a tiempos de inmersión mayores de 26 h (Fig. 2c), indican que se alcanza un estado estacionario a partir de este tiempo de inmersión, lo cual es evidente por la ausencia de modificaciones significativas en los espectros de impedancia, a partir de este tiempo. En un trabajo previo se presentan los diagramas de EIS para otros tiempos de inmersión que permiten soportar esta información. Este comportamiento se asocia con el establecimiento de un equilibrio dinámico entre el crecimiento de la película y su disolución [4,5]; de esta manera, el proceso de corrosión se mantiene aparentemente constante. La influencia del tiempo de inmersión en el comportamiento del diagrama de EIS, es mejor identificada en los diagramas de Bode (ángulo) correspondientes (Fig. 2d).

La utilización de ambas técnicas (EIS y SEM) permite identificar, cualitativamente, que en las etapas iniciales el proceso de corrosión del acero al carbono en medio amargo alcalino, se forma una película de productos de corrosión, con propiedades pasivas (Figs. 1b y 2a). Posteriormente, esta película pasiva es oxidada formando una película porosa con propiedades no pasivas (Figs. 1c y 2c), para tiempos de inmersión mayores de 7 h [4,5].

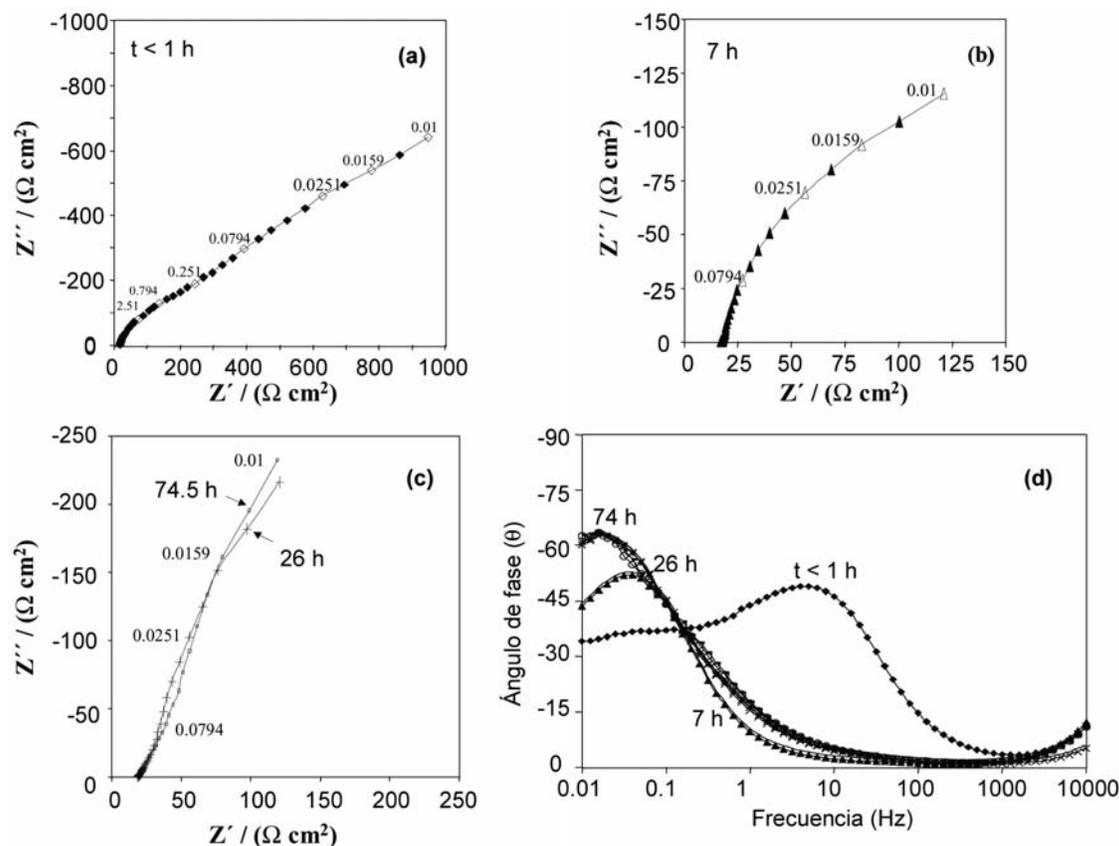


Fig. 2. Diagramas típicos de impedancia obtenidos durante la caracterización electroquímica de las películas formadas durante el tiempo de inmersión del acero al carbono en una solución 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, 10 ppm CN^- . Los tiempos utilizados fueron: $t < 1$, 7, 26 y 74 h. Las líneas continuas, representan el mejor ajuste obtenido, en la simulación de los diagramas experimentales por el circuito mostrado en la Fig. 5.

