

D/Q/FQ- 92

Dr. ENRIQUE A. ROJO
JE E
DIVISION FISICOQUIMICA

04.86.19

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DESARROLLO

Departamento Química

PROTECCION DE ACERO AL CARBONO EN PLANTAS G.S.. IV FORMACION
DE LA CAPA PROTECTORA DE SULFUROS DE HIERRO SOBRE SUPERFICIES
CUBIERTAS DE CASCARILLA DE FABRICACION.

Arturo L. Burkart

Abril 1986



DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO
GERENCIA DESARROLLO
DEPARTAMENTO QUIMICA
DIVISION FISICOQUIMICA

PROTECCION DE ACERO AL CARBONO EN PLANTAS G.S..IV FORMACION
DE LA CAPA PROTECTORA DE SULFUROS DE HIERRO SOBRE SUPERFICIES
CUBIERTAS DE CASCARILLA DE FABRICACION.

Arturo L. Burkart

Abril 1986

I N D I C E

1. INTRODUCCION
2. OBJETIVOS DEL TRABAJO
3. PARTE EXPERIMENTAL
4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS
5. CONCLUSIONES
6. BIBLIOGRAFIA
7. AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

En este trabajo se describen los ensayos tendientes a pasivar el acero al carbono de las cañerías de proceso. Este acero está caracterizado por la norma ASTM A 333 G6 y es químicamente similar al de las torres de intercambio isotópico que fue estudiado en trabajos anteriores y por lo tanto se corroe en contacto con solución de sulfuro de hidrógeno en agua formando películas protectoras de sulfuro de hierro.

La diferencia entre ambos materiales reside en las características de la superficie a pasivar.

El acero de torres tiene su cara interna cubierta de pintura que deberá ser removida previo a la pasivación.

En el caso de los caños de proceso el acero está cubierto en su lado interno por una cascarilla formada durante el proceso de fabricación y constituida de residuos calcinados y óxidos de hierro (magnetita, hematita y wüstita). Esta película interfiere el proceso de formación de la capa pasivante de pirrotita y piritita.

Dado que resultaría sumamente dificultoso y costoso eliminar dicha cascarilla, se evaluó la posibilidad de pasivar los caños tal cual están.

1. INTRODUCCION

Continuando las experiencias de pasivación de aceros al carbono constituyentes estructurales de caños y equipos de la Planta Experimental de Agua Pesada (P.E.A.P.), se encaró en esta etapa el estudio de la formación de capas protectoras de sulfuros de hierro sobre el acero ASTM A333 G6 con que se construyeron parte de las cañerías de proceso.

Por éstas circularán fluídos que básicamente consisten en soluciones de H_2S en H_2O a distintas temperaturas, concentraciones y flujos.

Tal como se ha explicado ampliamente en trabajos previos^{1,2} los aceros al carbono se corroen en este medio formando sobre su superficie una capa de sulfuros de hierro cristalinos que, una vez consolidada, protege el metal base de posteriores ataques.

El aprovechamiento de este proceso natural permitió optimizar las características de la capa cristalina obtenida para asegurar sus propiedades pasivantes. La circulación de la mezcla corrosiva H_2S/H_2O a altas velocidades por las cañerías produce la erosión mecánica de la capa previamente formada, la exposición del metal desnudo al medio corrosivo y el consiguiente ataque de éste. Este fenómeno, que es denominado erosión-corrosión, lleva a un significativo incremento de la velocidad de corrosión del metal base y debe ser controlado para evitar la falla prematura del material y el consiguiente perjuicio que ello acarrearía.

La experiencia de las plantas de agua pesada canadienses indican que los problemas de corrosión más graves se presentaron en cañerías las cuales en casos como el de Bruce E1 llegaron a perforarse en menos de un año de servicio y que debieron ser reemplazadas por acero inoxidable³.

Las posibles soluciones a este fenómeno son dos: por un lado, reducir la velocidad de circulación de fluídos corrosivos tanto como lo permita el proceso de intercambio isotópico. Por otro lado pasivar las cañerías formando sobre su cara interna una capa

compacta y adherente de sulfuros de hierro (pirrotita (Fe S_{1+x}) y pirita (FeS_2)) que resista el proceso erosivo.

De la experiencia de la planta de Savannah River, que no sufrió erosión-corrosión, se determinó que la velocidad máxima de los fluidos en cañerías de acero al carbono debía ser $2,1 \text{ m.s}^{-1}$ para asegurar que la velocidad de corrosión de los materiales no será catastróficamente alta³. Este aspecto fue tenido en cuenta en el diseño de las cañerías de la P.E.A.P..

Sin embargo para minimizar la erosión-corrosión será necesario pasivar los aceros al carbono de las cañerías tal cual está previsto para el material de torres.

Las características del proceso de pasivación es lo que se expone en el presente trabajo.

El acero al carbono ASTM A333 G6 tiene una composición química y una microestructura ferrítica muy similar al acero de torres ASTM A516 G60. Por consiguiente no debe esperarse que su comportamiento frente a la corrosión sea muy distinto. La Tabla I muestra la composición química especificada para el acero de caños.

TABLA I

	C	Mn	P	S	Si	
%	<0,30	0,30-0,105	<0,05	<0,05	0,10	
Residuales						
	Mo	V	Sn	N	Cu	Ni
%	≤0,03	≤0,01	≤0,05	≤80 ppm	≤0,25	≤0,15

Lo que diferencia un material de otro es el estado superficial de los mismos.

En un trabajo anterior² se discutieron aspectos de la influencia del estado de la superficie metálica sobre la formación y consolidación de capas pasivantes de sulfuros de hierro. Se señaló allí que las mejores películas se forman sobre superficies metálicas arenadas y desengrasadas pero que también se obtenían buenas capas a partir de superficies cubiertas de oxi-hidróxido de hierro ($\gamma\text{-FeO(OH)}$, lepidocrocita) producto de la corrosión atmosférica. Este forma una capa gruesa pero porosa que se disuelve en medio ácido y permite la corrosión del metal base y la precipitación de los sulfuros de hierro pasivantes.

La capa de óxidos de hierro presente en los caños es mucha más resistente y adherente que la formada por corrosión atmosférica.

Por otro lado la cañería de proceso no podrá ser arenada internamente en su totalidad para favorecer la pasivación porque sería una operación de gran envergadura y elevado costo no totalmente justificada. Por idénticas razones no está planeado la disolución de la película de óxidos por vía química.

Por lo tanto será pasivada tal cual se presenta y esto plantea la incógnita de si es posible hecerlo eficientemente.

2 . OBJETIVO DEL TRABAJO

Las experiencias llevadas a cabo tienen por objetivo determinar cual es el resultado que debe esperarse si se somete un material de las características antes descriptas al proceso de pasivación desarrollado en nuestro laboratorio¹ y sugerir modificaciones al mismo que mejoren los resultados.

