

TR. 17 AB. 3.00054

CNEA

PQ-Q-FQ-66

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DESARROLLO

Departamento Química

PROTECCION DE ACEROS AL CARBONO EN PLANTAS G.S. CONDICIONES
DE FORMACION DE CAPAS PROTECTORAS DE SULFUROS DE HIERRO.

P. Bruzzoni, A.L. Burkart y R. Garavaglia.

1981

Arturo L. Burkart
- 1984 -

DIRECCION INVESTIGACION Y DE ARROLLO
GERENCIA PROCESOS QUIMICOS
DEPARTAMENTO QUIMICA
DIVISION FISICOQUIMICA

PROTECCION DE ACEROS AL CARBONO EN PLANTAS GS. CONDICIONES
DE FORMACION DE CAPAS PROTECTORAS DE SULFUROS DE HIERRO

Pablo Bruzzone, Arturo L. Burkart y Ricardo W.
Garavaglia

noviembre 1981

RESUMEN

Se describen experiencias para delinear una técnica de protección superficial del acero al carbono ASTM A 516 Grado 60 sometido al medio corrosivo sulfuro de hidrógeno-agua a 2 MPa de presión y 40-125 °C, formando sobre el mismo, una capa de sulfuros de hierro.

Se incluyen estudios sobre influencia del pH, temperatura, características del medio pasivante y tiempo de exposición, así como de evaluación de la resistencia mecánica de la capa de sulfuros a la erosión.

I N D I C E

1. INTRODUCCION
 2. ANTECEDENTES
 3. OBJETIVOS DEL TRABAJO
 4. CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS SULFUROS DE HIERRO
 5. EXPERIENCIAS DE PASIVACION:
 - 5.1. Condiciones generales.
 - 5.2. Descripción del aparato y las condiciones experimentales.
 - 5.3. Resultados y observaciones
 - 5.3.1. Influencia del tiempo de exposición de las probetas.
 - 5.3.2. Influencia del pH.
 - 5.3.3. Influencia de la temperatura.
 - 5.3.4. Influencia del medio corrosivo.
 - 5.4. Evaluación de la resistencia mecánica de la capa de sulfuros.
 6. CONCLUSIONES
 7. ACTIVIDAD FUTURA
 8. BIBLIOGRAFIA
- APENDICE

1. INTRODUCCION

Los problemas de los materiales de construcción de las plantas de producción de agua pesada por el proceso GS derivan del importante efecto corrosivo del sistema sulfuro de hidrógeno-agua (H_2S-H_2O) sobre los distintos aceros usados.

Se abre así un vasto campo de investigación y desarrollo que requiere el aporte de distintas disciplinas.

En la División Fisicoquímica se encaró una parte de ese campo de estudio, que comprende:

- a) La interacción química entre H_2S y acero al carbono y las propiedades de los sulfuros de hierro producidos, a fin de evaluar una acción protectora sobre el material base ; y
- b) el estudio de la permeación del hidrógeno producido en esa interacción, a fin de aportar datos sobre su efecto en el acero y para proveer métodos de seguimiento de la corrosión.

Otros temas, ligados a las características de los materiales, soldadura, corrosión bajo tensiones, distintos tipos de daños por hidrógeno, etc., en estrecha vinculación con los arriba citados, son tratados por otros grupos de trabajo de la Gerencia de Desarrollo y la Dirección de Proyectos Agua Pesada, con los que se mantiene el necesario contacto y colaboración.

En publicaciones previas¹ se informaron los antecedentes bibliográficos de los problemas enunciados y, a grandes rasgos, los planes y las tareas encaradas por la División Físicoquímica para obtener un conocimiento experimental de estos fenómenos, estudiar la posibilidad de prevenirlos y hallar las posibles soluciones a algunos de ellos.

En esta primera etapa se encaró la tarea de hallar un método de pasivación del acero al carbono ASTM A 516 Grado 60, formando sobre él una capa protectora de sulfuros de hierro que reduzca la corrosión y el daño por hidrógeno.

Con este fin se realizaron una serie de experiencias de laboratorio cuya descripción, junto con los resultados obtenidos, se presentan en este informe.

2. ANTECEDENTES

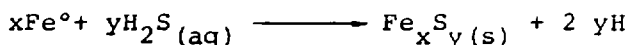
En el proceso GS de producción de agua pesada se exponen los materiales constitutivos de la planta al medio corrosivo sulfuro de hidrógeno-agua (H_2S-H_2O). Estos materiales son el general aceros al carbono y aceros inoxidable austeníticos. En la PLANTA EXPERIMENTAL DE AGUA PESADA (PEAP) que construye la COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA en Lima, provincia de Buenos Aires, se utilizará para las paredes de las columnas de intercambio, tanques y gran parte de la cañería de proceso, acero al carbono del tipo ASTM A 516 Grado 60 y para las bandejas de burbujeo en las torres, intercambiadores de calor, bombas, instrumental, etc., aceros inoxidable austeníticos 304 y 316.

En las vastas superficies de contacto de acero al carbono con el medio H_2S/H_2O , que forman un sistema electroquímico termodinámicamente inestable, se produce el ataque del Fe por parte del H_2S . Surgen, por lo tanto, problemas de corrosión de materiales cuyo control y minimización se hace imprescindible para la prevención de fallas que tengan consecuencias catastróficas o al menos que obliguen a la detención frecuente del proceso, para la limpieza, arreglo o cambio de las partes más afectadas.

Los principales fenómenos indeseables de este tipo que se presentan en plantas de agua pesada que usan el proceso GS son:

- a) Corrosión generalizada del acero al carbono.
- b) Daño por hidrógeno en aceros al carbono e inoxidable (ampollamiento, fragilización, etc.).
- c) Acumulación de sulfuros de hierro en determinadas zonas de la planta.

La reacción química que resume los fenómenos enunciados es la siguiente:



El Fe se oxida y forma sulfuros de baja solubilidad en agua, mientras que la reducción de una cantidad equivalente de protones genera hidrógeno, una fracción del cual penetra en el metal produciendo el daño por hidrógeno antes mencionado.

El planteo detallado del problema desde el punto de vista fisicoquímico, la descripción de los fenómenos aquí enunciados y la recopilación de los antecedentes bibliográficos existentes sobre estos temas, fue publicado previamente¹.

Las consecuencias de los procesos corrosivos sobre los materiales de la planta, son de diversa gravedad. La fragilización por hidrógeno es un problema muy grave dado que no es posible detectarlo en su etapa incipiente y puede conducir a la fractura de la pieza afectada. Las ampollas, producto de la acumulación de hidrógeno en defectos del material paralelos a su superficie, suelen verse sobre la superficie del metal.

La corrosión generalizada produce la disminución del espesor de las paredes de las piezas de acero al carbono. Este puede ser un problema de menor importancia si se lo controla adecuadamente y se estima la magnitud de la pérdida de material, teniéndola en cuenta en la especificación del espesor de las distintas piezas. La falta de control de este fenómeno no solo ocasiona debilitamiento de las partes directamente afectadas sino que aumenta la cantidad de hidrógeno y de sulfuros de hierro en el medio, lo que fomenta los procesos de daño por hidrógeno y transporte de material.

El transporte de material se produce por la disolución de los sulfuros de hierro en la solución de proceso que fluye por toda la planta y su deposición en determinados sitios. Debido a la solubilidad inversa respecto de la temperatura que presentan la mayoría de los sulfuros de hierro, esta migración se produce desde las zonas frías (máxima solubilidad) hacia las zonas calientes de la planta (mínima solubilidad). El problema se agudiza en los puntos donde hay gradientes de temperatura elevados, por ejemplo en los tubos intercambiadores de calor. Los antecedentes de las plantas canadienses indican que se llegó al taponamiento de tubos intercambiadores de calor por acumulación de sulfuros de hierro con la consecuente pérdida de eficiencia de los mismos.

En el mecanismo de desprendimiento y transporte de los sulfuros de hierro, tiene un papel preponderante la velocidad de circulación del fluido. Las corrientes líquidas de proceso, al recorrer las cañerías de interconexión entre equipos, tienen un efecto particularmente nocivo. La energía cinética aportada por esa corriente ocasiona el deterioro a través de dos mecanismos:

- i) Favorece la transferencia de Fe a la solución. a través de un aumento de la turbulencia y de los coeficientes peliculares.
- ii) Provoca el desprendimiento de algunos cristales de la capa protectora de sulfuro de hierro, dejando más expuesto el metal base, y aumentando de esta forma la velocidad de corrosión.

Este fenómeno se denomina erosión-corrosión, aludiendo a los dos factores que actúan, en este caso en forma combi-

nada, sobre el material. Tanto en el laboratorio³ como en planta⁴ se han medido velocidades de erosión-corrosión de hasta 8 mm.año^{-1} y $4,1 \text{ mm.año}^{-1}$ respectivamente.

Existen dos formas de reducir los efectos de la erosión-corrosión:

i) Disminuir la velocidad del fluido. Esto se tiene en cuenta en el diseño de las plantas, previendo diámetros de cañerías suficientemente grandes para mantener la velocidad lineal media del fluido en valores bajos. Habitualmente se evita que la velocidad sobrepase un límite empírico de $2,1 \text{ m.s}^{-1}$. Cuando es necesario superar este límite, se reemplaza el acero al carbono por acero inoxidable. En la PEAP⁵, las velocidades en las cañerías de acero al carbono para liquido de proceso, oscilan entre 1 y $1,8 \text{ m.s}^{-1}$.

ii) La otra forma de disminuir la erosión-corrosión es llevar a cabo un proceso de protección, lo cual es uno de los temas de esta línea de trabajo.

Entre las distintas posibilidades disponibles para ese proceso de protección, se ha considerado como la más conveniente producir una capa protectora de sulfuros de hierro, utilizando para ello el mismo compuesto químico (H_2S) que forma las corrientes fluidas de la planta. Durante la operación se formarán igualmente ciertos sulfuros de hierro, si no se protege previamente el acero, pero éstos no tendrían las propiedades adecuadas para formar una capa protectora en toda la planta. Se trata entonces de lograr que un proceso controlado, previo a la operación en condiciones de separación isotópica, produzca una capa de sulfuros de hierro que reduzcan la acción posterior del H_2S sobre el acero.

Es por esto que, pese a los fenómenos descritos, el acero al carbono ha sido efectivamente utilizado con éxito como principal material constitutivo de las plantas de producción de agua pesada por el proceso GS, ya que esa capa de sulfuros de hierro que puede formarse sobre el mismo, reduce marcadamente la velocidad de reacción y lo protege de la penetración de hidrógeno, disminuyendo así también el riesgo de daño por hidrógeno.

3. OBJETIVOS DEL TRABAJO

La posibilidad de proteger o de "pasivar" el acero al carbono, es decir formar una capa protectora adherente y homogénea, para reducir la velocidad de corrosión a valores aceptables, compatibles con el tiempo de vida útil estimado para una planta de este tipo, y reducir al mínimo posible la generación y la velocidad de penetración de hidrógeno en el metal, plantea la necesidad de determinar experimentalmente bajo qué condiciones controladas puede obtenerse la capa de sulfuros de hierro que mejor cumpla esa función.

La bibliografía preexistente sobre el tema ¹ describe los efectos beneficiosos de la capa pasivante, pero no coincide en la definición de una técnica de pasivación determinada. Los trabajos realizados en Canadá por D. DAUTOVICH⁶, M. HAY⁷ y P. TEWARI³ proponen distintos métodos que varían en el tiempo de exposición, temperatura y presión. En todos los casos se trata de condiciones cuya aplicación en planta no es fácil.

Por lo tanto, el trabajo programado consistió en proyectar y ejecutar un plan de experiencias de laboratorio cuyos objetivos pueden enunciarse del siguiente modo:

1°) Evaluar la influencia de los factores que afectan la formación de la capa de sulfuros de hierro:

- a) Temperatura.
- b) Medio pasivante: H_2S húmedo (fase gaseosa) o solución saturada de H_2S en H_2O (fase líquida).
- c) pH de la solución.
- d) Tiempo de exposición de la probeta al medio.
- e) Tratamiento previo y características de la superficie de la chapa.

2°) Definir una técnica para formar una capa de sulfuros compacta, homogénea, poco soluble en el líquido de proceso y mecánicamente y químicamente estable, sobre probetas de acero al carbono ASTM A 516 Grado 60. Esta técnica deberá ser aplicable a los materiales de la PEAP una vez montados y previo a su puesta en marcha.

3°) Evaluar la influencia de los factores que afectan el comportamiento de la capa de sulfuros de hierro:

- a) Velocidad de flujo del líquido de proceso (fenómeno de erosión-corrosión).
- b) Las condiciones de torre fría y torre caliente sobre la capa de sulfuros de hierro preformado.

4°) Determinación de la velocidad de corrosión por medio de la "celda de hidrógeno" según la técnica desarrollada por la empresa canadiense ONTARIO HYDRO⁷ y aplicada para control de la corrosión en varias plantas de ese país. Esta consiste en medir la cantidad de hidrógeno permeado a través de las paredes de los equipos de la planta, lo que da una medida del proceso de corrosión generalizada en el interior de la misma, y una idea del posible daño por hidrógeno resultante. El control permanente, en

distintos puntos de la planta, permitirá establecer en forma continua si la corrosión se mantiene dentro de los valores aceptables y detectar los puntos de mayor ataque.