3.2.2 Caracterización por EIS de los estados superficiales con diferentes tipos de corrosión

Todas las superficies dañadas, siguiendo la metodología experimental ya descrita, fueron caracterizadas utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, utilizando un medio amargo 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 10 ppm de CN^- , $\text{pH}=9.2$, como medio de caracterización.

En la Fig. 3, se muestran los diagramas típicos de impedancia, obtenidos sobre superficies previamente dañadas por ampollamiento (Fig. 1d y d'); y sobre superficies a las que se les indujo una corrosión generalizada (Fig. 1e). En estos diagramas, es posible observar que las magnitudes de impedancia son mayores para la superficie dañada por ampollamiento (Fig. 3a y a'), que las obtenidas para superficies con daño generalizado (Fig. 3b y b'). Estas diferencias se deben a la morfología de las películas formadas sobre las superficies del acero (Figs. 1d y 1e).

Es importante señalar que los espectros de impedancia obtenidos con la superficie ampollada (Fig. 3a y 3a'), muestran un comportamiento electroquímico muy similar al obtenido para un tiempo de inmersión $t < 1$ h (Fig. 2a y 2d, < 1 h). Esto puede asociarse con el hecho de que ambas películas de productos de corrosión tienen morfologías similares y están

compuestas por el mismo tipo de sulfuros de hierro, a pesar de que el proceso de formación utilizado sea diferente; además, el espesor de la superficie ampollada es mayor que el obtenido por el tiempo de inmersión. Esta afirmación se basa en el hecho de que la superficie ampollada presenta magnitudes de impedancia mayores (Fig. 3a) y un ángulo de fase, en bajas frecuencias, mayor ($3 a'$), con respecto a los valores obtenidos para un tiempo de inmersión < 1 h (Fig. 2a y 2d). De esta manera, se puede observar que los diagramas de Nyquist y Bode permiten identificar de una forma rápida, las diferentes propiedades de las películas formadas sobre las superficies del acero.

Caracterización de los estados superficiales inducidos electroquímicamente (daños acelerados)

En la Fig. 4a se muestran los diagramas de impedancia obtenidos para películas previamente formadas utilizando el programa descrito en la sección 2.4 apartado b, para tiempos de pulso de 5, 10 y 15 min, cuyas imágenes se muestran en las Fig. 1f, 1g y 1h; mientras que en la Fig. 4b se muestran los espectros asociados a las películas formadas a los tiempos de 30 y 60 min, correspondientes a las imágenes de las Figs.

