



Instituto Politécnico Nacional

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

**“Caracterización electroquímica del
proceso de corrosión del acero API X52
en salmueras sintéticas representativas
de suelos”**

**Tesis que para obtener el grado de Doctora en
Ciencias en Metalurgia y Materiales**

Presenta:

M. en C. Liliana Janet Cosmes López

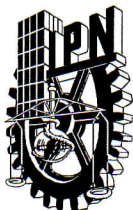
Directores:

Dr. José Manuel Hallen López

Dr. Román Cabrera Sierra

México, D. F. 2012





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 13:00 horas del día 25 del mes de Junio del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

“Caracterización electroquímica del proceso de corrosión del acero API X52 en salmueras sintéticas representativas de suelos”

Presentada por el alumno:

COSMES

Apellido paterno

LÓPEZ

Apellido materno

LILIANA JANET

Nombre(s)

Con registro:

B	0	8	1	9	4	3
---	---	---	---	---	---	---

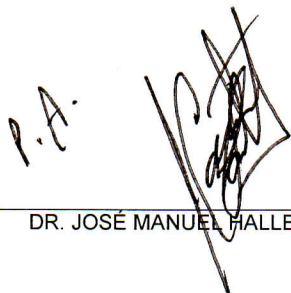
aspirante de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


P.A.

DR. JOSÉ MANUEL HALLEN LÓPEZ

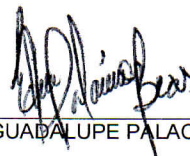


DR. ROMÁN CABRERA SIERRA



DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

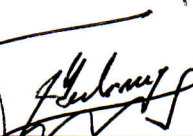




DR. GUADALUPE PALACIOS BEAS



DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA



DR. JESÚS GILBERTO GODÍNEZ SALCEDO

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES



DR. JOSÉ JAVIER CASINOA ARELLANO



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 20 del mes de Junio del año 2012, el (la) que suscribe Liliana Janet Cosmes López alumno (a) del Programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales con número de registro B081943, adscrito a la sección de estudios de posgrado e investigación- E.S.I.Q.I.E., manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. José Manuel Hallen López y cede los derechos del trabajo intitulado "Caracterización electroquímica del proceso de corrosión del acero API X52 en salmueras sintéticas representativas de suelos", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección liliya1010@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Liliana Janet Cosmes López

Nombre y firma



Agradecimientos

Al Instituto Politécnico Nacional, a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología así como al Programa PIFI del IPN, por su apoyo, sin el cual no hubiera sido posible concluir esta tesis y por permitirme ser parte de su comunidad durante estos años.

Un especial agradecimiento al Doctor Román Cabrera Sierra y al Doctor José Manuel Hallen López, por brindarme la oportunidad de pertenecer a su grupo de trabajo y brindarme toda la ayuda posible para la culminación de esta tesis.

A los profesores: Dra. Elsa Miriam Arce Estrada, Elia Guadalupe Palacios Beas, Dr. Jorge Roberto Vargas García, Dr. Jesús Gilberto Godínez Salcedo, por su valiosa colaboración durante la revisión de este trabajo, gracias por enriquecerlo.

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
Lista de Figuras	iii
Lista de Tablas.....	vi
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES.....	3
2.1. Problemática del proceso de corrosión en tuberías enterradas	3
2.1.1. Alternativas de control de la corrosión.	4
2.1.1.1. Revestimientos mecánicos.....	4
2.1.1.2. Protección catódica	4
2.1.1.2.1 Ánodos galvánicos (de sacrificio)	5
2.1.1.2.2 Corriente impresa.....	5
2.1.1.3. Inspecciones por técnicas específicas.....	6
2.1.1.3. Inspección indirecta.....	7
2.1.1.3.2 Inspecciones directas.....	7
2.1.1.4. Métodos probabilísticos.....	8
2.2. Corrosión externa	10
2.2.1 Variables que influyen en la corrosión externa	11
2.2.2. Textura de suelos	12
2.2.3. pH.....	13
2.2.4. Efecto de iones agresivos	14
2.2.4.1. Iones Cloruro	14
2.2.4.2. Iones Sulfato.....	15
2.3. Composición química de productos de corrosión formados en materiales ferrosos.	16
2.4. Estudios del proceso de corrosión externa.	20
2.4.1 Técnicas gravimétricas	21
3.4.2. Técnicas electroquímicas	22
2.5. JUSTIFICACIÓN TEÓRICA.....	25
III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27
3.1. Celda electroquímica	27
3.1.1. Electrodo.....	27

3.1.1.1. Electrodo de trabajo	27
3.1.1.2. Electrodo de referencia.....	28
3.1.1.3. Contraelectrodo o electrodo auxiliar	28
3.1.2. Solución electrolítica	28
3.2. Metodología de experimentación de las técnicas electroquímicas	29
3.2.1 Voltamperometría cíclica	29
3.2.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	30
3.2.3. Polarización lineal (Evaluación de las pendientes de Tafel). 30	
3.2.4. Velocidad de corrosión	31
3.2.5. Microscopia electrónica de barrido.....	32
3.2.6. Difracción de Rayos X	32
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
4.1. CARACTERIZACION VOLTAMPEROMETRICA.....	33
4.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	41
4.3. Microscopia Electrónica de Barrido.....	57
4.4. Difracción de Rayos X.....	66
4.5 Polarización Lineal.....	72
4.5.1. Curvas de Tafel	72
CONCLUSIONES.....	77

RESUMEN

La corrosión del acero en tuberías enterradas ha sido relacionada con las propiedades corrosivas del suelo durante el transporte de productos derivados del petróleo. Las inspecciones en campo han determinado que las tuberías fallan principalmente por el daño debido a las picaduras en el acero aún bajo condiciones de protección catódica. Para evaluar el proceso de corrosión en suelos simulados en la literatura se han sugerido diferentes aproximaciones experimentales, por un lado el empleo de cupones enterrados a diferentes profundidades y humedad utilizando mediciones de pérdida de peso así como el empleo de modelos probabilísticos, soluciones acuosas y técnicas electroquímicas. En estas investigaciones se ha reportado que la agresividad del suelo puede ser debida a la textura, humedad, presencia de diferentes especies químicas las cuales pueden aumentar o disminuir la velocidad de corrosión del acero.

En el presente trabajo se estudió la influencia de especies corrosivas, como lo son los iones sulfato (SO_4) y los iones cloruro (Cl^-), en el proceso de corrosión de la interfase acero al carbono API X52 en medios acuosos representativos de suelos. Se establecieron las etapas involucradas en el mecanismo de corrosión del acero al carbono API X52 en medios acuosos representativo de suelos (corrosión externa), aplicando Voltamperometría Cíclica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Mediante el análisis de los resultados obtenidos mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se ha obtenido información de la evolución del proceso de corrosión observándose que el proceso se encuentra dividido principalmente en dos etapas; en la primera se observa la formación de productos de corrosión de tipo óxidos sobre toda la superficie del metal después, en la segunda etapa, estos productos de corrosión modifican su composición y se vuelven más rugosos y menos protectores permitiendo que el daño principalmente por picadura se lleve a cabo. La caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido permitió observar un proceso de corrosión uniforme o más generalizado en la solución "D" mientras que la superficie expuesta a la solución "K" mostró daño por picadura, también se pudieron observar diferentes productos de corrosión sobre la superficie del acero conforme avanza el tiempo de inmersión, estos pueden ser relacionados con la evolución del proceso de corrosión mediante Difracción de Rayos X, cuyos resultados corroboraron la naturaleza más protectora de los productos de corrosión formados en el acero cuando se expone a la solución "D" (óxidos de hierro) mientras que los productos obtenidos de la solución "K" fueron compuestos menos estables y más porosos (hidróxidos de hierro).

ABSTRACT

Corrosion in buried pipelines has been linked to the corrosive properties of soil during the transport of petroleum products. The field inspections have determined that the pipelines fail primarily by damage due to pitting of the steel even under cathodic protection. To evaluate the process of corrosion in simulated soil in the literature it has been suggested different experimental approaches, on one hand the use of coupons buried at different depths and moisture using weight loss measurements and the use of probabilistic models, aqueous solutions and electrochemical techniques. This research has been reported that the aggressiveness of the soil may be due to the texture, moisture, presence of different chemical species which may increase or decrease the corrosion rate of steel.

In this work the influence of corrosive species was studied, such as sulfate ions (SO_4^{2-}) and chloride ions (Cl^-), in the corrosion process of carbon steel API interface X52 in aqueous media representative of soils. Established the stages involved in the mechanism of corrosion of carbon steel API X52 in aqueous media representative soils (external corrosion), using cyclic voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy. By analyzing the results obtained by Electrochemical Impedance Spectroscopy has obtained information from the evolution of the corrosion process observing that the process is mainly divided into two phases, the first is observed the formation of corrosion products such oxides on entire surface of the metal then in the second stage, these corrosion products modifying its composition and become more rugged and less protective allowing the bite primarily damage takes place. The characterization by scanning electron microscopy allowed to observe a uniform corrosion process or more widespread in the solution "D" while the surface exposed to the solution, "K" pitting damage was also able to see different products of corrosion on the surface steel as that time of immersion, these can be related to the evolution of the corrosion process by X-ray diffraction, the results corroborated the more protective nature of corrosion products formed on steel when exposed to the solution "D" (iron oxides) while the products obtained from the solution "K" are made less stable and more porous (hydroxides of iron).

Lista de Figuras

		Página
Figura 1	Voltamperometrías obtenidas en la caracterización del acero API X52 inmerso en la solución "A", utilizando potenciales de inversión positivos, con velocidad de barrido de 20 mV/seg, a partir del potencial de corrosión de -0.53 V. Los barridos de potencial se realizaron en dirección a) negativa y b) positiva en el intervalo de -1.6 a 0.8 V, c) comparación entre el barrido positivo y negativo.	34
Figura 2	Voltamperometrías obtenidas en la caracterización del acero API X52 inmerso en la solución "A", con velocidad de barrido de 20 mV/seg, a partir del potencial de corrosión de -0.53V. Los barridos de potencial se realizaron abriendo la ventana de potencial a) anódico y b) catódico, en el intervalo de -1.6 a 0.8 V.	36
Figura 3	Voltamperometrías obtenidas en la caracterización del acero API X52 inmerso en la solución a y b) "D", c) y d)"K" y e y f)"Q" con velocidad de barrido de 20 mV/seg, a partir del potencial de corrosión de -0.53V. Los barridos de potencial se realizaron abriendo la ventana de potencial anódico y catódico, en el intervalo de -1.6 a 0.8 V.	38
Figura 4	Voltamperometrías obtenidas en la caracterización del acero API X52 inmerso en las diferentes soluciones, con velocidad de barrido de 20 mV/seg, a partir del potencial de corrosión de -0.53V.	39
Figura 5	Diagramas de Nyquist para el acero API X52 en solución "A" a diferentes tiempos de inmersión. La medición se llevó a cabo al potencial de corrosión, frecuencia de 10000 Hz a 0.01Hz y amplitud de 10 mV.	42
Figura 6	Diagramas de Nyquist para el acero API X52 en solución "A" a diferentes tiempos de inmersión. La medición se llevó a cabo al potencial de corrosión, frecuencia de 10000 Hz a 0.01Hz y amplitud de 10 mV.	43
Figura 7	Diagramas de Nyquist para el acero API X52 en solución a) "D", b)"K" y c)"Q" a diferentes tiempos de inmersión. La medición se llevó a cabo al potencial de corrosión, frecuencia de 10000 Hz a 0.01Hz y amplitud de 10 mV.	46