Se realizaron una serie de experiencias de laboratorio de formación de capas en medio estanco siguiendo basicamente la técnica conocida^{1,2} y se prevé realizar experiencias con líquidos

corrosivos en condiciones dinámicas de erosión-corrosión en el Circuito Experimental de Materiales e Instrumentación (CEMI) que se está montando en el predio de la P.E.A.P. y que va a permitir evaluar la calidad protectora de la capa, su resistencia a la erosión y la capacidad de repasivación del material en ése medio y en las condiciones de proceso.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiales y superficies ensayados.

En las experiencias de pasivación en autoclave se trataron simultáneamente probetas de acero al carbono de torres (ASTM A516 G 60) y de cañerías (ASTM A333 G 6). Las primeras se agregaron con el fin de realizar el estudio comparativo de los sulfuros de hierro formados en ambos casos.

Las probetas de material de caños se pasivaron en tres estados superficiales diferentes a) superficie maquinada, b) superficie arenada, c) superficie tal cual, es decir cubierta de cascarilla de fabricación.

Las probetas fueron cortadas de un caño de 10 pulgadas de diámetro interno y maquinadas hasta la forma y tamaño adecuados. En general se utilizaron probetas rectangulares de 20 mm x 30 mm, una de cuyas caras (la cara interna del caño) no fué alterada durante el corte y el maquinado final.

Esta cara tiene una superficie estriada longitudinalmente con bordes y valles cubierta de cascarilla (mill scale) de 10 a 20 μm de espesor muy adherente, irregular, dura y frágil. Está compuesta de óxidos de hierro y residuos calcinados. Por difracción de rayos X se determinó que se trata de una mezcla donde predomina la magnetita (Fe_3O_4) y hay también hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y wüstita (FeO) esta última en mucho menor proporción. Aspectos de la capa pueden verse en las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico

de barrido y que se muestran en la Figura I. Se trata de una película compacta y adherente con zonas no cristalinas y zonas con cristales pequeños (2 a 5 μm) de forma variable. También se observa que en algunas partes la capa se halla resquebrajada. Estos sitios y los bordes superiores de las estrías, donde es muy común hallar metal expuesto o una película de óxido mucho más delgada, son seguramente los sitios donde se produce el ataque inicial de la solución pasivante al acero.

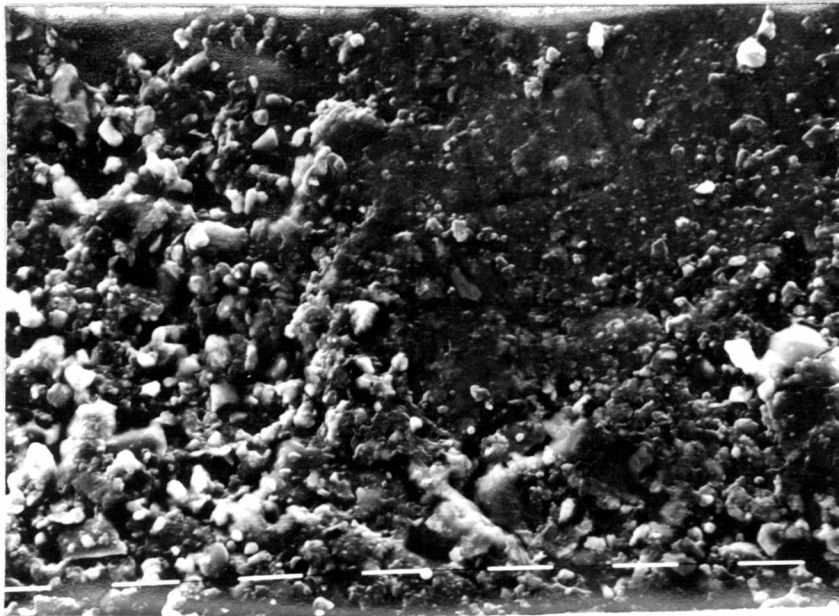
3.2. Condiciones experimentales

La autoclave utilizada en este trabajo fue descrita en detalle en un trabajo anterior¹. En todas las experiencias las probetas se pasivaron sumergiéndolas en solución saturada de H_2S en H_2O , manteniéndolas fijas y sin agitación de la solución. La presión de H_2S , la temperatura y el tiempo de exposición fueron en todos los casos 2,5 MPa, 125°C y 10 días respectivamente. Las experiencias en $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ tienen un $\text{pH}_{\text{eq}} = 3,38$ a las presiones y temperaturas de trabajo. Para alcanzar $\text{pH}_{\text{eq}} = 3,81$ se usó $\text{H}_2\text{S}/\text{NaOH}$ 10^{-3} M de solución inicial.

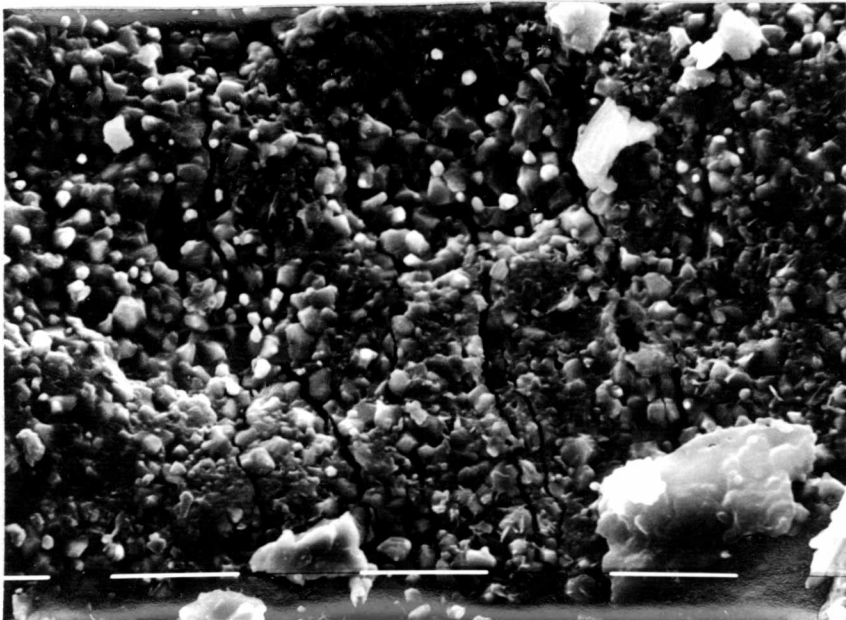
Se realizó además una experiencia de 11 días de duración en $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ de donde se extrajeron probetas a las 24 horas y a los 4 días de iniciada con el fin de ver como evolucionan óxidos y sulfuros de hierro en las condiciones de pasivación.

