

**ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA APLICADA A LA
EVALUACIÓN DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN DE JUNTAS
LONGITUDINALES DEL ACERO API 5L X-80 EN AMBIENTES CON
PRESENCIA DE H₂S**

NATHALY ANDREA CASTAÑEDA QUINTERO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2014

**ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA APLICADA A LA
EVALUACIÓN DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN DE JUNTAS
LONGITUDINALES DEL ACERO API 5L X-80 EN AMBIENTES CON
PRESENCIA DE H₂S**

NATHALY ANDREA CASTAÑEDA QUINTERO

**Trabajo de Grado, presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

Directora

PhD IVANI DE SOUZA BOTT

PUC-RJ

Codirector

Ms. Ing. CUSTODIO VASQUEZ QUINTERO

UIS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2014

Dedicatoria

Principalmente dedico este nuevo triunfo a Dios, que gracias a él estoy donde estoy y me ha dado las fuerzas necesarias para superar todos los tropiezos durante mi paso por la universidad.

A mi familia por el gran apoyo que me han dado, por estar a mi lado en las situaciones difíciles y en los momentos de alegría. Especialmente a mi mamita que gracias a su esfuerzo me permitió cumplir mi sueño de llegar a ser toda una profesional.

A los profesores que me brindaron su apoyo y estuvieron presentes durante mi formación.

A mis amigos por estar siempre a mi lado, soportando mis arranques de locura.

A la persona que hizo realidad parte de mis sueños y que siempre estuvo ahí para alentarme en cada situación y que compartió años de su vida a mi lado buscando siempre lo mejor para mí.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme seguir adelante después de tropiezos tan duros en mi vida, por permitirme compartir durante estos años con tantas personas maravillosas que de alguna u otra forman ocuparan siempre un lugar en mi corazón y de los cuales aprendí tantas cosas valiosas.

A la vida por mostrarme el lado fácil y difícil de ella, porque aún sigo con vida y luchando día a día por mis ideales.

A mi mamita por ser la persona más maravillosa del mundo, que me ha dado todo lo que ha podido por verme feliz. La adoro y le doy gracias infinitas por tantas oportunidades.

A Julio por ser una parte importante en mi vida y en mi historia, por cumplir mi sueño de salir del país, conocer otra cultura y personas maravillosas, por la experiencia que juntos vivimos y por permitirme seguir creciendo como ser humano a su lado.

A Adriana Forero por ser tan especial y además de tutora gran amiga, por darme la oportunidad de trabajar con ella y aprender cosas muy importantes.

A la profesora Ivani Bott por darme la oportunidad de presenciar sus clases y a pesar de las circunstancias darme su apoyo incondicional para ayudar en mi crecimiento profesional.

Al profesor Luis Orlando Aguirre porque además de mi profesor y jefe, ha sido una de las personas más especiales que Dios ha puesto en mi camino y del cual aprendí que de todo lo malo siempre sale algo bueno. Y que así uno se caiga 7 veces debe levantarse 8 y mostrarle al mundo lo grande que eres y con la ayuda de Dios todo se puede.

Al profesor Custodio Vásquez por apoyarme y por ser un profesor tan especial con cualidades que lo hacen único.

Al profesor Iván Uribe por ser tan especial conmigo, y apoyarme en tantos momentos, siempre sabrá lo especial que es para mí.

A la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por todas las oportunidades ofrecidas y a los profesores por las enseñanzas que me dejan y por ser tan pacientes y condescendientes en mis momentos de crisis.

A mi familia por creer en mis capacidades y por apoyarme en mis sueños.

A mis amigos por ser tan pacientes y seguir a mi lado, sé que son pocos pero son los que vale la pena tener.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	15
1 OBJETIVOS.....	16
1.1 Objetivo General.....	16
1.2 Objetivos Específicos.....	16
2 ESTADO DEL ARTE.....	17
3 MARCO TEORICO.....	21
3.1 ACERO DE ALTA RESISTENCIA Y BAJA ALEACIÓN (HSLA).....	21
3.2 CORROSIÓN.....	21
3.2.1 Corrosión electroquímica.....	22
3.2.2 Corrosión por picadura en presencia de H ₂ S.....	23
3.2.3 Corrosión asociada al sulfuro de hidrogeno (H ₂ S).....	23
3.2.3.1 Especies químicas formadas en corrosión por H ₂ S.....	25
3.2.4 Tiosulfato de sodio (Na ₂ S ₂ O ₃).....	26
3.3 TÉCNICA ELECTROQUÍMICA PARA LA EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).....	27
4 METODOLOGÍA Y MÉTODO DE ENSAYO.....	29
4.1. Materiales.....	29
4.1.1 Composición Química.....	29
4.1.2 Caracterización microestructural del metal base y la junta soldada....	31
4.1.3 Ensayo de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	37
5 RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.....	40
5.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA.....	40
5.1.1 Velocidades de corrosión determinadas por el método de espectroscopia de impedancia electroquímica.....	40
5.1.2 Comparación de los resultados obtenidos para los cuerpos de prueba expuestos en los diferentes medios corrosivos.....	43

5.1.3	Circuitos equivalentes y parámetros eléctricos.....	46
5.1.4	Análisis visual y microscopio de las superficies ensayadas por la técnica de EIS.....	50
5.1.4.1	Caracterización superficial del material en salmuera.....	51
6	DISCUSIÓN FINAL DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	53
6.1	Efecto de la Microestructura.....	53
6.2	EIS del acero API 5L X-80 en diferentes soluciones.....	53
7	CONCLUSIONES.....	55
8	RECOMENDACIONES.....	56
	BIBLIOGRAFIA.....	57
	ANEXOS.....	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Pila de corrosión electroquímica del hierro en medio ácido.....	22
Figura 2. Mecanismo de corrosión por picadura en presencia de H ₂ S.....	23
Figura 3. Representación gráfica de Nyquist para la interpretación típica de circuitos simples.....	28
Figura 4. Cuerpos de prueba (a). Probeta para caracterización microestructural y análisis de composición química, (b). Probeta para ensayos electroquímicos.....	29
Figura 5. Cuerpo de prueba después del análisis químico.....	30
Figura 6. (a) pulimento de las piezas en las diferentes lijas. (b) pulimento de las piezas en los paños con las diferentes pastas de diamante.....	32
Figura 7. Macrografía tomada en la lupa estereográfica, del cuerpo de prueba como fue recibido.....	32
Figura 8. Caracterización a través de microscopía óptica de la junta soldada y metal base.....	33
Figura 9. Micrografías tomadas por microscopía óptica de todas las zonas del acero a diferentes aumentos.....	34
Figura 10. Caracterización a través de microscopía electrónica de barrido de la junta soldada y el metal base.....	35
Figura 11. Micrografías tomadas por microscopía electrónica de barrido para todas las zonas de la junta soldada a diferentes aumentos.....	37
Figura 12. Montaje de la celda electroquímica para la realización de los ensayo de impedancia electroquímica.....	38
Figura 13. Gráficos de Nyquist del acero API 5L X-80 expuesto en diferentes medios corrosivos.....	41

Figura 14. Gráficos de Nyquist del acero API 5L X-80 metal base expuesto en diferentes medios corrosivos.....	44
Figura 15. Gráficos de Nyquist del acero API 5L X-80 junta soldada expuesto en diferentes medios corrosivos.....	45
Figura 16. Representación del ajuste obtenido para la simulación del circuito equivalente con los datos experimentales para el metal de base en Salmuera (blanco).....	46
Figura 17. Representación del ajuste obtenido para la simulación del circuito equivalente con los datos experimentales para la junta soldada en la solución 1, arco inductivo a bajas frecuencias.....	47
Figura 18. Representación del ajuste para la simulación del circuito equivalente con los datos experimentales para la junta soldada en la solución 1, cuando presenta un arco inductivo para la zona de bajas frecuencias.....	47
Figura 19. Esquemas de los circuitos eléctricos equivalentes utilizados para explicar los posibles mecanismos de reacción que pueden ocurrir en la superficie metálica (a) adsorción y disolución de especies. (b) adsorción. (c) corrosión simple. Re: resistencia del electrolito. CPEdl: elemento de fase constante de la doble capa eléctrica. Rtc ou Rp: resistencia a la polarización. L: inductancia. Rdes: Resistencia de adsorción y disolución de especies.....	48
Figura 20. Fotografías de los cuerpos de prueba ensayados en la solución 1, después de realizado las pruebas de EIS. (a) Ensayo en el metal base, (b) Ensayo en la junta soldada.....	50
Figura 21. Caracterización a través de microscopia óptica del metal base y junta soldada después de realizado el ensayo electroquímico realizado en salmuera...	51
Figura 22. Caracterización a través de microscopia electrónica de barrido.....	52

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reacciones envueltas en la corrosión en medios acuosos.....	25
Tabla 2. Resultados obtenidos en el analisis quimico.....	31
Tabla 3. Composición de cada una de las soluciones usadas en los ensayos electroquímicos.....	38
Tabla 4. Valores de la resistencia a la polarización (R_p), densidad de corriente de corrosión (I_{corr}), velocidad de corrosión (V_{corr}) de los diferentes sistemas.....	43
Tabla 5. Valores de corrosión para el metal base en los diferentes medios corrosivos.....	44
Tabla 6. Valores de corrosión para la junta soldada en los diferentes medios corrosivos.....	45
Tabla 7. Parámetros extraídos de los circuitos equivalentes para los experimentos realizados en los diferentes medios corrosivos.....	49

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Circuitos equivalentes para las diferentes soluciones ensayadas.....	60
Anexo B. Caracterización superficial del material en la solución 1 y la solución 2.....	62

RESUMEN

TITULO: ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA APLICADA A LA EVALUACIÓN DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN DE JUNTAS LONGITUDINALES DEL ACERO API 5L X-80 EN AMBIENTES CON PRESENCIA DE H₂S*

AUTOR: NATHALY ANDREA CASTAÑEDA QUINTERO**

PALABRAS CLAVE: HSLA, tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

CONTENIDO: En este trabajo se presenta el estudio del fenómeno de corrosión de juntas soldadas longitudinales de acero API 5L X-80 en soluciones acuosas con presencia de H₂S. Los ensayos se llevaron a cabo en una celda electroquímica donde se pusieron en contacto los cuerpos de prueba con las diferentes soluciones. Las soluciones usadas fueron salmuera 5%w (NaCl) y salmuera 5%w (NaCl) con adición de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) en concentraciones de 10⁻³ y 10⁻² mol/l, este compuesto (Na₂S₂O₃) es el encargado de generar indirectamente H₂S en el sistema, el pH de las soluciones fue ajustado a un valor de 5 por medio de pequeñas adiciones de ácido acético. La corrosión del acero fue evaluada por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), la caracterización microestructural del material antes y después de realizado el ensayo electroquímico fue realizada por microscopia óptica (MO) y microscopia electrónica de barrido (SEM). Para el análisis de los resultados obtenidos por EIS fueron utilizados diferentes parámetros de circuitos equivalentes como resistencias, elementos de fase constante (CPE), inductancias, los cuales permitieron interpretar los posibles procesos que ocurren en la interface electrodo/solución. Los primeros resultados obtenidos por medio de esta técnica mostraron que para el pH y las diferentes concentraciones de H₂S de las soluciones no se presentó formación de películas estables con características protectoras en la superficie del material.

*Pasantía de Investigación

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Ivani de Souza Bott.

Codirector: Custodio Vásquez Quintero

ABSTRACT

TITLE: ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY APPLIED TO THE EVALUATION OF THE PHENOMENON OF CORROSION OF LONGITUDINAL JOINTS OF STEEL API 5L X-80 IN ENVIRONMENTS WITH H₂S *

AUTHOR: NATHALY ANDREA CASTAÑEDA QUINTERO**

KEYWORDS: HSLA, sodium thiosulfate (Na₂S₂O₃), scanning electron microscopy (SEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

This paper presents the evaluation of the phenomenon of corrosion of welded longitudinal steel API 5L X-80 in aqueous solutions with the presence of H₂S. Analyses were performed in a solution of sodium chloride (NaCl) 5% to white, and based solutions of sodium thiosulfate (Na₂S₂O₃) at concentrations of 10⁻³ and 10⁻² mol / l, this compound generates the system indirectly H₂S the pH value was adjusted to 5 by means of small additions of acetic acid. Corrosion of steel is studied through the technique of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the microstructural characterization of the material before and after performing the electrochemical test was performed by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). For analysis of the results obtained by EIS is use a combination of equivalent circuit parameters as resistance, constant phase elements (CPE), inductances, which permitted the interpretation of the possible processes occurring at the interface electrode / solution. The first results obtained by this technique showed that the pH and different concentrations of H₂S in the formation of stable solutions are not provided with protective films on the surface characteristics of the material.

*Investigation Internship

**Faculty Physical Chemistry of Engineering School of Metallurgical Engineering

Director: Ivani de Souza Bott.

Codirector: Custodio Vásquez Quintero

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de materiales que relacionen buenas propiedades mecánicas con una alta resistencia a la corrosión, se ha incrementado en las últimas décadas, debido a que en la industria del petróleo y gas, estos nuevos materiales son expuestos a condiciones de servicio muy severas, tales como altas temperaturas, presiones y fluidos con alto grado de corrosividad.

Dentro de los materiales que reúnen estas características se encuentran los aceros de alta resistencia y baja aleación, que debido a su composición química ofrecen mejores respuestas ante la corrosión, su bajo contenido de carbono y pequeñas adiciones de elementos de aleación aumentan significativamente sus propiedades no solo de resistencia a la corrosión sino también de resistencia mecánica, como la tenacidad, ductilidad, conformabilidad y buena soldabilidad, que les permiten ser usados en la fabricación de tubos para el transporte de hidrocarburos y gas, además de ser útiles en diferentes ambientes en los cuales son expuestos. [1]

Entre los agentes corrosivos de mayor influencia en el proceso de corrosión se encuentran los cloruros y el H_2S , los cuales vienen siendo estudiados por sus efectos en los aceros de alta resistencia y baja aleación. El H_2S puede acelerar la disolución anódica del hierro y la evolución catódica del hidrogeno en la mayoría de los casos, pero en algunos estudios fue demostrado que el H_2S podría inhibir la corrosión del hierro bajo condiciones especiales de temperatura, pH y concentración. [15]

Uno de los mayores intereses de la industria petrolera actualmente es entender la formación de películas de FeS , que se forman por el contacto del H_2S con el medio acuoso, este proceso favorece la reducción de pH y da paso al aumento de la velocidad de corrosión acida del material. [15]

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo general:

- ✚ Evaluar la corrosión de juntas soldadas de acero API 5L X-80 en medios con presencia de H_2S mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.

1.2 Objetivos específicos:

- ✚ Evaluar la velocidad de corrosión de acero API 5L X-80 tanto el metal base como en la junta soldada, mediante la técnica espectroscopia de impedancia electroquímica, en un electrolito con presencia de H_2S .
- ✚ Determinar el efecto de la microestructura en la corrosión del acero API 5L X-80 en ambientes con presencia de H_2S .
- ✚ Caracterizar el proceso de corrosión mediante los análisis de los circuitos equivalentes ajustados a los datos experimentales obtenidos.

2 ESTADO DEL ARTE

En la industria petrolera cada año son destinados grandes sumas de dinero en la reparación o reemplazo de tuberías que presentan fallas provocadas por procesos de degradación de las propiedades mecánicas del acero asociadas con el ambiente de trabajo de esas estructuras. Ha sido demostrado que sustancias presentes en el petróleo crudo, como agua, dióxido de carbono (CO_2) y sulfuro de hidrogeno (H_2S), pueden producir fallas frecuentes especialmente en las zonas soldadas.

Por otro lado, la búsqueda de mayor productividad en la industria ha llevado a la investigación y desarrollo de nuevos aceros, además de nuevas alternativas tecnológicas para mejorar dichas propiedades y lograr mejores condiciones del material.