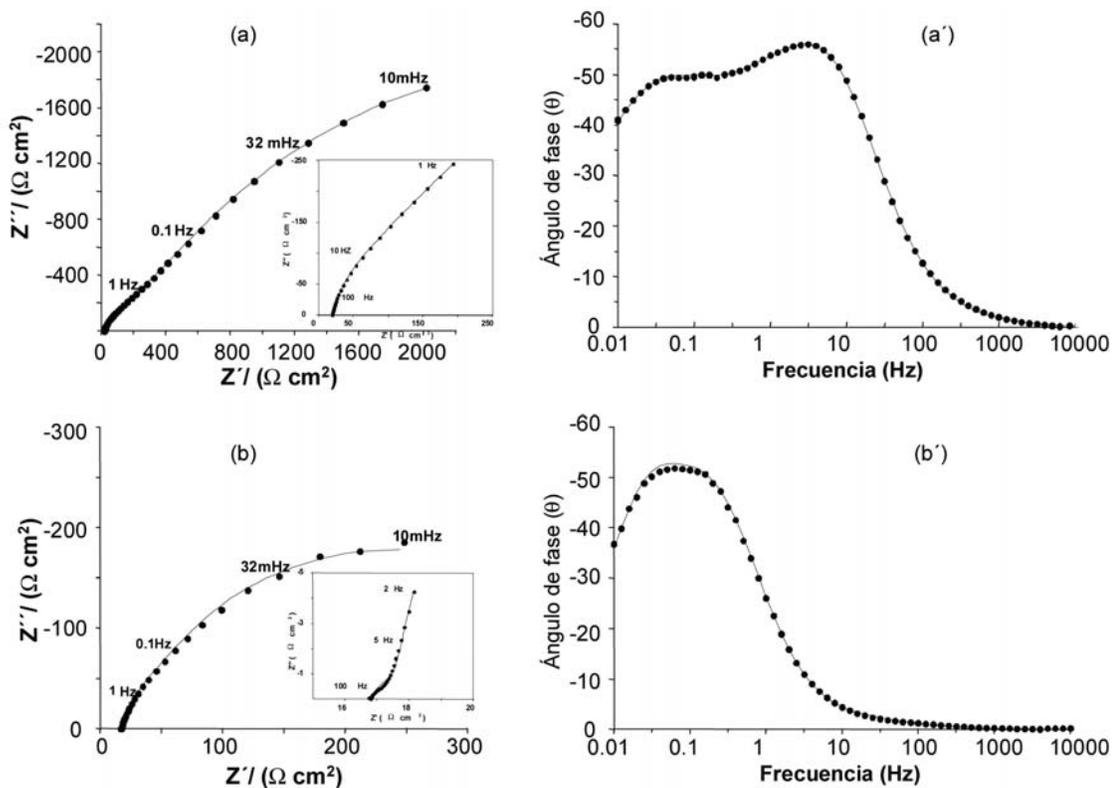


Fig. 3. Diagramas típicos de impedancia obtenidos durante la caracterización electroquímica de superficies con diferente tipo de corrosión, en una solución 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, 10 ppm CN^- . a) y a') respuesta obtenida para una superficie con corrosión por ampollamiento y b) y b') corrosión generalizada. Las líneas continuas representan el mejor ajuste obtenido en la simulación de los diagramas experimentales por el circuito mostrado en la Fig. 5.