Figura 8	Diagramas de Bode para el acero API X52 en solución a)"A", b)"D", c)"K" y d)"Q" a diferentes tiempos de inmersión, al potencial de corrosión, frecuencia de 10000 Hz a 0.01Hz y amplitud de 10 mV.	48-49
Figura 9	Circuito eléctrico utilizado para el ajuste de los resultados experimentales a diferentes tiempos de inmersión para todas las soluciones.	50
Figura 10	Variación del elemento resistivo asociados a la resistencia de la solución a través del tiempo de inmersión.	51
Figura 11	Valores obtenidos para el mejor ajuste de las diferentes soluciones para la capacitancia.	53
Figura 12	Variación del elemento resistivo asociados a la resistencia de la transferencia de carga a través del tiempo de inmersión.	54
Figura 13	Valores obtenidos para el mejor ajuste de las soluciones a)"A", b)"D", c)"K" y d)"Q" para la resistencia difusional asociada con los procesos difusionales del ión Fe^{2+} .	56
Figura 14	Caracterización superficial de las muestras inmersas en solución acuosa a)"A", b)"D", c)"K" y D)"Q"; para los tiempos de inmersión característicos de a1-d1)0 h, a2-d2)168 h, a3-d3)240 h, a4-d4)384 h y a4-d5)576 h.	60
Figura 15	Microscopia Electrónica de Barrido para la solución a)"A", b)"D", c)"K" y d)"Q", para tiempos de inmersión característicos a-d) 168 h, a1-d1)240 h, a2-d2)384 h y a3-d3)576 h a 500x.	62
Figura 16	Morfología de los productos de corrosión observados mediante Microscopia Electrónica de Barrido a 3000x y su correspondiente EDS para la solución "A", a)168 h, b)240 h, c)384 h y d)576 h.	63
Figura 17	Morfología de los productos de corrosión observados mediante Microscopia Electrónica de Barrido a 3000x y su correspondiente EDS para la solución "D", a)168 h, b)240 h, c)384 h y d)576 h.	64
Figura 18	Morfología de los productos de corrosión observados mediante Microscopia Electrónica de Barrido a 3000x y su correspondiente EDS para la solución "K", a)240 h, b)384 h y c)576 h.	65

Figura 19	Morfología de los productos de corrosión observados mediante Microscopia Electrónica de Barrido a 3000x y su correspondiente EDS para la solución "Q", a)168 h, b)240 h, c)384 h y d)576 h.	66
Figura 20	Difracción de Rayos X de los productos de corrosión formados sobre la superficie del acero API X52 expuesto a solución a)"A", b)"D", c)"K" y c)"Q", a diferentes tiempos de inmersión.	69-70
Figura 21	Curvas de polarización lineal obtenidas para el acero API X52 inmerso en la solución "A", para los tiempos de 0, 120, 240, 336, 456 y 576 horas de inmersión	73
Figura 22	Curvas de polarización lineal sobrepuestas para determinar la velocidad de corrosión del acero API X52 inmerso en la soluciones "D", "K" y "Q", para los tiempos de inmersión representativos.	75-76

Lista de Tablas

Tabla 1	Sistema Internacional para describir la textura del suelo	12
Tabla 2	Composición química del acero API X52 en porcentaje peso.	27

I. INTRODUCCIÓN

La corrosión externa de tuberías enterradas, es un proceso espontáneo, típicamente electroquímico, que se lleva a cabo entre el ducto y el medio externo. La corrosión externa puede ocasionar la reducción gradual del espesor de la tubería, lo que a la larga resulta en la pérdida de su resistencia, ocasionando su posterior falla o ruptura debido a la presión interna a la que se encuentra sometida; cuando la tubería falla, puede ocasionar problemas que van desde contaminación, paros en la producción y problemas derivados de la toxicidad de los productos transportados, hasta un riesgo potencial de incendio o explosión, cuya recuperación económica puede resultar muy elevada. Se ha podido comprobar en la mayoría de los casos, que la falla en las tuberías enterradas ha sido ocasionada principalmente por la pérdida localizada de metal en forma de corrosión por picadura, en la parte externa de la tubería.

Para disminuir el proceso de corrosión externa en campo, se ha optado por instalar recubrimientos, así como sistemas de protección catódica, por corriente impresa y, en algunos casos, ánodos de sacrificio^[1]. Sin embargo, se siguen presentando problemas de corrosión tanto de tipo uniforme como de picadura. En ambos casos, la corrosión se ve favorecida por diversas circunstancias entre las que cabe citar la aireación diferencial, pH, presencia de corrientes parásitas, existencia de pares galvánicos, humedad, composición química, etc.

La utilización de técnicas indirectas permite hacer más eficiente el control de la corrosión externa en campo, evaluando constantemente las condiciones del recubrimiento desde la formación de defectos hasta su degradación; siendo entonces posible establecer su carácter frente al

medio corrosivo. Esto permite diferenciar si el defecto es de tipo catódico (protegido) o anódico (presentan pérdida de metal externo). La localización exacta de los defectos, permite optimizar las actividades de inspección directa para llevar a cabo el mantenimiento correctivo en campo y suministrar de manera apropiada la corriente proveniente del rectificador. De manera alterna durante inspecciones directas ^[2], se realizan mediciones de picadura *in situ*, las cuales son alimentadas a modelos de crecimiento por picadura. Esta aproximación, quizás resulta muy difícil de llevar a cabo, si se considera el costo que representa desenterrar un ducto.

Recientemente ^[3,4,5], se ha informado que las mediciones a nivel laboratorio representan una alternativa viable para medir velocidades de corrosión, equiparables a las obtenidas en campo. En esta dirección se han realizado diferentes trabajos enfocados a estudiar la oxidación del acero, bajo diferentes condiciones experimentales, variando humedad, composición, entre otras.

De esta manera, el presente trabajo de investigación está enfocado a estudiar la influencia de especies corrosivas (SO_4^{-2} y Cl^-) en el proceso de oxidación del acero inmerso en medios acuosos representativos de suelos, específicamente de la región de Villahermosa Tabasco, mediante técnicas electroquímicas. Esta caracterización permite evidenciar diferencias en la composición química de los productos de corrosión formados y en la oxidación del acero; así como sus propiedades semiconductoras, las cuales afectan su polarización catódica.

II. ANTECEDENTES

2.1. Problemática del proceso de corrosión en tuberías enterradas

Petróleos Mexicanos y sus Organismos Subsidiarios cuentan con una extensa red de ductos, la cual sirve de medio para recolectar, transportar y distribuir la producción de hidrocarburos y sus derivados. Esta red, está expuesta a los efectos de la corrosión en suelo, dependiendo de su naturaleza, granulometría, porosidad, pH, composición, humedad, profundidad, etc. Generándose un sinnúmero de posibilidades de ataque corrosivo sobre la superficie del ducto^[6,7].

La corrosión externa se debe a la agresividad de los diferentes suelos, aunado a golpes, deterioros del revestimiento o fallas en la protección catódica^[8]. Es bien sabido que ésta es la causante de cerca del 60% de fallas en los ductos y puede provocar daños catastróficos^[9]. Con el propósito de prevenir fallas, desde 1994 se han realizado inspecciones mediante dispositivos denominados "diablos instrumentados", lo que ha permitido la detección de fallas, su localización y la determinación más precisa del grado de severidad de los daños en las tuberías que se encuentran enterradas^[1]. Sin embargo, en este tipo de mediciones no es posible distinguir entre un daño en el interior o en el exterior del ducto, además de que no todas las tuberías enterradas pueden ser inspeccionadas. En el caso de la corrosión interna, se dificulta la tarea de reparación y rehabilitación, mientras que en el caso de la corrosión externa, estos inconvenientes hacen necesario recurrir a otro tipo de actividades en campo.

2.1.1. Alternativas de control de la corrosión.

Para prevenir o controlar los efectos de la corrosión e incrementar la seguridad y vida útil de los ductos es necesario aplicar medidas preventivas combinando revestimientos y sistemas de protección catódica, además de llevar a cabo inspecciones sistemáticas en campo que garanticen el correcto funcionamiento de los ductos.

2.1.1.1. Revestimientos mecánicos

Las tuberías que se encuentran enterradas, se aíslan eléctricamente mediante pintura asfáltica, cinta protectora o envolturas plásticas, entre otros^[7]. Dicho revestimiento constituye la primera línea de defensa contra la corrosión externa y por lo general proporciona una protección excelente; como característica indispensable debe estar firmemente adherida a la superficie metálica a proteger aislándola de los agentes agresivos del ambiente o del medio circundante [7]. Otro de los propósitos de los recubrimientos, es minimizar el consumo de energía necesaria para la protección catódica. Sin embargo, se ha encontrado en campo que fenómenos como la absorción del agua, abrasiones derivadas de la compactación del suelo, daños causados por raíces, ataques bacteriológicos o golpes, que muchas veces no son controlables, forman defectos los cuales terminan por deteriorar el recubrimiento dejando a la tubería sin su principal barrera de protección y expuesta al proceso de corrosión^[10], así mismo se ha observado que en la mayoría de los revestimientos existen grietas que ponen en contacto al metal con el medio circúndate^[11]. Este hecho puede provocar la pérdida metálica y, sí esta condición se mantiene por algún tiempo, la corrosión y las fugas serán inevitables.

2.1.1.2. Protección catódica

En las tuberías enterradas o sumergidas, existen varias formas de corrosión, producidas por diferentes causas que inciden en el deterioro del metal. Diversos factores afectan sustancialmente el tipo y la velocidad de corrosión en una estructura en contacto con el suelo. En la práctica se cuentan con métodos para prevenir y controlar la corrosión, como lo son las barreras físicas, inhibidores de corrosión y los sistemas de protección catódica. El objetivo de la protección catódica es prevenir la corrosión manteniendo las tuberías enterradas, bajo un potencial o una corriente constante, con respecto al suelo que lo rodea. ^[11] Existen dos tipos de protección que pueden actuar de manera individual o combinada.

2.1.1.2.1 Ánodos galvánicos (de sacrificio)

Este sistema utiliza como fuente de corriente la diferencia de potencial entre el material del ánodo y la estructura a proteger. En éste, el material de los ánodos se consume dependiendo de la demanda de corriente de protección, la resistividad del electrolito y del material usado como ánodo durante el proceso de descarga del mismo ^[12].

Sus principales ventajas radican en la independencia de una alimentación eléctrica, facilidad de instalación, readaptación y creación de una distribución uniforme del potencial, y que difícilmente afectan, o sobreprotegen a la estructura.