Las probetas presentan una cara cubierta con la capa óxidos de hierro antes descrita y las restantes maquinadas. Todas se atacaron simultáneamente en el medio corrosivo, por lo tanto fue imposible determinar la velocidad de corrosión de la superficie interna del caño por pérdida de peso. Tampoco fue posible realizar mediciones de erosión de la película formada sobre la cascarilla.

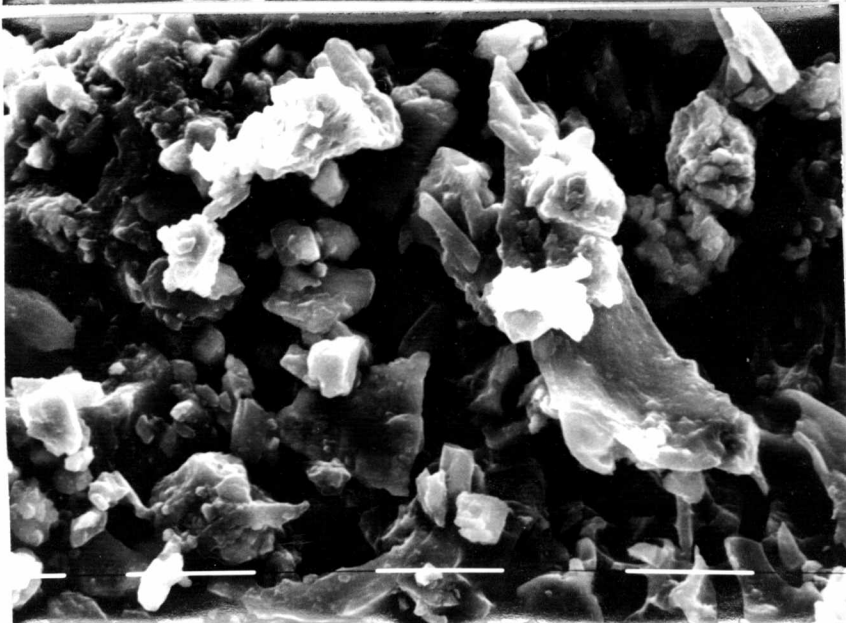
Esta limitación es importante pues reduce la evaluación de la capa a la identificación de los sulfuros de hierro formados por difracción de rayos X y a su observación en el microscopio electrónico de barrido.



a)
1 div. $\equiv 10\mu\text{m}$
(800x)



b)
1 div. $\equiv 10\mu\text{m}$
(800x)



c)
1 div. $\equiv 10\mu\text{m}$
(1600x)

FIGURA 1. Aspectos de la superficie interna del caño antes de la pasivación.

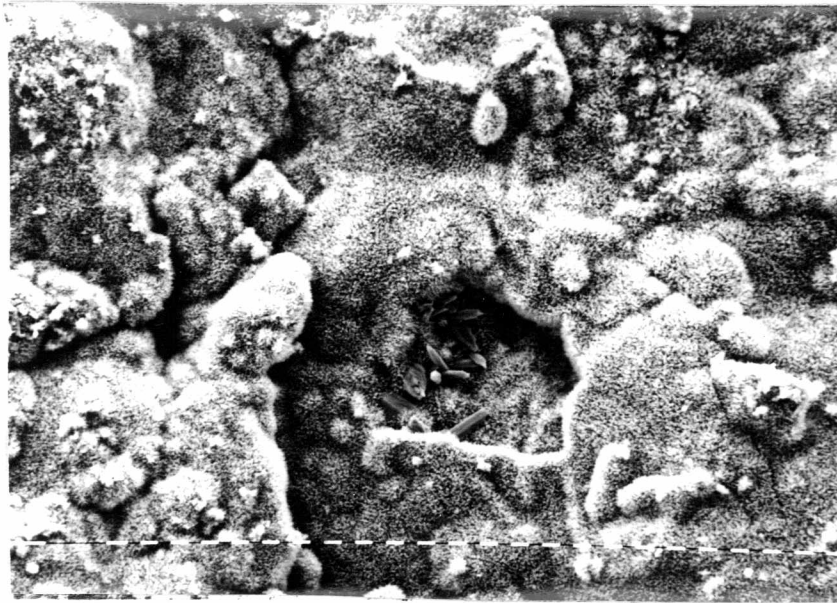
3.3. Resultados

Los resultados obtenidos muestran algunas diferencias ~~de un~~ probeta a otra y en distintas experiencias. Eso se debe a ~~las~~ características irregulares que presenta la superficie cubierta ~~de~~ cascarilla. Sin embargo las zonas donde los óxidos de hierro ~~están~~ expuestos a la solución corrosiva, presentan resultados similares que permiten deducir un patrón de comportamiento común. En ~~temos~~ generales se produjo ataque generalizado sobre la superficie oxidada con formación de sulfuro de hierro cristalinos ~~adheridos~~. Sin embargo las características de la capa de sulfuros ~~creada~~ sobre la cascarilla difieren de las formadas sobre superficies pulidas como se verá a continuación.

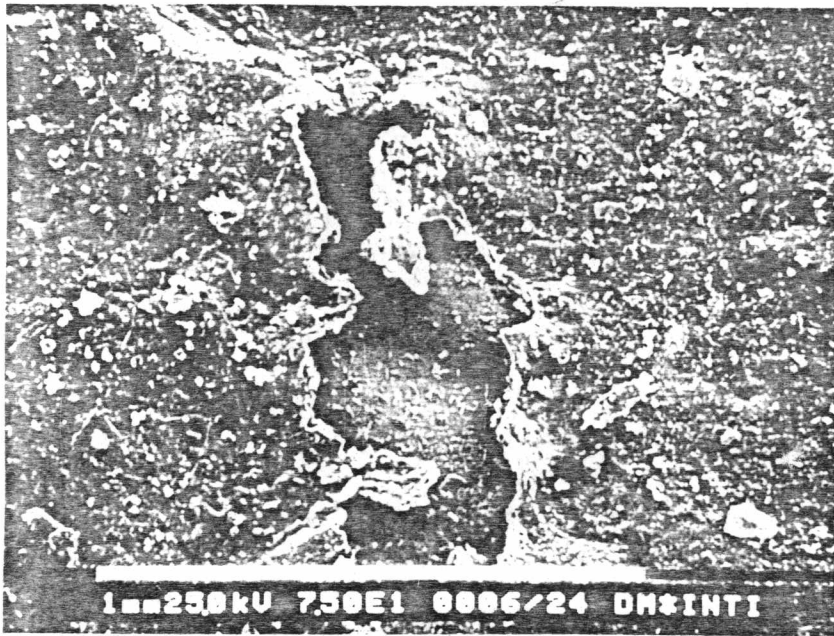
3.3.1. Experiencias en $\text{H}_2\text{S}/\text{NaOH } 10^{-3}\text{M}$ (pH eq = 3,81)

En la Figura 2 se ven aspectos generales de las superficies tratadas. La Figura 2a muestra que el relieve superficial ~~de la~~ capa de óxidos original no se modificó lo que indica que no ~~hubo~~ disolución de la misma en el medio ácido previo a la cristalización de los sulfuros de hierro sino que éstos se formaron en ~~gran~~ cantidad homogéneamente distribuidos sobre los óxidos de ~~hierro~~. En la Figura 2b sucedió lo mismo y además los cristales ~~eran~~ pequeños que no alcanzan a percibirse a 750 aumentos. La ~~Figura~~ 2c muestra una zona donde no hubo transformación apreciable ~~de la~~ capa de óxidos ni formación de sulfuros sobre ella.