La aplicación industrial de los aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA), sigue en crecimiento especialmente en la industria del petróleo, por lo que el desarrollo de los aceros establecidos en la norma API 5L (2000) es de gran importancia. El acero API X-80 forma parte de esta norma y es un material de alta resistencia que posee un límite de fluencia de 560MPa, recomendado para aplicaciones en tubos sometidos a alta presión, donde la relación en peso es muy importante.

En el estudio realizado por Ramanarayanan et al (1990) [21], fue observado que aceros aleados, expuestos a ambientes gaseosos con H_2S y CO_2 , tienden a formar pirrotita como principal producto de corrosión, pero los aceros expuestos a ambientes acuosos contaminados con gas H_2S , tienden a formar mackinawita, pirrotita y troilita. Los autores determinaron que la velocidad de corrosión es menor

para los ambientes acuosos que para los gaseosos, así el espesor de la película protectora sea mayor para medios acuosos.

X. Cheng et al (2000) [16], plantearon que el sulfuro de hierro (H_2S) puede acelerar o inhibir la corrosión del hierro bajo diferentes condiciones experimentales, para que el H_2S tenga características inhibitorias la concentración de este debería estar alrededor de 0.04 mmoldm^{-3} , valores del pH entre 3-5 e inmersión en el electrolito alrededor de 2h. Este efecto inhibitorio es atribuido a la formación de una película protectora de FeS sobre la superficie del electrodo. De igual manera concluyeron que el H_2S es un agente altamente corrosivo que solo va actuar como inhibidor en las condiciones antes mencionadas.

Fragiel et al (2005) [10], reportó que en presencia de H_2S la formación de productos de corrosión es irreversible, pero existen diferentes formas cristalinas que dependen de las condiciones del medio. Ellos plantearon que para condiciones de baja concentración de H_2S y con pH entre 3 y 4 los posibles productos de corrosión son una mezcla entre pirita, troilita y pequeñas cantidades de mackinawita, para pH mayor que 9 los posibles productos de corrosión que se podrían formar serían pirita y troilita. Y para valores de pH entre 6.3 y 8.8 los productos de corrosión serían de mackinawita en mayor cantidad además de pequeñas proporciones de pirita y troilita.

Arzola et al (2006) [3], estudiaron la corrosión de un acero API X-70 en una solución de 3% de $NaCl$ saturada con concentración de 100, 650 e 2500 ppm de H_2S y pHs de 5.34, 4.38 y 4.1 respectivamente, mediante medidas electroquímicas. Los resultados de EIS mostraron que en presencia de H_2S hay formación de una película de sulfuro de hierro la cual hace que la velocidad de corrosión disminuya con el tiempo, además se determinó que la concentración de H_2S es muy importante para establecer las características de la película de sulfuro de hierro, en los gráficos de impedancia se mostró que para concentraciones

menores de H_2S , la resistencia de transferencia de carga disminuye exponencialmente para valores mayores de concentración se puede observar un comportamiento lineal, esto fue característico para el intervalo de altas frecuencias, ya para bajas se presentó un comportamiento de difusión en la superficie de la película de sulfuro de hierro. Los autores concluyeron que la velocidad de corrosión disminuye para tiempos mayores de exposición, además de ser menor para cuerpos de prueba que están en un estado estacionario en comparación a cuando es aplicado un flujo turbulento.

Junwem Tang et al (2010)[22].Estudiaron la velocidad de corrosión de un acero al carbono SAE-1020 en una solución de Na_2SO_4 con concentraciones de 0, 58.91, 198.99, 341.68 e 408.44 (mgL^{-1}) de H_2S y pHs de 6.43, 4.03, 3.31, 2.92, 2.67 a una temperatura de $90^{\circ}C$. Los resultados obtenidos por EIS presentaron un aumento de la velocidad de corrosión cuando se aumenta la concentración de sulfuro de hidrogeno, además mostraron que cuando la solución no tiene presencia de H_2S se presenta una difusión para bajas frecuencias y un comportamiento puramente capacitivo para altas frecuencias.

Los autores determinaron que para las diferentes concentraciones las gráficas EIS presentaron arcos que corresponden a la capacitancia de la doble capa (Cdl) y la capacitancia de las especies de corrosión formadas en la superficie del material (Ca). Concluyeron además que el principal producto de corrosión fue de mackinawita en un intervalo de pH entre 3 y 5, la película formada a raíz de este producto de corrosión alcanza su máxima espesura y provoca el quiebre de la misma, liberando producto de corrosión e dejando la superficie con cavidades producto de la corrosión localizada que sufre el material. Además de permitir el aumento de la velocidad de corrosión.

Estos resultados concordaron con el trabajo realizado por García et al (2009), quien estudio la resistencia a la corrosión por H_2S de un acero microaleado con

tres tratamientos térmicos realizados para obtener diferentes microestructura. Ellos observaron que para una microestructura ferrítica acicular los valores de velocidad de corrosión son menores en comparación a los valores obtenidos para las microestructuras ferrítica-bainítica y martensítica. [12].

3 MARCO TEORICO

3.1 ACERO DE ALTA RESISTENCIA Y BAJA ALEACIÓN (HSLA)

Son aceros denominados de baja aleación por tener bajos contenidos de carbono y cantidades moderadas de otros elementos de aleación, tales como cromo, molibdeno, niobio, níquel y vanadio, en porcentajes no superiores al 5%. Estos elementos de aleación asociados a los tratamientos termomecánicos permiten obtener una microestructura final de granos finos, con transformación de austenita de grano grueso a ferrita, la cual mejora las propiedades mecánicas particularmente de resistencia mecánica y otros atributos de fabricación tales como el costo al ser comparados con aceros convencionales.

Las características mecánicas son debidas a la granulación fina (6-7 μ m) que es obtenida durante el proceso de refinado de grano y a fenómenos de precipitación resultantes de la composición química y proceso de fabricación, esto generalmente envuelve laminación controlada seguida por un enfriamiento acelerado o por un tratamiento térmico de normalización. [11][20]

3.2 CORROSIÓN

De forma general la corrosión es un proceso resultante de la interacción de materiales metálicos, aleaciones o materiales no metálicos con medios que producen su degradación sea por interacción química o electroquímica favoreciendo el deterioro y la disminución de las propiedades iniciales de estos materiales. [2]

El resultado del proceso corrosivo del material con el medio ambiente es la formación de capas de productos de corrosión que pueden ser protectores o no, dependiendo del ambiente y/o el medio con el cual normalmente interactúan. Los agentes corrosivos generalmente presentes en medios como el petróleo crudo o

gas son O₂, S, H₂S, CO₂. El énfasis de este trabajo es estudiar la corrosión electroquímica del acero API X-80 en medios con presencia de sulfuros. [8]

3.2.1 Corrosión electroquímica

Se trata de un proceso espontaneo, ocurre cuando el metal o aleación está en contacto con un electrolito, y es ahí donde suceden las reacciones anódicas y catódicas simultáneamente. La transferencia de los electrones de la región anódica para la catódica es hecha por medio de un conductor metálico, y la difusión de aniones y cationes en la solución cierran el circuito eléctrico. La intensidad del proceso de corrosión es evaluada por el número de cargas de iones que se descarguen en el cátodo o por el número de electrones que migran del ánodo para el cátodo (Figura 1). [2][18]

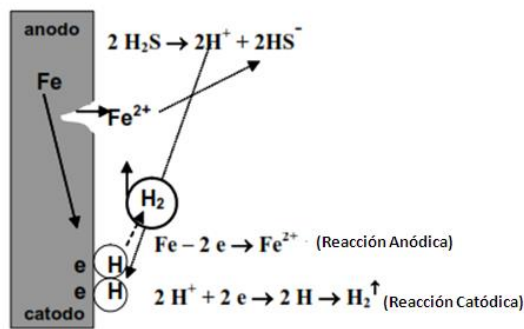


Figura 1. Pila de corrosión electroquímica del hierro en medio ácido. Fuente:[18]

En la zona anódica el metal se oxida siguiendo la reacción de la ecuación 1:



Los electrones libres o disponibles de la reacción anódica se trasladan hasta la zona catódica, en la cual son consumidos por la reacción catódica como se muestra en la ecuación 2:



3.2.2 Corrosión por picadura en presencia de H₂S

Este fenómeno es una forma de corrosión electroquímica localizada que se da en pequeñas regiones de la superficie metálica, formando cavidades mayores que su diámetro. Ocurre en metales o aleaciones que se pasivan y forman una película de productos de corrosión en la superficie del metal las cuales alcanzan un espesor máximo y después se disuelve dejando los orificios de corrosión.

La celda electroquímica del tipo localizada se inicia con pequeñas áreas anódicas y grandes áreas catódicas, constituyendo así un sistema que permite y/o favorece localmente la penetración vertical del material. El mecanismo representativo de la corrosión del acero (Fe) en soluciones acuosas con contenido de sulfuro de hidrogeno, en pH ácido, es mostrado en la Figura 2. [16]

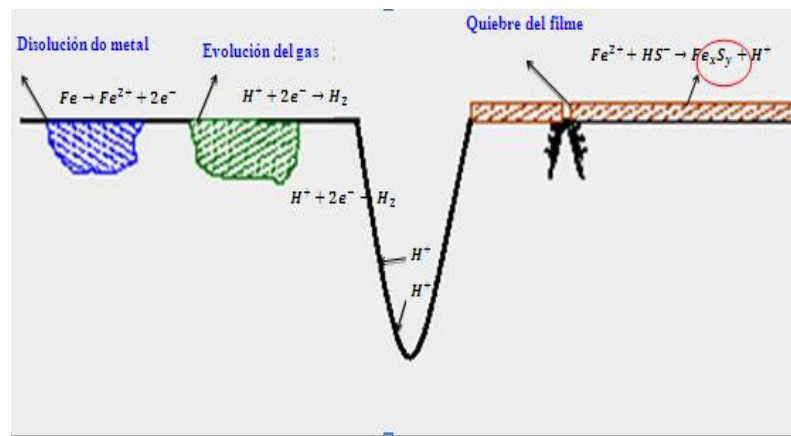


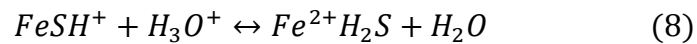
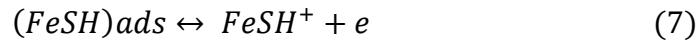
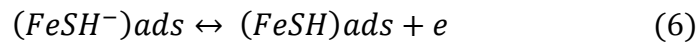
Figura 2. Mecanismo de corrosión por picadura en presencia de H₂S. Fuente:[16]

3.2.3 Corrosión asociada al sulfuro de hidrogeno (H₂S).

El sulfuro de hidrogeno (H₂S) es un gas incoloro, con olor desagradable (característico de la materia orgánica en descomposición), y altamente corrosivo, toxico y perjudicial para los seres humanos. Es parcialmente soluble en agua y en algunos solventes orgánicos como el metanol, la acetona entre otros, este compuesto puede formar especies químicas como HS⁻(sulfuro ácido) y S²⁻(sulfuro), y normalmente en la industria del petróleo el H₂S se encuentra presente

en el petróleo crudo, o puede ser producido por bacterias reductoras de sulfuro [17].

La corrosión asociada al H₂S se puede presentar como un deterioro superficial, parcial, estructural o total de los materiales. Esta forma de corrosión es conocida como corrosión acida del tipo sulfuro, permitiendo la formación de sulfuro de hierro en la superficie del metal que está siendo atacada. El producto de corrosión obtenido por la reacción del hierro con el sulfuro de hidrogeno generalmente se adhiere a la superficie del metal en la forma de polvo o incrustaciones negras. Las cuales aceleran el proceso de corrosión local, debido a que el sulfuro de hierro es catódico a la superficie metálica y eso produce picadura profunda. Las reacciones ocurren según el mecanismo propuesto por Cheng et al [6].



La especie efectivamente corrosiva es el ion bisulfuro (HS⁻), su concentración depende del pH del medio, que a su vez es regulado por las concentraciones relativas de H₂S. En la tabla 1 son presentadas las diferentes reacciones para cuando se varia el pH, entonces para un pH menor de 4 la forma mayoritaria es de H₂S sin disociación de sulfuro, pero para pHs entre 4 y 12 aparece el primer producto de disociación, el ion bisulfuro (HS⁻) y para pHs mayores el producto de disociación es sulfuro (S⁻), estas reacciones se presentan en medios acuosos. [17]

Tabla 1. Reacciones envueltas en la corrosión en medios acuosos.

$Fe^{2+} + HS^- \rightarrow Fe_xS_y + H^+$	Película de sulfuro de hierro	
$H_2S \rightarrow H_2S_{aq}$	pH < 4	Reacción Catódica
$H_2S \rightarrow H^+ + HS^-$	4 < pH < 12	
$HS^- + e^- \rightarrow H^+ + S^{2-}$	pH > 12	
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	Reacción Anódica	

Fuente: Autor

El proceso de corrosión con H₂S, forma una película de sulfuro de hierro (Fe_xS_y), el cual a pesar de facilitar la permeabilización del hidrogeno, puede actuar como barrera física entre el metal y el medio, atenuando la corrosión y consecuentemente la generación de hidrogeno. Estas películas varían mucho en términos de composición y estequiometria, por tanto, el efecto protector va a depender de las condiciones del medio en el que son formados (pH, concentración de sulfuros, existencia de cloruros, tiempo de formación, fase liquida o gaseosa), además de esto, el crecimiento de diferentes tipos de estructuras en una misma superficie también es posible. [4]

3.2.3.1 Especies químicas formadas en corrosión por H₂S

Diferentes especies químicas se pueden formar en el proceso de corrosión en presencia de H₂S. Esta capa de sulfuro formada sobre el acero varía mucho en composición química, estequiometria, estructura cristalográfica, porosidad y consecuentemente en poder de protección, de acuerdo a las condiciones del medio en el que son formadas (pH de la solución, concentración de H₂S, tiempo de formación e inmersión, composición de la solución etc.). Entre los diferentes tipos de estructuras o especies metaestables como la mackinawita puede formasen especies más estables como la piritita o la troilita.

La mackinawita (Fe_(1+x)S) es un compuesto deficiente en azufre, de coloración negra y opaca, es soluble en HCl concentrado (liberando H₂S), oxida rápidamente

al contacto con el aire formando otras especies. Con el aumento de la concentración de H_2S el espesor de la película aumenta, principalmente en pHs entre 3-5. Debido a los defectos cristalinos que posee su estructura sólida, este tipo de sulfuro de hierro no ofrece buenas características protectoras sobre el metal.

La pirrotita ($Fe_{(1-x)}$) es un compuesto deficiente en Fe, se puede llamar también de troilita cuando es estequiométrica, posee coloración marrón o negra, dependiendo de la temperatura y de la composición puede tener propiedades magnéticas.

La pirita (FeS_2) es la especie más abundante en la naturaleza, termodinámicamente favorecida, presenta buenas propiedades frente a la corrosión al igual que la pirrotita. [17]

3.2.4 Tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$)

Los tiosulfato son las sales del hipotético ácido tiosulfúrico $H_2S_2O_3$. Son estables en medios con pH básico y neutro, se descomponen bajo formación de azufre elemental, ácido sulfúrico (H_2S), óxido de azufre (IV) (SO_2) y trazas de otros compuestos azufrados en presencia de un ácido. Su estructura es tetraédrica con un átomo central de azufre rodeado de tres átomos de oxígeno y otro átomo de azufre. Los tiosulfato son fácilmente oxidables con el cloro Cl y pueden formarse con oxidantes suaves como el yodo elemental tetratonatos ($O_3S-S-S-SO_3^{2-}$). En la industria química es usado como reactivo e intermediario en la fabricación de otros compuestos.

En el estudio realizado por C. Duret-Thual et al [7] se presenta el papel que cumple el tiosulfato en la corrosión por picadura de la aleación Fe-17Cr en una solución de cloruro neutra. Los experimentos electroquímicos mostraron los efectos nocivos de la adición de tiosulfato, este efecto perjudicial de los tiosulfato en la resistencia a la picadura aumenta con el aumento del contenido de azufre en la aleación. Este efecto ocurre cuando el tiosulfato es susceptible a ser reducido

en la superficie de la aleación, los resultados obtenidos por XPS mostraron que el tiosulfato no se reduce en una película pasiva sino en la superficie libre de la aleación. Esta reducción permite la formación de islas de sulfuro y este crecimiento depende del tiempo de exposición en la solución con tiosulfato, indicando que los iones de tiosulfato pueden ser reducidos en la superficie del sulfuro. Según este mecanismo las inclusiones de sulfuro pueden ser sitios preferenciales para la reducción del tiosulfato y el posterior efecto de la picadura.