En el presente informe se exponen las experiencias realizadas y los resultados obtenidos respecto de los puntos 1° y 2° del plan enunciado excepto el item e) del punto 1° que está recién en una etapa inicial de experimentación.

4. CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS SULFUROS DE HIERRO

Para diseñar las experiencias se tuvieron en cuenta una serie de características de los sulfuros de hierro ya descritas en la literatura.

El ion ferroso tiene la capacidad de formar varios sulfuros de composiciones no estequiométricas (fases) en el medio H_2S/H_2O . En plantas de obtención de agua pesada por el método GS se hallaron prácticamente todas las fases de sulfuro de hierro conocidas, excepto greiguita y marcasita. La lista de éstas puede verse en la Tabla I.

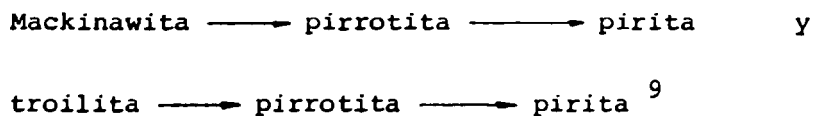
TABLA I

Nombre	Fórmula	Sist. cristalino
Mackinawita	$\text{Fe}_{(1+x)}\text{S}$	Tetragonal
Sulfuro de hierro cúbico	FeS	Cúbico
Troilita	FeS	Hexagonal
Pirrotita	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	Hexagonal
Pirrotita	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	Monoclínico
Greiguita	Fe_3S_4	Cúbico
Marcasita	FeS_2	Ortorrómico
Pirita	FeS_2	Cúbico

Los sulfuros que aparecen como más aptos para formar capas protectoras son la pirrotita y la pirita, ya que presentan baja solubilidad, alta estabilidad química y buena resistencia mecánica. Existen antecedentes sobre una drástica caída de la velocidad de erosión-corrosión y de la permeación de hidrógeno al formarse una capa protectora de pirita-pirrotita ^{3,5}.

Estudios previos ⁸ demostraron que el producto de reacción inicial de Fe con H₂S es siempre mackinawita, la cual puede redisolverse, formándose luego troilita y pirrotita.

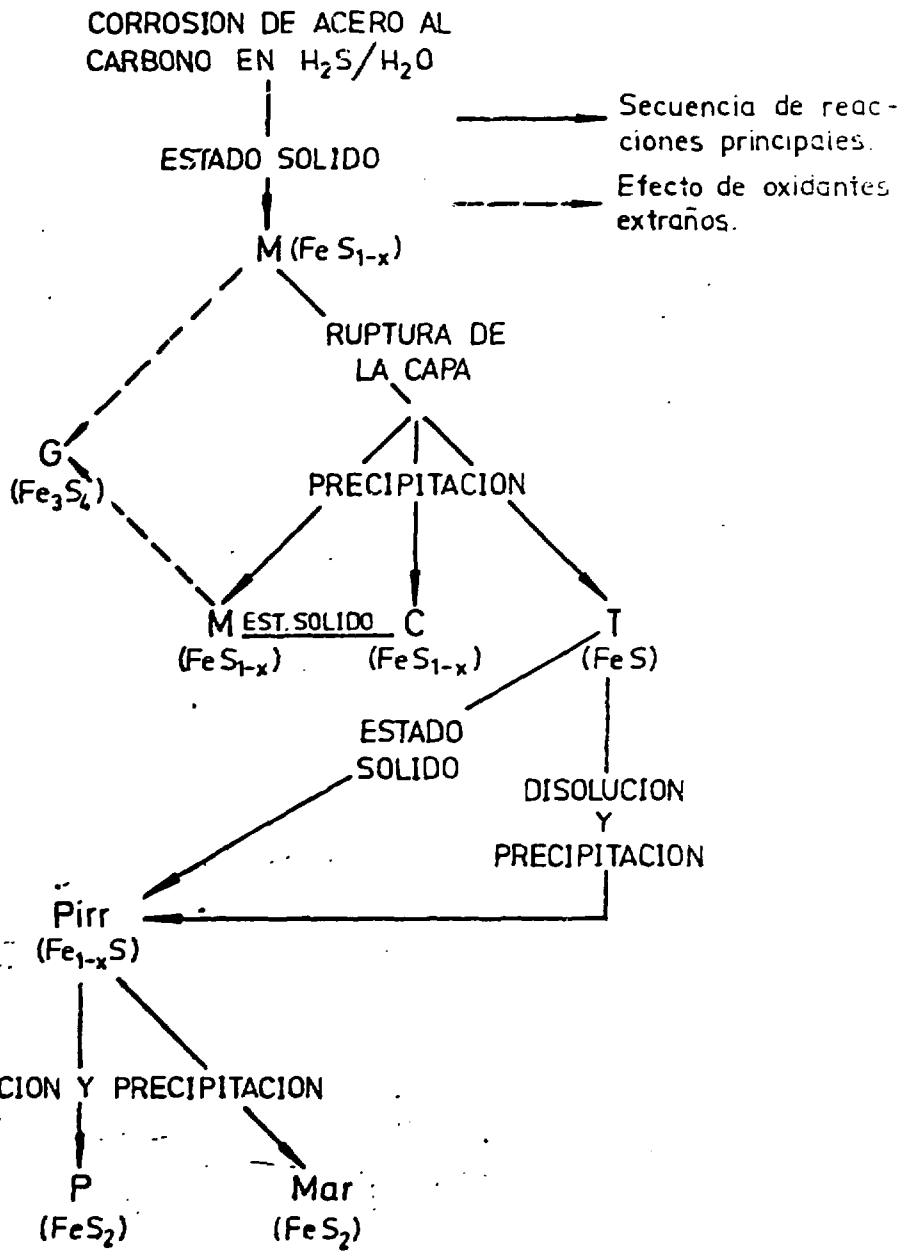
Sometiendo distintas fases de monosulfuros de hierro sintetizadas y purificadas en laboratorio, a condiciones de torre caliente (130 °C y 1,8 MPa) durante seis días en autoclave de titanio, se observaron las secuencias de transformación siguientes:



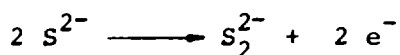
Los sulfuros de hierro más solubles e inestables ¹, mackinawita, troilita y cúbico, se forman en las primeras etapas de la corrosión del acero con H₂S y no son aptos como capa pasivante. Estas fases, cuya composición estequiométrica presenta mayor o igual proporción de hierro que de azufre, se van transformando en fases más ricas en azufre como puede verse en el esquema propuesto por SHOESMITH y colaboradores ¹⁰ (Fig. 1).

La formación de pirita requiere la presencia de algún factor oxidante que dé lugar a la producción de iones disulfuro por oxidación de los iones sulfuro:

FIGURA 1



M=mackinawita	C=sulfuro de hierro cúbico	T=troilita	G=greiguita
Pirr=pirrotita	P=pirita	Mar=mercasita	



Precisamente por la ausencia de tales agentes oxidantes, la pirita es difícil de obtener en las condiciones de trabajo del proceso GS. Por la misma razón no se halla normalmente azufre ni sulfuros de Fe (III) entre los productos de corrosión en ensayos de laboratorio. Respecto de la experiencia de planta hay, sin embargo, antecedentes de acumulación de pirita y azufre en tubos de acero inoxidable de intercambiadores de calor, donde al calentarse la solución se produce abundante precipitación de sulfuros debido a la disminución de su solubilidad con la temperatura ¹¹. La presencia de pirita y de azufre se debe a que el ion sulfuro depositado como sulfuro de hierro sobre el acero inoxidable se oxida debido a la polarización anódica de éste en solución de H₂S en H₂O ¹⁰. Este mismo proceso tiene lugar sobre superficies de titanio como se vio en experiencias de laboratorio ^{2,9}. De acuerdo a lo expuesto anteriormente no es de esperar que se forme una capa protectora cuyo componente principal sea pirita sobre las paredes de las columnas de intercambio y cañerías de acero al carbono de la planta durante el proceso de pasivación de los materiales. El objetivo debe fijarse entonces, en obtener capas de pirrotita o pirrotita-pirita suficientemente estables para proteger el material base.

5. EXPERIENCIAS DE PASIVACION

5.1. Condiciones Generales

Sobre la base de estos antecedentes se realizó un conjunto de experiencias de pasivación de probetas de

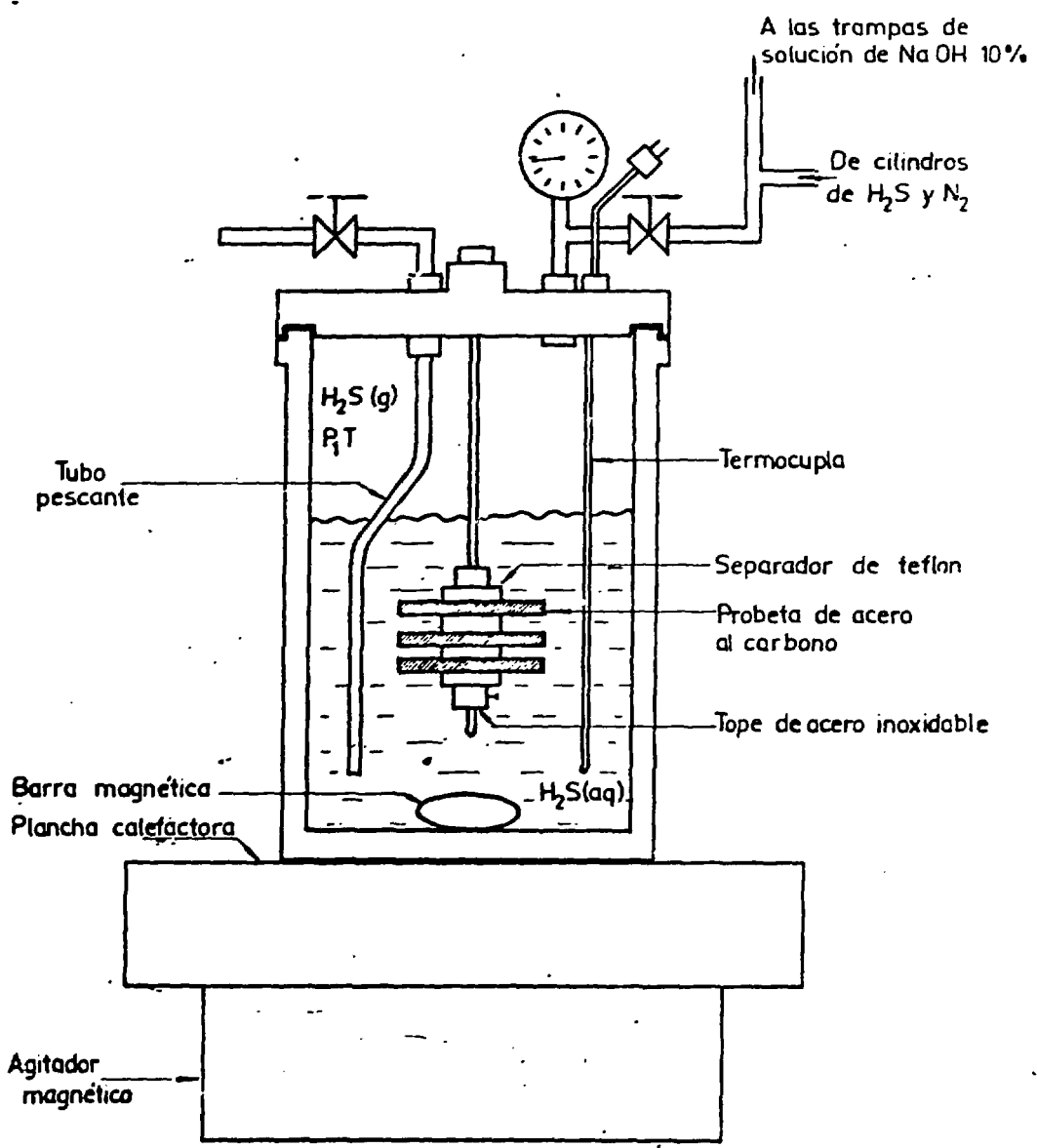
acero al carbono ASTM A 516 Grado 60, tomadas de las planchas con que se construyen las torres de enriquecimiento de la PEAP. Estas experiencias consistieron en sumergir las probetas en solución saturada de H_2S en H_2O en diversas condiciones de temperatura, pH de la solución y diversos tiempos de exposición. Se realizaron también, ensayos de pasivación de probetas en fase gaseosa (H_2S saturado de vapor de agua) para observar las características de la capa formada, aún cuando existen antecedentes de que en esas condiciones no se obtienen capas de buenas propiedades pasivantes.

En la selección de las condiciones de pasivación, se tomaron como valores límites de presión y temperatura los de operación en las torres calientes del proceso GS (2,2 MPa, 130 °C) y de torre fría (2 MPa, 33 °C). La evaluación de las capas de sulfuro de hierro se realizó mediante la determinación de las fases presentes por difracción de rayos X, la observación de la morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM), medidas de pérdida de peso de la probeta y peso de la capa de sulfuro y determinación de resistencia mecánica a la erosión. En informes próximos se incluirán ensayos de resistencia a la corrosión y permeación de hidrógeno.