En las Figuras 3a y 3b se muestran dos ampliaciones distintas de los cristales aciculares pequeños (1 a 3 μm de largo) de ~~troilita~~ (FeS) que cubren la probeta y sobre ellos, aislados, ~~hay~~ pocos cristales hexagonales alargados de 10 a 50 μm típicos ~~de esta~~ misma fase. Por difracción de rayos X se determinó efectivamente que la fase mayoritaria era troilita, que también había ~~troilita~~ (FeS_{1+x}) y que la magnetita original permanece en ~~apreciable~~ proporción debajo de los cristales de sulfuros de hierro.



a)
1 div. $\equiv$ 10 μ m
(200x)



b)
(750x)

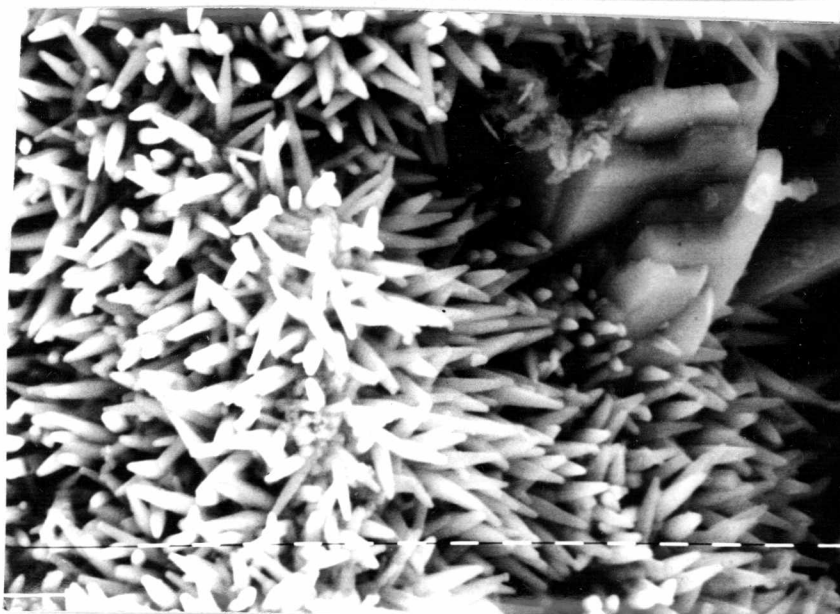


c)
1 div. $\equiv$ 10 μ m
(800x)

FIGURA 2. Probetas pasivadas en $\text{H}_2\text{S}/\text{NaOH } 10^{-3}$ (pHeq= 3,81)



a)
1 div. $\equiv 10 \mu\text{m}$
(800x)



b)
1 div. $\equiv 10 \mu\text{m}$
(3200x)



c)
1 div. $\equiv 10 \mu\text{m}$
(400x)

FIGURA 3 . Aspectos de capas de sulfuros de hierro. Probetas pasivadas en $\text{H}_2\text{S}/\text{NaOH } 10^{-3}\text{M}$ ($\text{pHeq} = 3,81$)

La Figura 3c corresponde a otro ensayo con resultado similar donde sobre una base de pequeños cristales de troilita en forma de agujas, hay cristales hexagonales grandes de pirrotita y aglomerados cristalinos surgidos por precipitación posterior. En estos casos se produjo inicialmente un vasto proceso de nucleación de sulfuros de hierro producto de ataque generalizado del metal base que mantuvo bajo el nivel de sobresaturación de la solución adyacente a la interfase e impidió el crecimiento sostenido de los cristales. Esto indica que la capa de óxidos de hierro era porosa y permitió la disolución del hierro y la precipitación de sulfuros que se acumularon sobre ella inhibiendo el avance de la reacción corrosiva general.

Sobre esta capa de cristales de troilita se produce en algunos sitios una segunda nucleación menos abundante pero acompañada de un apreciable crecimiento de esos núcleos aislados.

En la Figura 4 se muestran zonas donde no se produjo acumulación de sulfuro de hierro y permanece expuesta la capa de óxido. En la Figura 4a se observa a la izquierda la zona de óxidos expuestos en el fondo de una estría, donde el análisis por EDAX dió una relación S:Fe de 1:10. A la derecha se ve la parte superior de la estría, la cual presenta mayor proporción de sulfuros de hierro. La Figura 4b muestra el detalle de la zona no atacada y en contraste un cristal hexagonal grande de pirrotita de 30 μm de espesor. Los diagramas de rayos X exhiben picos de intensidad equivalente de magnetita, hematita y pirrotita confirmando la coexistencia de óxidos y sulfuros en la misma capa. Se comprueba entonces que la película de óxidos es en algunas zonas suficientemente compacta y resistente para impedir la corrosión del metal base y la acumulación consecuente de sulfuros de hierro.

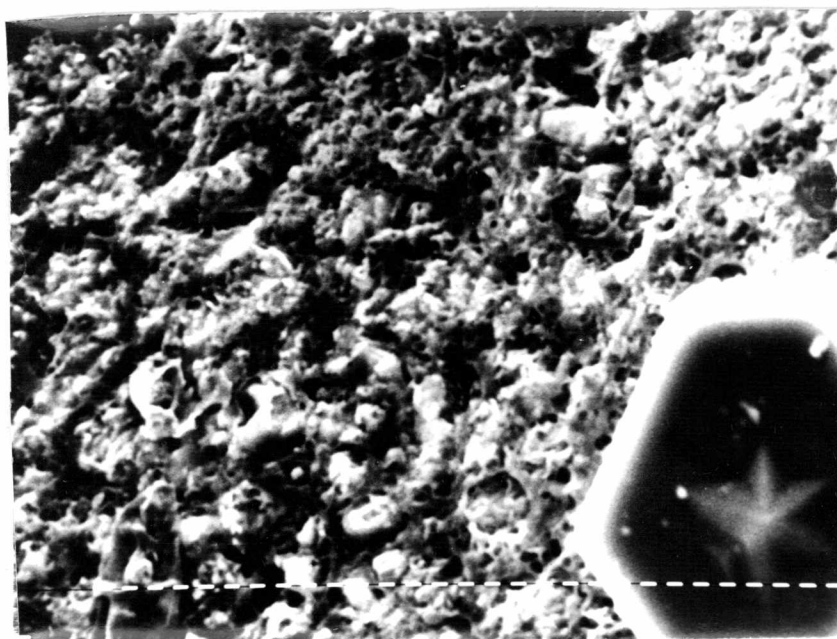
En todas las probetas el tamaño de los cristales de sulfuros de hierro formados es mucho menor que los producidos sobre superficies arenadas o maquinadas.