2.1.1.2.2 Corriente impresa

Los estudios de ingeniería muestran que el proceso de deterioro del material se puede reducir a niveles insignificantes si se inyecta en la estructura una corriente eléctrica de protección a través del electrolito,

forzando una situación en la que su potencial presente valores más negativos en relación con el medio circulante, asumiendo así un comportamiento catódico. Por su eficiencia y mayor durabilidad, este método es el más adecuado para estructuras grandes. En este caso, la tubería es conectada al polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua. El polo positivo a su vez, a los ánodos inertes, los cuales están constituidos generalmente por grafito, aleaciones de plomo o aleación de hierro y silicio.

Sus ventajas radican en la posibilidad de usar corrientes y tensiones mayores capaces de proteger grandes estructuras, incluso no aisladas o mal recubiertas, sobre todo en resistividades altas, la necesidad de un menor número de ánodos, la facilidad de que el voltaje puede ser ajustado o regulado, al igual que la intensidad acorde a las necesidades reales de protección, facilitando el control del sistema, y la simplicidad y concentración de la obra, que facilita la renovación del sistema sin afectar las partes vitales de cualquier estación de servicio; naturalmente, la longevidad del sistema está en función de los procedimientos adecuados de construcción y mantenimiento.^[13] Sin embargo, una sobre estimación de los valores de corriente necesaria para la tubería terminaría dañando el recubrimiento[13] o incluso combinando grandes zonas catódicas protegidas por la corriente y zonas pequeñas anódicas alejadas de la fuente, lo que a la larga llevará a fallas en las tuberías.

2.1.1.3. Inspecciones por técnicas específicas

La inspección en ductos enterrados desempeña un papel fundamental en el procedimiento de mantenimiento del sistema, ya que permite garantizar su eficiencia operacional y llevar a cabo las correcciones o ajustes necesarios.

2.1.1.3. Inspección indirecta

Mediante este tipo de técnicas es posible inspeccionar y evaluar el revestimiento y el sistema de protección catódica de la tubería, definir la severidad de los daños de revestimiento e incluso localizar áreas en donde la corrosión puede estar ocurriendo o pueda ocurrir; todo esto mediante una combinación de técnicas que permite determinar el estado real de los sistemas anticorrosión instalados mejorando el control de la corrosión externa ^[14,15]. Su principal ventaja es el bajo costo con respecto a las inspecciones directas y su amplia cobertura, y del mismo modo su principal desventaja radica en el tiempo empleado para la inspección.

Algunas técnicas de inspección indirectas son el método de Pearson (Pearson survey), las mediciones de potencial a intervalos cortos o CIPS (Close Internal Potential Survey), gradientes de voltaje por corriente continua o DCVG (Direct Current Voltage Gradient) y el localizador de corriente en tuberías o PCM (Pipeline Current Mapper), entre otras.^[15,16]

Una vez localizados e identificados los daños más severos, se lleva a cabo la inspección directa y enseguida las tuberías enterradas son reparadas.

2.1.1.3.2 Inspecciones directas

La inspección directa es un proceso estructurado que identifica los lugares donde el ducto estará sujeto a excavaciones mediante una selección con base en inspecciones indirectas del ducto. Dichas inspecciones tienen como finalidad evaluar la calidad y/o condición del revestimiento, el posible desarrollo de defectos y los niveles de protección catódica, todo esto con el fin de obtener los datos que se

utilizarán en la evaluación de integridad inmediata e integridad futura del ducto.

Este tipo de inspecciones requiere de excavaciones en localidades que permitan el acceso directo a los ductos para la aplicación de pruebas No-destructivas para detectar y medir la corrosión, pérdida de metal, abolladuras o agrietamiento así como la condición del revestimiento y del suelo. Desde este punto de vista la inspección directa tiene su principal desventaja en los altos costos que implica excavar para obtener información del estado actual del ducto y al mismo tiempo una ventaja importante, el hecho de que a partir de observaciones directas es posible obtener información real del ducto y datos fisicoquímicos del suelo para ser utilizados en una etapa posterior, aplicando aproximaciones probabilísticas.

2.1.1.4. Métodos probabilísticos

A partir de los datos obtenidos en campo mediante inspecciones directas ha sido posible realizar modelos probabilísticos que ayuden a identificar las regiones donde es necesario llevar a cabo procesos de mantenimiento preventivo y correctivo; estos mismos modelos sirven a su vez para predecir el comportamiento ante la corrosión de tuberías enterradas, bajando de esta forma, los costos de las inspecciones directas; se ha podido observar que la relación que guardan los resultados obtenidos mediante modelos y los obtenidos en campo se encuentra en buena concordancia, lo que facilita los trabajos de mantenimiento aumentando la confiabilidad en los resultados.

Las formas en las que se puede llevar a cabo el proceso de corrosión externa en tuberías enterradas es muy variada y las posibilidades de realizar modelos que predigan su comportamiento aumenta; sin embargo, el proceso de corrosión por picadura es sin duda, el de mayor impacto y puede, incluso considerarse el más peligroso, por lo tanto algunos investigadores [2,17,18,19,20] se han dado a la tarea de crear modelos de crecimiento por picadura, que puedan predecir la evolución de este daño con el tiempo. En el desarrollo de estos modelos, únicamente se considera el crecimiento de un tipo de corrosión localizada, cuando en la realidad también existe un daño generalizado.

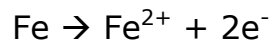
En diferentes trabajos [2, 17-20], se han propuesto modelos probabilísticos para determinar la influencia de algunas variables fisicoquímicas en el proceso de corrosión en tuberías enterradas, sus resultados aunque muy diversos, han servido para determinar que bajo ciertos criterios los valores de profundidad de picadura y el pH del suelo mantienen una relación inversamente proporcional [21]; sin embargo, cuando entran en juego otros factores como contenido de sulfatos y cloruros la profundidad de picadura y el pH guardan una relación directamente proporcional [17]; sin duda el hecho de agregar más variables a los modelos simples aumenta las posibilidades de obtener diferentes resultados. En este sentido se ha encontrado, al correlacionar el crecimiento de las picaduras con el tipo de suelos, que las variables que más afectan el proceso de corrosión por picadura son el pH, el potencial tubo – suelo, tipo de recubrimiento, densidad de bulo y el contenido de agua e iones cloruro [2].

La mayoría de los modelos mencionados se desarrollaron partiendo de datos obtenidos por inspección directa. Estas actividades en campo solo son factibles cuando previamente se han identificado daños severos en

el recubrimiento; sin embargo, cuando esto ocurre puede ser ya demasiado tarde y las proyecciones modeladas servirán entonces para prevenir fallas en otros ductos enterrados, que guarden alguna similitud con los modelos utilizados y la realidad, lo que resulta difícil en vista de que los suelos son un medio complejo que varía intermitentemente y es difícil de repetir, aún en la misma localidad.

2.2. Corrosión externa

Las estructuras metálicas o tuberías de acero enterradas o sumergidas, están expuestas a los efectos de la corrosión externa como consecuencia del proceso electroquímico, ocasionado por el flujo de iones del metal de la tubería al electrolito que la rodea. La corrosión externa, promueve la destrucción o la pérdida de las características constructivas (espesor de la tubería, composición química, acabado, presión máxima, etc.) de estos materiales^[3] en contacto con el suelo. De manera general las reacciones que ocurren durante el proceso de corrosión externa son:



Se ha observado que en tuberías enterradas se encuentran principalmente dos tipos de corrosión. La generalizada, la cual es una pérdida de metal que se distribuye de manera relativamente uniforme, sobre la superficie del acero. El daño se manifiesta como un adelgazamiento general de la zona de la estructura expuesta al medio corrosivo, puede ser causada por la inadecuada protección del recubrimiento anticorrosivo o bien porque la estructura se encuentra

expuesta a un ambiente "homogéneo" por un largo tiempo. El otro tipo de corrosión es por picadura, el cuál consiste en el daño localizado sobre la superficie del metal confinado a una pequeña área y toma la forma de cavidades, se caracteriza por el ataque corrosivo en zonas puntuales rodeadas por superficies sanas o con ligero ataque. En la literatura [20,22,23,24] se ha sugerido que la corrosión por picadura es diferente de la corrosión uniforme; sin embargo, ambos daños pueden ocurrir de manera simultanea por lo que es complicado discernir entre ambos tipos de corrosión. Se ha determinado que los daños por corrosión, localizada o generalizada, pueden estar asociados a la predominancia de algunos iones que pueden ser encontrados en suelos y que comúnmente son corrosivos.

2.2.1 Variables que influyen en la corrosión externa

Por necesidades mecánicas, económicas y de seguridad, las tuberías se entierran a diferentes profundidades en diferentes tipos de suelos, estando expuestas al proceso de corrosión externa que en muchos casos puede ser complicado.

El terreno o suelo, por su contenido variable de humedad, sales y materia orgánica en descomposición, es el electrolito más complejo. Generalmente es un medio heterogéneo en donde se dan muchas variaciones en la velocidad de corrosión de los ductos enterrados.

Entre los factores que mayor influencia tienen en la velocidad y la cantidad de corrosión se encuentran el tipo de suelo, humedad, resistencia del suelo, concentraciones de iones, pH, potencial REDOX y presencia de bacterias^[25]. A continuación se discuten los principales parámetros responsables del proceso de corrosión externa^[8] que están relacionados con la composición química de los suelos.

2 .2.2. Textura de suelos

La textura del suelo se define por la proporción en que se encuentran las diferentes partículas elementales que conforman una muestra de suelo. Éste, generalmente es un medio heterogéneo, en donde se dan muchas variaciones en la velocidad de corrosión. Existen diferentes formas de clasificar los suelos; sin embargo, la forma más simple es mediante el tamaño de partícula, la cual se divide en arena, limo y arcilla (Tabla 2).

Tabla 1. Sistema Internacional para describir la textura del suelo[8]

Clasificación	Tamaño de partícula
Arena	>0.02 mm
Limo	0.02-0.002 mm
Arcilla	<0.002 mm

J. Altamirano ^[2], llevó a cabo la caracterización de diferentes tipos de suelos en contacto con tuberías enterradas (*in situ*), durante actividades de inspección directa en la Ciudad de Villahermosa, Tabasco. Los resultados determinaron que en Región Sur se encontraron 3 tipos de suelos: Arcilloso, Franco-Arcilloso y el Areno-Franco-Arcilloso. Durante la modelación del crecimiento de picadura en tuberías enterradas, considerando el tipo de suelo, se encontró que la agresividad de estos aumenta en el siguiente orden Franco-Areno-Arcilloso, Franco-Arcilloso y Arcilloso.

Por otra parte, Oguzie ^[6] observó que en suelos arcillosos el acero se corroe más rápido, manifestando además mayor presencia de picadura en sitios no aireados y corrosión relativamente homogénea en superficies moderadamente aireadas. Lo anterior se explica en función de que la arcilla se adhiere a la superficie del metal y promueve la

formación de sitios anódicos precursores de picaduras; así mismo, encontró que la textura más corrosiva es la arcilla seguida por el limo y la arena.