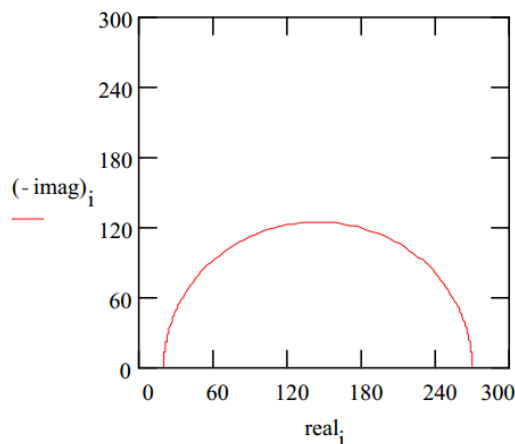
3.3 TÉCNICA ELECTROQUÍMICA PARA LA EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica conocida como EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), es una técnica de perturbación/respuesta que consiste en aplicar una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y medir su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. Esta técnica ofrece una información más real sobre el comportamiento electroquímico de una interface electrodo/Electrolito en un sistema. Para la interpretación de los resultados experimentales en términos de parámetros de corrosión se requiere establecer una analogía entre el sistema material-medio estudiado y un circuito equivalente constituido principalmente por una combinación de elementos eléctricos pasivos como resistencias, capacitancias e inductancias, que reproducen el comportamiento del material cuando sucede el proceso de corrosión. [13]

Para realizar un análisis de la información obtenida por medio de esta técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, se debe tener claridad del tipo de información requerida. Por lo tanto para estos análisis se consideran los resultados gráficos y los ajustes de datos a través de circuitos equivalentes.

Los datos obtenidos de los ensayos electroquímicos por medio de la técnica EIS pueden ser analizados a través de dos tipos de gráficas conocidas como *Nyquist* y *Bode*.

En la representación gráfica de *Nyquist*, la impedancia total Z es la compuesta por una parte real (Z'), localizada en el eje de la abscisa y una parte imaginaria (Z''), localizada en el eje de la ordenada, como se puede observar en la Figura 3. [13]



Fuente: [13]

Figura 3. Representación gráfica de Nyquist para la interpretación típica de circuitos simples.

Por otro lado los datos obtenidos por EIS son analizados ajustando los resultados a modelos de circuitos equivalentes, comúnmente usando resistencias (R), capacitancias (C) e inductancias (L) asociadas en serie o paralelo, obteniendo valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información tanto de velocidades de corrosión como del posible mecanismo de corrosión.

El número de circuitos equivalentes que puede representar el comportamiento de un sistema material/solución es casi infinito, pero existe una condición importante y es que en el momento de escoger dicho circuito este debe tener una explicación física del sistema.

4 METODOLOGÍA Y MÉTODO DE ENSAYO

4.1. Materiales

Los cuerpos de prueba fueron obtenidos a partir de tubería de acero API 5L X-80 usado para el transporte de petróleo y gas, el cual fue soldado longitudinalmente por el proceso de arco sumergido. Las muestras de material fueron cortadas en dimensiones de 20x120x20mm para la caracterización microestructural y el análisis de la composición química, como se presenta en la Figura 4(a). las probetas para los ensayos electroquímicos se mecanizaron con dimensiones de 17x60x3 mm teniendo especial cuidado para que el cordón de soldadura quedara en el centro del cuerpo de prueba, Figura 4(b).

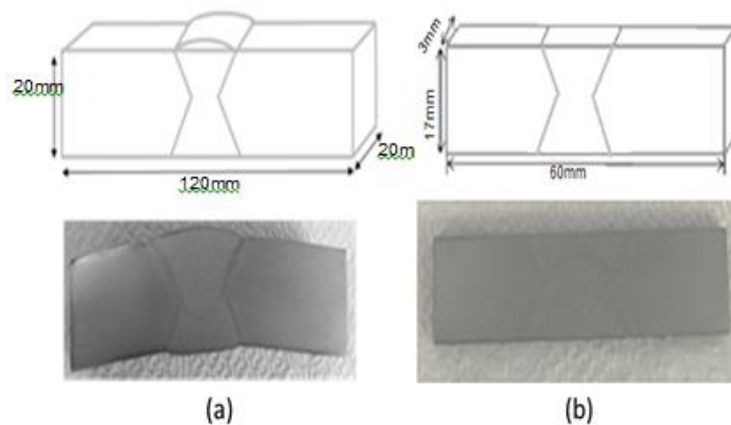


Figura 4. Cuerpos de prueba (a). Probeta para caracterización microestructural y análisis de composición química, (b). Probeta para ensayos electroquímicos. Fuente: Autor

4.1.1 Composición Química

El análisis químico del cuerpo de prueba (metal base y junta soldada) fue realizado por el método de espectroscopia de emisión óptica según la norma ASTM E 415 edición 2008 en cuatro puntos como se muestra en la Figura 5.

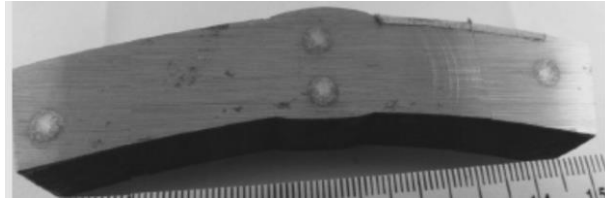


Figura 5. Cuerpo de prueba después del análisis químico. Fuente: Autor

En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos mediante el análisis químicos realizados a la probeta de acero API 5L X-80, los cuales muestran que la composición química de este acero está de acuerdo a los valores establecidos por la norma API 5L.

Para el cálculo de carbono equivalente (CE), se tuvo en cuenta el contenido de carbono, además de los elementos de aleación. Para el acero utilizado en este trabajo el porcentaje de carbono estuvo alrededor de 0.058%, por tanto la norma API 5L especifica que se debe usar la fórmula desarrollada por Ito e Bessyo la cual permite realizar los cálculos para aceros con hasta 0.12% de carbono y está dada por la ecuación (9) que es conocida como Pmc:

$$C_{eq}(P_{cm}) = C + \left(\frac{Si}{30}\right) + \left(\frac{Mn}{20}\right) + \left(\frac{Cu}{20}\right) + \left(\frac{Ni}{60}\right) + \left(\frac{Cr}{20}\right) + \left(\frac{Mo}{15}\right) + \left(\frac{V}{10}\right) + (5xB) \quad (9)$$

El carbono equivalente (CE) es una indicación de templabilidad del acero y permite determinar si éste necesita o no de un precalentamiento antes del proceso de soldadura, es decir cuanto mayor sea el carbono equivalente mayor será la temperatura de precalentamientos requerida y mayor la templabilidad. El conocimiento de estos parámetros permite controlar el crecimiento de precipitados de martensita que puedan tornar la estructura del material soldado frágil y susceptible a la fragilización por hidrogeno.

Para el acero trabajado el valor obtenido de carbono equivalente para el metal de base está por debajo del límite especificado por la norma, por lo tanto se puede asumir que el acero posee una susceptibilidad a la fragilización por hidrogeno baja.

Tabla 2. Resultados obtenidos en el analisis quimico.

Elemento	Símbolo	Metal Base (%)	Soldadura (%)	API 5L
Carbono	(C)	0,058	0,043	0,22
Silicio	(Si)	0,203	0,279	-
Manganeso	(Mn) ^a	1,71	1,59	1,85
Fósforo	(P)	0,023	0,025	0,025
Azufre	(S)	0,0031	0,0046	0,015
Cromo	(Cr)	0,131	0,098	-
Níquel	(Ni)	0,020	0,016	-
Molibdeno	(Mo)	0,192	0,181	-
Aluminio	(Al)	0,044	0,018	-
Cobre	(Cu)	0,011	0,049	-
Cobalto	(Co)	<0,0015	<0,0015	-
Titanio	(Ti)	0,015	0,013	c, d
Niobio	(Nb)	0,064	0,021	c, d
Vanadio	(V)	0,023	0,014	c, d
Tungsteno	(W)	0,024	0,032	-
Plomo	(Pb)	0,0040	<0,0030	-
Boro	(B)	0,0007	0,0025	-
Estaño	(Sn)	0,0014	0,0010	-
Zinc	(Zn)	<0,0020	<0,0020	-
Arsenio	(As)	0,0040	0,0032	-
Bismuto	(Bi)	0,0050	0,0020	-
Calcio	(Ca)	0,0032	0,0009	-
Cerio	(Ce)	<0,0030	<0,0030	-
Zirconio	(Zr)	0,0027	0,0026	-
Lantánido	(La)	<0,0010	<0,0010	-
Hierro	(Fe)	97,5	97,6	
Carbono equivalente	CE (Pmc)	0,1763		0,25

^a= por la reducción de 0.01% abajo del contenido de carbono máximo específico, un aumento de 0.05% encima del contenido de manganeso máximo específico es permitidos, hasta un valor máximo de 1.65% para X-56 y de 2.0% para el X-80.

c= Nb, V, Ti o sus mezclas pueden ser usadas a criterio del fabricante.

d= Nb+V+Ti debe ser menor a 0,15%. Fuente: Laboratorios Tork (Rio de Janeiro-Brasil)

4.1.2 Caracterización microestructural del metal base y la junta soldada.

El análisis microestructural fue realizado por medio de lupa estereográfica, microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido, para esto las superficies de las muestras fueron pulidas, utilizando una secuencia de lijas N° 150, 220, 320,

400, 600 y 1200. El pulimento fue hecho rotando las muestra 90° cada vez que se cambiaba la lija, seguido se realizó un pulimento en paños usando pasta de diamante de 6 μ m, 3 μ m y 1 μ m moviendo la pieza en dirección contraria al movimiento del paño como se muestra en la Figura 6.

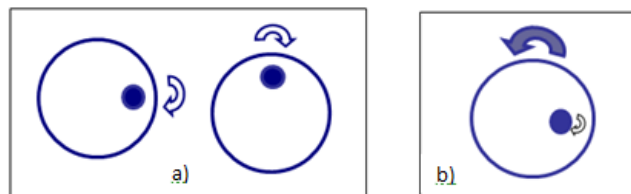


Figura 6. (a) pulimento de las piezas en las diferentes lijas. (b) pulimento de las piezas en los paños con las diferentes pastas de diamante. Fuente: Autor

A través de la lupa estereográfica fue posible observar las diferentes regiones de la junta soldada Figura 7. La zona afectada térmicamente; grano grueso (ZATGG) y grano fino (ZATGF), la línea de fusión (LF), el metal base (MB) y el metal de soldadura (MS).

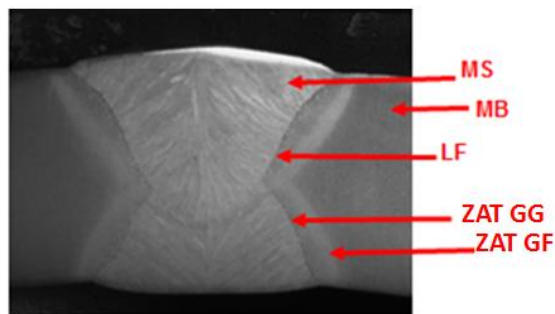


Figura 7. Macrografía tomada en la lupa estereográfica, del cuerpo de prueba como fue recibido. Fuente: Autor

Después de la preparación superficial de los cuerpos de prueba, estos fueron atacados químicamente con solución de Nital al 2% de 3 a 5 segundos, para revelar así la microestructura, esto siguiendo la norma ASTM E3 (Estándar Guide

for Preparation of Metallographic Specimens). Las figuras 8 a 11 presentaran la caracterización microestructural del material estudiado.

Los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización mostraron que la microestructura del material varía de una zona a otra, lo cual se debe al proceso de soldadura que aporta el calor suficiente para permitir este cambio.

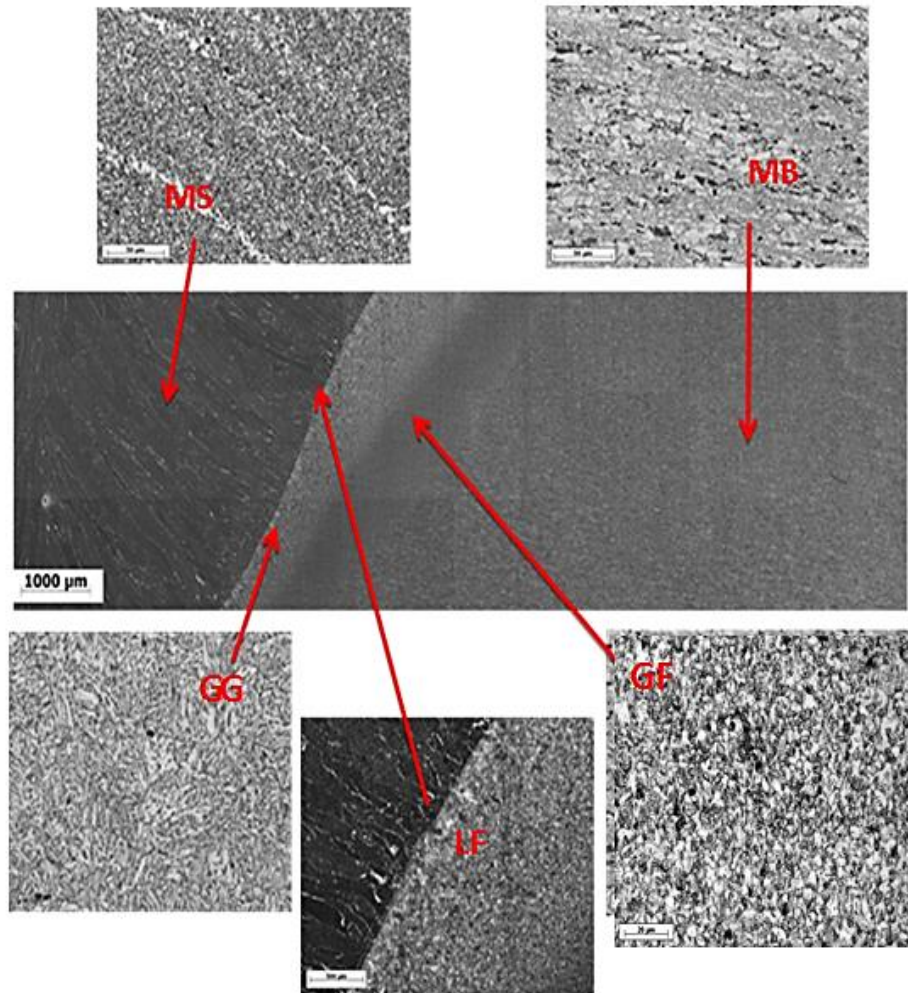


Figura 8. Caracterización a través de microscopia óptica de la junta soldada y metal base. Fuente: Autor