3.1.2. Experiencias en $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ (pH eq = 3,38)

En las experiencias llevadas a cabo en $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$, pH eq=3,38



a)
1 div. $\equiv$ 10 μ m
(200x)



b)
1 div. $\equiv$ 10 μ m
(1600x)

FIGURA 4. Las figuras a) y b) muestran con distintos aumentos la zona de la probeta donde la capa de óxidos no fue sustituida por sulfuros.

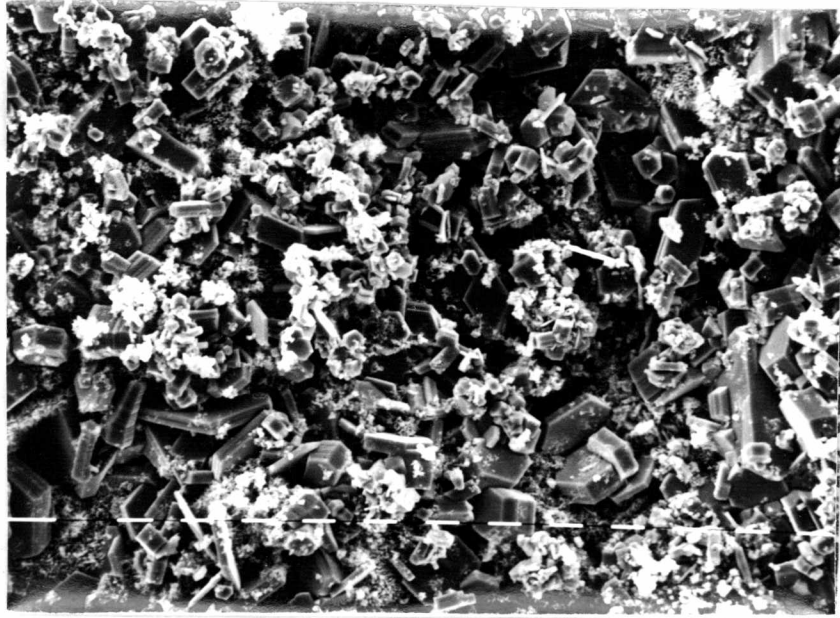
se produce un proceso corrosivo más intenso que en las experiencias a $\text{pH}_{\text{eq}} = 3,81$ con mayor acumulación de sulfuros de hierro sobre la superficie. Por difracción de rayos X se analizó la capa que está formada por pirrotita hexagonal (FeS_{1+x}), troilita (FeS) y en menor proporción magnetita (Fe_3O_4) y hematita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Esto es indicativo de que la película original de óxido no desaparece totalmente.

La Figura 5 muestra aspectos de la película pasivante. En la Figura 5a se ven cristales hexagonales grandes de pirrotita sobre los cuales siguieron precipitando y creciendo nuevos. La capa no es muy compacta, ya que se ven zonas donde está expuesta la capa subyacente de troilita, cuyo detalle se exhibe en la Figura 5b. Estos cristales en forma de agujas crecen sobre la magnetita original de la probeta como se vió en experiencias anteriores. La Figura 5c muestra claramente la existencia de ambas zonas.

En la misma experiencia se expusieron probetas de acero de caños (ASTM A333 G6) y de torres (ASTM A516 G60) arenadas. Las Figuras 6a y 6b muestran las capas compactas y homogéneas de troilita, pirrotita hexagonal y pirita formadas sobre el primero. En la Figura 6c se ve la capa de pirrotita hexagonal y pirita crecida sobre el segundo. En ambos casos la fase predominante fue la pirrotita pero los mecanismos de crecimiento de los cristales fueron diferentes ya que sobre la probeta de acero de caños predominó un mecanismo de redisolución, nucleación y crecimiento a partir de troilita (FeS), mientras que en el acero de torres los cristales hexagonales alargados provienen de transformación en fase sólida de troilita (FeS) en pirrotita $\text{FeS}_{(1+x)}$ ($x = 0,090$) que en este caso se completó.

4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

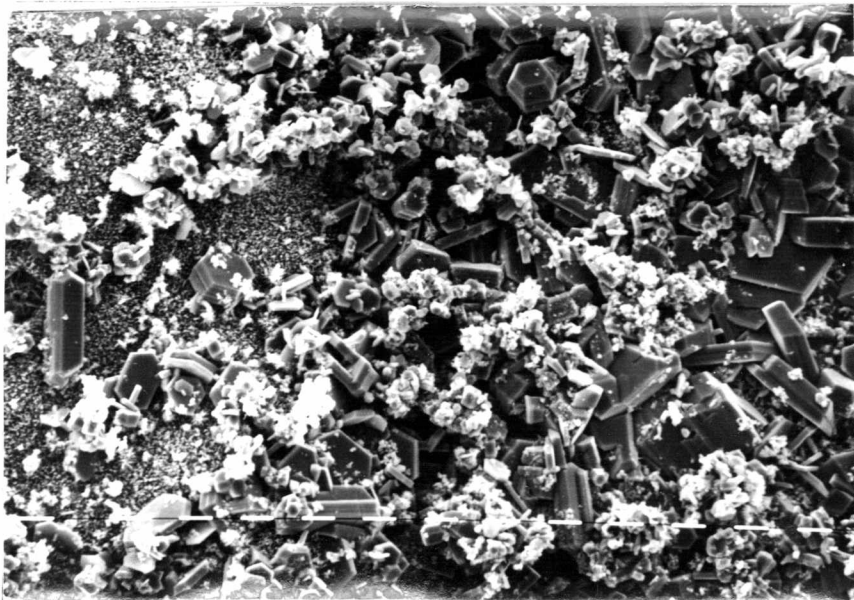
Los resultados diversos hallados al tratar probetas cubiertas de óxidos de fabricación con soluciones acuosas de sulfuro de hidrógeno a $\text{pH}_{\text{eq}} = 3,38$ y $3,81$ y las diferencias con las



a)
1 div. $\equiv$ 10 μ m
(400x)