5.2. Descripción del aparato y condiciones experimentales

Las condiciones de presión y temperatura deseadas se obtuvieron en una autoclavé marca "Parr" de 300 ml de capacidad, construída totalmente en acero inoxidable 316 ¹. En la Fig. 2 se ve un esquema de la misma. Está provista de una termocúpula conectada a un controlador de temperatura, una barra magnética para agita-

FIGURA 2



tación y un tubo pescante para carga y descarga de líquidos. La temperatura deseada se alcanza con una plancha calefactora que, mediante otra termocupla, (no ilustrada), mantiene isotérmico (± 3 °C) un baño de siliconas donde se sumerge el reactor. La agitación magnética de la solución no requiere la presencia de sellos dinámicos. La presión se mide con un manómetro tipo "Bourdon" de acero inoxidable montado en la tapa del reactor y se puede reducir mediante una válvula, conectada a dos frascos lavadores en serie, llenos con solución de hidróxido de sodio al 10 %.

Las probetas son en forma de disco agujereado en el centro, de 40 mm de diámetro y 3 mm de espesor, con un corte que reduce su diámetro en un sentido para poder introducir las en el difractómetro de rayos X. Se montan en un eje vertical de acero inoxidable 316, estático, separadas entre sí y del mencionado eje por separadores de "Teflon" que evitan el contacto metal-metal y la consiguiente formación de pares galvánicos. Previamente son decapadas con microesferas de vidrio a presión (blasting), desengrasadas con etanol y cloroformo, y pesadas. La autoclave con las probetas se cierra y se purga con nitrógeno para eliminar el oxígeno del aire. Se cargan por el tubo pescante 220 ó 130 ml de agua o de solución de NaOH según sean experiencias con probetas sumergidas o expuestas a fase gaseosa, y se burbujea nitrógeno para eliminar el oxígeno disuelto. Luego se evacúa durante 15 min para eliminar el nitrógeno y se carga el H_2S (Air Products, 99,7 %). Se agita durante dos horas para que la solución se sature con H_2S . Se calienta a la temperatura deseada y se ventea el exceso de presión. Cabe destacar que la probeta permanece estática y que la velocidad de agitación de la solución es muy baja cumpliendo sólo la función de homogeneizarla. La presión del sistema, a la que contri-

buyen el H_2S , el vapor de H_2O y el H_2 formado, aumenta levemente en el transcurso de la experiencia debido a la menor solubilidad en agua del H_2 respecto del H_2S .

Finalizado el tiempo de exposición se enfría, se despresuriza absorbiendo el H_2S en las trampas con solución de NaOH al 10 %, se purga con nitrógeno y se desmontan las probetas minimizando el tiempo que permanecen en contacto con el aire (trasvasado, pesada, etc.) para evitar la oxidación de los sulfuros más inestables. Las probetas son luego depositadas en recipientes herméticos en atmósfera de nitrógeno hasta el momento de su análisis.

Se realizaron experiencias de 2, 4, 10 y 20 días de duración, 40, 100 y 125 °C de temperatura y 2,0-2,4 MPa de presión (salvo las experiencias 1 y 2 que se realizaron a 1,4 MPa de presión). Se modificó el pH de la solución partiendo de soluciones de NaOH de distintas concentraciones. La variación del pH con el agregado de NaOH a la solución y su dependencia con la temperatura, puede verse en la Tabla II. El pH en las condiciones experimentales no se pudo medir y por lo tanto se lo calculó (Apéndice I).

El análisis de la capa de sulfuros de hierro se realizó por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Se calculó para cada probeta la pérdida de peso, el peso de la capa de sulfuros y la velocidad media de corrosión. Para esto último se decaparon las probetas pasivadas sumergiéndolas en NaOH fundido a 300 °C durante 1 min, se enjuagaron con agua y alcohol y se secaron al vacío antes de pesarlas. Los datos señalados se obtuvieron por diferencia de peso y corresponden al peso de acero que se transforma por acción de H_2S/H_2O durante el proceso corrosivo.

Tabla 11

pH (Calculado) de soluciones acuosas saturadas de H₂S en función de la concentración inicial de NaOH, la temperatura y la presión

Concentración NaOH mol.l ⁻¹ Temp.(°C)	---	10 ⁻³	5.10 ⁻²	6.10 ⁻¹
40 (1,4)*	3,41	3,87	5,51	6,59
100 (2,3)	3,31	3,70	5,32	5,45
125 (2,3)	3,36	3,81	5,45	6,53

(*) Los números entre paréntesis indican la presión en equilibrio expresada en MPa.

Tabla III. RESULTADO DE LAS EXPERIENCIAS DE PASIVACIÓN

Exp. N°	Tiempo de exposición	Presión MPa	Temperatura °C	pH	Pérdida peso de probetas mg Fe	Velocidad media de corrosión		Peso capa de sulfuros g FeS . m ⁻²	Fases presentes en la capa de sulfuros	
	días					gFe . m ⁻² . d ⁻¹	mm.año ⁻¹		Componentes Mayoritarios	Minoritarios
1	2	1,4	41	3,41	---	---	---	---	M, T	
2	2	1,4	41	3,81	---	---	---	---	M, T	
3	2	2,0	125	3,38	115,2 102,0	27,7 24,5	1,24 1,10	66,6 ---	P	M, C
4	2	2,0	125	3,81	52,0 41,8	12,5 9,9	0,56 0,45	---	M	P
5	4	2,3	125	3,38	---	---	---	57,8 98,0	P	
6	4	2,2	123	3,38	280,8 271,8	33,8 32,7	1,51 1,46	120,6 149,4	P, T	
7	4	2,4	126	3,38	308,4 328,0	37,1 39,5	1,66 1,76	147,9 132,7	P, T	M
8	4	2,4	123	3,81	108,5 113,4	13,0 13,6	0,58 0,61	67,9 30,8	P	
9	4	2,1	123	5,45	83,4 76,5	7,6 8,9	0,34 0,40	37,9 36,7	M	T, P
10	4	2,3	124	5,45	41,5 42,5	5,2 5,1	0,23 0,23	26,8 27,9	M	P
11	4	2,3	122	6,53	85,3 84,7	10,3 10,2	0,46 0,46	11,6 11,3	M	
12	4	2,0	122	6,53	104,4 93,6	12,6 11,3	0,56 0,51	---	M	P
13	10	2,3	123	3,38	144,4 176,2	6,9 8,5	0,31 0,38	79,7 83,1	P	
14	10	2,4	125	3,81	---	---	---	---	P	Py
					102,5	4,9	0,22	65,6		
15	10	2,4	102	3,38	214,0 197,5	10,3 9,5	0,46 0,42	133,9 116,4	P	T
16	10	2,4	105	3,81	158,6 172,2	7,6 6,3	0,34 0,37	111,8 112,2	P	T
17	10	2,4	130	3,38	270,9 173,3	13,0 8,3	0,58 0,37	130,4 120,4	P P	Py M, P (*)
18	10	2,3	123	3,81	105,0 360,0	5,0 17,3	0,22 0,77	139,4 142,6	P, T P, T	M, Py (*) Py
19	20	2,4	125	3,81	120,2 138,0	2,9 3,3	0,13 0,15	78,9 90,8	P	

(*) Probetas expuestas a H₂S húmedo (fase gaseosa)

5.3. Resultados y observaciones

Los resultados obtenidos permitieron determinar qué factores influenciaron la formación y consolidación de la capa pasivante de sulfuros de hierro y dieron una orientación de cuáles serían las condiciones experimentales bajo las cuales se puede obtener dicha capa. Importantes diferencias se observaron alterando el pH de la solución y los tiempos de exposición de las probetas. En la Tabla III se resumen los resultados obtenidos y en lo que sigue se analiza la influencia de las diversas variables.

5.3.1. Influencia del tiempo de exposición de las probetas

Se realizaron ensayos de dos, cuatro y diez días de duración. Por difracción de rayos X pudo observarse cómo la composición de la capa evolucionaba hacia fases más ricas en azufre, mientras que la microscopía electrónica de barrido mostró el aumento de la compacidad de la capa, con tendencia a cubrir homogéneamente toda la probeta en los ensayos más largos.

En las experiencias N° 1 y 2, de dos días de duración, 40 °C de temperatura y 1,40 MPa de presión, el componente principal fue mackinawita. Sobre ésta, se observaron cristales en forma de prismas hexagonales bien definidos de diverso tamaño correspondientes a troilita en distintas etapas de maduración y octaedros en forma de bipyramides tetragonales de sulfuro de hierro cúbico (Figs. 3 y 4). La superficie de la probeta no llega a cubrirse totalmente por la capa de sulfuros de hierro, lo que permite apreciar un

ampollamiento superficial en algunas partes de la misma debido a la acumulación de hidrógeno en los defectos superficiales de la chapa, producto de la alta velocidad de corrosión inicial del acero al carbono y la consiguiente liberación de apreciable cantidad de hidrógeno (Fig.3).

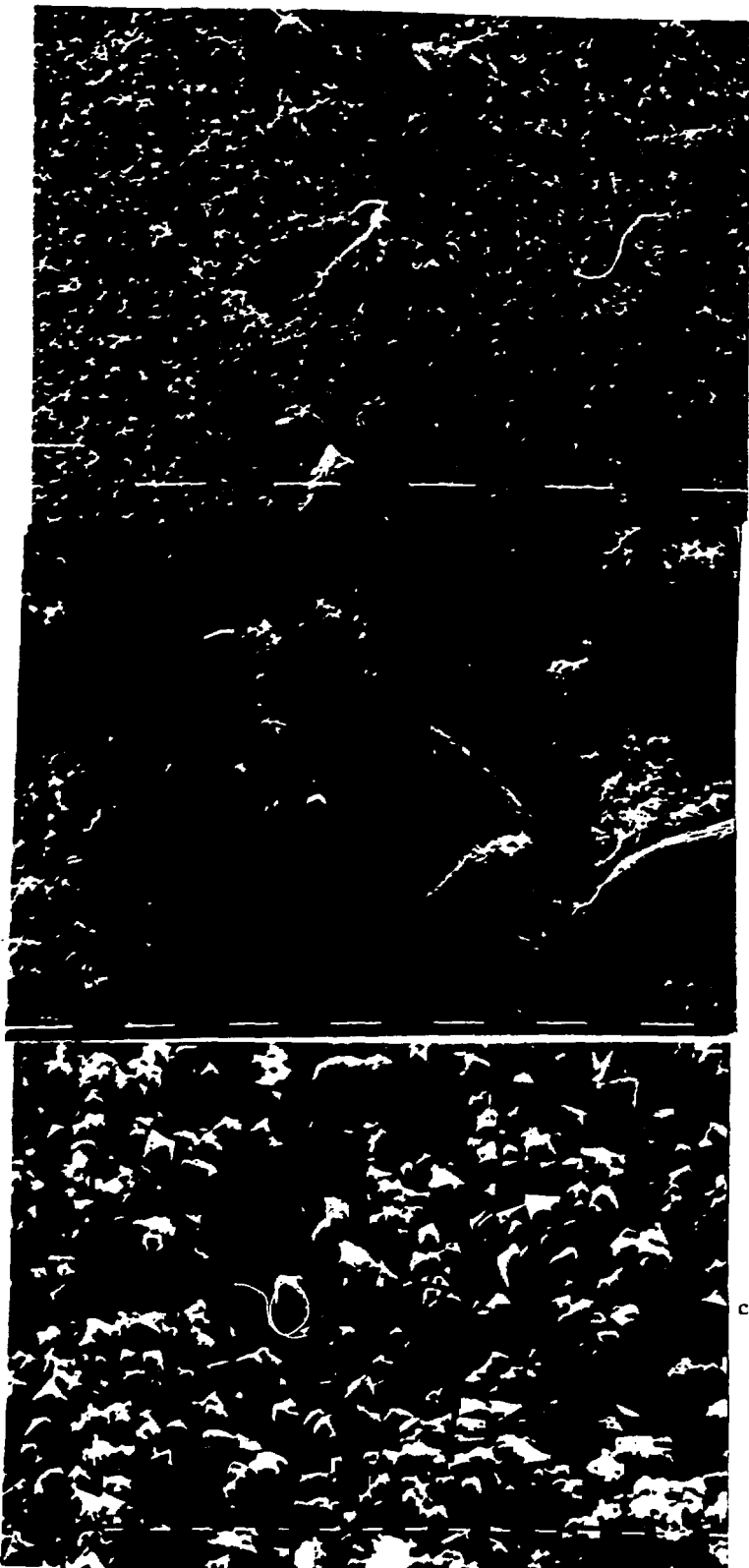
Se realizaron otras dos experiencias de dos días de duración pero a 125 °C de temperatura y 2,0 MPa de presión. (Experiencias N° 3 y 4; Tabla III). El componente principal de la capa de sulfuros de hierro fue nuevamente mackinawita que forma la capa básica sobre casi toda la probeta. No se observaron los clásicos cristales de troilita sobre ella, sino grandes cristales de pirrotita hexagonal alargados y estriados (Experiencia N° 3; Fig. 5) o en forma de placas hexagonales (Experiencia N° 4; Fig. 5). Se puede deducir de estos resultados la existencia de distintos mecanismos de formación de pirrotita: unos cristales se generan por transformación en fase sólida a partir de embriones de troilita; otros por un proceso de nucleación y crecimiento a partir de la solución saturada de H_2S en H_2O . En estas experiencias la probeta está totalmente cubierta por la capa de sulfuros de hierro y se hallaron zonas de la misma en las cuales el componente principal es pirrotita (Experiencia N° 4; Fig. 6). Esto, junto con la casi inexistencia de sulfuro de hierro cúbico que es inestable y se transforma en fase sólida en mackinawita, muestra que a mayores temperaturas se aceleran los procesos de transformación de los sulfuros de hierro hacia las fases más estables.