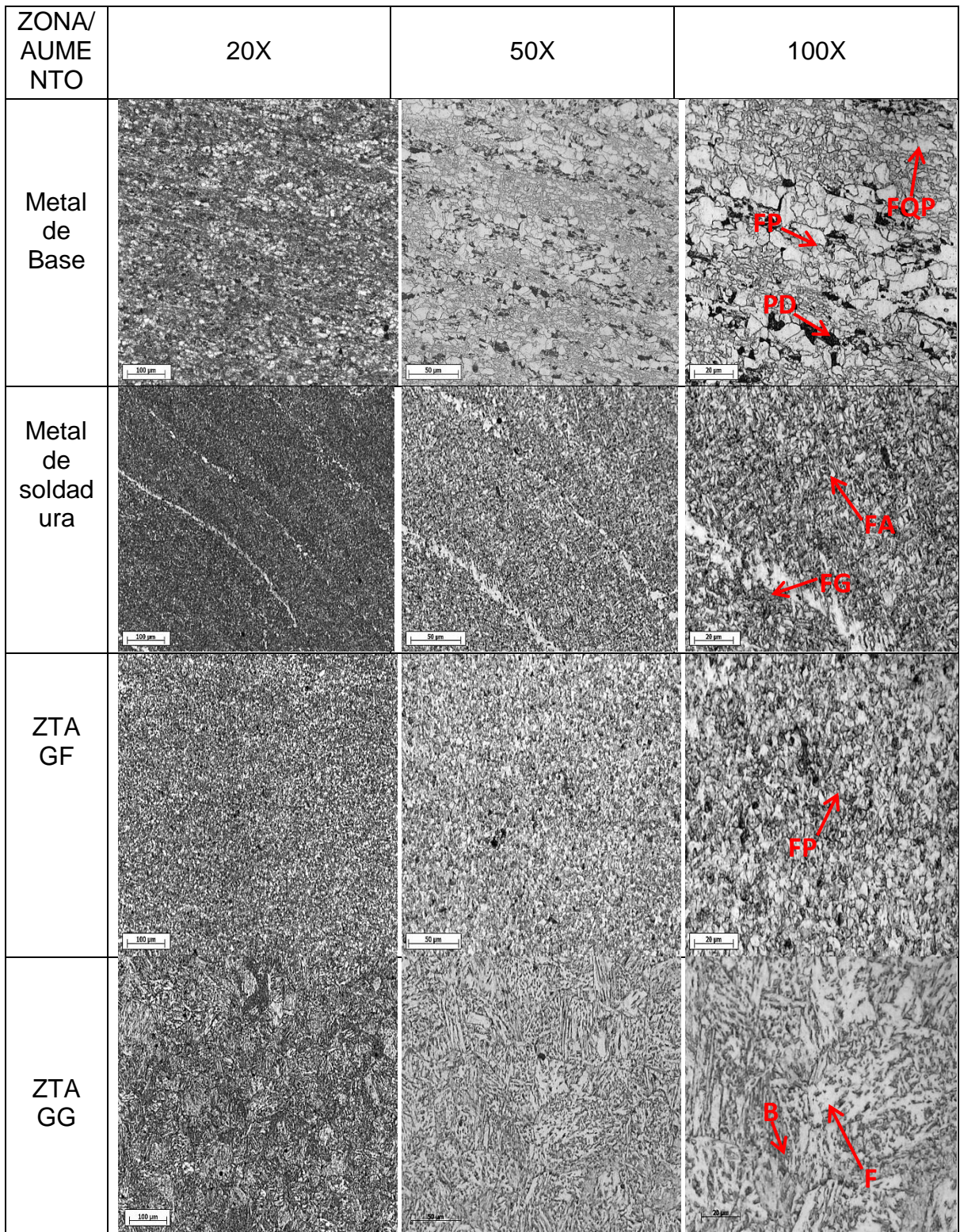


Figura 9. Micrografías tomadas por microscopía óptica de todas las zonas del acero a diferentes aumentos. Fuente: Autor

En la figura 9 es posible observar que el metal base posee una estructura de matriz ferrítica con presencia de ferrita poligonal (FP) y casi poligonal (FQP), además de perlita degenerada (PD).

Para el metal de soldadura la microestructura encontrada está compuesta de ferrita acicular (FA), ferrita de contorno de grano (FG), además de algunas inclusiones en la estructura.

La zona afectada térmicamente (ZAT), presenta una estructura compuesta de ferrita y bainita, con disolución de microconstituyentes AM. Y en algunas regiones de la ZAT de grano fino se puede observar ferrita poligonal y ferrita casi poligonal.

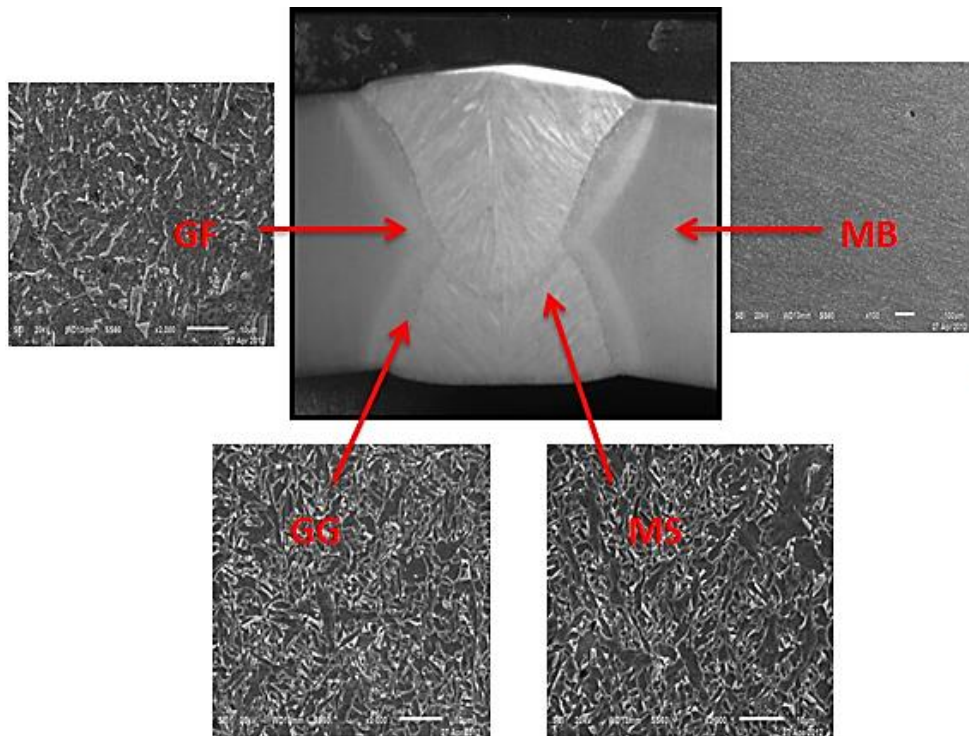


Figura 10. Caracterización a través de microscopía electrónica de barrido de la junta soldada y el metal base. Fuente: Autor

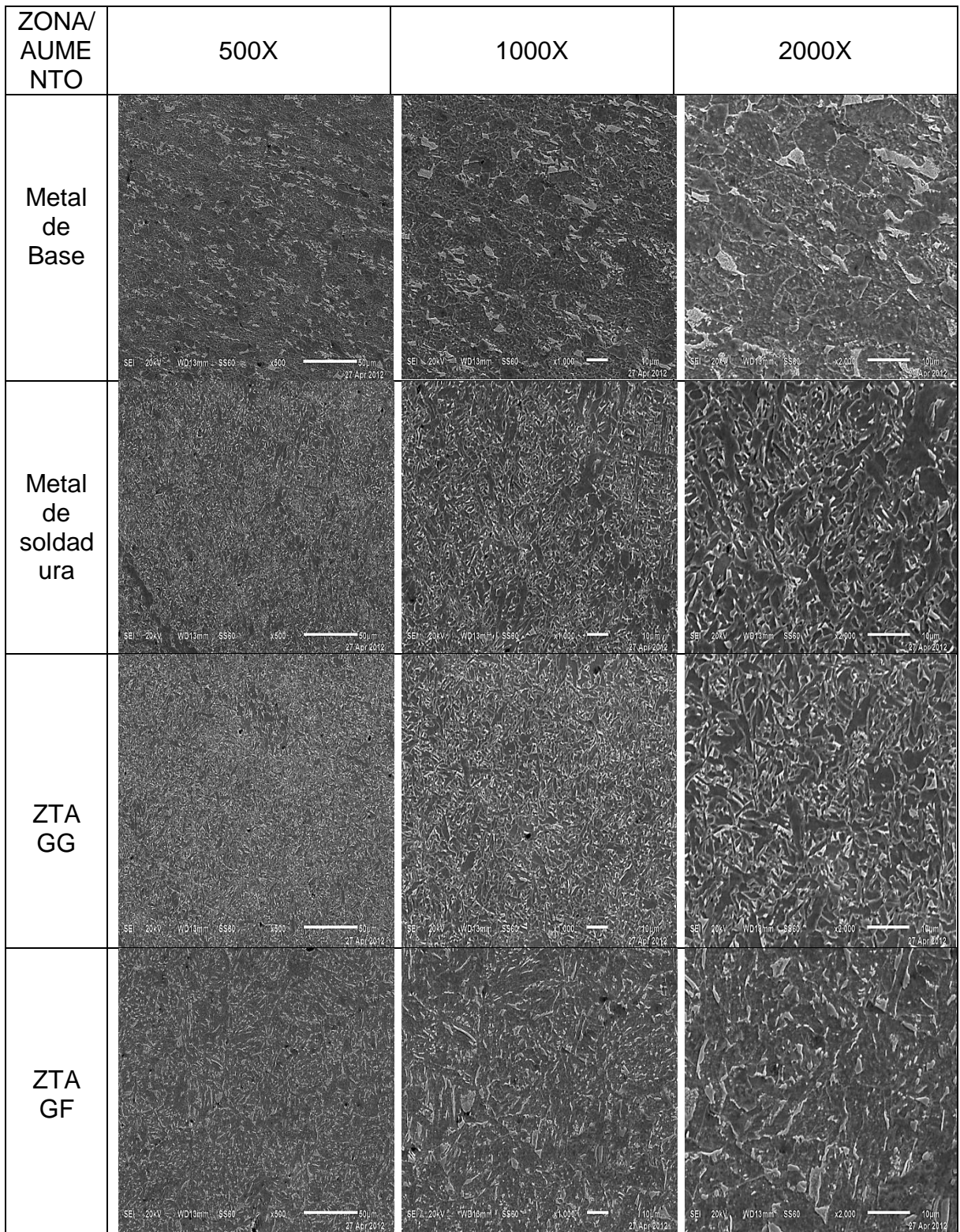


Figura 11. Micrografías tomadas por microscopia electrónica de barrido para todas las zonas de la junta soldada a diferentes aumentos. Fuente: Autor

Por medio de las micrografías de la figura 10 y 11 tomadas en el microscopio electrónico de barrido, es posible observar que el material como fue entregado presenta una superficie homogénea libre de imperfecciones, lo cual permitirá obtener valores más reales y que se ajusten a los procesos que ocurren en estas superficies.

4.1.3 Ensayo de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

El método de impedancia electroquímica presenta diversas ventajas comparado con el método de técnicas electroquímicas de corriente continua. Entre las ventajas esta la utilización de señales muy pequeñas que no causan perturbación alguna en las propiedades del sistema, la posibilidad de determinar las velocidades y los posibles mecanismos de corrosión, la resistencia a la polarización y la capacitancia de la doble capa, pueden ser determinadas en una misma medida. Sin embargo el método determina solamente la resistencia a la polarización del material, las curvas Tafel tienen que ser determinadas por otro método y estas junto a la R_p me permiten hallar las velocidades de corrosión.

La impedancia electroquímica aplica potenciales en intervalos de frecuencia de aproximadamente 10^{-3} a 10^4 Hz, con la finalidad de obtener la mayor información posible de los procesos de corrosión que ocurren en el sistema. Para estos ensayos las mediciones fueron realizadas con una amplitud de potencial de 10mV, tomando como referencia el potencial de corrosión y el intervalo de frecuencias de 100KHz a 0.1Hz.

Para tener una referencia de la velocidad de la corrosión del sistema en ausencia de sustancias agresivas como el H_2S , fueron realizados ensayos preliminares en salmuera sintética NaCl al 5% simulando agua de mar. En la tabla 3 se presenta la composición de la salmuera sintética (blanco). También fueron preparados medios corrosivos, basados en una solución de tiosulfato de sodio, ajustando el pH a valores de 5 (por medio de adiciones en pequeño porcentaje de ácido acético). Estos medios acuosos son caracterizados por la presencia de tiosulfato de sodio,

el cual genera indirectamente H₂S en el sistema; al electrolito entrar en contacto con la superficie metálica. Los valores de concentración de H₂S fueron variados aumentando las concentraciones de moles de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) como se indica en la tabla 3.

Tabla 3. Composición de cada una de las soluciones usadas en los ensayos electroquímicos. Fuente: Autor

Componentes	Tiosulfato de Sodio (Na ₂ S ₂ O ₃)	Cloruro de Sodio (NaCl)	pH
Salmuera (Blanca)	-----	5%	5.0
Solución 1	10 ⁻³ mol/l	5%	5.0
Solución 2	10 ⁻² mol/l	5%	5.0

Para la realización de los ensayos por la técnica EIS se utilizó una celda electroquímica (Figura 12) con tres electrodos, utilizando como electrodo de trabajo el metal base o junta soldada, electrodo de referencia de Ag/AgCl, contraelectrodo una placa de platina y como equipo un potenciostato Ivium CompactStat Electrochemical Interfase (Pontificia Universidade Catolica do Rio de Janeiro, Brasil).

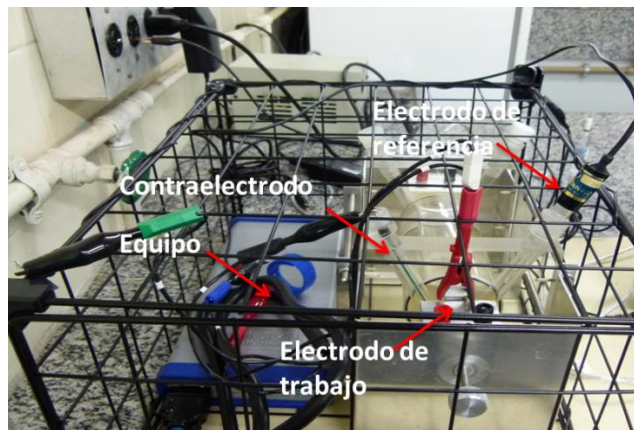


Figura 12. Montaje de la celda electroquímica para la realización de los ensayo de impedancia electroquímica. Fuente: Autor

Una vez establecidos los parámetros anteriormente mencionados, los cuerpos de prueba fueron expuestos al contacto con el medio, el sistema se dejó estabilizar por un periodo de 3h. Lograda la estabilización del sistema, fueron tomadas las medidas de impedancia electroquímica que se realizaron para tres cuerpos de prueba diferentes buscando una buena reproductibilidad del ensayo. Estas medidas fueron analizadas por medio del Software IviumSoft, utilizando los gráficos de Nyquist y el respectivo circuito equivalente para cada ensayo. Para la realización de los cálculos se tomó un valor promedio arrojado por los cuerpos de prueba, tanto para el metal base como la junta soldada en los diferentes medios.

5 RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

5.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

Los resultados correspondientes a la aplicación de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), como se dijo anteriormente es una técnica que permite obtener información referente a los mecanismos de corrosión, formación de capas de productos de corrosión o capas pasivas, entre otra diversidad de procesos químicos que ocurren en la interface metal/solución, los cuales serán presentados en este capítulo.

Los resultados fueron obtenidos y analizado para los diferentes medios corrosivos en los cuales el material fue expuesto, los datos fueron ajustados a diferentes modelos de circuito equivalente, obteniéndose parámetros eléctrico tales como la capacitancia (C), resistencia de la solución (Rs), resistencia a la polarización (Rp) entre otros. Estos parámetros permitirán relacionar el comportamiento electroquímico del sistema y los procesos que están ocurriendo. Con el complemento de datos de los ensayos electroquímicos con corriente directa (curvas Tafel) realizados en el proyecto global, será posible obtener información referente a las velocidades de corrosión del sistema en la diferentes condiciones del ensayo.

5.1.1 Velocidades de corrosión determinadas por el método de espectroscopia de impedancia electroquímica:

En esta etapa del trabajo fueron realizados los ensayos para tres muestras por cada uno de los cuerpos de prueba expuestos a las diferentes condiciones del ensayo, es decir en salmuera (blanco), solución 1 (10^{-3} M de Tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)) y solución 2 (10^{-2} M de Tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)), pH 5, temperatura ambiente y presión normal, esto con el fin de estudiar las velocidades de corrosión de las muestras de acero API 5L X-80 del metal base y la junta longitudinal.