La textura de suelo, la humedad y el grado de agresividad van íntimamente ligados; la cantidad de humedad atrapada es directamente proporcional a la superficie del suelo disponible, por lo tanto al tamaño de partícula, o textura ^[6]. Un suelo arcilloso, con un 5% de humedad, puede presentar una resistividad de 10 000 ohm-m, en cambio, con un 20% de humedad, la resistividad disminuye hasta 10 ohm-m, aumentando de forma considerable la velocidad de corrosión. Resulta importante, entonces, hacer notar que el grado de corrosividad de un terreno puede variar notablemente con las estaciones del año, la precipitación pluvial, la actividad agrícola e industrial, etc. ^[26] y sobre todo resaltar que no es necesario alcanzar altos niveles de humedad; para tener problemas de corrosión, es suficiente alcanzar el 65% de retención de humedad para obtener la corrosividad máxima de un suelo ^[20].

2.2.3. pH

A pesar de que la mayoría de los suelos es estable dentro de cierto intervalo de pH, debido a la acción de minerales solubles que se encuentran en la composición de los mismos ^[27], el deterioro de las estructuras metálicas por corrosión electroquímica en su medio ambiente puede proceder en todos los rangos de pH ^[6].

La mayoría de los suelos tienen un pH comprendido entre 5.0 y 8.0 ^[8], tanto la corrosión como la pasivación del acero dependen fuertemente del pH en la interfase metal-solución ^[28,29] Los suelos muy ácidos (pH<5.5), pueden provocar una corrosión mayor en metales que se encuentran sin protección, aumentando su agresividad conforme

aumenta la acidez; por el contrario, es bien sabido que para pH alcalinos aumenta el espesor de la película, favoreciendo una mayor estabilidad de los óxidos de hierro ^[30].

2.2.4. Efecto de iones agresivos

En el suelo se encuentran una gran cantidad de sales que se disocian fácilmente en presencia de una cantidad mínima de humedad; cada ión derivado de esta disociación tiene efectos diferentes en el proceso de corrosión externa. Como consecuencia se puede observar una gran cantidad de comportamientos, por ejemplo corrosión generalizada o localizada, formación de películas solubles o insolubles y pasivación. ^[28]

A pesar de que cada uno de los iones tiene una influencia en particular los estudios de corrosión de los aceros al carbono, grado tubería se limitan principalmente a la observación del comportamiento de éste frente a iones agresivos como lo son los sulfatos y los cloruros^[31]. Observándose que la velocidad de corrosión aumenta en proporción a la concentración de aniones agresivos y con el aumento de la temperatura ^[32].

2.2.4.1. Iones Cloruro

La presencia de cloruros o mezclados con otros iones, puede provocar daños muy serios de corrosión localizada en varias aleaciones de hierro ^[33, 34, 35, 36]. Estos iones tienen la posibilidad de difundir a través de medios porosos y llegar a la superficie del acero rápidamente^[37]; su presencia incluso en pequeñas cantidades (100 mg/l), puede causar problemas de corrosión, crecientes en forma exponencial. De tal manera que en grandes cantidades aumentan la velocidad de corrosión ocasionando la corrosión localizada al romper la película pasiva que protege al metal. De hecho el tiempo necesario para que los iones cloruros pasen a través de las películas pasivas, es de sólo algunos

segundos. ^[4,38] Al alcanzar la superficie del acero llegan a formar picaduras por disolución anódica en algunos sitios locales ^[39], ocasionando fallas catastróficas.

No obstante de que se han realizado numerosos esfuerzos para entender los mecanismos de corrosión localizada ocasionada por la presencia de iones cloruro y así prevenir este tipo de daño ^[34-36,40,41,42], la falla relacionada con la corrosión localizada sigue siendo muy común en las estructuras que se encuentran en contacto con iones cloruro.

2.2.4.2. Iones Sulfato

Con respecto a los sulfatos, en principio son poco corrosivos y en sistemas anóxicos pueden contribuir a la formación de ácido sulfhídrico H_2S , compuesto muy agresivo que provoca problemas de corrosión serios ^[27]. Es bien sabido que la presencia de sulfatos favorece la corrosión de tipo uniforme respecto al ataque localizado^[43] y que principalmente promueve la formación de productos de corrosión de tipo granular ^[44].

Además, se sabe que en presencia de una cantidad mínima de sulfatos, es necesaria la formación de una película precursora para llevar a cabo la pasivación,^[29] incluso en medios que contienen cloruros, como lo demostraron Abd El Wahab et al ^[45] donde observaron el rompimiento y repasivación de películas pasivas formadas superficialmente. El rompimiento fue asociado con los iones cloruro; mientras que la repasivación es ocasionada por el oxígeno y los iones sulfato. El poder corrosivo de los sulfato, SO_4^{-2} aumenta al asociarse a los Cl^- ^[46] excepto en soluciones cerca de 0.5 M de NaCl y 0.05 M de Na_2SO_4 ^[29]. Se ha demostrado que en presencia de ambos iones agresivos se lleva a cabo la corrosión generalizada y localizada de manera simultánea ^[46].

Como se ha demostrado, el proceso de corrosión, se ve influenciado fuertemente por la presencia de iones cloruro y sulfato; sin embargo, los primeros tienen mayor influencia, ya que bastan 10 ppm para activar la corrosión en hierro y acero, mientras que para sulfatos se requiere de 250 ppm. En suelos que contienen carbonatos y/o bicarbonatos, la concentración requerida de sulfatos para activar la corrosión, puede aumentar hasta 500 ppm ^[47].

2.3. Composición química de productos de corrosión formados en materiales ferrosos.

Durante el proceso de corrosión, sin importar el tipo de electrolito al que se encuentre sometido el acero (sólido o acuoso), los productos de corrosión formados en la interface metal/electrolito juegan un papel muy importante; debido a que estos son directamente responsables tanto del aumento como de la disminución de la velocidad de corrosión, incluso podrían llegar a pasivar la superficie ^[48,49] dependiendo de las propiedades semiconductoras de los productos formados ^[49]. Estos productos de corrosión se forman de acuerdo a procesos electroquímicos que actúan bajo la influencia de diferentes factores. La mayoría de los parámetros varían con el tiempo y pueden interactuar entre ellos.

La formación de productos de corrosión es un proceso inherente al proceso de corrosión, que depende directamente de la relación sustrato/electrolito y que sin embargo, se ve influenciada por las propiedades intrínsecas del metal y de la solución con la cual se encuentre en contacto. De tal modo, que la presencia de aleantes en el acero como el Cr, Mo o W, aumentaran la posibilidad de formar una capa pasiva en la superficie metálica, protegiéndolo del ataque. Mientras

que en aceros de baja aleación la corrosión se presenta inmediatamente al ser introducido en la solución de trabajo, debido principalmente a la formación de productos de corrosión de naturaleza poco protectora. En ambos casos, la literatura coincide en la formación de dos capas sobre la superficie del metal, la primera interna, compacta y adherente que en combinación con algunos elementos de aleación como el Cr o el Cu, proveen de una cierta habilidad protectora. Mientras que la segunda, externa y agrietada, la mayoría de las veces, presenta productos de corrosión mayormente porosos por lo que no puede inhibir la entrada del electrolito corrosivo^[15, 27-30].

Con respecto al electrolito, la relación alta de concentración de Cl^- y OH^- se sabe que promueve la formación Fe (III) cuando el O_2 está presente^[14], si el potencial es demasiado bajo el Fe (II) se oxidará directamente a Fe (III). Por el contrario si el pH es básico, el precipitado que se podría formar es la magnetita Fe_3O_4 . Cuando se está aplicando un potencial la goetita es el producto que fácilmente se podría formar debido al hecho de que el Fe (III), se encuentre presente y que es el producto de corrosión más estable^[14]. La reacción de disolución del acero al carbono promueve la formación compuestos de Fe (II) y Fe (III) en la superficie, incluyendo óxidos de hierro (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$); hidróxidos ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), sulfatos (FeSO_4) y cloruros (FeCl_3)^[20].

La literatura demuestra que los compuestos que mayormente componen los productos de corrosión en materiales ferrosos son del tipo óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de hierro^[50] [ref]. Oelkug et al^[30] observaron en etapas tempranas de oxidación la formación de discos hexagonales identificados como FeOOH . Stratman et al^[35] han demostrado que en 0.2 M de Na_2SO_4 a un pH de 6, el $\gamma\text{-FeOOH}$ se reduce a Fe^{2+} a potenciales por encima de -0.50 V (SCE) y a Fe_3O_4 por debajo de este

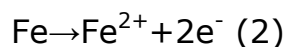
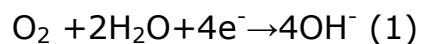
potencial. En condiciones anóxicas se observa que los productos formados son predominantemente magnetita (Fe_3O_4), después de 13 semanas se obtuvo una mezcla de lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) y goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) con cantidades menores de akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$) y Fe_3O_4 [30]. Tang et al [35] utilizando DRX, RMS y XPS después de un año de poner en contacto al acero fundido con agua de diferentes características, identificaron como productos de corrosión primarios FeCO_3 , $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ y Fe_3O_4 . Finalmente, se ha encontrado que los productos de corrosión formados después de 4 años de exposición sobre los aceros dulces son principalmente $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ y Fe_3O_4 [40].

Como se ha dicho con anterioridad sobre la superficie metálica se forma una bicapa de productos de corrosión que ha sido ampliamente documentada por varios autores [3,6,25]. Sancy et al [25] observaron que la capa de productos de corrosión formada sobre aceros fundidos se encuentra constituida de un núcleo poroso, una capa dura y otra superficial. La capa interna se encuentra típicamente constituida por Fe_3O_4 y FeOOH . La capa superficial puede alcanzar un espesor por encima de varios milímetros; es más heterogénea y contiene $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$, silicatos, fosfatos y carbonatos. En aceros dulces donde se ha informado que conforme el potencial es más positivo, la pasivación del metal se atribuye a la formación de una película de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [35]. Incluso se ha observado que aún bajo condiciones de corrosión atmosférica se forman estas dos capas de productos de corrosión, la externa constituida por $\alpha\text{-FeOOH}$ en pequeñas fracciones y $\gamma\text{-FeOOH}$ dispersa en grandes fracciones; mientras que la interna con productos de corrosión como $\gamma\text{-FeOOH}$, magnetita en pequeñas fracciones y $\alpha\text{-FeOOH}$ dispersa en grandes fracciones, en presencia de NaCl [26]. A pesar de que existen grandes diferencias en composición en los aceros inmersos en salmueras dulces y marinos, se ha encontrado

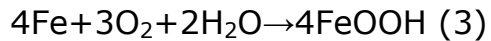
que la diferencia entre la capa interna de corrosión es sólo la distribución del tamaño de partícula. Este dato puede extrapolarse a otros sustratos donde la diferencia radica solamente en la composición del acero y no en el hecho de que se obtienen los mismos productos de corrosión.