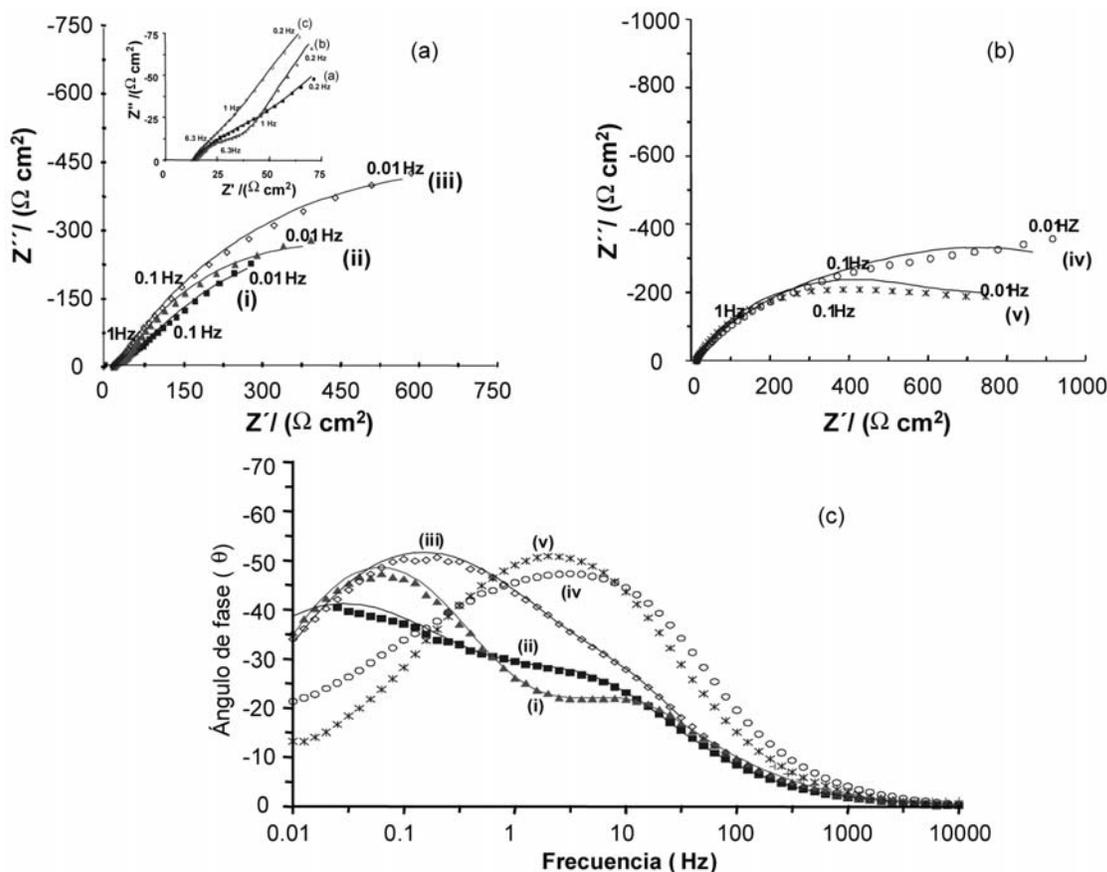


Fig. 4. Diagramas típicos de impedancia obtenidos para películas de productos de corrosión formadas electroquímicamente (a diferentes tiempos de oxidación/reducción) y caracterizadas en una solución 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, 10 ppm CN⁻. Películas formadas a i) 5, ii) 10, iii) 15, iv) 30 y v) 60 minutos. Las líneas continuas representan el mejor ajuste obtenido en la simulación de los diagramas experimentales por el circuito mostrado en la Fig. 5.

li y lj. La respuesta electroquímica de estas películas muestra un comportamiento muy similar en todas ellas excepto en la región de bajas frecuencias. Para tiempos de formación de 5 a 15 min (Fig. 4a), se observa un ligero incremento en las magnitudes de impedancia con el incremento del tiempo de formación. Para tiempos de 30 y 60 min (Fig. 4b), en la zona de bajas frecuencias se observa el comportamiento inverso, una disminución en las magnitudes de impedancia con el incremento en el tiempo de formación de la película; haciendo difícil la interpretación del mecanismo de corrosión estudiado. Mientras que los diagramas de Bode correspondientes (Fig. 4c) muestran claramente la presencia de tres constantes de tiempo, que se modifican en las zonas de frecuencia intermedias (100 a 1 Hz) y bajas (menores a 1 Hz), y estas modificaciones dependen del tiempo de formación de las películas (estado superficial).

Las magnitudes de impedancia observadas para las superficies así preparadas podrían indicar que las películas formadas sobre el electrodo son de naturaleza porosa; o bien que la composición química de los productos de corrosión formados es diferente. El análisis de las micrografías de SEM, obtenidas

para estas superficies (Figs. 1f, 1g, 1h, 1i y 1j), permite descartar la primera hipótesis, ya que es posible apreciar que para todos los casos, las películas formadas muestran una naturaleza homogénea y compacta. De esta manera, las propiedades fisicoquímicas de estas películas, asociadas con su reactividad, son las responsables de dicho comportamiento. Una caracterización *ex situ* permitió corroborar esta hipótesis utilizando la técnica de XPS informada en trabajos previos [1,10]. En esta caracterización, el estudio del perfil de composición química en películas formadas empleando la misma metodología permitió establecer que cerca de la interfase metal-película, la película se compone principalmente por sulfuros de hierro. Mientras que en la parte externa de ésta, su composición consta de óxidos, hidróxidos, y azufre elemental, entre otros [9,10]. Es importante señalar que esta variación en la composición química en función del espesor de la película, se obtiene cuando se incrementa el tiempo de formación (vía electroquímica); mientras que las películas formadas en función del tiempo de inmersión (evolución natural), están constituidas primordialmente por sulfuros de hierro. La diferente composición de las películas de productos de corrosión, explica las

variaciones en la forma y magnitud de los espectros de impedancia obtenidos para cada película. El análisis anterior, permite resaltar la sensibilidad de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, para identificar y diferenciar las propiedades fisicoquímicas y eléctricas, de las películas formadas sobre la superficie del acero.