En la Figura 13 se presentan los gráficos de Nyquist representativos, obtenidos por medio del programa IviumSoft para los diferentes ensayos en las condiciones mencionadas anteriormente, teniendo una área expuesta de 0.724cm^2 , con un tiempo de estabilización del sistema de ± 3 horas.

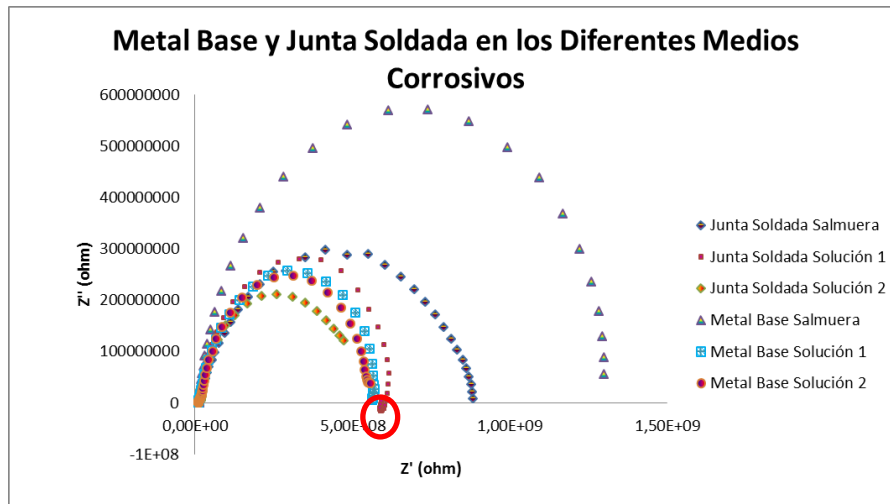


Figura 13. Gráficos de Nyquist del acero API 5L X-80 expuesto en diferentes medios corrosivos. Fuente: Autor

En la Figura 13 es posible observar que los cuerpos de prueba en la salmuera sintética tienen un comportamiento similar en la formación de los semicírculos (loops) de Nyquist, pero para la junta soldada este loop tiende a ser un poco más achatado, además de presentar una disminución del arco capacitivo y del diámetro del semicírculo, lo que significa la disminución de la resistencia a la polarización y posible aumento de la corriente de corrosión y la velocidad de degradación del material.

Por otro lado los semicírculos de Nyquist mostrados para el metal base y la junta soldada en la solución 1, presentan casi el mismo diámetro del semicírculo y radio del arco capacitivo, su diferencia está en el hecho de la formación de un arco inductivo para la zona de baja frecuencia en la junta soldada (se indica con el círculo rojo), esto se podría atribuir al tiempo de relajación de las especies intermedias absorbidas [20].

En los resultados obtenidos para la solución 2, se observa la formación incompleta de los loops capacitivos para los cuerpos de prueba en esta solución. En la figura 13 el arco capacitivo formado por el cuerpo de prueba de la junta soldada tiende a no cerrar para el barrido de frecuencias establecido al inicio de la prueba, esto se podría atribuir a que el intervalo de frecuencias escogidas es muy pequeño.

La tabla 4 presenta los valores obtenidos en los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica en los diferentes medios corrosivos. Los valores de R_p (resistencia a la polarización) fueron tomados de los datos de impedancia electroquímica simulados por los circuitos equivalentes para cada uno de los experimentos realizado. Los cálculos de la velocidad de corrosión y densidad de corriente fueron determinados siguiendo las ecuaciones 10 y 11.

Conocidos los valores de R_p , la densidad de corriente de corrosión fue calculada a través de la ecuación de Stern-Geary [4]:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (10)$$

Los cálculos de las constantes de Tafel (B) fueron tomados de los ensayos de las curvas de polarización de Tafel realizados en el proyecto global realizado por la Doctora Adriana Forero [9], tomando como base las pendientes anódicas y catódicas y aplicando la ecuación (17):

$$B = \frac{(b_a b_c)}{2.303(b_a + b_c)} \quad (11)$$

b_a = Pendiente de la curva Tafel anódica (V/dec)

b_c = Pendiente de la curva Tafel catódica (V/dec)

Para determinar la velocidad de corrosión se utilizó la ecuación 12:

$$V_{corr} = \frac{0.13 I_{corr} PE}{\rho} \quad (12)$$

V_{corr} = velocidad de corrosión en mmy ou mpy

PE = peso equivalente del metal en g (27,9g)

ρ = densidad del metal en g/cm^3 . (7,85 g/cm^3)

Tabla 4. Valores de la resistencia a la polarización (Rp), densidad de corriente de corrosión (Icorr), velocidad de corrosión (Vcorr) de los diferentes sistemas. Fuente: Autor

Medio	Material	RP (Ω)	RP (Ω) media	RP ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	RP ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) media	B (V/dec)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Vcorr (mpy)	Vcorr (mmy)
Salmuera (Blanco)	MB CP1	1315,79	1296,63	947,37	933,57	0,00225	2,4008	1,1092	0,0281
	MB CP2	1277,47		919,78					
	MS CP1	867,27	813,95	624,43	586,04				
	MS CP2	760,63		547,65					
Solución 1	MB CP1	543,67	601,17	391,44	432,84	0,0018	4,2118	1,946	0,0494
	MB CP2	658,67		474,24					
	MS CP1	583,49	570,255	420,11	410,58				
	MS CP2	557,02		401,05					
Solución 2	MB CP1	427,42	477,76	307,74	343,99	0,0017	4,8804	2,2549	0,0572
	MB CP2	528,1		380,23					
	MS CP1	460,69	474,775	331,7	341,84				
	MS CP2	488,86		351,98					

Los valores de velocidad de corrosión presentados en la tabla 4, indican que estas fueron mayores para la junta soldada en comparación con las del metal base en cada uno de los medios de ensayo. Además de esto es posible observar que la velocidad de corrosión aumenta a medida que aumenta la concentración de tiosulfato de sodio, siendo para la salmuera menor y para la solución 2 mayor. Por tanto no se presentó una formación de capas de producto de corrosión con características protectoras que causaran algún efecto en las velocidades de corrosión.

5.1.2 Comparación de los resultados obtenidos para los cuerpos de prueba expuestos en los diferentes medios corrosivos

En la Figura 14 se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos para el metal base expuesto en los tres medios corrosivos. En la Figura 14 es posible observar que los arcos capacitivos para las soluciones 1 y 2 son casi iguales, pero a

diferencia del arco capacitivo de la salmuera estos arcos son menores. Estos semicírculos de las dos soluciones con contenido de tiosulfato mostraron una disminución en el diámetro, lo que indica que hay una disminución de la resistencia a la polarización (R_p) del metal base en estos medios.

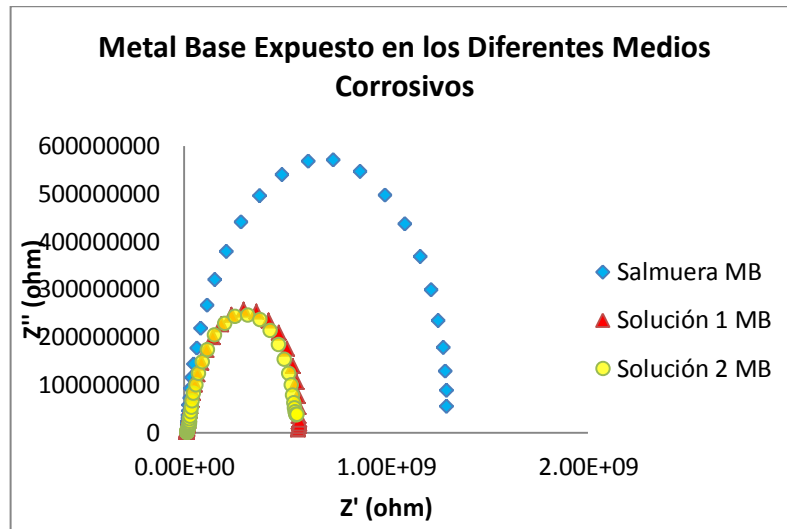


Figura 14. Gráficos de Nyquist del acero API 5L X-80 metal base expuesto en diferentes medios corrosivos. Fuente: Autor

Tabla 5. Valores de corrosión para el metal base en los diferentes medios corrosivos. Fuente: Autor

Velocidades de corrosivo MB (mmy)	
Salmuera	0,02817
Solución 1	0,0494
Solución 2	0,0573

Los datos de velocidad de corrosión registrados en la tabla 5 indican que el metal base tiene una mayor resistencia a la corrosión en la salmuera, que la presentada por los medios con presencia de tiosulfato de sodio, pero se puede ver una diferencia no tan significativa de velocidades entre las soluciones, esto podría ser atribuido a que la diferencia de la concentración de tiosulfato no es suficiente para causar una variación significativa en la resistencia a la polarización del metal.

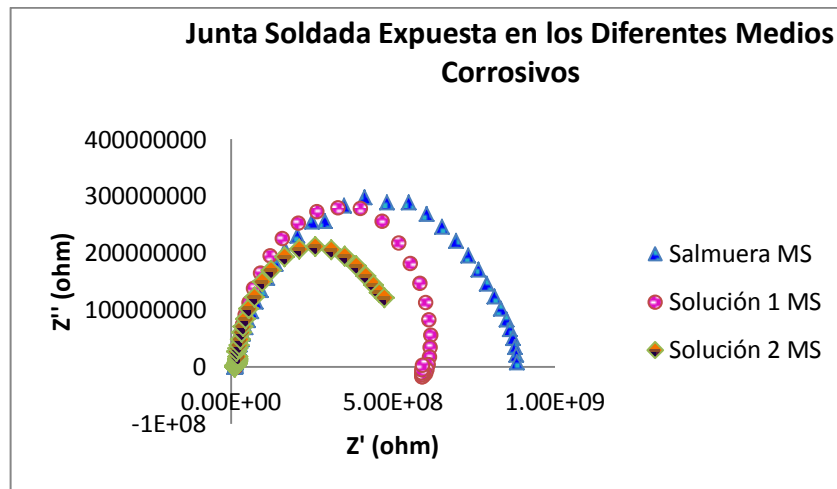


Figura 15. Gráficos de Nyquist del acero API 5L X-80 junta soldada expuesto en diferentes medios corrosivos. Fuente: Autor

Tabla 6. Valores de corrosión para la junta soldada en los diferentes medios corrosivos. Fuente: Autor

Velocidades de corrosión JS (mmy)	
Salmuera	0,03878
Solución 1	0,05591
Solución 2	0,0617

A partir de los resultados obtenidos en la Figura 15 para la junta soldada en los tres medios corrosivos, es posible observar que los arcos capacitivos varían considerablemente para cada solución. Comparando la salmuera con las soluciones 1 y 2 se puede ver que esta presenta un arco capacitivo con mayor diámetro del semicírculo, lo que permite concluir que para este medio la junta soldada presenta mayor resistencia a la polarización, por tanto menor i_{corr} y mayor resistencia a la corrosión. Según la tabla 6 las velocidades aumentan considerablemente al pasar de la salmuera a las soluciones con presencia de tiosulfato de sodio.

Los resultados gráficos mostraron que los arcos capacitivos formados para la junta soldada en estas soluciones son muy diferentes entre sí, ya que para la solución 1 se registró la formación de un arco inductivo para bajas frecuencias, esto

posiblemente ocasionado por la adsorción o disolución de especies en la superficie metálica, debido a un cambio de potencial. Por otro lado es posible observar que en la solución 2 el arco capacitivo no consigue cerrar (corte con el eje de la abscisa), para el barrido de frecuencias aplicado, lo que indica que el intervalo de frecuencias no fue lo suficientemente amplia para tener una mejor interpretación del proceso.

5.1.3 Circuitos equivalentes y parámetros eléctricos:

En la Figura 16 se puede observar un ajuste casi perfecto entre el arco formado por los datos experimentales y la línea del arco formado por el circuito equivalente simulado, este ajuste se obtuvo usando el elemento de fase constante CPE con el valor de $n=0.9$. Este circuito equivalente que representa un sistema de corrosión simple se adapta muy bien a la mayoría de los ensayos realizados, excepto a los datos obtenidos para la junta soldada en la solución 1, la cual mostro un comportamiento diferente y los posibles circuitos equivalentes que mejor se adaptan a este comportamientos poder ser observados en la Figura 17 y 18, donde se observa la presencia de una inductancia como representación del arco capacitivo formado en las bajas frecuencias (indicando en los círculos rojos). Los demás gráficos simulados para los diferentes ensayos ver ANEXO 1.

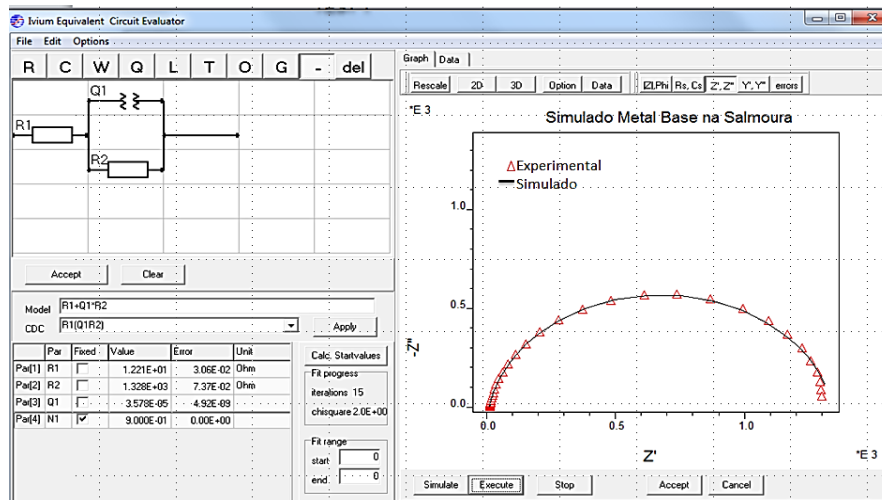


Figura 16. Representación del ajuste obtenido para la simulación del circuito equivalente con los datos experimentales para el metal de base en Salmoura (blanco). Fuente: Autor

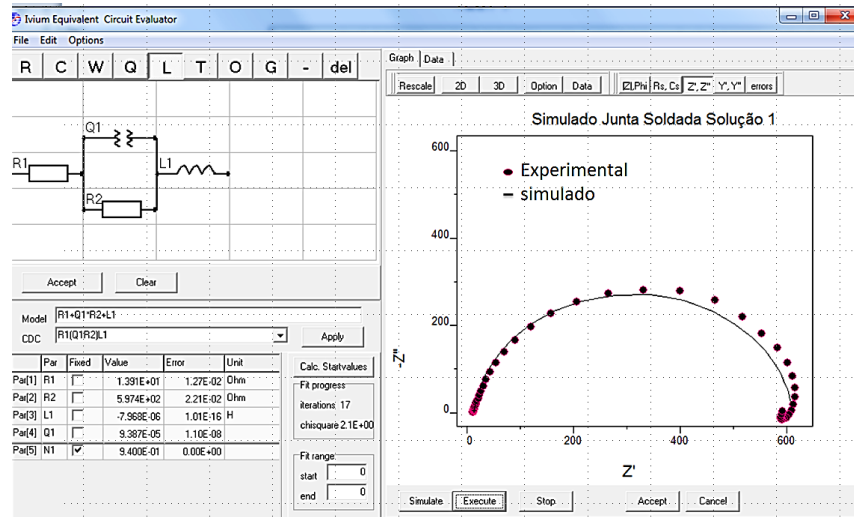


Figura 17. Representación del ajuste obtenido para la simulación del circuito equivalente con los datos experimentales para la junta soldada en la solución 1, arco inductivo a bajas frecuencias. Fuente: Autor

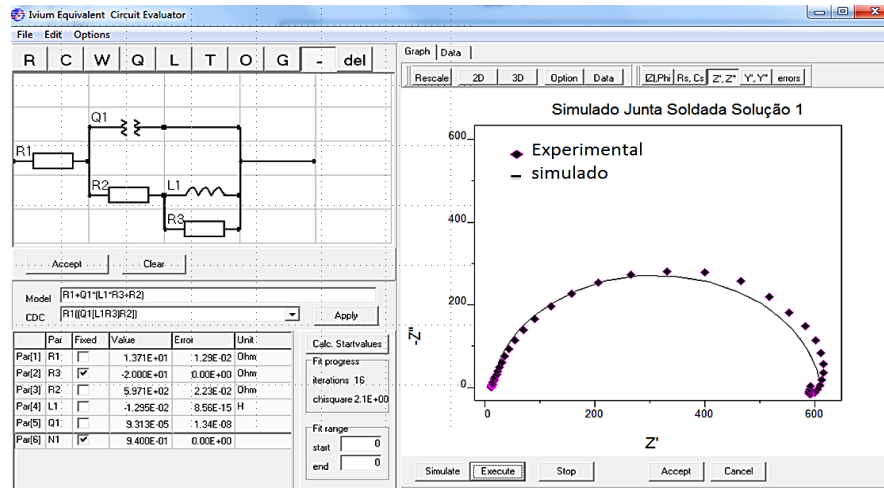


Figura 18. Representación del ajuste para la simulación del circuito equivalente con los datos experimentales para la junta soldada en la solución 1, cuando presenta un arco inductivo para la zona de bajas frecuencias. Fuente: Autor

El análisis cuantitativo de los circuitos equivalentes obtenidos para los diferentes comportamientos del material en los medios de ensayo fue realizado a partir de los tres modelos presentados en la Figura 19. Algunos autores [18,5] describen circuitos similares a los de la Figura 19, para discutir el proceso de corrosión en medios con presencia de H_2S .