En general en los ensayos de dos días de duración, la capa de sulfuros de hierro aparece inhomogénea, porosa y de baja adherencia (se desprende al tacto).

Las experiencias N° 7 y 8, de cuatro días de duración y pH 3,38 y 3,81 dieron como resultado capas compuestas fundamentalmente por pirrotita y troilita. Se observan cristales grandes hexagonales de pirrotita y troilita (50 a 100 μm) sobre una base de pequeños cristales cuyo hábito no llega a distinguirse (Figs. 7 y 8 a). La capa no es homogénea ni compacta. El análisis elemental realizado mediante dispersión de energía de rayos X (Energy dispersive analysis of X-rays, EDAX) muestra que la capa inferior presenta una relación Fe:S, similar a la de los cristales grandes de pirrotita, lo que indica que se trata de cristales de este mismo sulfuro de hierro aún no desarrollados (Figs. 8 b) y 8 c).

Observando la Fig. 9, correspondiente a probetas con diez días de exposición (Experiencias N° 13 y 14), se aprecia cómo aumenta la homogeneidad y la compacidad de las capas y el tamaño de los cristales.

La capa está formada por pirrotita hexagonal Fe_{1-x}S ($x = 0,094$) y en algunos casos se observó pirrita en cantidad apreciable (Experiencia N° 14; Figs. 10 a) y b)



a) 1 div.= 100 μm

b) 1 div.= 10 μm

c) 1 div.= 1 μm

FIGURA 3. a) y b) Cristales de mackinawita y troilita permiten ver el ampolamiento y la delaminación de la superficie del metal.
c) Conglomerado de cristales octaédricos pertenecientes a sulfuro de hierro cúbico.



d) 1 div. = 1 μm



e) 1 div. = 10 μm

FIGURA 4. d) y e) Cristales de troilite en distintos estados de crecimiento sobre una base de mackinawita



a)



b)

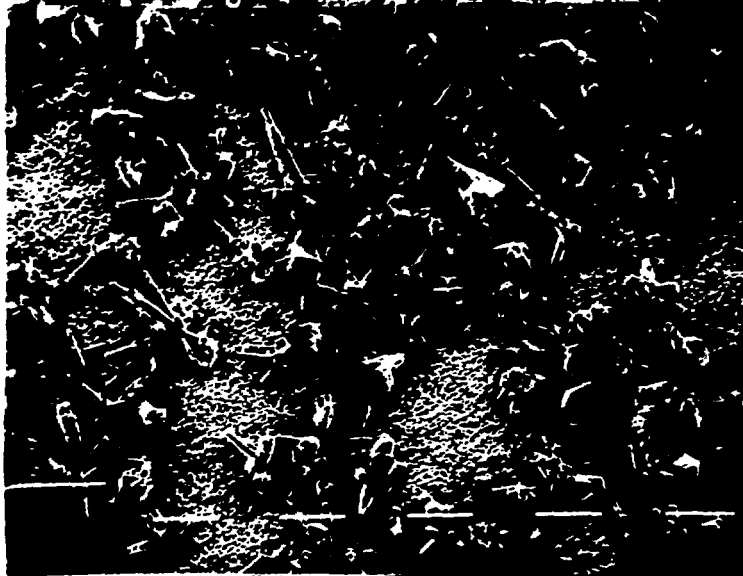
FIGURA 5. Probeta cubierta de mackinawita. Sobre ésta cristales de pirrotita hexagonales alargados (a- 800 x) o en forma de placas hexagonales (b- 1600 x).



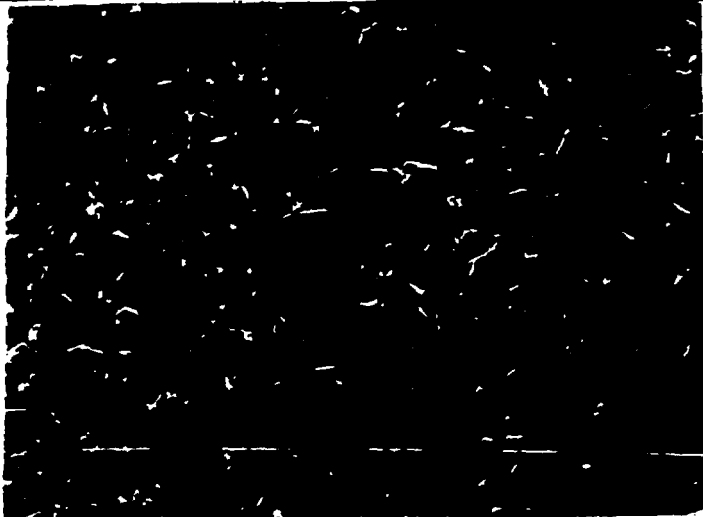
FIGURA 6. Pirrotita formada en ensayos de 2 días a 120 °C y 2,6 MPa
(800 x).



a) 1 div. = 10 μ m.

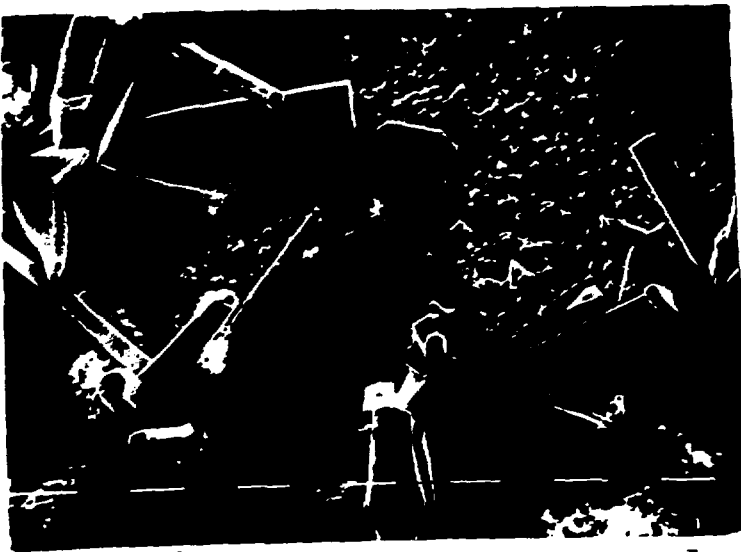


b) 1 div. = 100 μ m.

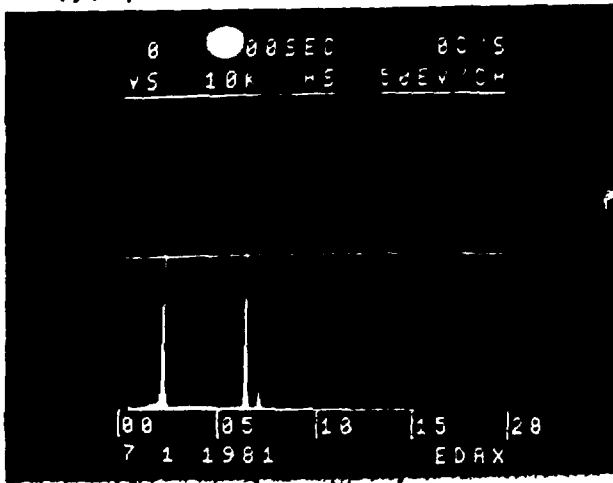


c) 1 div. = 100 μ m.

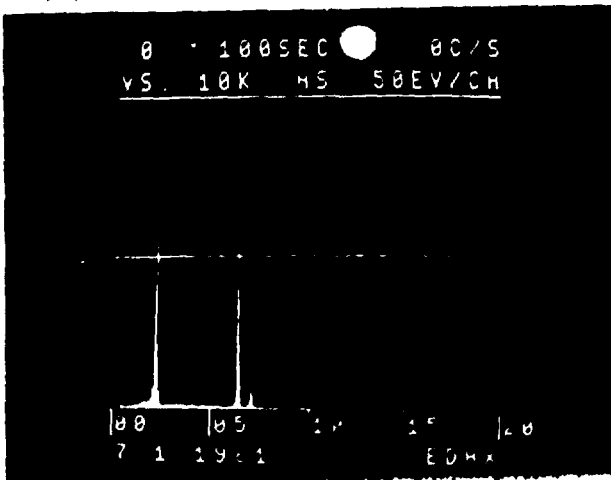
FIGURA 7. a), b) y c) cristales de troilita-pirrotita sobre capa compacta de pequeños cristales de estas mismas fases.



a) Div. = 100 μm

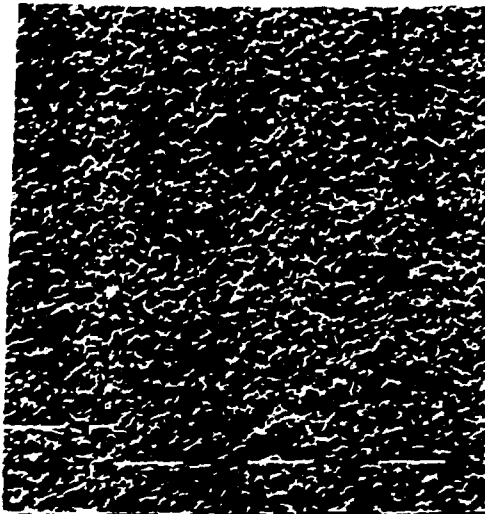


b)



c)

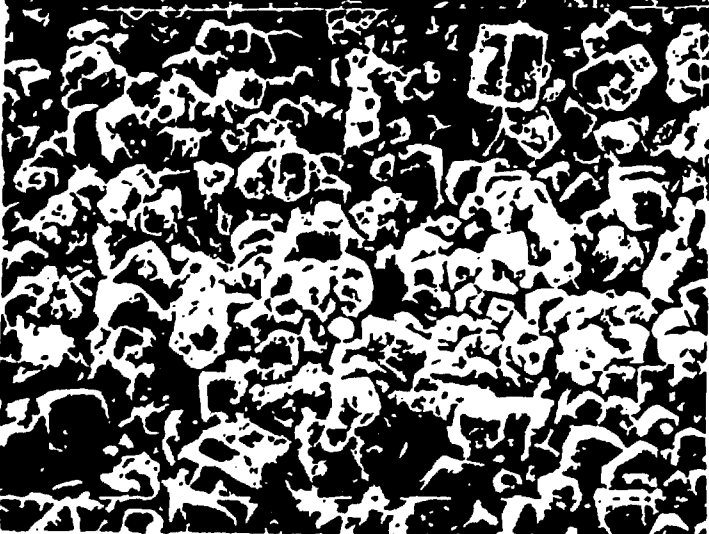
FIGURA 8. a) Aspecto de la capa de sulfuros de hierro
b) EDAX del cristal grande en el centro
c) EDAX de los pequeños cristales que cubren la probeta



a) 1 div. = 100 μ m



b) 1 div. = 10 μ m



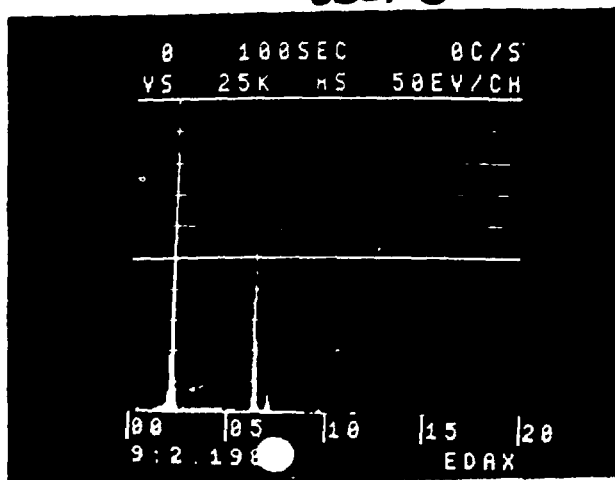
c) 1 div. = 10 μ m

FIGURA 9. a), b) y c) Capas compactas y homogéneas de pirrotita-pirita



a) 1 div. = 10 μ m

EDAX 3 (Ete. 11.7)



b)