Hablando específicamente de los suelos, cuando éstos tienen alta resistividad, los sitios anódicos y catódicos se localizan muy próximos unos de otros. Por lo tanto, los iones OH^- formados en los sitios catódicos están siempre en proximidad de los iones Fe^{2+} formados en los sitios anódicos. Esto resulta en la formación de una película compacta de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, bien adherida a la superficie del metal, dicha película provee de una barrera de difusión eficaz a la difusión del oxígeno disuelto. En suelos con menor resistividad, los sitios anódicos y catódicos se encuentran separados. En estos casos los iones OH^- no reaccionan inmediatamente con los iones Fe^{2+} . En vez de eso, estos iones pueden difundir hacia el grueso del suelo y reaccionar con Fe^{2+} , formando depósitos relativamente porosos. Dichos depósitos de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ no proveen de una barrera protectora hacia la difusión del O_2 disuelto. Por lo tanto, el acero se corroe más fácilmente en suelos de baja resistividad que en los de alta resistividad y la participación del proceso de difusión a la corrosión resulta en la cinética de ley de potencia de la corrosión del acero en medios de suelos ^[6].

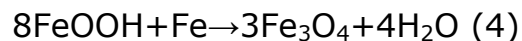
Se ha sugerido en la literatura que la formación de los óxidos y oxihidróxidos sigue las siguientes reacciones anódicas y catódicas para su formación ^[27]:



Donde los iones Fe^{2+} reaccionarán con el ion OH^- y con el oxígeno disuelto, O_2 , en la solución para llegar a:



Además los iones Fe^{2+} y los electrones generados por la reacción anódica Ec. (2) puede transferirse a través de la capa de Fe_3O_4 y reducir el FeOOH a Fe_3O_4 . Por lo que la reacción completa se puede escribir como:



Generalmente, los aniones como los Cl^- y SO_4^{2-} pueden acelerar la corrosión promoviendo la disolución anódica, probablemente de manera similar a algún tipo catálisis. El mecanismo puede expresarse como sigue:



Los productos inestables FeCl_2 y FeSO_4 , pueden reaccionar y oxidarse a FeOOH como se expresó en las Ec. (6) y (7) respectivamente, y el Cl^- y SO_4^{2-} vuelven a la solución iniciando así un nuevo ciclo. Este mecanismo para describir el proceso de oxidación del acero se encuentra en concordancia con numerosos trabajos, sugiriendo de igual manera la formación de una bicapa sobre el acero, como ya se había discutido con anterioridad.

2.4. Estudios del proceso de corrosión externa.

En la literatura se han hecho algunas aproximaciones experimentales para estudiar el proceso de corrosión en suelos. Por un lado, se han utilizado mediciones de pérdida de peso, enterrando cupones a diferentes profundidades y condiciones de humedad ^[3,5,6]. Por otra parte se han utilizado soluciones acuosas y las técnicas electroquímicas para establecer sus efectos ^[15-20]. Estos estudios han reportado que el carácter corrosivo de los suelos puede deberse a diferentes propiedades como la textura, humedad, resistividad, grado de aireación, y a la presencia de diferentes especies químicas, las cuales pueden acelerar la velocidad de corrosión del acero. A continuación se detallan algunos trabajos.

2.4.1 Técnicas gravimétricas

La técnica de pérdida de peso ha sido utilizada ampliamente para evaluar el proceso de corrosión; en este sentido Oguzie y col.^[6], determinaron la susceptibilidad del acero enterrado en suelos naturales y simulados, monitoreándolos mediante pérdida de peso y determinando la concentración de los productos de corrosión mediante las ecuaciones de Lagergren, Weber y Morris, observando que, en ausencia de iones agresivos, aireación limitada y suficiente humedad, las características que más influyen en el proceso de corrosión del acero son la profundidad y el tipo de suelo. La velocidad de corrosión obtenida en este trabajo varió de 0.013 a 1.38 mpa. Cabe mencionar que estas velocidades de corrosión fueron obtenidas en ausencia de iones cloruros y a tiempos de inmersión de 20 días. Naoya et al ^[37] utilizaron la misma técnica utilizando un suelo arenoso simulado, la simulación la lograron mediante la adición de ácido sulfúrico a granos de SiO₂ previamente

seleccionados, los valores de pérdida de peso sirvieron para determinar el valor de la velocidad de corrosión en este medio.

3.4.2. Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas han demostrado su eficiencia en la evaluación del proceso de corrosión, en general; sin embargo, en la medición de la corrosión externa tienen varias ventajas importantes con respecto a las técnicas tradicionales, la rapidez, sencillez y confiabilidad con la que se pueden realizar, sin dejar de lado su principal ventaja que consiste en poder controlar los parámetros que intervienen en el proceso de corrosión y, que como ha sido asentado con anterioridad, es importante para discernir entre los factores que intervienen en el proceso ^[11]. Uno de los estudios que se realizaron mediante técnicas electroquímicas se refiere al uso de curvas de polarización y EIS en situaciones controladas en un medio acuoso simulando un suelo, en este se evaluaron diferentes factores como la temperatura, la adición cromo al acero al carbono y el incremento de la concentración de los iones cloruro, como conclusión se hace notar que el aumento en los iones cloruro disminuye las propiedades protectoras de la película pasiva formada sobre la superficie metálica^[11].

Liang et al ^[49] llevaron a cabo el estudio del proceso de corrosión en solución acuosa simulando suelos de la región de Ku'erle mediante Polarización Lineal y EIS en un acero grado tubería (X80) sometido a la Corrosión Asistida por Esfuerzos (SCC). En este trabajo se evidencio la corrosión por picadura del acero, además de que dichas picaduras juegan un papel importante en el proceso de SCC.

Quej-aké et al ^[5] caracterizaron electroquímicamente un acero al carbono API X52 en un tipo de suelo a diferentes profundidades, bajo diferentes condiciones de humedad (entre 10 y 25%) y a diferentes temperaturas (35° y 42°), utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de polarización lineal de forma *ex situ*. Los análisis cualitativo y cuantitativo de los resultados de caracterización, permitieron determinar que a mayores profundidades, se favorece la oxidación del acero, debido probablemente a un incremento en el contenido de humedad del suelo ^[5].

En vista de que existen numerosos factores que afectan el proceso de corrosión en suelos, los reportes también se versan en observar el comportamiento del acero y otro materiales frente al ataque de bacterias, por ese motivo Keresztes et al ^[46] estudiaron el efecto de la bacteria *Desulfovibrio* en la corrosión anaerobia del acero dulce y el latón, el medio fue esterilizado y contaba con diversas colonias de bacterias. Como resultado de la técnica de Polarización Lineal, observaron que en el caso del acero la velocidad de corrosión fue significativamente mayor en presencia de las bacterias y que además, éstas activan los sitios catódicos y los mantiene cerca de los sitios anódicos.

Recientemente, se ha estudiado la influencia de películas porosas gruesas (más de 100 μm) en contacto con el agua y en contacto con un suelo arenoso saturado con agua utilizando la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica ^[32]. En este trabajo, en ambos casos se encontró que la oxidación del acero esta controlada por la difusión de oxígeno molecular. El proceso de difusión fue menor en el acero inmerso en el suelo saturado con agua.

Como se ha descrito en trabajos anteriores ^[5-10], la forma de evaluar el proceso de corrosión en suelos se puede llevar a cabo utilizando un medio acuoso sintético, cuya composición química sea representativa de un suelo real, la principal ventaja de simular los suelos radica en el hecho de que siendo un medio tan complejo es importante aislar en la medida de lo posible las contribuciones de los diferentes agentes que interactúan ^[8]. Dicha aproximación, puede ser factible sí se parte del hecho de que los suelos a simular, presenten un alto contenido de humedad, como los encontrados en Villahermosa, Tabasco. En un trabajo previo ^[2], se evaluaron contenidos de humedad del orden de 22.5%, H₂O y como se ha informado en la literatura ^[47], humedades mayores al 20% representan ambientes potencialmente agresivos para metales como acero al carbono.

2.5. JUSTIFICACIÓN TEÓRICA

A pesar de los esfuerzos que se han hecho para entender el proceso de corrosión externa, se ha observado que existen factores particulares que afectan las tuberías enterradas ocasionando su falla, (presencia de iones, pH del suelo); pero no se ha hecho un estudio a profundidad de su influencia en el proceso de corrosión, ni de la morfología de los productos de corrosión derivados de este proceso.

Entender los caminos para llevar a cabo las transformaciones que ocurren durante el crecimiento y la evolución de la película de corrosión, es un reto, ya que es difícil identificar claramente las contribuciones de cada uno de los productos y la influencia del sustrato de acero. El estudio de los productos de corrosión, formados sobre la superficie de acero al carbono expuesta al medio agresivo reviste un gran interés, debido a que su estudio nos puede develar el mecanismo de transformación de los mismos y la valoración de un posible efecto protector.

Un aspecto importante que falta por considerar en la literatura se refiere al análisis de la corrosión de las tuberías de acero inmersas en soluciones acuosas con especies que simulen el ambiente corrosivo de los diferentes suelos. Este factor es importante porque dependiendo de la composición química de la solución acuosa, las propiedades semiconductoras de los productos de corrosión pueden ser diferentes, afectando la protección catódica suministrada a las tuberías enterradas.

Por lo tanto, el presente trabajo tiene como objetivo estudiar el proceso de oxidación del acero al carbono API X52 bajo condiciones controladas

utilizando las técnicas de Voltamperometría, Polarización Lineal, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX), para el análisis químico cualitativo. Es importante mencionar, que a partir de estos estudios fue posible proponer velocidades de corrosión, de suelos típicos de esta región.

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Celda electroquímica

Para llevar a cabo las mediciones de Voltamperometría Cíclica, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y Polarización Lineal, se utilizò una celda típica de tres electrodos con una capacidad de 500 ml.

3.1.1. Electrodos

3.1.1.1. Electrodo de trabajo

Los electrodos de trabajo se construyeron a partir de una tubería de acero API X52 calidad PSL1 fabricada de acuerdo a API 5L fuera de uso, La tubería tenía un espesor de 9.5 mm, con diámetro nominal de 914.4 mm y unión soldada longitudinal. La composición química del acero se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición química del acero API X52 en por ciento peso.

%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Cr	%V	%Fe
0.10	1.05	0.025	0.005	0.35	0.05	0.06	Balance

Las muestras de la tubería se cortaron longitudinalmente, utilizando una cortadora de disco para obtener barras de 1 x 1 cm; la cara exterior fue rectificada y finalmente se maquinaron cubos de 1 cm por lado.

Con el propósito de asegurar el contacto entre las probetas de trabajo y el equipo utilizado para realizar las mediciones, se maquinaron

barrenos y cuerdas para tener de este modo un acople mecánico mediante tornillos de acero. Las probetas maquinadas con su respectivo barreno fueron sometidos a ultrasonido durante media hora en acetona para asegurar la completa limpieza de la probeta, posteriormente fueron secadas con aire comprimido y puestas en acrílico de acción rápida, esto para asegurar que el área expuesta fuera 1 cm^2 . Además de evitar filtraciones que pudieran influir en las mediciones electroquímicas. Antes de realizar cada experimentación, las probetas fueron sometidas a una limpieza mecánica con lijas de carburo de silicio en una secuencia de 220, 320, 400 y 600, con el fin de obtener una superficie homogénea. Por último las probetas se enjuagaron con agua destilada y alcohol etílico.