3.3 Análisis cuantitativo de los diagramas de impedancia obtenidos para los diferentes estados superficiales a través de circuitos equivalentes

Con el fin de establecer una relación cuantitativa entre los espectros de EIS y los estados superficiales, se lleva a cabo un análisis por circuitos equivalentes de los diagramas de impedancia experimentales. El circuito equivalente propuesto considera inicialmente el número de constantes de tiempo involucradas en el proceso de corrosión. Debido a su sensibilidad, la identificación de estas etapas se lleva a cabo en los diagramas de Bode, de cada uno de los espectros experimentales (figuras 2d, 3a', 3b', 4c). El proceso de corrosión de las diferentes interfases, en contacto con el medio amargo, presenta la contribución de 3 diferentes etapas, que se llevan a cabo simultáneamente; a excepción del caso obtenido, para la superficie con un tiempo de inmersión de 7 h (Fig. 2d), en la cual únicamente se definen 2 constantes de tiempo. En la Fig. 5, se muestra el circuito eléctrico equivalente, utilizado para llevar a cabo la simulación de los datos experimentales de las Figs. 2 a 4.

La interpretación física de este circuito ha sido ampliamente discutida y defendida en la literatura, en la que dependiendo de la interfase en estudio, sus elementos eléctricos pueden tomar diferentes significados. Una descripción detallada de este circuito, cuando es utilizado en estudios del proceso de corrosión del acero en medios amargos, se encuentra descrita en trabajos previos [1,4-7,10, 11-14]. Este circuito, considera una R_s , asociada a la resistencia de solución; una capacitancia asociada a la película de productos de corrosión, la que es evaluada a través de un elemento de fase constante (Q_1), y su respectiva resistencia de transferencia de carga del proceso de oxidación (R_1); además, dos procesos

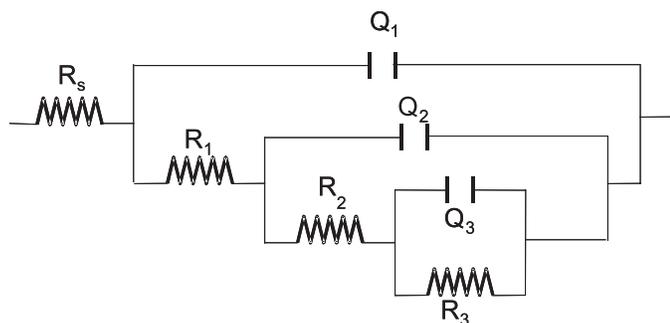


Fig. 5. Circuito eléctrico equivalente, utilizado para simular los diagramas de impedancia experimentales, obtenidos durante la caracterización electroquímica de diferentes superficies de acero al carbono, en contacto con una solución 0.1M $(NH_4)_2S$, 10 ppm CN^- .

difusionales son considerados con la inclusión de los arreglos eléctricos R_2-Q_2 y R_3-Q_3 . Estos procesos están asociados, respectivamente, con la difusión de iones hierro, de la superficie del electrodo hacia el seno de la solución; y con la difusión del hidrógeno atómico, de la superficie de la película hacia el interior de la misma. De esta manera, ambos procesos difusivos, se llevan a cabo a través de la película de productos de corrosión analizada.

En las Figs. 2 a 4, la línea continua representa el ajuste obtenido utilizando el circuito equivalente de la Fig. 5. En la tabla 1, se presentan los valores de los parámetros obtenidos con el mejor ajuste de los datos experimentales, usando el circuito propuesto y el programa ajuste de regresión no lineal por mínimos cuadrados creado por Boukamp [17]. Por otro lado, partiendo del elemento de fase constante 1 (Q_1) y la resistencia 1 (R_1), es posible obtener un valor de pseudocapacitancia, por medio de la siguiente expresión: $C = (Y_0 \times R_1)^{1/n} / R_1$. Cabe señalar que cuando el valor de n es 1, el valor de Y_0 , corresponde directamente a la capacitancia de la película. Una desviación de este valor considera aspectos de rugosidad de las superficies estudiadas [17,18]. En este trabajo, la relación cuantitativa entre los diagramas de EIS y los estados superficiales se lleva a cabo únicamente discutiendo las variaciones obtenidas en los siguientes parámetros: C , R_1 , R_2 , R_3 .