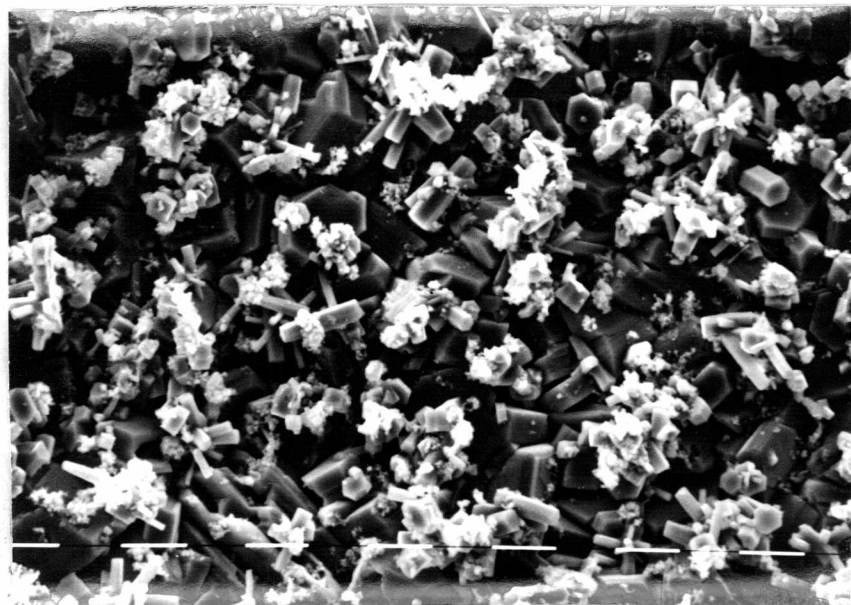


b)
1 div. $\equiv$ 1 μ m
(1600x)



c)
1 div. $\equiv$ 10 μ m
(400x)

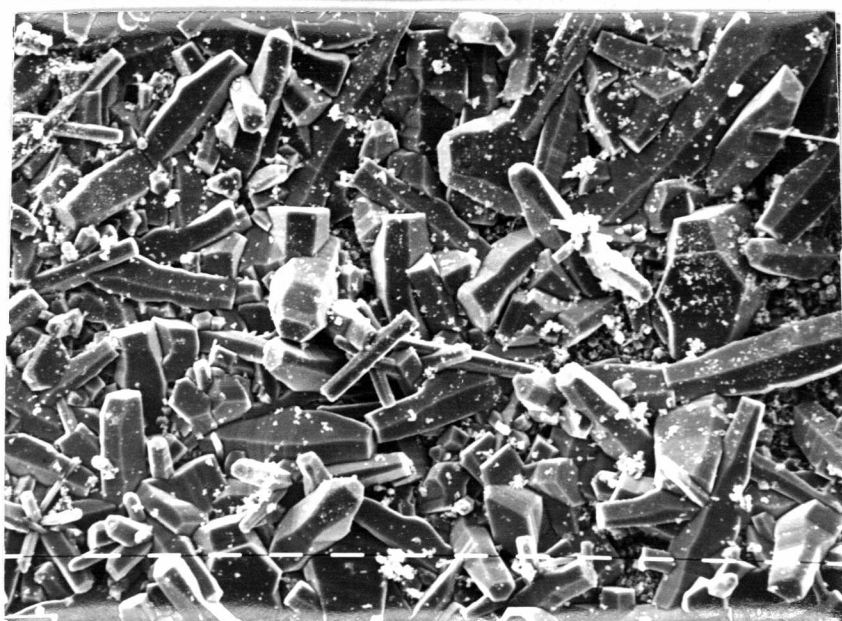
FIGURA 5. Aspectos de la capa de sulfuros de hierro formada sobre magnetita. Probetas pasivadas en $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pHeq}=3,38$)



a)
1 div. $\equiv 10 \mu\text{m}$
(800x)



b)
1 div. $\equiv 10 \mu\text{m}$
(800x)



c)
1 div. $\equiv 10 \mu\text{m}$
(400x)

FIGURA 6. Aspectos de la capa de sulfuros de hierro formada sobre superficies arenadas. Probetas pasivadas en $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pHeq} = 3,38$).

probetas previamente arenadas se explican porque se trata en realidad de dos sistemas químicos distintos. Las probetas arenadas de aceros al carbono están cubiertas de una película muy delgada de óxido (de algunos armstrongs de espesor) que es rápidamente disuelta en el medio ácido permitiendo que el metal base se corroa aceleradamente por la alta temperatura y el medio agresivo. Debido a la baja solubilidad de los sulfuros de hierro⁴ se produce la precipitación de los mismos seguida de procesos de transformación de fases no estequiométricas de menor contenido a fases con mayor proporción de azufre y el crecimiento de una capa protectora con cristales de hasta 50 μm de tamaño.

Las reacciones del proceso corrosivo son las siguientes:



En el caso de las superficies internas de los caños el acero base está cubierto y protegido por una capa compacta y adherente de óxidos de hierro donde predomina la magnetita.

Se dan, entonces, dos procesos en forma simultánea:

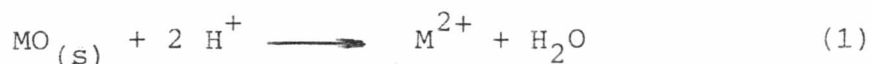
- 1) Disolución anódica del metal base
- 2) Disolución de la película de óxidos

La reacción anódica de disolución de hierro es la fuente principal de cationes Fe^{II} y está restringida a aquellos sitios

donde el metal base está expuesto al medio agresivo. Estos sitios se presentan en las fisuras de la capa de magnetita (Figura 1), en los bordes superiores de las estrías y en los lugares donde la magnetita se fue disolviendo.

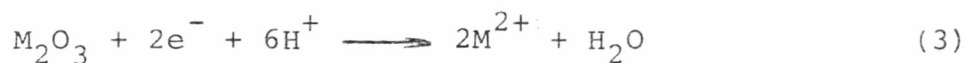
La disolución de la magnetita y la hematita está termodinámicamente favorecida por el medio ácido, sin embargo en todos los ensayos realizados hay indicios de que persisten los óxidos de hierro.