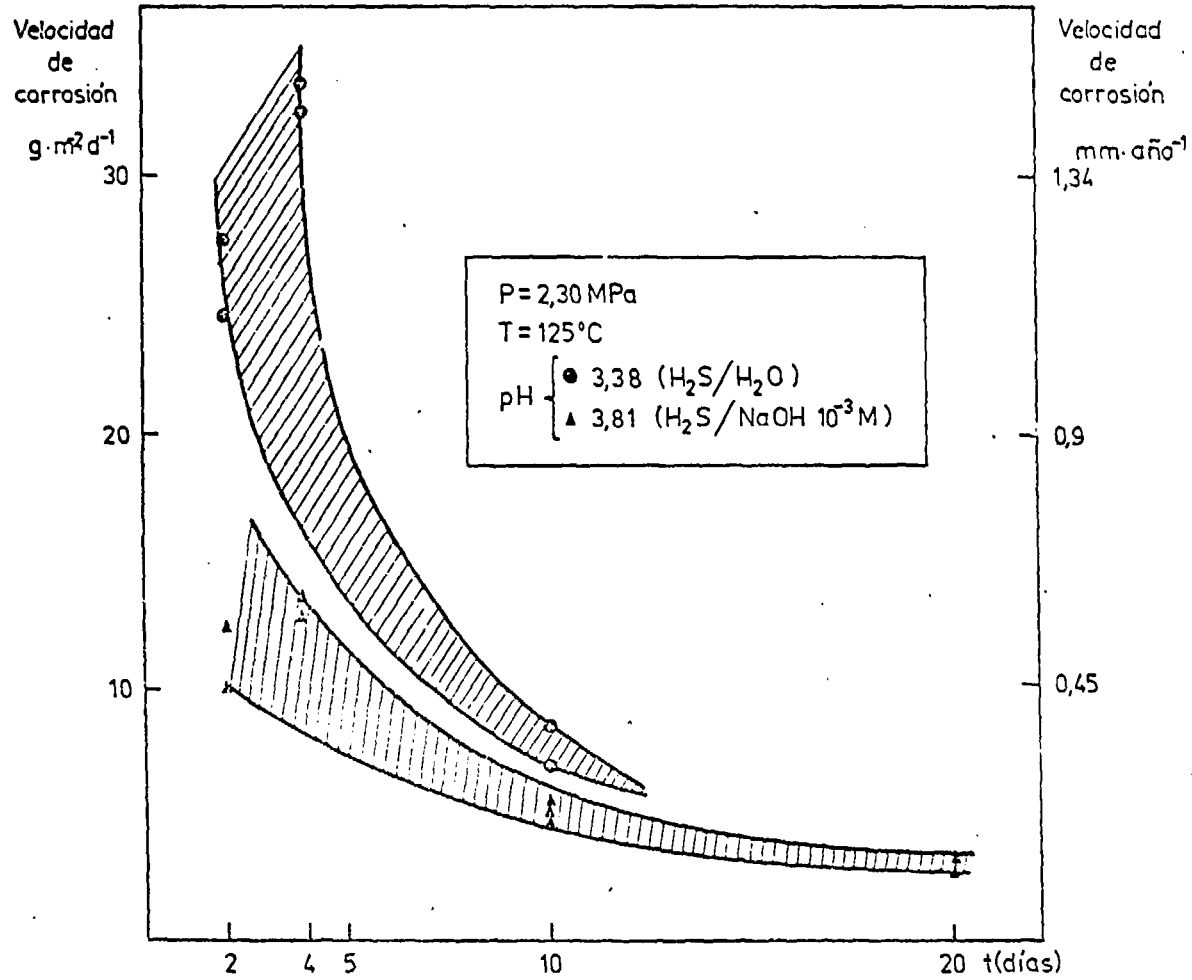
S Fe

FIGURA 10. a) Cristales cúbicos de pirita sobre cristales hexagonales de pirrotita.

b) EDAX confirma la existencia de pirita, S/Fe = 2

Se realizó una experiencia de veinte días de duración en la cual la capa no difiere de las obtenidas en ensayos de diez días. Se formó sólo pirrotita hexagonal y como dato saliente se observó que la velocidad de corrosión es poco más de la mitad que en los ensayos de diez días que mejores resultados arrojaron. (Experiencia N° 14; Tabla III). Este hecho permite suponer que una vez formada la capa pasivante, la velocidad se estabilizará en valores inferiores a los obtenidos hasta ahora. Esto debería confirmarse realizando experiencias de mayor duración. En la Fig. 11 se ve el descenso de la velocidad de corrosión con el tiempo de exposición para soluciones corrosivas de pH 3,38 y 3,81. Al comenzar el proceso de corrosión, la velocidad crece hasta que el sulfuro de hierro acumulado dificulta el avance de la reacción. La velocidad de corrosión entonces cae rápidamente, lo que se nota particularmente en las experiencias a pH 3,38 en las cuales la velocidad de corrosión inicial es muy alta. En los ensayos de diez días de duración, la velocidad de corrosión es similar para el pH 3,38 y 3,81 lo que indica que las capas formadas en ambos medios corrosivos tienen similares capacidades protectoras. Sin embargo la capa formada en H_2S/H_2O (pH 3,38) pesa el doble que la formada en $H_2S/NaOH$ $10^{-3}M$ (pH 3,81) indicando que la capacidad protectora de las capas no es función de la cantidad de sulfuro acumulado sino de su homogeneidad y compacidad.

FIGURA 11



Reducción de la velocidad de corrosión en función del tiempo de exposición.

Resumiendo:

- a) El peso de la capa de sulfuros no varía significativamente en ensayos de cuatro, diez y veinte días de duración, lo que indica que en líquidos estancos, ya a los cuatro días se llega a un equilibrio entre la velocidad de disolución y la de deposición de los sulfuros de hierro.
- b) Se confirmó la evolución de los sulfuros de hierro hacia fases más ricas en azufre en las experiencias de mayor duración.
- c) Se obtuvieron capas de pirrotita y pirrotita-pirita compactas y adherentes con tiempos de exposición de diez o más días.
- d) La velocidad de corrosión disminuyó con el tiempo de exposición del acero al carbono.

5.3.2. Influencia del pH

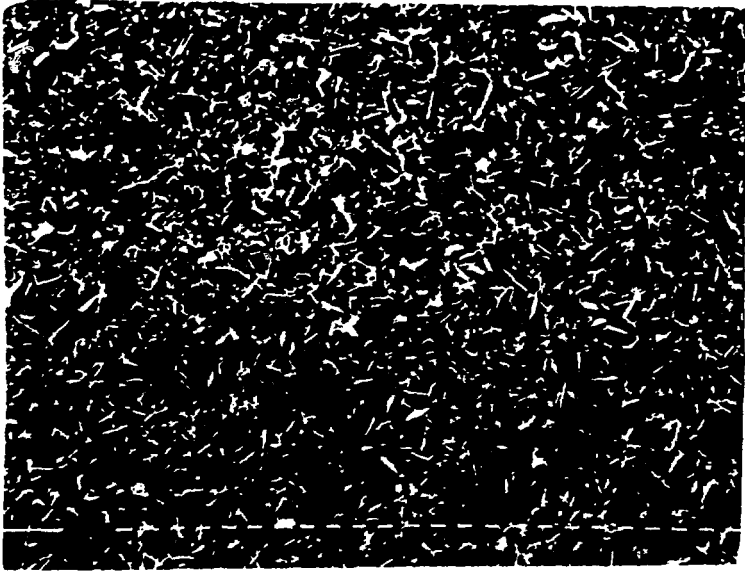
La solución saturada de H_2S a 2,3 MPa y a 125 °C tiene pH 3,38 (Tabla II). Los antecedentes bibliográficos indican que aumentando levemente el pH, se obtiene un depósito de sulfuros de hierro de mejor calidad¹¹. Sobre la base de esos datos se realizó una serie de ensayos de cuatro días de duración (Experiencias N° 5 a 12; Tabla III) en las cuales el pH de la solución se varió de 3,38 a 6,53.

Se observó que a pH 5,45 la capa está formada por mackinawita como componente principal y pequeña proporción de sulfuro de hierro cúbico y pirrotita. Esta última aparece en forma de placas hexagonales sobre la mackinawita (Fig. 12). Las probetas tratadas partiendo de solución de NaOH 0,6 M (pH 6,53) se cubren con una capa de sulfuros de hierro compuesta sólo por mackinawita en la cual no es posible distinguir estructura cristalina alguna (Fig. 13). Las capas antes descritas son porosas y de muy baja adherencia, lo que se comprueba al tacto pues se desprenden fácilmente y porque se nota una disminución del peso de la capa con el aumento del pH de la solución pasivante (Tabla III)

En soluciones de H_2S/H_2O y $H_2S/NaOH 10^{-3}M$ de pH 3,38 y 3,81 respectivamente se formaron capas de pirrotita y troilita cuyas características fueron descritas en el ítem anterior (Figs. N°7,8,9 y 10).

Sin embargo el mecanismo de formación de los cristales parece influenciado por el pH de la solución. Los cristales hexagonales alargados de pirrotita se formaron en solución de pH 3,38 y provienen de la transformación en fase sólida de los cristales de troilita.

A pH 3,81 los cristales de pirrotita son placas hexagonales de variado espesor, formados independientemente de la troilita, por un proceso de nucleación y crecimiento a partir de la solución.

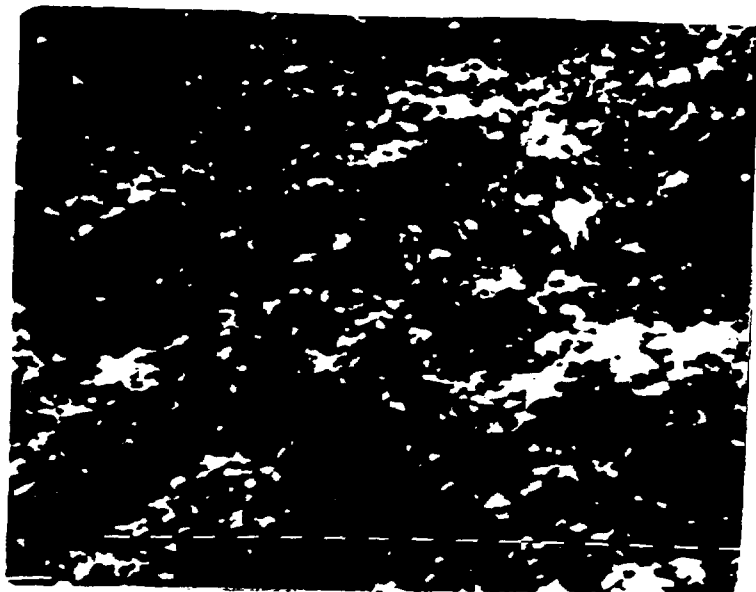


a) 1 div. = 10 μ m

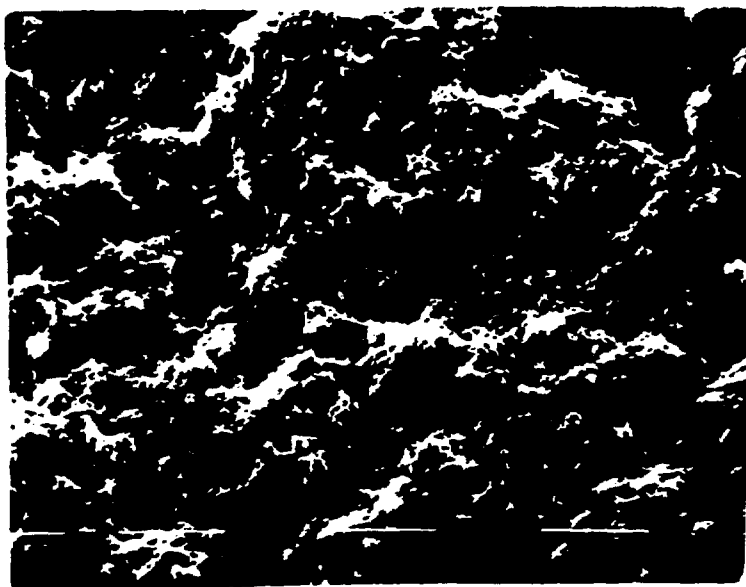


b) 1 div. = 10 μ m

FIGURA 12. a) y b) Placas de pirrotita sobre capa de mackinawita



a) 1 div. = 1 μ m



b) 1 div. = 10 μ m

FIGURA 13. a) y b) Mackinawita formada a pH 5,5 y 6,5 respectivamente.