Variación del parámetro C

Las medidas de capacitancia son un término eléctrico, que contiene información tanto de la composición química, como de las propiedades conductoras de los materiales. La variación en los valores de capacitancia (tabla 1), confirma la formación de diferentes productos de corrosión, o bien un cambio en la morfología de la película. Para los estados superficiales formados en el acero en medio amargo, se observa un incremento, en dos órdenes de magnitud, en los valores de capacitancia con el incremento del tiempo de inmersión; esta variación indica la formación de una película pasiva y homogénea para un tiempo de $t < 1$ h, mientras que a tiempos mayores, existe la formación de una película porosa y con propiedades conductoras. Estas modificaciones en valores de capacitancia, están de acuerdo a lo informado en la literatura, debido a que se ha propuesto, que conforme aumenta la porosidad de las películas, el valor de capacitancia es mayor (del orden de milifaradios, mF) [18]. Mientras, que los valores de capacitancia para películas pasivas, son del orden de 20 a 200 mF [19-20]. Esta diferencia en propiedades morfológicas de los diversos productos de corrosión formados, es confirmada por las micrografías de SEM, mostradas en la Fig. 1b y 1c.

Para la superficie ampollada, el valor de capacitancia es ligeramente mayor que el obtenido para un tiempo de inmersión de $t < 1$ h. Esta diferencia está asociada a una modificación de la composición química de las películas. Como se ha mencionado más arriba, durante la descripción de los diagramas de impedancia, la relación de sulfuros - óxidos de hierro, en la película formada en función del tiempo de inmersión, es

diferente, que cuando se forma utilizando perturbaciones electroquímicas, como es el caso de las superficie con ampollamiento. La magnitud de la capacitancia obtenida para una superficie de acero con un daño generalizado, confirma la naturaleza conductora y porosa de los productos de corrosión formados (Fig. 1e).

Por otro lado, los valores bajos de capacitancia (120 – 210 mF) obtenidos para las películas formadas a diferentes tiempos de pulso potencioestático, son representativos de películas pasivas y homogéneas. Este último argumento, es confirmado por el estudio de SEM mostrado inicialmente (Figs. 1f, 1g, 1h, 1i y 1j). Sin embargo, las magnitudes de impedancia obtenidas (figura 4), indican la alta conductividad eléctrica de estas películas; lo que sugiere la presencia de otros productos de corrosión, con propiedades conductoras, además de los sulfuros de hierro ya mencionados anteriormente.

Variación del término R_1

En la Tabla 1, es posible observar que el término R_1 , asociado al proceso de oxidación del acero en la interfase metal – película, es muy pequeño; indicando que el proceso de oxidación ocurre de forma rápida. Sin embargo, este valor de resistencia, no interviene de manera significativa en el proceso de corrosión; lo anterior se debe a que los procesos difusionales a través de la película, son los que controlan la disolución del acero en estos medios [1,3-14]. Este hecho puede ser el responsable de que la evaluación de la velocidad de corrosión del acero al carbono en este medio, se considere poco confiable, de acuerdo a lo reportado en la literatura [3].