La permanencia de la capa preexistente se explica porque no se pueden producir con eficiencia ninguno de los tres mecanismos conocidos de disolución de películas de óxidos⁵. Estos son: a) disolución química directa



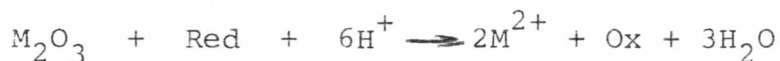
Este mecanismo de disolución avanza si el catión liberado es mantenido en solución por especies complejantes y/o alejado de la interfase hacia el seno de la solución por agitación mecánica. En el medio pasivante, el Fe^{II} precipita inmediatamente como sulfuros y la ausencia de agitación produce la acumulación de éstos sobre la superficie interfiriendo la reacción (1) de disolución.

b) disolución autorreductiva



La reacción catódica de reducción de óxidos está inhibida en este mecanismo por la descarga de protones que compite cinéticamente en forma muy favorable.

c) disolución redox



Este mecanismo se presenta si se produce la participación de un agente reductor ajeno a la interfase metal-óxido. En el medio pasivante de las experiencias realizadas no existe especie reductora alguna, aparte del metal base, capaz de reducir Fe^{III} a Fe^{II} .

Los tres mecanismos expuestos son favorecidos por el aumento de la concentración de protones lo cual explica la mayor intensidad del proceso corrosivo a $pH_{eq} = 3,38$. Esto permite alcanzar el grado necesario de sobresaturación en Fe^{II} en la interfase para producir no sólo la precipitación generalizada de mackinawita (FeS_{1-x}) sino también su posterior transformación masiva en fases más estables como troilita y pirrotita y el crecimiento de los cristales hasta dimensiones de 10 a 50 μm como se vió en la Figura 6.

La evolución de cada una de las fases tanto de óxidos como de sulfuros de hierro de la capa mixta fue seguida por medición de la altura de los picos de difracción de rayos X en probetas de 1, 4 y 11 días de exposición en H_2S/H_2O , $125^\circ C$ y 2,5MPa. En la Figura 7 se presentan los resultados obtenidos.

Se observa que el pico correspondiente a $Fe-\alpha$ (metal base) decrece mucho durante la experiencia en particular en los primeros días donde la velocidad de corrosión y de acumulación de sulfuros sobre la probeta es mayor. Los picos correspondientes a los óxidos de hierro existentes decaen todos y son mucho más pequeños que los correspondientes a los sulfuros de hierro. Estos hechos indican que la capa original de magnetita-hematita es más delgada que la de troilita-pirrotita-pirita que se va formando y a medida que avanza la exposición disminuye su participación relativa.

Los picos de mackinawita (FeS_{1-x}) y de sulfuro de hierro cúbico (FeS) tienen su máxima altura en la probeta de 1 día de exposición y luego decaen hasta desaparecer, pues son fases inestables que se transforman en troilita por disolución y reprecipitación.

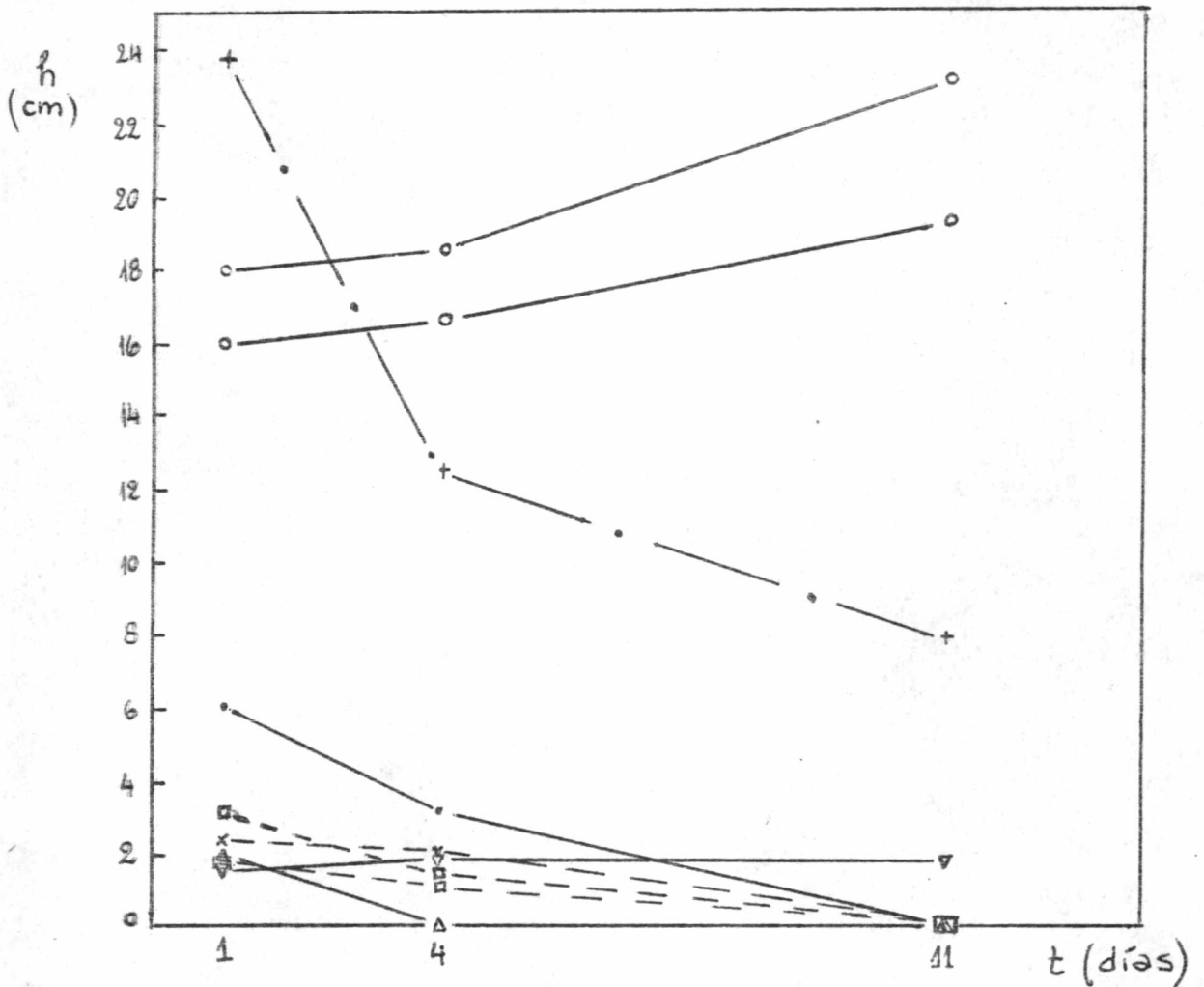


FIGURA 7

Variación de las diversas fases presentes en la capa de óxidos y sulfuros de hierro con el tiempo de exposición en H_2S/H_2O a $125^\circ C$ y $2,5 MPa$.

o pirrotita, • mackinawita, Δ cúbico, ∇ pirita, $\square$ magnetita, x hematita, + hierro α

— sulfuros de hierro

----- óxidos de hierro

-.-.-.- hierro (fase α)

La pirrotita (FeS_{1+x}) crece constantemente pero más rápido luego de 4 días producto de la transformación en fase sólida de troilita. La señal de pirita, FeS_2 ($d = 1,615$) es de baja intensidad y permanece constante en el tiempo probablemente porque está superpuesta con la de sulfuro de hierro cúbico que es intensa a tiempo corto y desaparece al transformarse en mackinawita. La pirita, en cambio, crece con el tiempo.