3.1.1.2. Electrodo de referencia

Se utilizó un electrodo de referencia de Calomel saturado (SCE), para evitar la contaminación del electrodo se acopló a un capilar de Luggin con punta de platino ($E^0=0.2415 \text{ V vs ENH}$); por lo tanto, los valores reportados son con referencia al SCE.

3.1.1.3. Contraelectrodo o electrodo auxiliar

Como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito de 6 mm de diámetro y 10 cm de largo.

3.1.2. Solución electrolítica

A partir de un trabajo previo ^[2], se han elegido diferentes soluciones acuosas, cuya composición química es típica de suelos de Villahermosa, Tabasco, considerando la presencia de iones cloruro, sulfato y el valor del pH. Las soluciones se prepararon con reactivos grado analítico y

agua desionizada, para el ajuste del pH se utilizó NaOH y HNO₃. La composición química de las soluciones representativas se muestra a continuación.

Tabla 1. Composición en ppm y pH de las diferentes soluciones.

Solución	SO ₄ ²⁻ [ppm]	Cl ⁻ [ppm]	pH
"A"	157	21	9.36
"D"	157	21	4.35
"K"	17	290	4.35
"Q"	157	290	4.35

3.2. Metodología de experimentación de las técnicas electroquímicas

3.2.1 Voltamperometría cíclica

La caracterización voltamperométrica permite llevar a cabo una caracterización electroquímica global del comportamiento del acero en el medio corrosivo. Se utilizaron potenciales de inversión con velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹, iniciando del potencial de corrosión de -0.53 V. Se realizaron barridos de potencial en el intervalo de -1.6 a 0.8 V, disminuyendo progresivamente el límite catódico hasta -0.8 V, para los potenciales de inversión negativos; mientras que para los potenciales positivos, se disminuyó el límite anódico hasta 0.0 V dejando fijo el límite catódico. Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente. El equipo utilizado fue un Potenciostato-Galvanostato Parc 273A.

3.2.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Las mediciones por la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, se llevaron a cabo sumergiendo 2 electrodos de trabajo (acero API X52) en la solución durante 24 días; para asegurar la reproducibilidad en las medidas, se realizaron las mediciones con dos diferentes electrodos. Además para evitar modificaciones en la composición química de las soluciones por el tiempo de inmersión, se cambiaron diariamente ajustando previamente su pH. Los diagramas de EIS se obtuvieron al potencial de corrosión, utilizando un barrido de frecuencias de 100000 a 0.01 Hz y una amplitud de 10 mV. A partir de esta técnica se caracterizó la evolución en el comportamiento electroquímico, de los diferentes compuestos de hierro formados a través del tiempo de inmersión.

3.2.3. Polarización lineal (Evaluación de las pendientes de Tafel)

Las pruebas de polarización lineal, consistieron en aplicar diferentes barridos de potencial en un intervalo de ± 300 mV, a partir del potencial de circuito abierto, a diferentes tiempos de inmersión del acero en el medio corrosivo. Cabe señalar que la prueba de polarización lineal es una técnica destructiva, por lo que se utilizó un electrodo diferente para cada tiempo de inmersión, partiendo desde el inicio con una superficie recién desbastada. De estos diagramas se obtuvieron las correspondientes gráficas de $\log J$ [Acm^{-2}] vs E , a partir de las cuales se determinaron las pendientes de Tafel (β_a y β_c). Estas pruebas se realizaron a una velocidad de barrido de 0.166 mV/s, utilizando un Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 30

3.2.4. Velocidad de corrosión

A partir del análisis de los diagramas de EIS, se puede evaluar un parámetro resistivo asociado al proceso de oxidación del acero, el cual es utilizado para evaluar la velocidad de corrosión. Una vez evaluada la resistencia a la polarización mediante la técnica de EIS y las pendientes de Tafel (β_a , β_c), provenientes de la polarización lineal, se procedió a calcular la densidad de corriente de corrosión a partir de la aproximación de Stern-Geary.

$$J_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \left[\frac{1}{R_p} \right] \quad (2)$$

Donde

β_a = pendiente anódica

β_c = pendiente catódica

R_p = resistente a la polarización

En seguida se determinó la velocidad de corrosión en unidades de mpa (milésimas de pulgadas por año), mediante la siguiente ecuación:

$$Vel_{corr} = K \frac{J_{corr} P_{eq_{acero}}}{\delta_{acero}} \quad (3)$$

Donde

$K=0.1288$ [mpa*g/ μA *cm]

P_{eq} = Peso equivalente del material=27.92 g/eq para el acero al carbono

3.2.5. Microscopia electrónica de barrido

Para realizar esta técnica, los electrodos utilizados siguieron el mismo procedimiento que el indicado para la caracterización electroquímica, exponiendo sólo 1 cm^2 al medio corrosivo, durante los tiempos de inmersión característicos. Posteriormente, dichos electrodos fueron extraídos para su caracterización, realizándoles el tratamiento correspondiente, depositando oro y paladio en la superficie de las muestras. La caracterización superficial de los productos de corrosión se llevó a cabo utilizando el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca JEOL 3500. Los parámetros de operación en MEB fueron, una señal de electrones secundarios, 15 kV, 220 μA y distancia de trabajo de 15 y 20 mm. La técnica permite caracterizar la morfología de los productos de corrosión formados, así como también la porosidad de los mismos, a través del tiempo de inmersión. Esto permitirá correlacionar las propiedades de estos compuestos, con el análisis de los diagramas de impedancia.

3.2.6. Difracción de Rayos X

Dicha caracterización se realizó mediante un difractómetro BRUKER D8 FOCUS con filtro de Níquel para la radiación K del cobre, con la finalidad de conocer los elementos presentes en las capas de productos de corrosión, lo que permitió identificar los compuestos de hierro formados en el acero, a diferentes tiempos de inmersión. Los resultados permitieron además, correlacionar las propiedades de estos compuestos, con el análisis de los diagramas de impedancia.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACION VOLTAMPEROMETRICA

En la **Figura 1**, se muestran las voltametrías cíclicas obtenidas a partir del potencia de corrosión (E_{corr} de -0.53 V), entre los límites de -1.6 a 0.8 V vs ECS. Los barridos de potencial se realizaron a una velocidad de 20 mV/seg, tanto en dirección negativa (catódica), como en dirección positiva (anódica). Cabe mencionar que estas curvas potenciodinámicas, fueron obtenidas sobre superficies de acero recién desbastadas en la solución acuosa denominada "A". Con el propósito de explorar el comportamiento anódico, se utilizaron potenciales de inversión positivo, abriendo la ventana del potencial anódico cada 100 mV, desde 0 a 0.8 V vs ECS. En esta Figura es importante resaltar la reproducibilidad obtenida en cada curva voltamperométrica, obteniéndose valores de corriente en el mismo orden de magnitud. Con objeto de comparar y describir los barridos de potencial positivo y negativo, se muestra el comportamiento global en cada caso (**Figura 1c**).

En ambos barridos de potencial (**Figura 1c**), en dirección negativa, se pueden observar dos regiones diferentes, la primera asociada a la formación de una meseta con valores de corriente aparentemente constantes; probablemente debido a un fenómeno capacitivo del electrodo y la posible reducción de oxígeno molecular hasta potenciales menores a -1.0 V; mientras que para potenciales mas negativos, se observa la reducción del agua para formar hidrógeno molecular. En el barrido de potencial anódico, se observan algunas diferencias en la oxidación del acero. Para el barrido en dirección positiva, se observa un sobrepotencial previo al incremento de la corriente, asociado con la oxidación del acero. Este sobrepotencial es menor, cuando el barrido

inicia en dirección positiva (curva negra c), en comparación con el obtenido en dirección negativa (curva roja c). Sin embargo, para este ultimo, al invertir el barrido de potencial, los valores de corriente son mayores, así como el ensanchamiento bajo la curva.

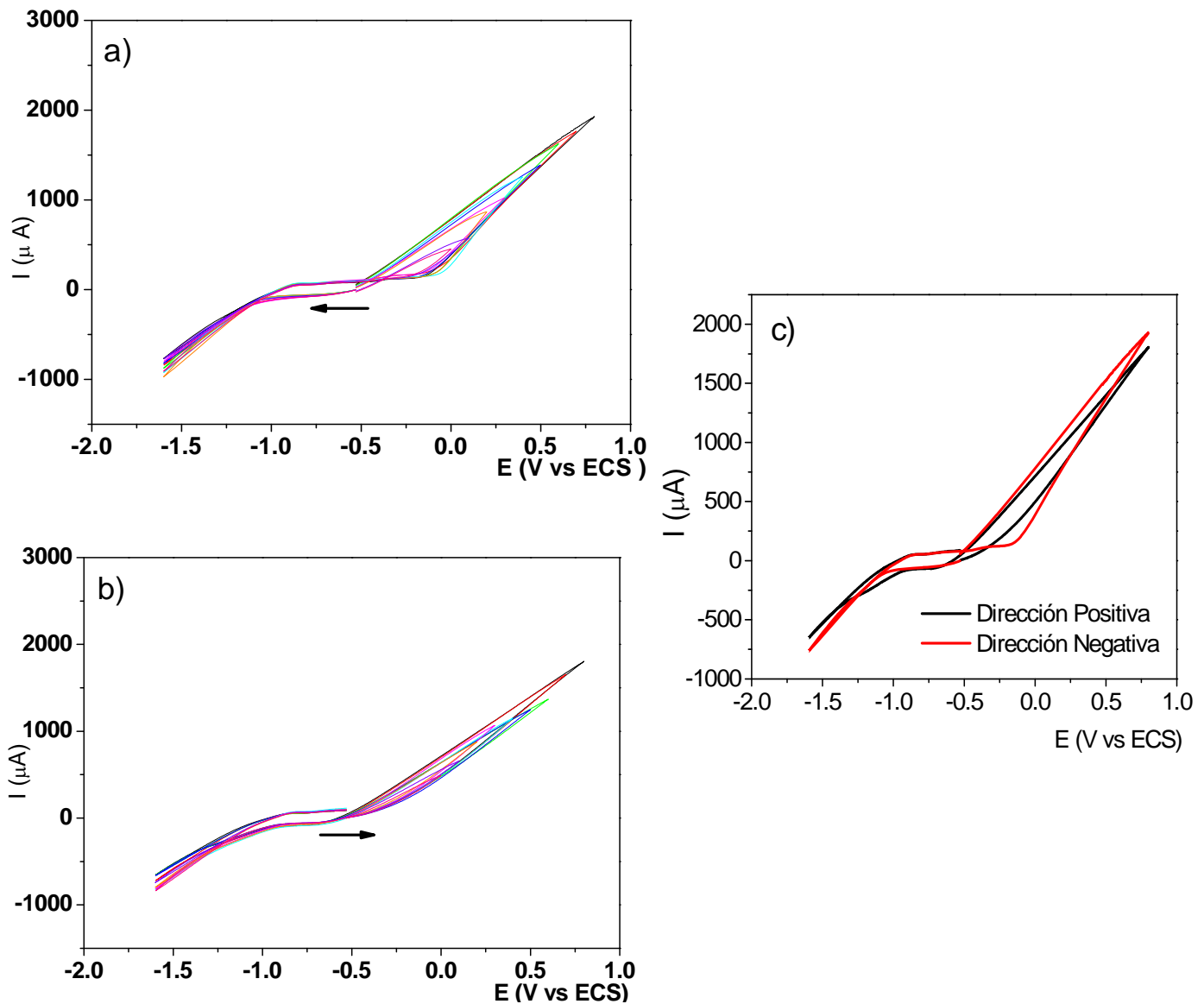


Figura 1. Voltamperometrías obtenidas en la caracterización del acero API X52 inmerso en la solución "A", utilizando potenciales de inversión positivos, con velocidad de barrido de 20 mV/seg, a partir del potencial de corrosión de -0.53 V. Los barridos de potencial se realizaron en dirección a) negativa y b) positiva en el intervalo de -1.6 a 0.8 V, c) comparación entre el barrido positivo y negativo.