Variación de los términos asociados a los procesos difusionales

El arreglo eléctrico R_2 y Q_2 , asociado al proceso de difusión de los iones Fe^{2+} de la interfase metal – película a la interfase película - solución, se ve modificado dependiendo de las características de las películas formadas. Cuando las películas son porosas, por ejemplo, las obtenidas para tiempos de inmersión mayores de 26 h (Fig. 1c), o la obtenida por un daño generalizado (Fig. 1e), este fenómeno difusional es favorecido (obteniéndose valores de resistencia asociados al término R_2 , menores, ver tabla 1). Por otro lado, este comportamiento, también es obtenido cuando existe la adsorción de especies químicas en la interfase película – solución, que aceleran su proceso de difusión, como son los iones HS^- o bien OH^- . Ejemplo de ello, son las películas formadas a tiempos de 5, 10, 15, 30 y 60 min, justificando la similitud en los valores de R_2 , para estos casos (ver tabla 1). Esta adsorción, es promovida, por la diferencia en composición química que presentan las películas formadas electroquímicamente, en función de su espesor [1,10]. Finalmente, la homogeneidad de las películas formadas con un tiempo de inmersión de $t < 1$ h, o bien por la inducción de un daño por ampollamiento, provoca que el pro-

Tabla 1. Valores de los elementos eléctricos, obtenidos del mejor ajuste de los diagramas de impedancia para los diferentes estados superficiales considerados, y que fueron obtenidos, en el medio amargo, utilizando el circuito eléctrico equivalente de la Fig. 5.

Estados superficiales formados durante el tiempo de inmersión						
		Q_1				
	C (mF)	R_1 (Ω)	R_2 (W)	R_3 (W)	$Y_0 \times 10^3$	n
0 h	90	4	384	9611	0.09	1
26 h	3340	12	74	2125	7	0.77
74 h	5754	29	238	6568	9.5	0.72
Estados superficiales con diferente tipo de corrosión						
Ampollada	203	67	623	13243	0.37	0.86
Generalizada	4440	2	50	443	4.88	0.98
Estados superficiales de películas formadas electroquímicamente a diferentes tiempos						
5 min	210	7	110	2142	0.21	1
10 min	120	5	64	1516	0.12	1
15 min	150	4	74	2640	0.15	1
30 min	161	2	102	1301	0.36	0.9
60 min	210	6	128	668	0.41	0.9

ceso de difusión de los iones Fe^{2+} , se vea más impedido, lo que es evidente al observar los valores de R_2 en la Tabla 1.

En lo que respecta al arreglo eléctrico R_3 y Q_3 , asociado al proceso difusional del hidrógeno atómico a través de los productos de corrosión, al igual que en el caso anterior, es favorecido cuando existe la formación de películas porosas, o bien la presencia de superficies heterogéneas. Por ejemplo, la superficie con daño generalizado (Fig. 1e), donde R_3 tiene el valor más bajo (ver Tabla 1); así como, en las películas obtenidas por la aplicación de pulsos potencioestáticos por 30 y 60 minutos. Por el contrario, en las películas formadas en $t < 1$ h; y las crecidas con ampollamiento, muestran que este proceso de difusión es retardado (valores de R_3 de 9.6 K Ω y 13.2 K Ω , respectivamente). Cabe señalar que la difusión de hidrógeno atómico hacia la estructura metálica, es la responsable de un tipo de corrosión localizada (conocida como ampollamiento), que se presenta típicamente en plantas de refinación de petróleo, donde se generan medios amargos alcalinos, como es el caso de las plantas catalíticas, FCC y de hidrodesulfuración, HDS.

De esta manera, las modificaciones observadas cualitativa y cuantitativamente, en las constantes de tiempo de los diagramas de impedancia, permiten justificar y validar la asignación de las etapas que intervienen en el proceso de corrosión del acero al carbono en medios amargos. La comparación de estas modificaciones, con la morfología de las películas detectada a través de SEM, permite proponer la viabilidad en la utiliza-

ción de la técnica de EIS, para evaluar el estado superficial de las películas de productos de corrosión que podrían ser formadas sobre superficies de acero en ambientes amargos.

4. Conclusiones

En este trabajo se muestra la versatilidad en la utilización de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica para estudiar, identificar y caracterizar las propiedades morfológicas y eléctricas, de diferentes estados superficiales presentes en el acero al carbono, cuando es expuesto a un medio amargo representativo de los condensados de plantas catalíticas de refinación del petróleo ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, HS^- , CN^-). Las superficies dañadas fueron preparadas por un lado, permitiendo la generación espontánea y natural de productos de corrosión con el tiempo de inmersión del acero en medio amargo; y por otro, se llevó a cabo la inducción electroquímica de forma acelerada, de diferentes superficies, utilizando un medio amargo altamente concentrado. La caracterización morfológica, de estos estados superficiales, fue corroborada utilizando la técnica de SEM. Finalmente, las modificaciones obtenidas en los diagramas de impedancia y un análisis por circuitos equivalentes, permiten soportar las características morfológicas observadas en las diferentes superficies por SEM.