5. CONCLUSIONES

Las experiencias presentadas en este trabajo, en las cuales se hicieron crecer capas de sulfuros de hierro sobre superficies cubiertas de óxidos, fundamentalmente magnetita y hematita, demostraron que la película original interfiere el proceso de formación de aquella. La película de óxidos actúa como barrera tanto para la reacción anódica de disolución del metal base como para la reacción catódica de descarga de protones. Esto sucede pues se reduce marcadamente el número de sitios activos quedando únicamente como lugares de ataque inicial las fisuras en la película de óxidos y los bordes superiores de las estrías. Luego los óxidos comienzan a disolverse y permiten la prosecución del ataque corrosivo.

Este proceso parece depender del pH de la solución, no sólo porque las reacciones de disolución de óxidos dependen en general de la concentración de protones, sino también porque los resultados experimentales así lo muestran: en las experiencias a $\text{pH}_{\text{eq}} = 3,81$ (H_2S en $\text{NaOH } 10^{-3}\text{M}$) la disolución de la capa es muy lenta, a punto tal que no se altera su relieve superficial y los sulfuros de hierro formados yacen sobre ella. Estos consisten en pequeños cristales (1 a 3 μm) que confirma lo antes dicho porque demuestran, que en diez días de reacción, no se alcanzó un nivel permanente de sobresaturación de la solución que permitiese su crecimiento.

A pH = 3,38 la cinética de la reacción corrosiva es mayor que a pH = 3,81 y por lo tanto la acumulación de sulfuros es mucho más abundante y la película de óxidos deja de apreciarse en las micrografías. El esquema conocido de transformación de fases y crecimiento de los cristales¹ avanza hasta la formación de cristales de 30 a 50 μm de tamaño de pirrotita dando lugar a una capa compacta y homogénea. Sin embargo por difracción de rayos X se determinó que la disolución de óxidos no es total al igual que en el caso anterior y que éstos subyacen bajo los cristales de pirrotita.

La evolución de la capa original de magnetita-hematita no pudo ser evaluada cuantitativamente en este trabajo. De los antecedentes bibliográficos⁵ se deduce que debe esperarse que la capa de óxidos se vaya disolviendo con el tiempo. La mayor producción de sulfuros de hierro en las soluciones más ácidas es indicativo de un ataque más vasto sobre el metal base y por lo tanto de una mayor disolución de la capa original de óxidos. Esta debe producirse por el mecanismo autorreductivo (mecanismo b), ya que no se detectan compuestos de Fe^{III} en la capa distintos de los originales como podrían ser hidróxido, oxi-hidróxido de hierro o sulfuros.

De todos modos es evidente que los óxidos se disuelven muy lentamente en las condiciones de pasivación tanto a pH 3,81 como a 3,38 pues en ambos casos se determinó que hay magnetita y hematita en la capa final.

En un trabajo anterior¹ se aconsejó realizar el tratamiento pasivante del acero de torres a $\text{pHeq} = 3,81$. Las experiencias con probetas arenadas habían mostrado que en comparación con el tratamiento a $\text{pHeq} = 3,38$, la velocidad de corrosión inicial era mucho menor y la capa pasivante final tenía similares propiedades. Se conseguía de este modo reducir el fuerte ataque inicial del material por la solución corrosiva y fundamentalmente disminuir la cantidad de hidrógeno introducido al mismo en ese proceso.

En el caso del acero de caños, cubierto internamente de cascarilla de óxidos el metal base está parcialmente protegido por esta capa de modo tal que el ataque inicial está controlado. Entonces para lograr una mayor transformación de los óxidos en una

película de pirrotita y pirita durante un tratamiento de pasivación que no se prolongue excesivamente en el tiempo, será conveniente realizar la operación a $p_{Heq} = 3,38$ es decir directamente con solución saturada de H_2S en H_2O a 2,5MPa y 125°C.

Cabe destacar que en este trabajo no se pudo probar experimentalmente la resistencia a la erosión-corrosión de la película mixta de óxidos y sulfuros de hierro. La necesidad de lograr la máxima disolución de los óxidos preexistentes además de formar una capa compacta y resistente de pirrotita y pirita, se basa entonces en que si no se completa o se avanza mucho en el proceso de disolución de la magnetita original y su reemplazo por sulfuros de hierro estables durante la pasivación de la planta, la disolución de los óxidos va a continuar en el momento que comience a operar la planta pero entonces no va a estar garantizada la formación de pirrotita y pirita que ocupen su lugar y aseguren la capacidad pasivante de la nueva película. Es más, en condiciones de erosión-corrosión, está demostrado que la mackinawita, producto inicial del proceso corrosivo, no se transforma en fases más estables porque no se alcanza la sobresaturación necesaria sobre la interfase metal-solución.

Queda pendiente la evaluación de las propiedades mecánicas de la capa que serán determinadas en el CEMI. Como ya quedó evidenciado en trabajos anteriores se hace indispensable disponer de un circuito de circulación de líquidos para poder avanzar en el conocimiento y la evaluación de los procesos de pasivación. Es de ahí la importancia que tiene la habilitación del CEMI.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1.- P. Bruzzoni, A.L. Burkart, R. Garavaglia. "Protección de Acero al Carbono en Plantas G.S. Condiciones de formación de Capas protectoras de Sulfuros de Hierro". PQ-Q-FQ-66
- 2.- A.L. Burkart, R. Garavaglia. "Protección de Aceros al Carbono en Plantas G.S. II Influencia del estado de la superficie del material". PQ-Q-FQ-75
- 3.- M.G. Hay "Failure of a Carbon Steel Pipe at Bruce Heavy Water Plant Enriching Unit E1 by Corrosion in a Hydrogen Sulphide-Saturated Aqueous Environment". Ontario Hydro Report OHR 75-235K
- 4.- P. Tewari, G. Wallace y A. Campbell "The Solubility of Iron Sulphides and their Role in Mass Transport in G.S. Heavy Water Plants". AECL-5960
- 5.- D.W. Shoesmith. "Formation Transformation and Dissolution on Phases formed on Surfaces". AECL-6840

7. AGRADECIMIENTOS

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

Al Dr. M. Ipohorsky y sus colaboradores por la cesión del microscopio electrónico de barrido y las facilidades para la obtención fotográficas y análisis por dispersión de energía de rayos X.