Estas diferencias encontradas, podrían estar asociadas al rompimiento de las películas de productos de corrosión y a un fenómeno de transpasivación. Este fenómeno favorece la formación de películas porosas con mayor área activa, lo cual está asociado al ensanchamiento de la curva anódica, indicando una mayor actividad del acero.

En vista de que la respuesta en ambos sentidos es la misma y observando las ventajas que conlleva, se decidió trabajar con el barrido en sentido negativo abriendo tanto la ventana del potencial positivo como el negativo; en la **Figura 2**, se muestran las voltametrías cíclicas obtenidas para el acero inmerso en la solución "A". En esta Figura, es posible corroborar la similitud en el comportamiento electroquímico del acero inmerso en el medio acuoso; sin embargo, es posible apreciar un ligero incremento en la magnitud de la corriente conforme la ventana de potencial catódico es mayor (ver recuadro). También es posible observar que el sobrepotencial necesario para llevar a cabo la oxidación del acero es menor al disminuir el límite catódico, indicando que la oxidación del acero, se lleva a cabo de forma rápida. Este comportamiento electroquímico, también es observado para el acero inmerso en las soluciones acuosas (no mostrados), variando la composición química de las especies y el pH. Por esta razón, en la **Figura 3**, únicamente se presentan las curvas obtenidas utilizando potenciales de inversión positivo en dirección negativa.

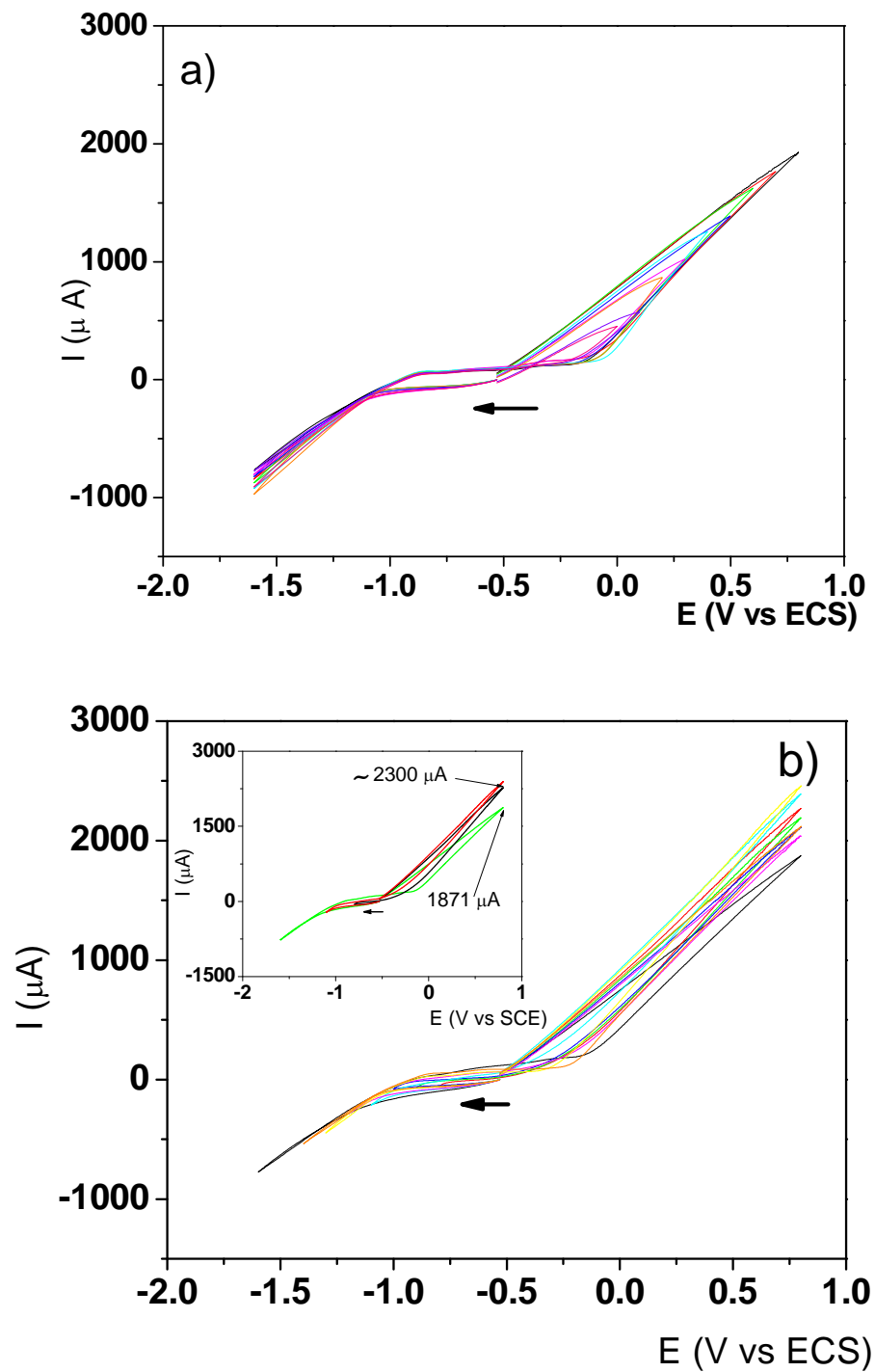


Figura 2. Voltamperometrías obtenidas en la caracterización del acero API X52 inmerso en la solución "A", con velocidad de barrido de 20 mV/seg, a partir del potencial de corrosión de -0.53V. Los barridos de potencial se realizaron abriendo la ventana de potencial a) anódico y b) catódico, en el intervalo de -1.6 a 0.8 V.

En la **Figura 3**, se puede apreciar que el comportamiento del acero es similar al obtenido en la solución "A" en todo el barrido de potencial. Sin embargo, es posible observar que las magnitudes de corriente de oxidación, son mayores en el caso de las soluciones "K" y "Q" (entre 3400 a 5000 μA), respecto a los obtenidos, para la solución "A" y "D" (entre 1600 a 2500 μA). Además, de que el área bajo la curva anódica, asociado con la actividad del acero, es mayor en los medios "K" y "Q".

Parecería que los valores obtenidos en corriente, están asociados con el incremento en la agresividad de las soluciones acuosas, por ejemplo, cuando el pH es ácido (salmuera "K" y "Q"), por un mayor contenido de iones sulfato ("Q"), iones cloruro ("K") o ambos ("K" y "Q"), ver composición en **Tabla 2**. Es preciso aclarar que los experimentos se llevaron a cabo con riguroso cuidado para así poder atribuir cualquier cambio en la corriente al proceso mismo de corrosión o a la naturaleza de los productos de corrosión formados, no así a un error en cuanto a la preparación de las probetas.

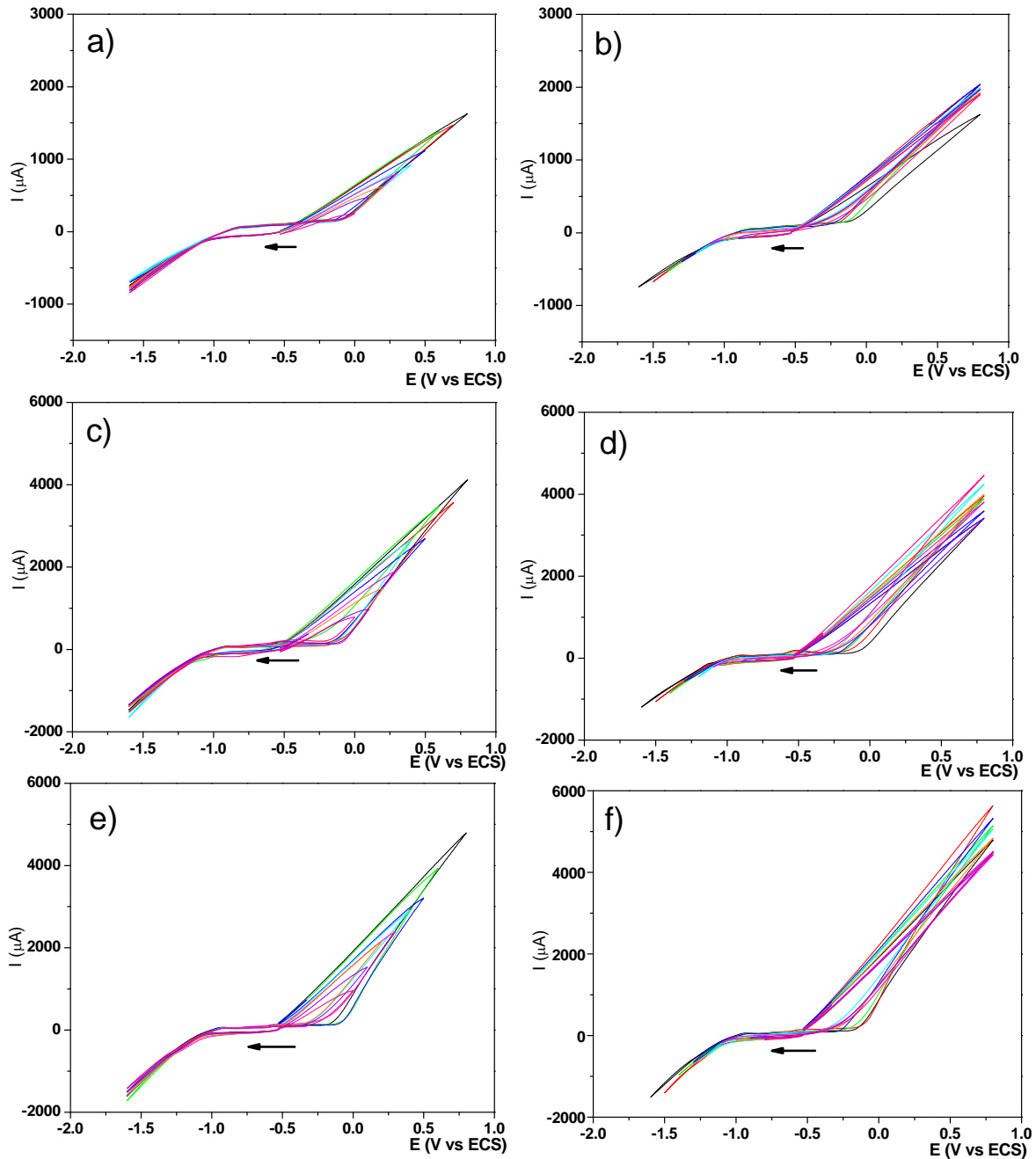


Figura 3. Voltamperometrías obtenidas en la caracterización del acero API X52 inmerso en la solución a y b) "D", c) y d) "K" y e y f) "Q" con velocidad de barrido de 20 mV/seg, a partir del potencial de corrosión de -0.53V. Los barridos de potencial se realizaron abriendo la ventana de potencial anódico y catódico, en el intervalo de -1.6 a 0.8 V.