Agradecimientos

R. Cabrera-Sierra, agradece al CONACYT la beca otorgada para estudios de Doctorado. Así mismo, se agradece el permiso de COTEPABE – IPN, para continuar estudios de Doctorado. I. González agradece a Conacyt (Proyecto SEP-2004-CO1-47162) por el apoyo financiero.

Referencias

1. Sosa Hernández, E. Tesis de Doctorado. «Caracterización por técnicas electroquímicas y espectroscópicas de productos de corrosión (FexSy) formados sobre el acero al carbono en medios amargos alcalinos». Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. **2002**.
2. Marín-Cruz, J. Tesis de Maestría. «Formación y caracterización electroquímica de incrustaciones de carbonato de calcio, sobre acero al carbono en sistemas de enfriamiento». Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. **2001**.
3. 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).
4. Cabrera-Sierra, R. Tesis de Maestría. «Estudio Electroquímico del Proceso de corrosión del acero al carbono 1018 en ambientes de refinería». Instituto Politécnico Nacional - ESIQIE (2001).
5. Cabrera-Sierra, R.; García-Maldonado, I.; Sosa, E.; Oropeza, T.; González, I. *Electrochim. Acta.* **2000**, *46*, 487.
6. Sosa, E.; Cabrera-Sierra, R.; García, I.; Oropeza, M.T.; González, I. *Corros. Sci.* **2002**, *44*, 1515.
7. Sosa, E.; Cabrera-Sierra, R.; Rincón, M.E.; Oropeza, M.T.; González, I. *Electrochim. Acta.* **2002**, *47*, 1197.
8. Sosa, E.; Hernández, F.; Casillas, N.; Cabrera-Sierra, R.; Oropeza, T.; González, I. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, E237.
9. Sosa, E.; Cabrera-Sierra, R.; Oropeza, M. T.; Hernández, F.; Casillas, N.; Tremont, R., Cabrera, C.; González, I. *Electrochim. Acta.* **2003**, *48*, 1665.
10. Sosa, E.; Cabrera-Sierra, R.; Oropeza, M.T.; Hernández, F.; Casillas, N.; Tremont, R.; Cabrera, C.; González, I. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, B530.
11. Cabrera-Sierra, R.; Miranda-Hernández, M.; Sosa, E.; Oropeza, M.T.; González, I. *Corros. Sci.* **2001**, *43*, 2305.
12. Sosa, E.; Cabrera-Sierra, R.; Oropeza, M.T.; González, I. *Corrosion (NACE)*. **2002**, *58*, 659.
13. Cabrera-Sierra, R.; Sosa, E.; Oropeza, M.T.; González, I. *Electrochim. Acta.* **2002**, *47*, 2149.
14. Sosa, E.; Cabrera-Sierra, R.; Oropeza, M.T.; González, I. *J. Appl. Electrochem.* **2002**, *32*, 905.
15. Wilhem, S.M.; Abayarathna, D. *Corrosion (NACE)*. **1994**, *50*, 152.
16. Tsujukawa, S.; Miyasaka, A.; Ueda, M.; Ando, S.; Shibata, T.; Haruna, T.; Katahira, M.; Yamane, Y.; Aoki, T.; Yamada, T. *Corrosion (NACE)*. **1993**, *49*, 409.
17. Boukamp, B.A., in: Users manual equivalent circuit, ver. 4.51, Faculty of Chem. Tech., University of Twente, The Netherlands, **1993**.
18. Bonnel, A.; Dabosi, F.; Deslouis, C.; Duprat, M.; Keddani, M.; Tribollet, B. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 753.
19. Macdonald, D.D.; Smedley, S.I. *Electrochim. Acta.* **1990**, *35*, 1949.
20. Macdonald, D.D.; Ismail, K.M.; Sikora, E. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 3141.