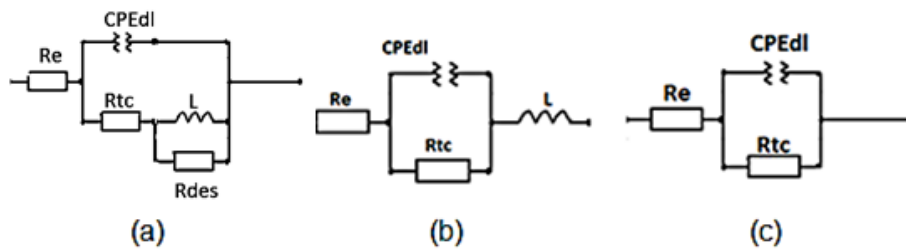


Figura 19. Esquemas de los circuitos eléctricos equivalentes utilizados para explicar los posibles mecanismos de reacción que pueden ocurrir en la superficie metálica (a) adsorción y disolución de especies. (b) adsorción. (c) corrosión simple. R_e : resistencia del electrolito. $CPEdl$: elemento de fase constante de la doble capa eléctrica. R_{tc} ou R_p : resistencia a la polarización. L : inductancia. R_{des} : Resistencia de adsorción y disolución de especies. Fuente: Autor

La determinación de los parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste de los circuitos equivalentes, utilizando el programa IviumSoft, permite la obtención de los valores de la resistencia del electrolito o solución (R_e), resistencia a la polarización (R_p), capacitancia de la doble capa eléctrica ($CPEdl$), inductancia (L), resistencia de adsorción y disolución (R_{des}). En los tres modelos de circuitos equivalente la capacitancia de doble capa se ve afectada por las imperfecciones de la superficie, por tanto es simulada como una capacitancia no ideal representada con el elemento de fase constante ($CPEdl$).

El circuito (a) y (b) simula específicamente los procesos que ocurren en la superficie de la junta soldada en la solución 1, además de presentar los elementos característicos para un sistema de corrosión simple, y adicionando un arco inductivo para bajas frecuencias por medio de una inductancia, este elemento es característico de procesos de adsorción en medios con presencia de sulfuros. Según Huan et al, este arco inductivo puede ser atribuido a la relajación del hidrogeno adsorbido sobre la superficie del metal. Otras posibles hipótesis para explicar el arco inductivo son la disolución de especies adsorbidas, tales como H_2S , HS^- o S^{2-} [12]. En el circuito (a) y adicionando además del arco inductivo otro

elemento (Rdes) que representa la resistencia a la adopción y disolución de especies, para nuestras condiciones de ensayo la especie sería el H₂S.

Tabla 7. Parámetros extraídos de los circuitos equivalentes para los experimentos realizados en los diferentes medios corrosivos. Fuente: Autor

Medio	Material	RP (Ω)	RP (Ω) media	Re (Ω)	Re (Ω) media	CPE (s ⁿ /Ωcm)	Cdl (1/Ωcm)
Salmuera (Blanco)	MB CP1	1315,79	1296,63	12,21	10,87	3,58E-05	4,54E-05
	MB CP2	1277,47		9,53			
	MS CP1	867,27	813,95	12,63	16,8		
	MS CP2	760,63		20,97			
Solución 1	MB CP1	543,67	601,17	15,43	13,93	1,80E-05	2,11E-05
	MB CP2	658,67		12,43			
	MS CP1	583,49	570,255	13,91	13,995		
	MS CP2	557,02		14,08			
Solución 2	MB CP1	427,42	477,76	12,59	14,205	5,82E-04	6,99E-04
	MB CP2	528,1		15,82			
	MS CP1	460,69	474,775	13,1	14,02		
	MS CP2	488,86		14,94			

La tabla 7 presenta los valores representativos para las resistencias y los elementos de fase constante obtenidos de los ajustes de los datos experimentales, utilizando los circuitos mostrados en la Figura 19.

El elemento de fase constante (CPE) puede ser convertido a un capacitor puro o ideal según la ecuación 13.

$$Cdl = CPE \left[\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_p} \right]^{n-1} \quad (13)$$

Como se mencionó anteriormente, los valores obtenidos para la resistencia la polarización (Rp) en la salmuera fueron mayores al compararlos con los valores obtenidos para las soluciones 1 y 2. Según Mendes [17], la capacitancia permite analizar el grado de protección de la capa de productos de corrosión formados en la superficie metálica, es decir, que este parámetro está relacionado con la formación de una película perfecta (continua) o imperfecta (porosa) y su cinética

de disolución. Otras hipótesis sustentan que el aumento de la capacitancia está relacionado con el aumento del área superficial o el aumento de la rugosidad debido a la evolución de procesos de corrosión. Para nuestro caso, los valores de C_{dl} (que fueron el resultado de la corrección de los datos obtenidos por los elementos de fase constante CPE), muestran un incremento a medida que los valores de R_p disminuyen, esto podría representar la formación de una película de productos de corrosión sin características protectoras en los medios con mayor concentración de H_2S o una cinética de disolución de la película formada sobre la superficie metálica más rápida en los medios con las concentraciones de H_2S más altas.

5.1.4 Análisis visual y microscopio de las superficies ensayadas por la técnica de EIS

Después de realizado cada ensayo fueron analizadas visualmente las superficies de los cuerpos de prueba, estas evidenciaron el ataque corrosivo del medio por la precipitación de una capa de productos de corrosión de forma circular y de color negro en la área que estuvo en contacto con el medio, como se la Figura 20. Estas capas mostraron una apariencia de poca adherencia y fácil remoción sin dejar daño severo evidente en la superficie.



Figura 20. Fotografías de los cuerpos de prueba ensayados en la solución 1, después de realizado las pruebas de EIS. (a) Ensayo en el metal base, (b) Ensayo en la junta soldada. Fuente: Autor

Fue realizado el análisis microscópico de estas superficies para determinar el tipo de corrosión presente y la severidad del daño causado por el ataque agresivo de los medios de ensayo. El procedimiento de preparación de las muestras fue el

mismo utilizado para la caracterización microestructural, pasando desde la lija 400 hasta 1200 y por los paños con pasta diamante de 6 μ , 3 μ e 1 μ , seguido de un ataque químico con Nital al 2% por un tiempo de 5s, siguiendo la norma ASTM G1-03 de preparación de muestras para análisis microestructural.

En la Figuras 21 y 22 es posible observar que las superficies metálicas (metal base y junta soldada) sufrieron corrosión localizada tipo picadura, en todos los medios evaluados.

5.1.4.1 Caracterización superficial del material en salmuera

En la figura 21 se puede observar la presencia de picadura en el material, especialmente en la zona de la ZAT, la densidad de la picadura aumenta para la solución 1 y la solución dos respectivamente. (ANEXO 2)

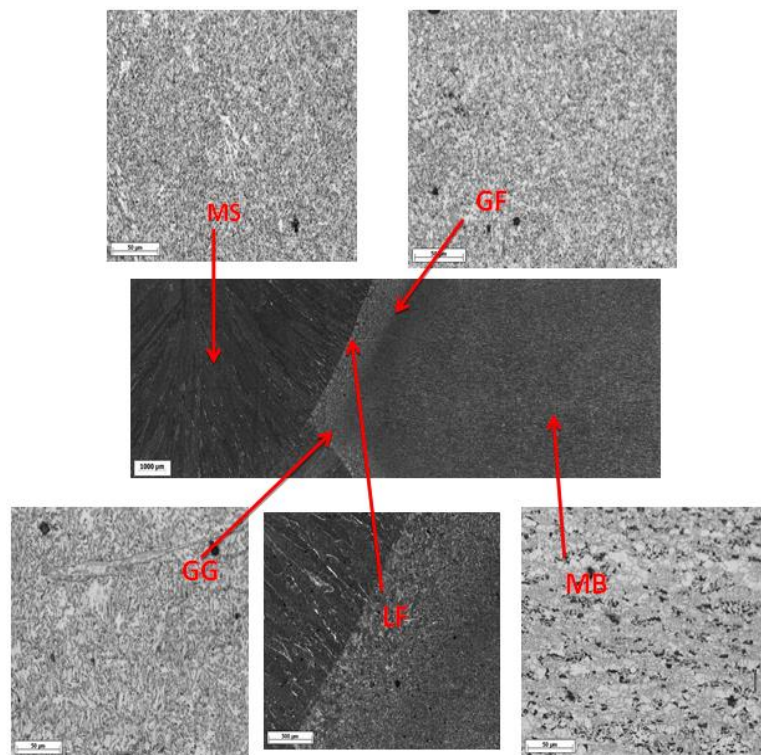


Figura 21. Caracterización a través de microscopía óptica del metal base y junta soldada después de realizado el ensayo electroquímico realizado en salmuera.

Fuente: Autor

De forma general, se puede observar mediante la microscopía óptica que la mayor concentración de picadura ocurre en la ZAT (tanto en la zona de grano grueso (GG) como en la zona de grano fino (GF)), indicando un ataque preferencial en esta zona, independientemente del medio de exposición. Este ataque localizado puede ser atribuido a las propiedades microestructurales del acero, donde el material de base presenta una mayor resistencia a la corrosión y el que a su vez tenía una microestructura diferente a la de la junta soldada.

En la Figura 22 se presentan las microfotografías tomadas en el microscopio electrónico de barrido para los cuerpos de prueba ensayados. Se puede observar la picadura formada en la superficie del material. En el (ANEXO 2) puede ser observado el picado en las diferentes zonas de los cuerpos de prueba.

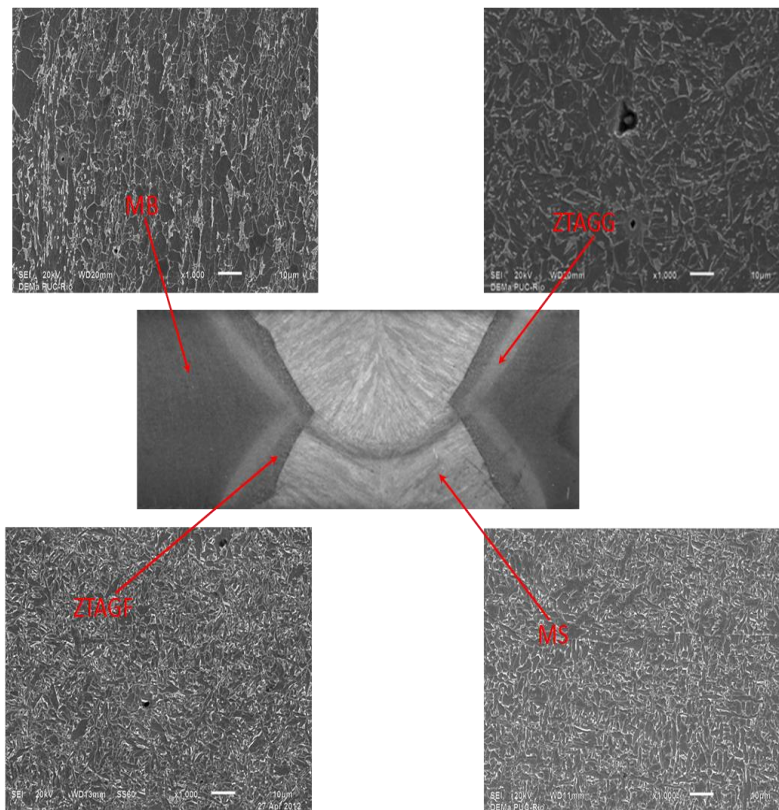


Figura 22. Caracterización a través de microscopía electrónica de barrido.

Fuente: autor

6 DISCUSIÓN FINAL DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

6.1 Efecto de la Microestructura

Los valores obtenidos de la velocidad de corrosión fueron menores para el metal base con microestructura ferrítica, con presencia de microconstituyentes austenita-martensita (AM) y agregados eutectoides (perlita). En el análisis microscópico y visual de las superficies ensayadas en los diferentes medios, fue observado que el conjunto de microestructuras presentes en las diferentes regiones de la ZAT (ZAT GG y ZATGF) constituidas principalmente por una estructura ferrítica bainítica, con disolución del microconstituyentes AM, sufrió un ataque localizado más severo, lo cual se confirmó con los mayores valores de velocidad de corrosión calculados para la junta soldada.

Estos resultados están de acuerdo con el trabajo realizado por Garcia et al [14], quien estudio la resistencia a la corrosión por H_2S de un acero micro aleado con tres tratamientos distintos para obtener microestructuras diferentes. Ellos observaron que para una estructura ferrítica acicular los valores de velocidad de corrosión son menores en comparación con los valores obtenidos para las microestructuras ferrítica-bainítica y martensítica [13]

6.2 EIS del acero API 5L X-80 en diferentes soluciones.

Como se indicó en el análisis de los diagramas de Nyquist la solución 2 presento los menores valores de resistencia a la polarización (R_p) con los cuales se encontraron valores de velocidad de corrosión mayores para este medio, indicando que para las condiciones de estudio establecidas, la presencia de un mayor contenido de H_2S en el sistema acelera los procesos anódicos y catódicos que ocurren en la superficie del metal, esto también fue observado por Ma et al. [14]

En los ensayos de impedancia electroquímica no se tuvo evidencia de la posible formación de una película protectora de productos de corrosión en la superficie

metálica, una vez que no hubo formación de un segundo arco o semicírculo capacitivo en los diagramas de Nyquist, sin embargo en el análisis visual se observó la formación de una película de productos de corrosión de color negro sobre la superficie del electrodo. La no detección de esta película en los ensayos de impedancia puede ser explicada por una posible formación y disolución continua de la película o por la formación de una película demasiado porosa e imperfecta, la cual no presento características protectoras. La inestabilidad de la película formada se puede atribuir al poco tiempo de exposición en los medios corrosivos y al pH que no permitieron la formación estable de estas capas de productos de corrosión. [21]

Los resultados obtenidos a través de los circuitos equivalentes tuvieron una óptima correlación con los datos experimentales. Por medio de los valores obtenidos de R_p fue posible calcular las velocidades de corrosión para cada sistema y observar que la disminución de esta indica una mayor disolución anódica, que a su vez está acompañada del aumento de la C_{dl} , permitiendo analizar las características protectoras o no de la película de productos de corrosión formadas, como se muestra en la tabla 7.