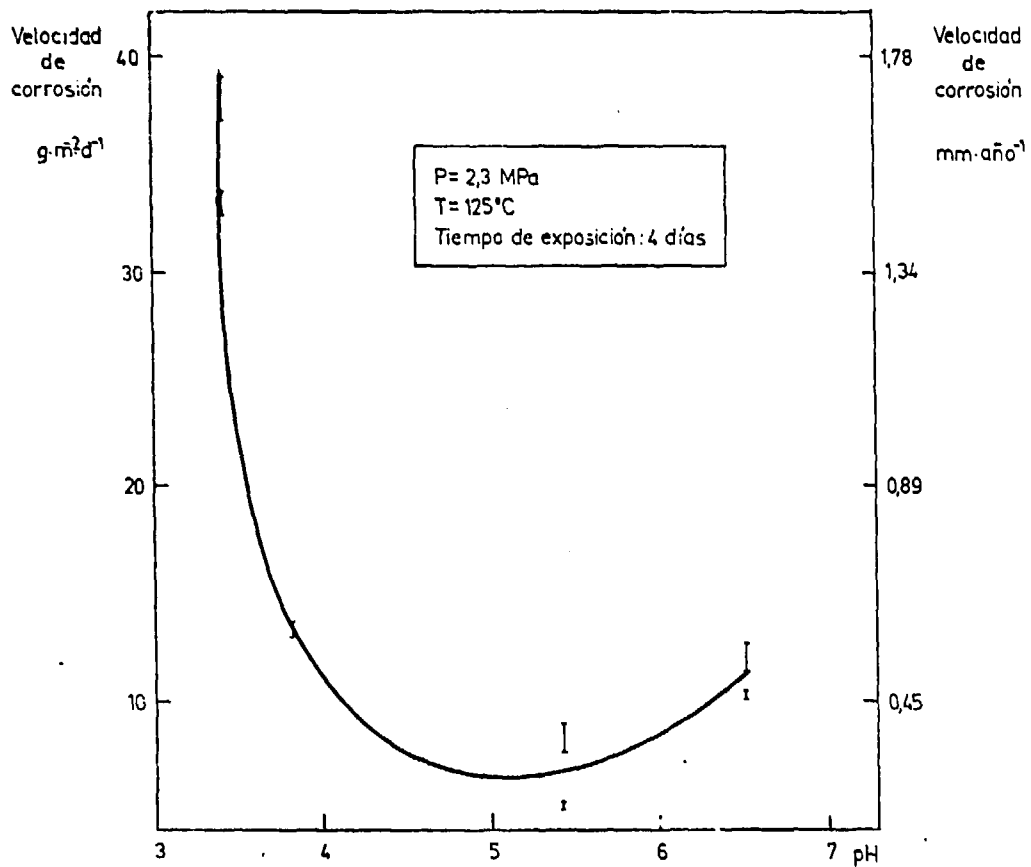
Las capas formadas son adherentes y bastante compactas pero no llegan a cubrir homogéneamente toda la zona expuesta a pasivación.

Con esta serie de ensayos se realizó un estudio comparativo de la velocidad de corrosión vs. pH que se ilustra en la Fig. 14. La velocidad de corrosión disminuye marcadamente al pasar de pH 3,38 a pH 3,81 en experiencias de cuatro y dos días de duración (Fig. 11), llega a un mínimo a pH 5,45 y sube levemente a pH 6,53. Se confirman así observaciones previas que indicaban que la corrosividad del medio disminuye al disminuir su acidez. Estos resultados fueron corroborados en las experiencias de mayor duración.

Resumiendo:

- a) a pH 5,45 y 6,53 la capa está formada predominantemente por mackinawita y es de muy baja capacidad protectora.
- b) Es posible obtener pirrotita como único componente, pasivando el acero al carbono en soluciones de pH 3,38 y 3,81.
- c) Al aumentar el pH disminuye la velocidad de corrosión.
- d) De los puntos b) y c) surge que a pH 3,81 se obtienen buenas capas pasivantes a una velocidad de corrosión inicial relativamente baja.

FIGURA 14



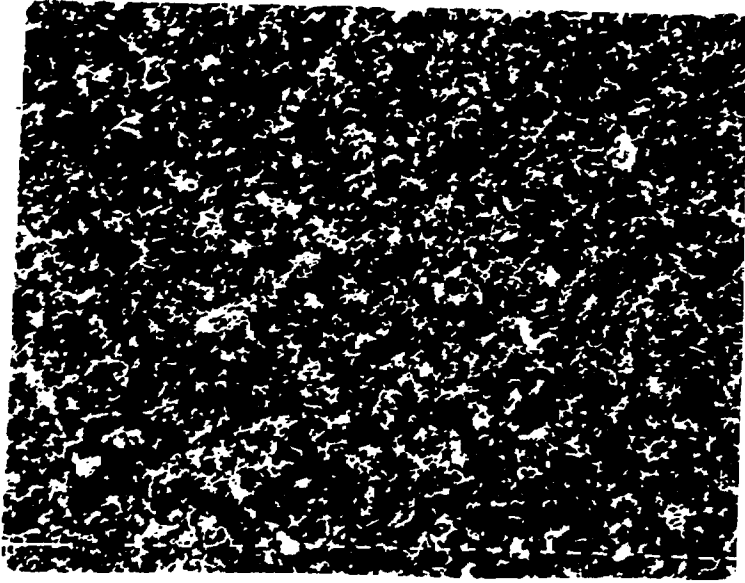
Reducción de la velocidad de corrosión en función del pH de la solución.

5.3.3. Influencia de la temperatura

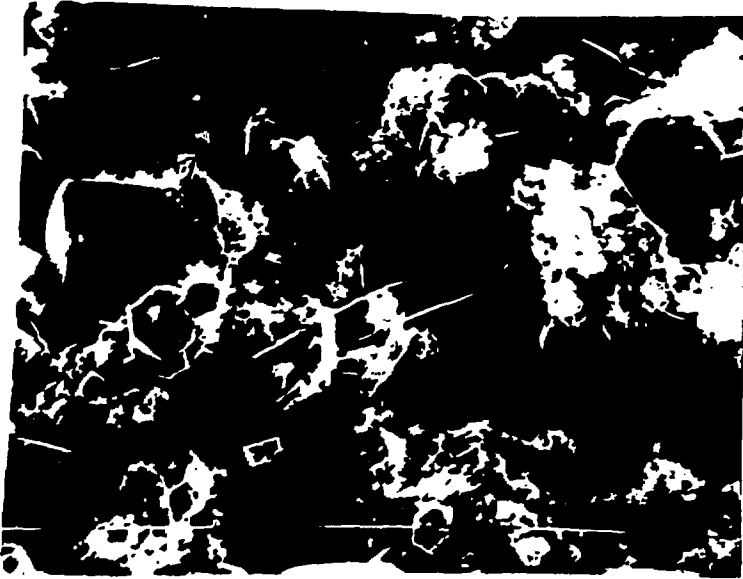
La abundante bibliografía¹² originada en investigaciones sobre la acción del H_2S sobre distintos aceros blandos utilizados por la industria petrolera, indica que a bajas presiones y temperaturas se forman capas que no podrían cumplir una efectiva acción pasivante en el medio de producción de agua pesada por el proceso GS.

Las experiencias realizadas a 40 °C y 1,4 MPa (Ver Tabla III) confirmaron esos resultados. Las experiencias N° 3 y 4 a 125 °C y 2 MPa muestran ya, a pesar de su corta duración, la presencia de una capa de sulfuros de hierro compuesta de mackinawita, troilita, sulfuro de hierro cúbico y una cantidad importante de pirrotita que representa una etapa más avanzada en el crecimiento de la capa y en la evolución de los sulfuros hacia fases más estables. Manteniendo diez días en esas condiciones se generaron las mejores capas obtenidas hasta el presente en este laboratorio, formadas por pirrotita y pirita en menor proporción, resultando muy compactas, homogéneas, con cristales de 50-100 μm de tamaño, y adherentes (Experiencia N° 14; Tabla III).

Ensayos realizados a 102-105 °C muestran una buena capa formada por una base compacta de cristales grandes de pirrotita-troilita, sobre los cuales se nucléan y crecen nuevos cristales hexagonales (Fig.15), formada luego de



a) 1 div. = 10 μ m



b) 1 div. = 10 μ m

FIGURA 15. a) y b) Capas compactas de pirrotita hexagonal y troilita 20 %.

diez días de exposición, pero por difracción de rayos X se detectó, junto con pirrotita, aproximadamente un 20 % de troilita. Es lógico esperar que ésta se transforme con el tiempo en pirrotita.

Resumiendo:

- a) Para la formación de pirrotita y piritita en los sistemas químicos experimentados se requieren temperaturas de 120-130 °C.
- b) La formación de una capa pasivante de pirrotita a 100 °C requiere de mayor tiempo de exposición que a 120 °C.

5.3.4. Influencia del medio corrosivo

El acero al carbono se corroe, cuando está expuesto, tanto a solución saturada de H_2S en agua (fase líquida) como a H_2S saturado de vapor de agua (fase gaseosa). La pasivación en solución saturada de H_2S en agua implica la inundación total de torres, tanques y cañería. Estas condiciones son distintas a las de operación ordinaria del proceso GS y requieren por lo tanto un estudio de factibilidad adicional e introducir las modificaciones que de ahí se desprenden, con el fin de adecuar la planta y los equipos para una operación de ese tipo. Es por lo tanto de suma importancia determinar en qué medio se pasiva mejor el acero al carbono y qué diferencia hay entre los resultados obtenidos en uno y otro medio pasivante.

Los ensayos realizados tienen por objetivo evaluar la capa formada en cada uno de los medios y constatar los resultados publicados por D. DAUTOVICH y M. HAY⁶, quienes señalan que la capa formada en fase gaseosa no tiene buenas propiedades pasivantes. Se realizaron dos experiencias de diez días de duración cada una en H_2S/H_2O y $H_2S/NaOH$ 10^{-3} M a 125 °C y 2,3 MPa. En cada caso se colocó una probeta en fase acuosa y una en fase líquida. Los resultados figuran en la Tabla III (Experiencias N°17 y 18).

Las probetas pasivadas en fase gaseosa tienen capas poco adherentes, porosas e inhomogéneas, formadas por pirrotita, troilita y apreciable la cantidad de mackinawita (Fig. 16a) La probeta pasivada en fase acuosa presenta una capa de pirrotita homogénea y adherente (Fig 16b)

Por medio de ensayos de erosión mecánica se comprobó que la capa formada en fase gaseosa era menos adherente. La pérdida de peso de la capa formada en fase gaseosa fue el triple de la pérdida de peso sufrida por la capa formada en fase acuosa en idénticas condiciones experimentales.

La evaluación de la adherencia y la resistencia mecánica de la capa de sulfuros se realizó por dos métodos empíricos:

i) Mediante cinta adhesiva que se pegó sobre la probeta pasivada y se arrancó. Se determinó la pérdida de peso de la probeta.

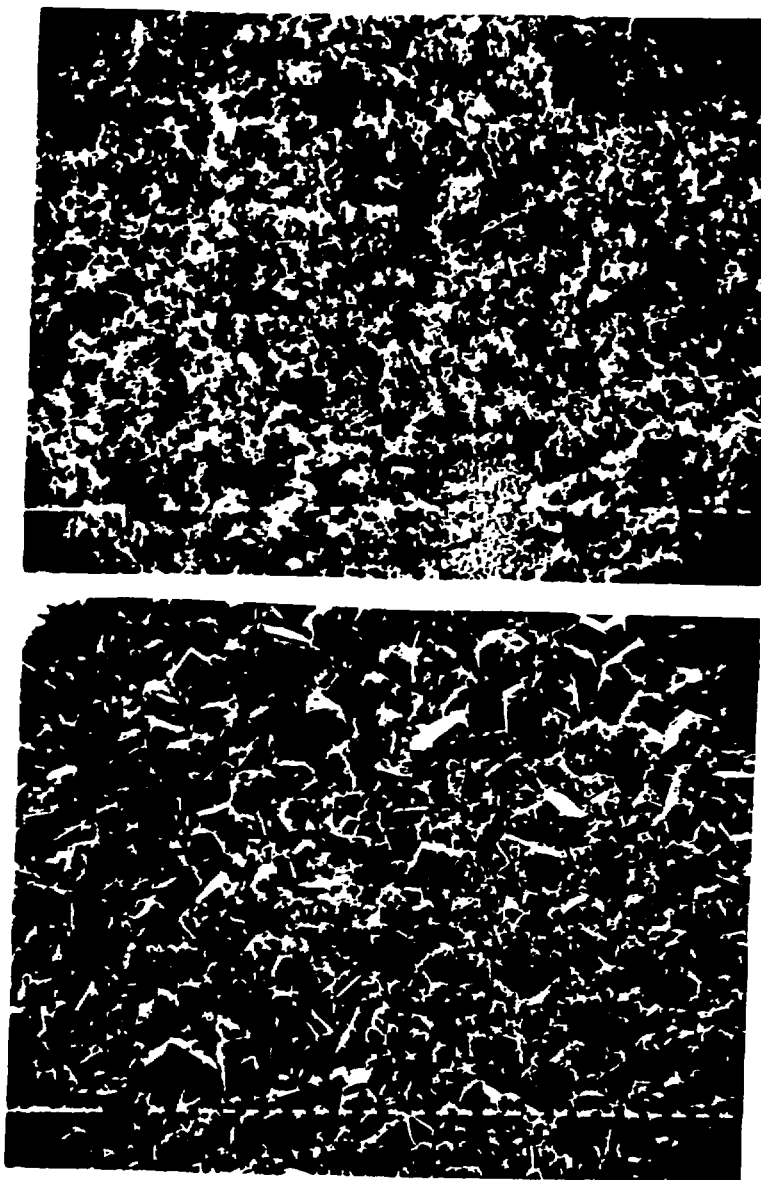


FIGURA 16. a) Capa formada por acción de H_2S húmeda (fase gaseosa)
b) Capa formada por acción de solución saturada de H_2S en H_2O (fase líquida)

11) Aplicando movimiento rotatorio a una probeta pasivada sumergida en agua, según se detalla más adelante. Se determinó la pérdida de peso de la probeta.

Este método se utilizó como una aproximación a la simulación del fenómeno de erosión-corrosión, para evaluar la influencia de la erosión por sí sola, es decir, sin estar combinada con la presencia de un medio corrosivo.