Los valores de velocidad de corrosión entre 0.028 y 0.061 mmy, obtenidos para los diferentes ensayos en este trabajo, se encontraron en el intervalo de corrosión baja, según la norma NACE-RP-07-75 [19].

Corrosión Uniforme (mm/año)	Corrosión por picadura (mm/año)	Corrosividad
<0,025	<0,13	Baja
0,025 a 0,12	0,13 a 0,20	Moderada
0,13 a 0,25	0,21 a 0,38	Alta
>0,25	>0,38	Severa

7 CONCLUSIONES

Los resultados correspondientes a las aplicación de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), mostraron que a medida que aumenta la concentración de tiosulfato de sodio que es el encargado de generar H_2S indirectamente en la solución, se da una disminución del valor de R_p tanto para el metal base como para la junta soldada respectivamente, en comparación con la solución blanco, indicando así que la velocidad de corrosión aumento para los cuerpos de prueba en dichas soluciones siendo mayor en la junta soldada.

Las velocidades de corrosión obtenidas para cada una de las probetas en las diferentes soluciones, indicaron que el metal base con una microestructura de ferrita poligonal y microconstituyente AM el ataque corrosivo tuvo menor severidad a diferencia de la junta soldada con microestructura de ferrita acicular, ferrita de contorno de grano, bainita y pequeñas inclusiones que favorecieron un ataque de mayor severidad en estas regiones.

Los circuitos equivalente obtenidos mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica permitieron la caracterización del sistema por medio un circuito equivalente simple mejor conocido como Randles, con el cual se relacionaron los parámetro eléctricos que se ajustaban al proceso de corrosión que estaba ocurriendo. Principalmente con la formación de una película de productos de corrosión sobre la superficie del metal seguido de su disolución y que a su vez no presento características protectoras, pero si contribuyo con el aumento en la velocidad de corrosión. Esto se pudo confirmar con los valores obtenidos en la capacitancia los cuales indicaron la formación de una película de productos sin características protectoras.

8 RECOMENDACIONES

Manejar otras variables además de las diferentes soluciones, como puede ser el tiempo, el pH, mayores concentraciones de tiosulfato de sodio, con el fin de determinar en qué condiciones se logra obtener una película de corrosión sobre la superficie del metal que presente características protectoras que favorezcan al acero.

Determinar la cantidad de H_2S generado indirectamente en el sistema por medio de la adición de tiosulfato de sodio, para poder establecer qué tipo de película se formó y analizar sus características y efectos sobre la superficie del material.

Es importante para el análisis de la severidad de la corrosión realizar medidas del aumento de la densidad de la picadura y de la profundidad de dicho picado, para poder determinar la gravedad del daño de un cuerpo a otro.

Utilizar otras técnicas electroquímicas como curvas de polarización, voltametrías cíclicas. Además de otras técnicas como pérdida de masa, análisis DRX, entre otras para obtener datos que permitan complementar la evaluación de los procesos ocurridos en la superficie del material.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Aços de Alta Resistência e Baixa Liga site <http://www.cimm.com.br> (visitado el 03/04/12).
- [2] Apostila “Fundamentos da Corrosão”. Universidade Federal do Paraná, Sector de tecnologia, Departamento de Engenharia Química. Curitiba 2003.
- [3] Arzola, S. Mendoza-Florez, J. Duran –Romero, R. Genesca, J. (2006). Electrochemical Behavior of API X70 Steel in Hydrogen Sulfide-Containing Solutions. Corrosion science section 433-443.
- [4] ASTM 59-97 (2003). Standard practice for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. 01-Jan-2003.
- [5] Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. Gamry Instruments.
- [6] Cheng, X. Ma, H. Zhang, H. Chen, J. Chen, X. Yang, H. (1998). Corrosion of iron in acid solutions with Hydrogen Sulfide, NACE international, Corrosion – Vol. 54 No 5.
- [7] Duret-Thual, C. Costa, D. Yang, W.P. and Marcus, P. (1997). The Role of Thiosulfate in the Pitting Corrosion of Fe-17Cr Alloys in Neutral Chloride Solution: electrochemical and XPS Study. Corrosion Science. Vol 39, N° 5, p.913-933.
- [8] Forero, A. (2009). Avaliação da Resistencia de Juntas Soldadas Circunferenciais de aço API 5L X-80 à Corrosão sob Tensão na presença de sulfetos e Susceptibilidade à Fragilização por Hidrogênio. Tese de Doutorado. DEMa. PUC-Rio.

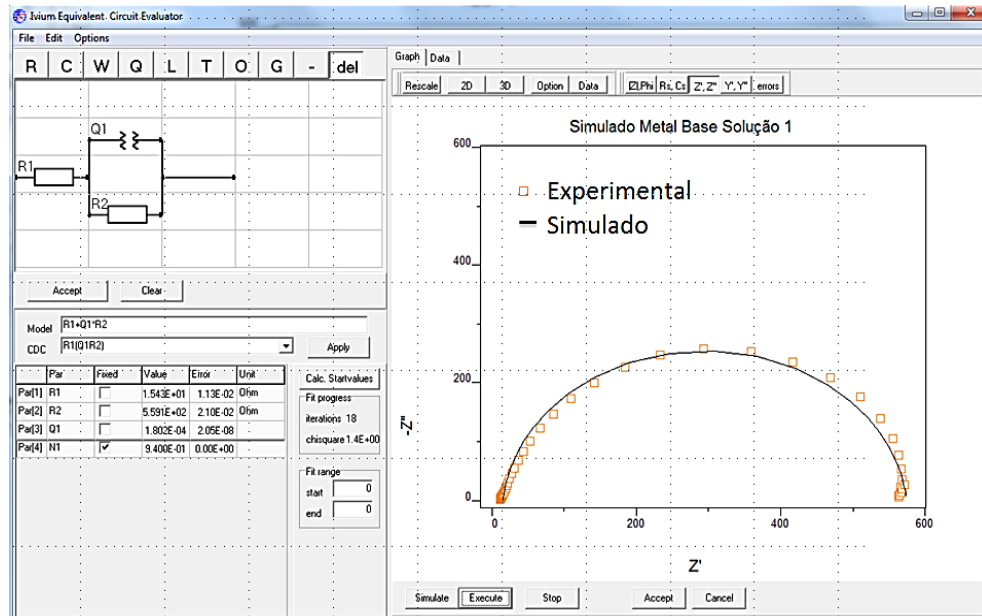
- [9] Forero, A. Influência de Potenciais Catódicos em CST de aços API. Tese de Post Doutorado. DEMa. PUC-Rio (em proceso).
- [10] Fragieli, B. Serna, S. Perez, R. (2005). Electrochemical study of two microalloyed pipeline steels in H₂S environments. International Journal of Hydrogen Energy.30, p 1303-1309.
- [11] Gorni, A. Dolabela, J. O resfriamento acelerado de chapas grossas imediatamente após sua laminação produz combinações inéditas de propriedades mecânicas. Companhia Siderúrgica Paulista – COSIPA.
- [12] Huang, H.H. Tsai, W.T. Lee, J.T. (1984). Corrosion Morphology of A516 Carbon-Steel in H₂S Solution. Scripta Metallurgica et Materially, v. 31 (7), p. 825-828, 1994.
- [13] Lopes, E. V. basic aspects in the interpretation of the diagrams of electrochemical impedance.
- [14] Lucio-Garcia, M.A. et al. (2009). Effect of heat treatment on H₂S corrosion of micro-alloyed C-Mn Steel. Corrosion Science 51 (2380-2386).
- [15] Ma, H. Cheng, X. Li, G. Chen, S. Quan, Z. Zhao, S. Niu, L. (2000). The Influence of Hydrogen Sulfide on Corrosion of Iron Under Different Conditions. Corrosion Science 42 (1669-1683).
- [16] Mainier, B. Sandres, C. Tavares, S. (2007). Corrosão por Sulfeto de Hidrogênio H₂S e suas Implicações no Meio Ambiente e na Segurança Industrial. 8° Congresso Ibero-americano de Engenharia Mecânica.

- [17] Mendes, A. (2009). Estudo da Corrosão Aço ao carbono em Meio de Sulfeto. Tese (doutorado)-Universidade Federal de São Carlos.
- [18] Merçon, F. Ivo, P. Guimarães, C. Mainier, F.B. (2004). Corrosão um Exemplo Usual de Fenômeno Químico. Química Nova na Escola, n. 19, p. 11-14.
- [19] NACE RP-07-75-2005, Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of corrosion Coupons in Oilfield Operations. April,2005.
- [20] Plaut, R. Gorni, A. Nakashima, J. Pereira, M. Dolabela, J. (2009). Estudo das Propriedades Mecânicas do Aço API X70 Produzido por Laminação controlada. Tecn I. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 6, n. 1, p. 7-12, jul.-set.
- [21] Ramanarayanan, T.A. and Smith, S.N. (1990). Corrosion of Iron in Gaseous Environments and in Gás-Saturated Aqueous Environments. Corrosion science 1990.
- [22] Tang, J. Shao, Y. Guo, J. Zhang, T. Meng, G. (2010). The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of carbon steel at 90°C. Corrosion science 52 (2050-2058).
- [20] Vazquez, J. L. Empleo de la Técnica de Espectroscopia de Impedancias Electroquímicas para la Caracterização de Biomateriales. Aplicação a una Aleação Biomedica de Co-Cr-Mo.
- [21] Veloz, M. A. (2003). Mecanismo de corrosión de acero al carbono en una solución amortiguada de ácido acético, cloruro y H₂S. Tesis de doctorado- Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa.

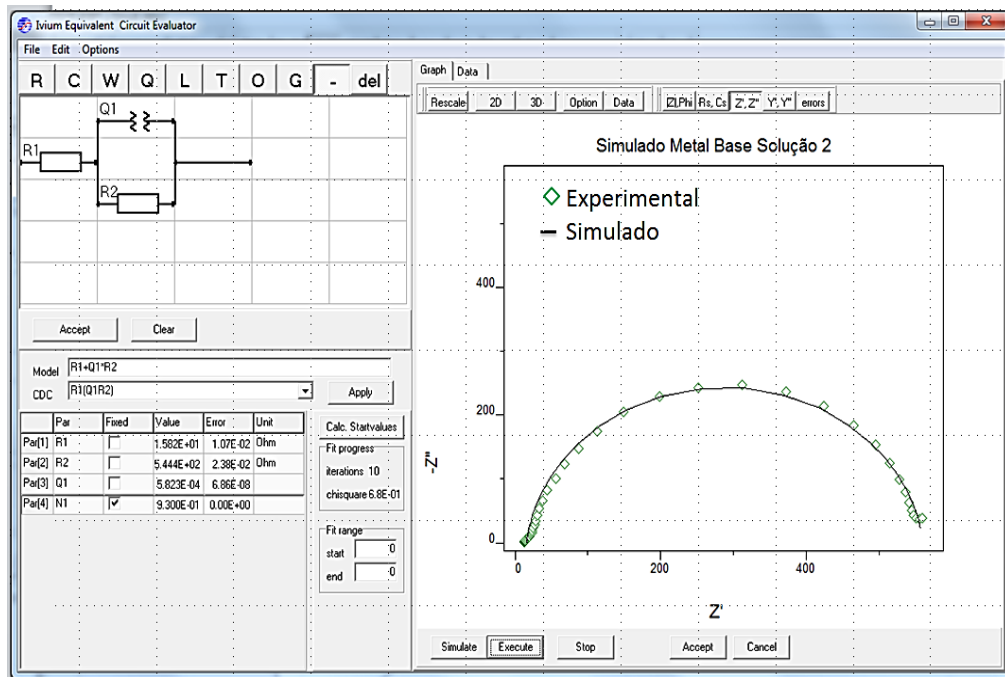
ANEXOS

Anexos A

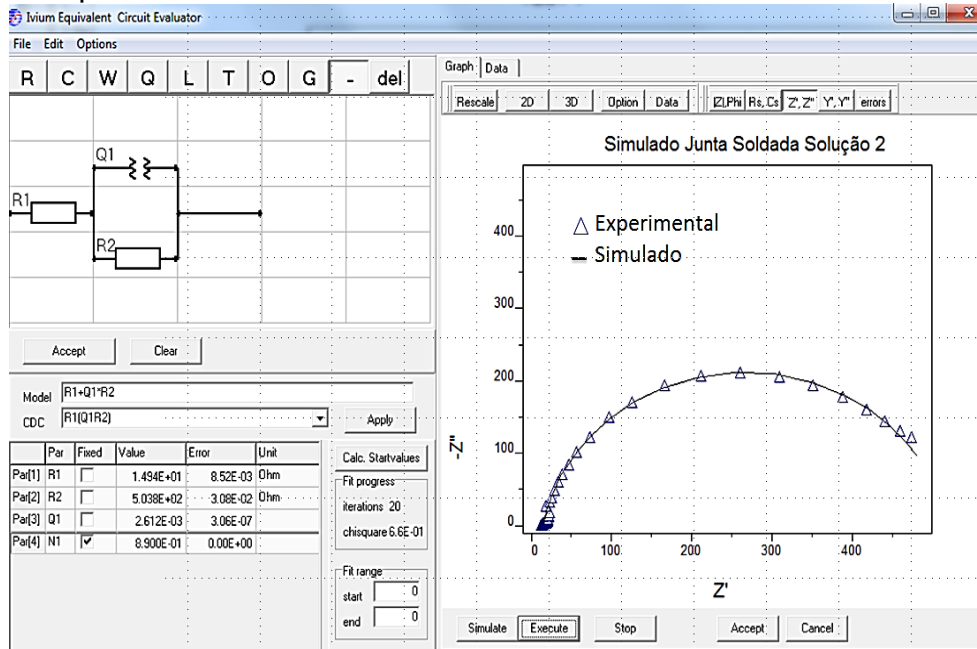
Circuitos equivalentes para las diferentes soluciones ensayadas.