Método 1)

Se ensayaron probetas sometidas a diversas condiciones de pasivación. Los resultados obtenidos por este método, que se presentan en la Tabla IV, muestran que se produce una pérdida de peso que representa alrededor de un 15 % en peso del total de la capa de sulfuros. (Hay una excepción, experiencia N° 6, M-7, que podría deberse a un error en la pesada). Se observó en todos los casos, luego de repetir cinco veces el ensayo en la misma zona, que desaparece el sulfuro de hierro suelto, probablemente mackinawita, que cubre la capa propiamente dicha. La pérdida es la misma en todo el área ensayada y no se observaron escamaciones ni deterioros localizados en la capa. En resumen, las capas de pirrotita superaron sin mayores alteraciones en su aspecto y consistencia este ensayo de adherencia.

TABLA IV

EVALUACION DE LA RESISTENCIA MECANICA DE LA CAPA DE SULFUROS
(Método i)

Exp. N°	Pretratamiento	Composición de la capa	Peso capa sulfuros (mg)	Pérdida de peso (mg)	Pérdida porcentual (%)
8	4 días, H ₂ S/NaOH 10 ⁻³ N 123 °C, 2,4 MPa	pirrotita	41	1,8	4,4
			27,1	3,8	14,0
5	4 días H ₂ S/H ₂ O 123 °C; 2,4 MPa	pirrotita	40,7	5,	12,0
			40,	5,6	13,8
13	10 días H ₂ S/H ₂ O 123 °C; 2,25 MPa	pirrotita	35,0	4,0	11,4
			34,0	5,6	13,8

Método ii)

Las experiencias realizadas consistieron en la pasivación previa de las probetas y el ensayo de erosión, como se detalla a continuación.

a) Pasivación previa: Cuatro discos de acero al carbono ASTM A 516 Grade 60, similares a los usados en ensayos de pasivación estáticos (diámetro: 40 mm), fueron pretratados en $\text{H}_2\text{S}/\text{NaOH}$ 10^{-3} M de acuerdo con el método recomendado en el presente trabajo; el quinto disco recibió un tratamiento diferente: en lugar de sumergirlo en el líquido, se lo dejó expuesto a la fase gaseosa de H_2S húmedo. Las condiciones restantes (presión, temperatura y tiempo de exposición) fueron las mismas para los cinco discos (ya que estaban todos en el mismo recipiente).

En el cuadro siguiente se resumen las condiciones y resultados del pretratamiento:

Condiciones del pretratamiento

- Temperatura : 125-130 °C
- Presión: 2,03-2,1 MPa
- Medio:
 - Líquido: Solución acuosa de NaOH 10^{-3} M, saturada con $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ a la presión de trabajo.

- Gas: H₂S (g) saturado con vapor de agua
- Tiempo de exposición: 10 días

RESULTADOS DEL PRETRATAMIENTO

Probeta N°	Medio	Peso capa de sulfuro (mg)	Pérdida de espesor (mm)	Velocidad de corrosión (mm/año)
1	líq.	6,6	0,6	0,24
2	líq.	08,2	0,2	0,23
3	líq.	04,2	5,8	0,21
4 *	líq.	---	---	---
5	gas	10,4	10,4	0,38

* Esta probeta expuesta a fase líquida se separó del resto, para evaluar las características de la capa formada mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. Esta evaluación dio los resultados positivos esperados, es decir una capa compacta con cristales bien desarrollados de pirita-pirrotita.

b) Ensayo de erosión : Tres de las probetas expuestas al medio líquido, juntamente con la probeta expuesta a la fase gaseosa, se sometieron a ensayos de erosión. La técnica empleada fue la siguiente: la probeta pretratada, lavada sucesivamente con agua y acetona y secada, se monta sobre el eje y se sumerge en agua termostaticada. Mediante un motor y poleas adecua-

das se hace girar a la velocidad prefijada para el ensayo. Al cabo de un determinado tiempo se detiene el motor, se retira la probeta del agua y se desmonta del eje. Se lava con acetona, se seca bajo vacío durante 5 min y se pesa. Este procedimiento se repite varias veces sobre la misma probeta, de manera de aumentar el tiempo total de exposición. Durante las interrupciones del tratamiento se observaron pérdidas de peso ocasionadas por el manipuleo de la probeta; por este motivo se trató de efectuar igual número de interrupciones para cada probeta.

Las variables estudiadas fueron: temperatura del agua, velocidad de giro (entre 520 y 3100 rpm) y tiempo de exposición. Los resultados pueden verse en la Tabla V, donde la velocidad de giro se expresa como velocidades tangenciales mínima y máxima, respectivamente, de la zona expuesta de la probeta. Se observa que, a pesar de lo simple del procedimiento, se han alcanzado velocidades iguales o mayores que las de circulación de líquidos en la PEAP, aunque la forma de movimiento sea diferente.

En la Fig. 17 se representa la pérdida de peso en función del tiempo, para las diferentes probetas ensayadas.

c) Discusión de resultados:

- 1) Tanto la temperatura como la velocidad de giro no influyen significativamente sobre la velocidad de erosión, al menos en el ámbito de valores ensayados (30-70 °C; 520-3100 rpm).

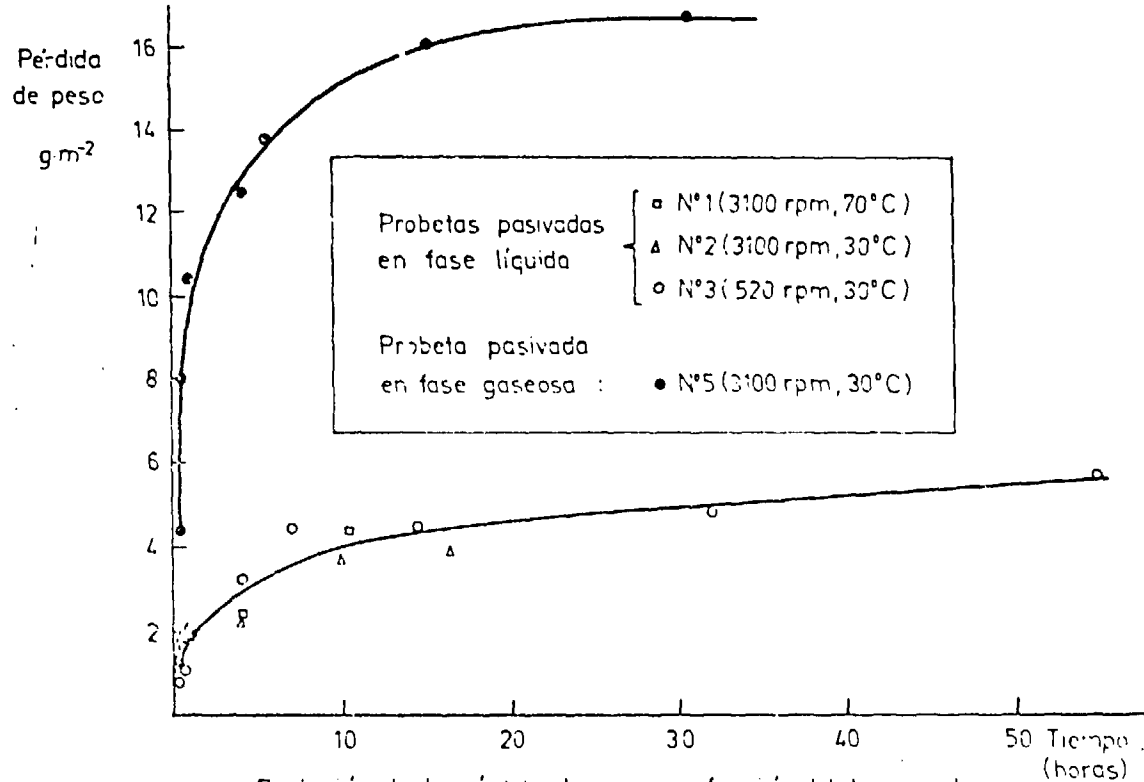
TABLA V

EFECTO DE LA EROSION SOBRE LAS PROBETAS PASIVADAS

(Método ii)

Probeta		rpm	Velocidad tangencial m.s ⁻¹	Temperatura del agua °C	Pérdida de peso a las 4 h y 30 h de exposición			
N°	Expuesta a fase				4 h		30 h	
		g.m ⁻²	% sobre capa total	g.m ⁻²	% sobre capa total			
1	líquida	3100	2,1 - 6,5	70	2,4	3,6	---	---
2	líquida	3100	2,1 - 6,5	30	2,3	3,9	---	---
3	líquida	520	0,35- 1,1	30	3,2	6,3	4,8	9,4
5	gaseosa	3100	2,1 - 6,5	30	12,5	10,0	16,8	13,4

FIGURA 17



Evolución de la pérdida de peso en función del tiempo de exposición al medio erosivo.

- 2) La velocidad de pérdida de peso es alta durante la primera hora de exposición al medio erosivo; luego decrece considerablemente hasta hacerse casi nula, o al menos despreciable frente a las pérdidas por manipuleo de las probetas.
- 3) La probeta cuya capa de sulfuro fue formada por exposición a la fase gaseosa, experimentó una pérdida de peso 3 veces mayor que las otras 3 probetas cuya capa de sulfuro fue formada por exposición a solución acuosa de $H_2S/NaOH$. Esto indica claramente la pobre resistencia a la erosión de las capas formadas en fase gaseosa.
- 4) Las probetas pasivadas en fase líquida experimentaron en todos los ensayos pérdidas de peso que representa a lo sumo un 10 % de la capa total.

6. CONCLUSIONES GENERALES Y DISCUSION

Esta primera serie de experiencias de formación de capas de sulfuros de hierro sobre acero al carbono ASTM A 516 Grado 60 por acción del medio corrosivo H_2S/H_2O permitió conocer qué factores regulan el proceso, ir delineando una técnica de pasivación del acero al carbono y comenzar a establecer pautas para la evaluación de las capas formadas.

Se observó el ataque que sufre el metal, acompañado de la formación de sulfuros de hierro cristalinos sobre la superficie, así como las microampollas generadas por la elevada concentración de hidrógeno naciente sobre el metal.

Se determinó la influencia de distintas variables sobre la composición química y las características cristalinas de los sulfuros de hierro, y sobre las propiedades morfológicas y mecánicas de la capa. Estas variables fueron: temperatura, tiempo de exposición, pH de la solución y medio corrosivo.

Las capas formadas en H_2S/H_2O a bajas temperaturas ($40^\circ C$) están formadas fundamentalmente por mackinawita y troilita que son las fases menos estables, más porosas y de menor adherencia. Trabajando a $100^\circ C$ se obtuvieron capas de troilita y pirrotita de cristales muy pequeños sobre los cuales se observan otros de mayor tamaño en forma aislada. Resultados similares se obtuvieron a $125^\circ C$ en ensayos de cuatro días de duración, mientras que luego de diez días a esa temperatura, las probetas muestran una cobertura homogénea en todas sus partes con una capa compacta y adherente de cristales de pirrotita o pirrotita-pirita de 20 a $80\ \mu m$ de tamaño. Queda claro entonces que tanto la temperatura de trabajo como el tiempo de exposición son variables importantes en el proceso de pasivación.

Para obtener una capa de pirrotita-pirita es indispensable una temperatura de entre 120 y 130 °C.

En los ensayos a bajas temperaturas y presión no se obtienen las fases antes nombradas aún con largos tiempos de exposición.

En ensayos de cuatro días de duración a 120-130 °C se forma pirrotita y troilita y la probeta no se cubre totalmente con cristales del tamaño deseado (~ 40 μm) evidenciando que el proceso de crecimiento de los mismos y de compactación de la capa no ha llegado a su fin. Las capas obtenidas luego de diez días de exposición a 125 °C sí muestran buenas características como se explicó anteriormente, lo que permite concluir que ese período de exposición del material es el mínimo aconsejable para una buena pasivación.

Las variaciones realizadas en el pH de la solución de H_2S en H_2O afectaron la composición de las fases presentes en la capa formada. A pH 6,53 y 5,45 el componente principal fue mackinawita que es el sulfuro de hierro más soluble y químicamente más inestable, y por lo tanto el menos protector.

Las experiencias realizadas a pH 3,38 y 3,81 dieron como resultado, luego de diez días de exposición, capas de buenas propiedades pasivantes. Estas capas fueron las que arrojaron los mejores resultados tanto en los análisis de composición y morfología como en la evaluación de sus propiedades mecánicas. Dentro de este grupo, en las probetas pasivadas en $\text{H}_2\text{S}/\text{NaOH } 10^{-3} \text{ M}$ (pH 3,81), la velocidad de corrosión inicial se mantiene en valores bastante menores que en probetas tratadas en $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ (pH 3,38). A los diez días

las velocidades de corrosión son similares, demostrando que en ambos medios se llega a capas de similares propiedades pasivantes. La mayor agresividad de la solución de pH 3,38 es una desventaja en la medida que produce mayor daño inicial sobre la superficie del metal debido a la generación de hidrógeno nascente en la interfase Fe/solución corrosiva.

Sobre la base de los ensayos realizados hasta ahora, se concluye que es beneficioso elevar levemente el pH de equilibrio de la solución corrosiva H_2S/H_2O en el proceso de pasivación del metal.