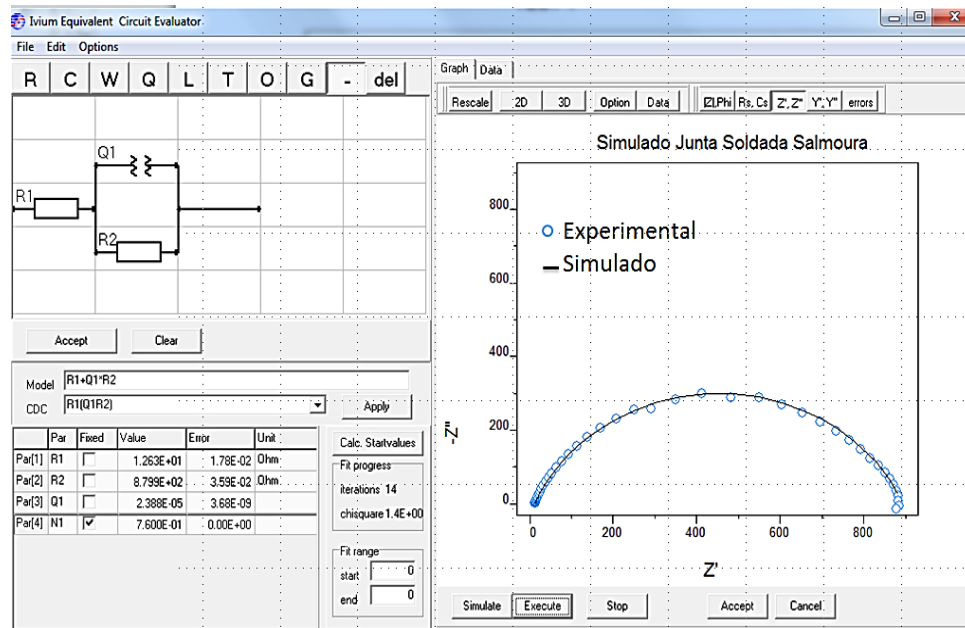
Representación del ajuste obtenido para la simulación del circuito equivalente con los datos experimentales en el metal base solución 1. Fuente: Autor



Representación del ajuste obtenido para la simulación del circuito equivalente con los datos experimentales en el metal base solución 2. Fuente: Autor



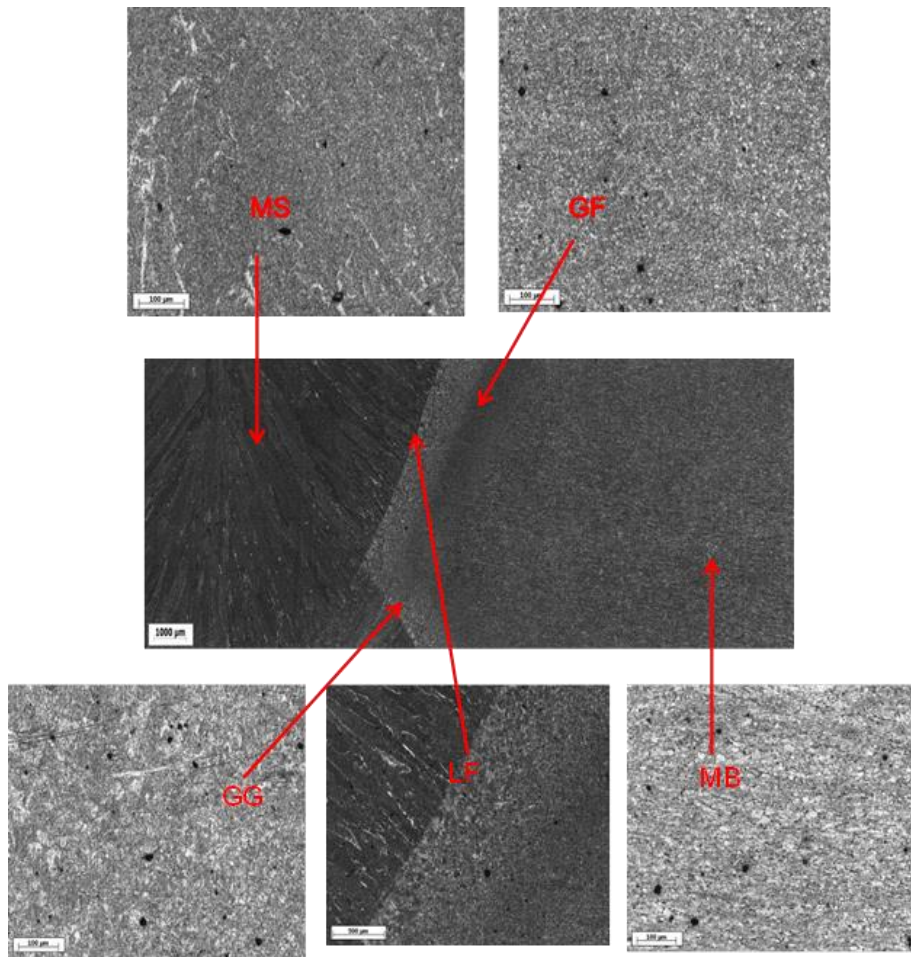
Representación del ajuste obtenido para la simulación del circuito equivalente con los datos experimentales en la junta soldada solución 2. Fuente: Autor



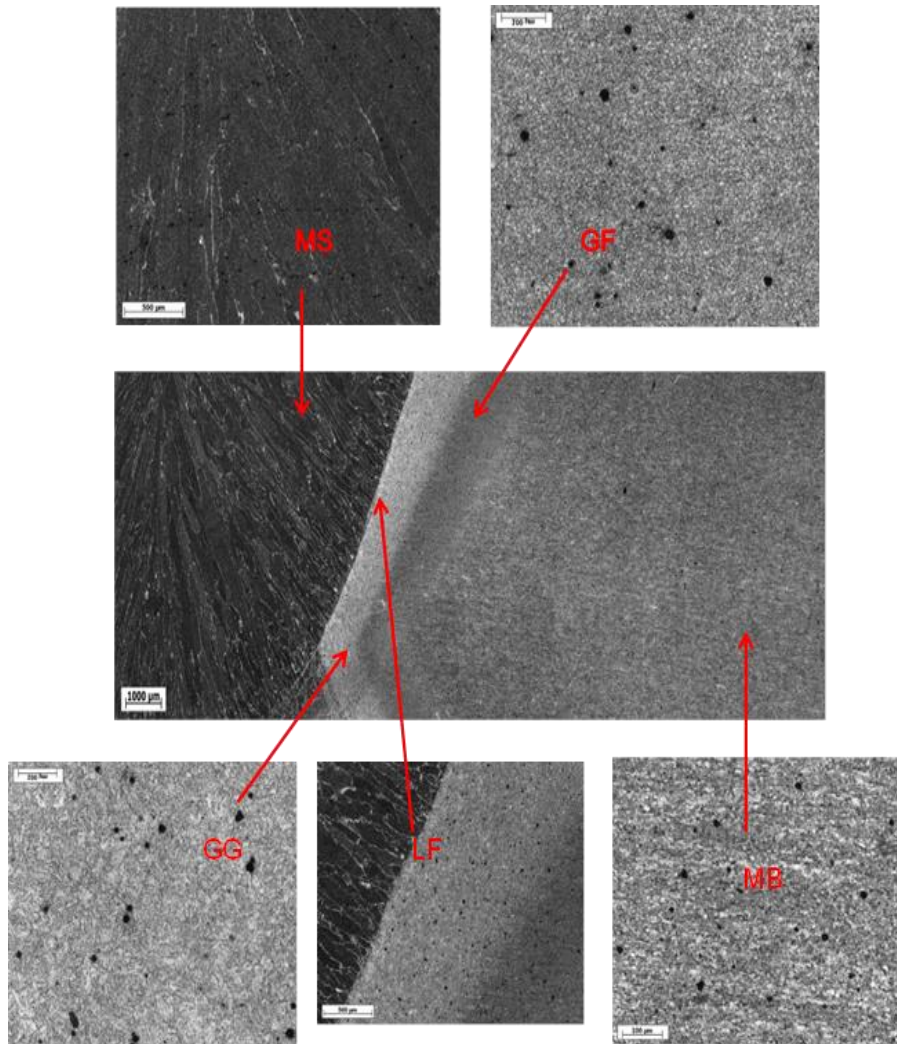
Representación del ajuste obtenido para la simulación del circuito equivalente con los datos experimentales en la junta soldada en la salmouira. Fuente: Autor

Anexo B

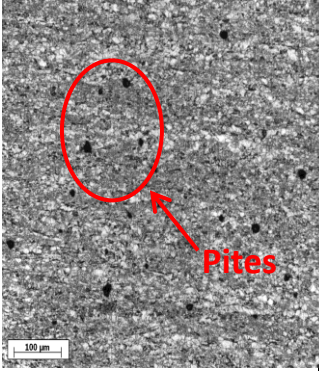
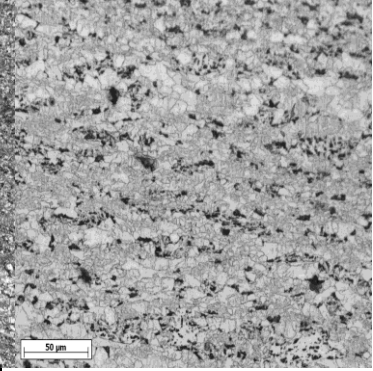
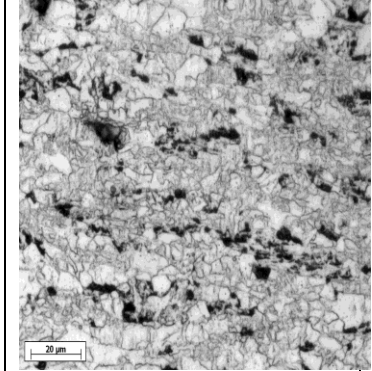
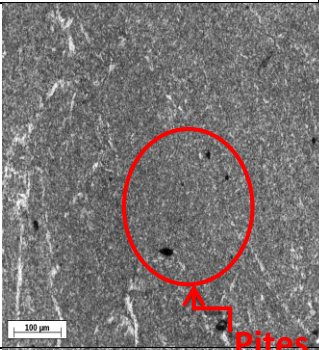
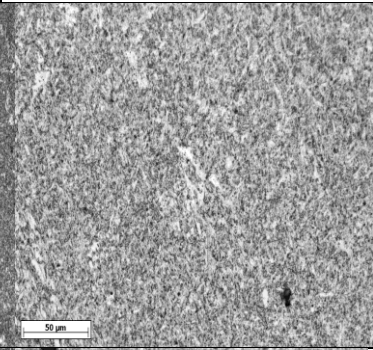
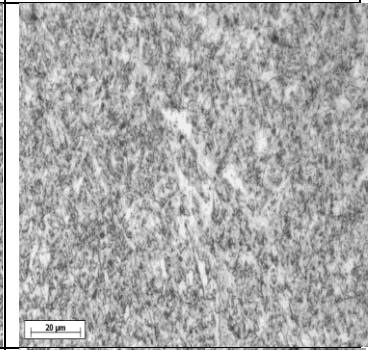
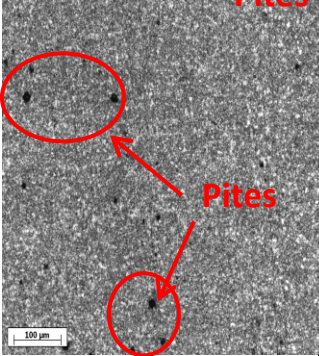
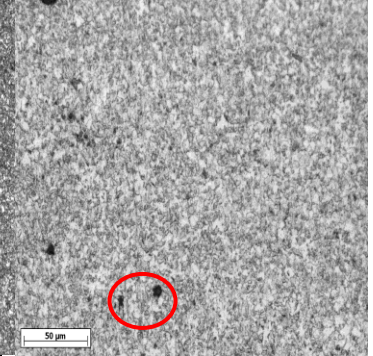
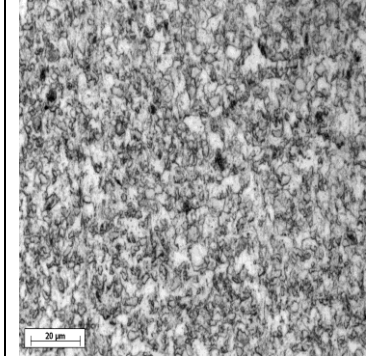
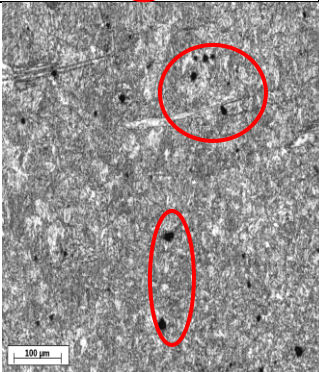
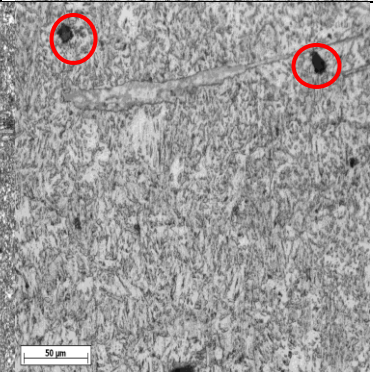
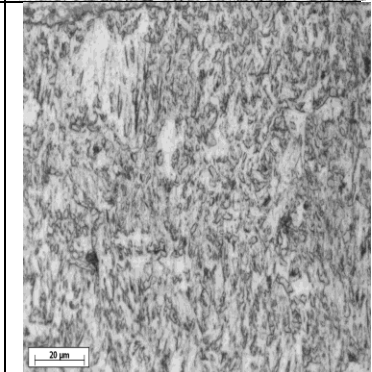
Caracterización superficial del material en la solución 1 y la solución 2.



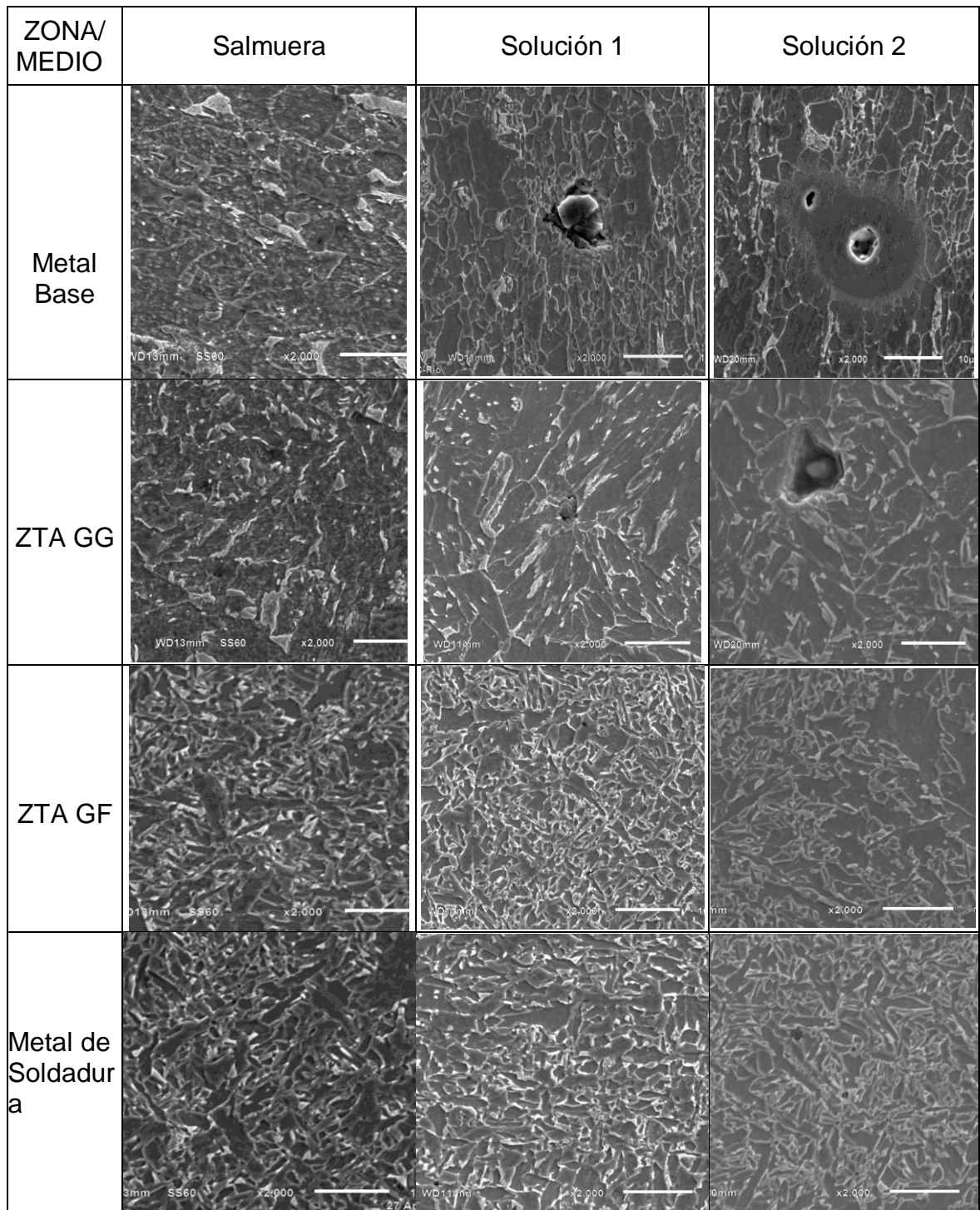
Caracterización a través de microscopía óptica del metal base y junta soldada después de realizado el ensayo electroquímico en la solución 1. Fuente: Autor



Caracterización a través de microscopía óptica del metal base y junta soldada después de realizado el ensayo electroquímico en la solución 2. Fuente: Autor

ZONA/ AUMENTO	20X	50X	100X
Metal de Base			
Metal de soldadura			
ZTA GF			
ZTA GG			

Micrografías por microscopía óptica de todas las zonas del acero a diferentes aumentos. Fuente: Autor



Caracterización de la condición superficial por medio de microscopia electrónica de barrido en las zonas de la junta soldada y el metal base para las diferentes soluciones. Fuente: Autor