En este aspecto se continúa experimentando y actualmente están en marcha experiencias partiendo de solución de $NaOH$ $5 \cdot 10^{-3}$ M que a $125^\circ C$ y 2,3 MPa produce un pH de equilibrio de 4,43, valor intermedio entre los ya experimentados (pH 3,81 y pH 5,45). Los resultados preliminares han sido altamente satisfactorios.

El medio corrosivo, ya sea solución saturada de H_2S en agua (fase líquida) o H_2S saturado de humedad (fase gaseosa), evidenció tener gran influencia. Las experiencias demostraron, tanto por las características generales de la capa como por los resultados del ensayo de resistencia mecánica a la erosión, que las capas formadas en fase líquida son de calidad muy superior a las obtenidas en fase gaseosa. Esto está de acuerdo con lo informado por D. DAUTOVICH y M.G. HAY⁶, quienes constataron, midiendo la permeación de hidrógeno a través del metal, que la capa formada en fase líquida es una barrera mucho más efectiva a la penetración de hidrógeno en el metal, que la capa formada en fase gaseosa.

La medición de la velocidad de corrosión de los materiales por acción de H_2S/H_2O (pérdida de peso del metal por unidad de tiempo y superficie) es un índice efectivo de la calidad de la capa pasivante. En los ensayos de laboratorio realizados los valores mínimos de velocidad de corrosión alcanza-

dos fueron 0,15-0,20 mm.año⁻¹ (equivalente a 0,5 g.m⁻².d⁻¹) para 20 días de exposición. Estos datos están de acuerdo con los observados por SNYDER y WARREN¹⁶ quienes continuaron los ensayos hasta 83 días, observando que la velocidad de corrosión caía a 0,025 mm.año⁻¹ (o 0,5 g.m⁻².d⁻¹).

Estos resultados indican la conveniencia de proteger los equipos de la planta de agua pesada antes de su puesta en marcha, aún cuando una cierta capa de sulfuros de hierro se puede formar de todos modos en las condiciones de operación del proceso GS. La pasivación previa permitirá garantizar una cobertura homogénea, química y mecánicamente resistente, en todos los equipos de la planta, mientras que, de someter el material directamente a las condiciones de proceso, algunas zonas estarían expuestas a fase líquida, otras a fase gaseosa y algunas a condiciones de erosión-corrosión tan severas que impedirían la formación de una buena capa.

7. ACTIVIDAD FUTURA

Actualmente se sigue adelante con el plan de tareas trazado.

Para esta segunda etapa se han encurado los siguientes temas:

- i) Completar las experiencias de pasivación a pH 4,43.
- ii) Evaluar la influencia del tratamiento previo y de las características de la superficie de la chapa sobre la formación de la capa de sulfuros de hierro. Las especificaciones para los materiales de los equipos de la PEAP indican que se les realizará un tratamiento térmico de eliminación de tensiones y posteriormente un arenado. Se pasivarán probetas sometidas a este mismo proceso y se tendrá en cuenta la posibilidad de que los materiales permanezcan períodos relativamente largos a la intemperie, lo que puede llevar a la formación de óxidos sobre la superficie.
- iii) Evaluar la influencia de las condiciones de torre fría y torre caliente sobre una capa de sulfuros de hierro preformada en condiciones óptimas de pasivación.
- iv) Estudiar la evolución del flujo de hidrógeno que permea a través del acero al carbono ASTM A 516 Grado 60, cuando se lo expone al medio corrosivo H_2S/H_2O , en diversas condiciones de presión y temperatura.

A tal efecto se trabaja con la celda electroquímica ya descrita¹, la cual detecta el hidrógeno permeado a través de una probeta del material estudiado. Esta línea de trabajo permitirá comprender mejor el proceso de pasivación y brindará un criterio adicional para evaluar las características protectoras de la capa de sulfuro de hierro.

- v) Medir la difusividad del hidrógeno en el acero al carbono ASTM A 516 Grado 60 a diversas temperaturas. Este dato es necesario para poder correlacionar la velocidad de permeación de hidrógeno con la velocidad de corrosión. Con este fin se está construyendo un dispositivo que permite la medición simultánea de permeación de hidrógeno y velocidad de corrosión por pérdida de peso.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. J. Ovejero García, por sus valiosos aportes de ideas y colaboración técnica, especialmente en las primeras etapas de este trabajo.

Al Lic. D. Hermida y sus colaboradores, por la realización e interpretación de los diagramas de difracción de rayos X.

Al Dr. M. Iponorsky y sus colaboradores, por la cesión del microscopio electrónico de barrido y las facilidades para obtener fotografías y análisis por dispersión de energía de rayos X.

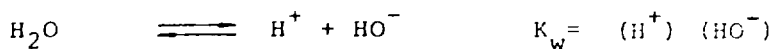
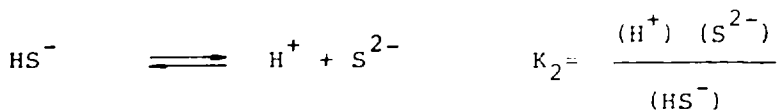
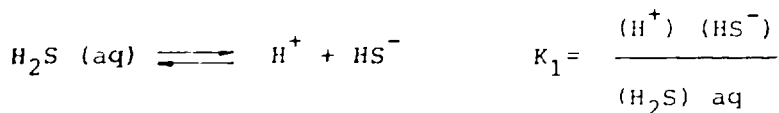
A las autoridades de la Dirección de Proyectos Agua Pesada, por el apoyo económico prestado al trabajo.

A los diversos integrantes de la División Fisicoquímica y el Departamento Química, por la ayuda circunstancialmente prestada.

A P E N D I C E I

Método de cálculo del pH en soluciones de H₂S en agua o hidróxido de sodio acuoso sometidas a diversas condiciones de presión y temperatura

Las reacciones químicas y sus respectivas constantes, que definen el pH del sistema en cuestión son las siguientes:



A ese sistema son aplicables las siguientes ecuaciones:

$$2(\text{S}^{2-}) + (\text{HS}^-) + (\text{HO}^-) = (\text{H}^+) + (\text{Na}^+) \quad (1)$$

$$(\text{HS}^-) = K_1 \frac{(\text{H}_2\text{S})}{(\text{H}^+)} \quad (2)$$

$$(\text{S}^{2-}) = K_1 K_2 \frac{(\text{H}_2\text{S})}{(\text{H}^+)^2} \quad (3)$$

$$(\text{HO}^-) = \frac{K_w}{(\text{H}^+)} \quad (4)$$

De estas ecuaciones se obtiene la relación entre la concentración inicial de hidróxido de sodio y la concentración de iones hidrógeno en la solución saturada con ácido sulfhídrico.

$$(\text{Na}^+) = (\text{H}_2\text{S}) \left[\frac{2K_1 K_2}{(\text{H}^+)^2} + \frac{K_1}{(\text{H}^+)} \right] + \frac{K_w}{(\text{H}^+)} - (\text{H}^+) \quad (5)$$

A partir de esta ecuación se calcula el pH por el método iterativo. Los valores de K_1 y K_2 a distintas temperaturas se obtuvieron de las ecuaciones propuestas por G. NAUMOV y colaboradores en el Handbook of Thermodynamic Data y reproducidas por D.D. Mc DONALD y J.B. HYNE¹³:

$$\log K_1 = \frac{-3539,1}{T} + 12,41 - 0,02522 T$$

$$\log K_2 = \frac{-4668}{T} + 9,53 - 0,02276 T$$

Los valores de K_w surgen de la ecuación sugerida por W. HOLZAPFEL¹⁴ para determinar su dependencia con la temperatura a densidad constante.

$$\log K_w (\rho, T) = \frac{-T_0}{T} + \log \left[1 + 10^{(5-1,8 \frac{T_0}{T})} \right] + 10,30 + \log K_w (298 \text{ K}, 1 \text{ atm.})$$

$$\log K_w (298 \text{ K}, 0,1 \text{ MPa}) = -14,000$$

$$T_0 = 3063 \text{ K}$$

$$\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$$

Las concentraciones molares de H₂S en H₂O a las presiones y temperaturas experimentadas, se obtuvieron mediante el siguiente cálculo

$$(H_2S) = \frac{\lambda_{H_2S} \cdot \delta_{sol}}{PM_{sol}}$$

λ_{H_2S} = tracción molar de H₂S en H₂O

PM_{sol} = peso molecular medio de la solución saturada de H₂S en H₂O

δ_{sol} = densidad de la solución saturada de H₂S en H₂O

Los datos de λ_{sol} , δ_{sol} y PM_{sol} a las presiones y temperaturas deseadas fueron publicadas por H. NEUBURG y col.¹⁵ y se reproducen a continuación

T (°C)	P (MPa)	X_{H_2S}	δ_{sol} (g.cm ⁻³)	PM (g.mol ⁻¹)	(H ₂ S) (mol.l ⁻¹)
40	1,4	0,017641	991,78	18,30	0,956065
100	2,3	0,013947	957,18	18,24	0,731896
125	2,3	0,011411	937,99	18,20	0,588099

En la tabla siguiente se exponen todos los datos necesarios para el cálculo del pH de las diversas soluciones que fueron experimentadas obtenidos por aplicación de las ecuaciones precedentes.

T (°C)	K_1	K_2	K_w	(H ₂ S)
40	$1,619 \times 10^{-7}$	$3,107 \times 10^{-13}$	$3,266 \times 10^{-14}$	0,9561
100	$3,271 \times 10^{-7}$	$3,132 \times 10^{-12}$	$1,225 \times 10^{-12}$	0,7319
125	$3,022 \times 10^{-7}$	$5,530 \times 10^{-12}$	$4,018 \times 10^{-12}$	0,5881

8. BIBLIOGRAFIA

- 1.a. C.A. DELFINO y M.A. MOLINARI; "Daño por H_2S y permeación de hidrógeno en aceros". PQ/Q/FQ-51(1979).
- 1.b. P. BRUZZONI, A.L. BURKART y R. GARAVAGLIA; "Pasivación de aceros al carbono y monitoreo instantáneo de la corrosión en plantas de agua pesada. Antecedentes y trabajos preliminares". PQ/Q/FQ-61 (1981).
2. A. WIKJORD, T.E. RUMMERY, F. DOERN y D. OWEN; "Corrosion and deposition during the exposure of carbon steel to hydrogen sulfide-water solutions". Corr. Science 20 (5), 651 (1980).
3. P.H. TEWARI, M.G. BAILEY y A.B. CAMPBELL; "The erosion-corrosion of carbon steel in aqueous H_2S solutions up to 120 °C and 1,6 MPa pressure". Corr. Science 19, 573 (1978); AECL 6283.
4. M.G. HAY; "pH adjustment as a means of controlling carbon steel corrosion in BRUCE HEAVY WATER PLANT, ONTARIO HYDRO REPORT 77-505-K (1977).
5. INTEC "Ingeniería básica de la P.E.A.P." Carpeta N°3 1978.
6. D. DAUTOVICH y M.G. HAY; "Iron sulfide coating to reduce hydrogen damage in H_2S environments". Materials Performance 17 (8), 15 (1978).
7. M.G. HAY y D. DAUTOVICH; "Corrosion of carbon steel at BRUCE HEAVY WATER PLANT". Paper presented at the National Association of Corrosion Engineers Eastern Canada Regional Conference "Corrosion in the power industry Montreal, September 27-29, 1977.

8. D. SHOESMITH, P. TAYLOR, G. BAILEY y D. OWEN; "The formation of ferrous monosulfide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogen sulfide at 21 °C"; J. Electrochem. Soc 126 , 1007 (1979).
9. P. TAYLOR , T.E. RUMMERY y D.G. OWEN; "Reaction of iron monosulfide solids with aqueous hydrogen sulfide up to 160 °C"; J. Inorg. Nucl. Chem. 41 , 1683(1979); AECL 6599.
10. D. SHOESMITH, T.E. RUMMERY, M. BAILEY y D. OWEN; "Electrocrystallization of pyrite and marcasite on stainless steel surfaces"; J. Electrochem Soc. 126 (6), 911 (1979), AECL 6282.
11. P. TEWARI, G. WALLACE y A. CAMPBELL; "The solubility of iron sulfides and their role in mass transport in Girdler-Sulfide heavy water plants"; AECL 5960.
12. M.G. HAY; "A Literature survey of carbon steel corrosion in hydrogen sulfide containing aqueous environments and its relevance to the operation of the BRUCE HEAVY WATER PLANT enriching units. ONTARIO HYDRO Report 75-193-K (1975).
13. D.D. Mc DONALD y J.B. HYNE; "The thermodynamics of the Fe/H₂S/H₂O systems"; AECL 5811.
14. W. HOLZAPFEL; "Effect of pressure and temperature on the conductivity and ionic dissociation of water up to 100 kbar and 1000 °C"; J. Chem Phys. 50, 4424 (1969).

15. H. NEUBURG, J.F. ATHERLEY y L.G. WALKER; "Girdler sulfide process physical properties"; AECL 5702.

16. J. SNYDER y D. WARREN; "Corrosion in hydrogen-sulfide-water systems"; DP-96, octubre 1955.