Con el fin de comparar la agresividad de las cuatro soluciones, en la **Figura 4** se muestra de forma global las curvas de voltamétricas obtenidas para el acero al carbono API X 52 inmerso en las soluciones denominadas "A", "D", "K" y "Q"; como se indicó anteriormente, las respuestas electroquímicas son similares y asociadas a los mismos procesos de reducción y oxidación.

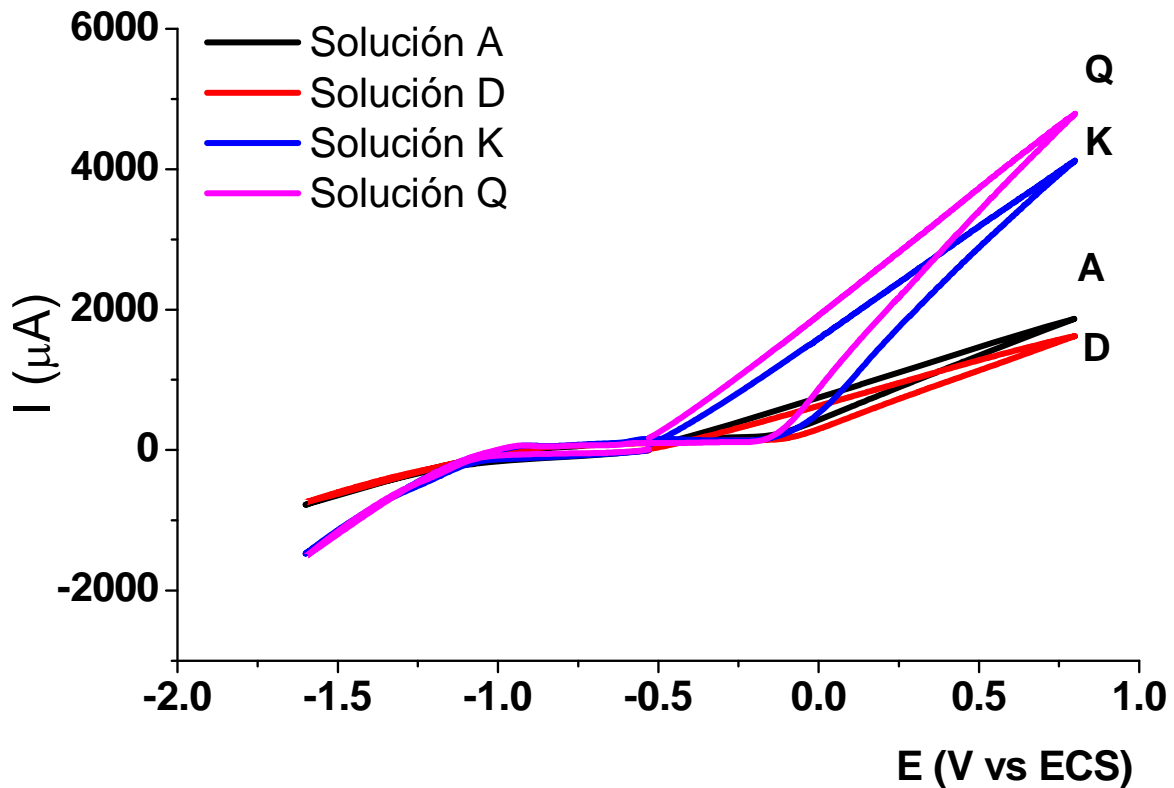


Figura 4. Voltamperometrías obtenidas en la caracterización del acero API X52 inmerso en las diferentes soluciones, con velocidad de barrido de 20 mV/seg, a partir del potencial de corrosión de -0.53V.

De esta caracterización, se puede observar que la solución "D", es la menos agresiva con respecto a las soluciones "A", "K" y "Q". Se puede proponer que la influencia del pH no es tan importante, al comparar las curvas voltamperométricas de las soluciones "A" y "D", cuando la

concentración de cloruros en ambas soluciones es baja, siendo la única diferencia el pH ácido de la solución "D".

La influencia del pH en estudios de corrosión, normalmente es asociado con la posible disolución de los productos de corrosión, los cuales pueden favorecer la oxidación del acero; sin embargo, para el sistema acero API inmerso en las soluciones "A" y "D", la influencia del pH, es despreciable.

La solución "K", es una solución intermedia en términos de agresividad entre la soluciones "A" y "Q". Esto debido al incremento en la concentración de iones cloruros, además del pH ácido. Se ha informado que la presencia sea de iones sulfato o cloruro, pueden acelerar el proceso de corrosión del acero ^[30] sin embargo la influencia de cada una de ellas puede proveer un mecanismo de oxidación diferente ^[30-32]. Para el caso de los iones sulfato, se ha informado que el proceso de corrosión puede favorecer un daño tipo generalizado, mientras que los iones cloruro, favorecen un daño localizado por picadura ^[32-35]; siendo éste el más peligroso debido a su formación debajo de la capa de productos de corrosión. Además, en una etapa posterior las picaduras tienden a coalescer, provocando tanto el daño generalizado a largo plazo como por picadura a corto plazo. De esta forma la presencia de ambas especies en concentraciones mayores, podrían ser más corrosivos, como es el caso de la solución "Q", en la cual la influencia del pH también es de considerarse. Desde este momento es posible realizar una agrupación de las soluciones, tomando en consideración su agresividad; por un lado, las soluciones "A" y "D", cuyas magnitudes de corriente son menores y en el mismo orden de magnitud; mientras que por otro, las soluciones "K" y "Q", con magnitudes de corriente mayores.

Es importante mencionar que la corrosión del acero, utilizando esta variedad de soluciones, puede influir en la formación de diferentes productos de corrosión, los cuales pueden proteger o favorecer la oxidación del acero.

4.2. ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Para caracterizar de forma general el proceso de corrosión del acero API X52, inicialmente se presenta los resultados obtenidos por la técnica de impedancia del acero inmerso en la solución "A"; en seguida se realizarán analogías y comparaciones con los otros medios.

Como es sabido, la técnica de impedancia se puede representar mediante dos diagramas, el primero en el plano complejo o Nyquist (Z real vs Z imaginaria) y el segundo, el diagrama de Bode (ángulo de fase vs frecuencia). En la **Figura 5**, se muestra los diagramas de Nyquist, a través del tiempo de inmersión del acero en el medio acuoso. Por conveniencia se muestran en dos gráficos, debido a las modificaciones detectadas; por un lado, los espectros obtenidos para tiempos menores a 168 hrs de inmersión y para tiempos mayores a éste.

En esta Figura, es posible observar una respuesta de tipo capacitivo, cuyo semicírculo es achatado con su centro por debajo del eje real, lo cual comúnmente es resultado de la formación de una capa heterogénea 3D de óxidos en la superficie corroída ^[51,52,] Este semicírculo aparentemente esta asociado con una sola constante de tiempo, a pesar de que en la literatura, se ha encontrado que este tipo de comportamiento podría estar enmascarando la presencia de otras contribuciones las cuales son difíciles de distinguir ^[10]. En la región de

bajas frecuencias para el tiempo inicial, se observa un ligero comportamiento inductivo que no llega a ser totalmente definido.

Conforme aumenta el tiempo de inmersión, el semicírculo disminuye sus valores tanto en el eje real como en el imaginario, lo que probablemente se deba a modificaciones superficiales que sufre el acero con el tiempo de inmersión. Es importante notar que el comportamiento electroquímico es muy similar para 48 y 72 horas, indicando probablemente condiciones de daño semejantes; así como en la composición de las películas formadas. La capa de productos de corrosión podría ser diferente para tiempos de 120 y 168 horas, en los cuales se observa un ligero incremento en el diámetro del semicírculo.

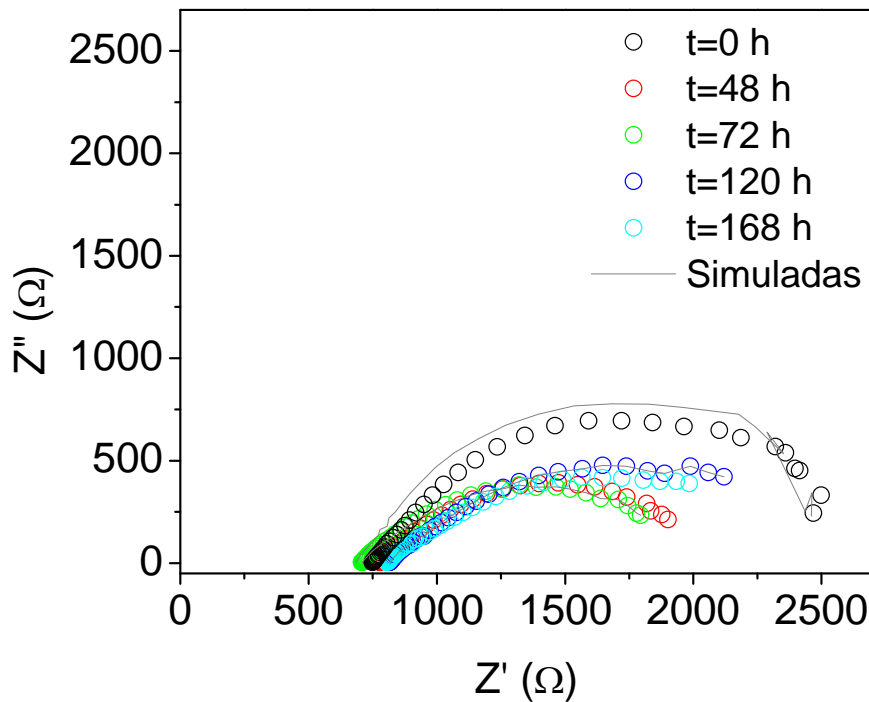


Figura 5. Diagramas de Nyquist para el acero API X52 en solución "A" a diferentes tiempos de inmersión. La medición se llevó a cabo al potencial de corrosión, frecuencia de 10000 Hz a 0.01Hz y amplitud de 10 mV.

Para tiempos de inmersión mayores a 168 horas (**Figura 6**), se observa una respuesta electroquímica similar, con ligeras variaciones a través del tiempo. En esta Figura, los semicírculos son achatados y semejantes a los obtenidos a 168 horas (ver **Figura 5**). Esta respuesta electroquímica, podría indicar una condición de equilibrio en la formación de los productos de corrosión; probablemente de composición química heterogénea y poco protectora, por los valores de impedancia.

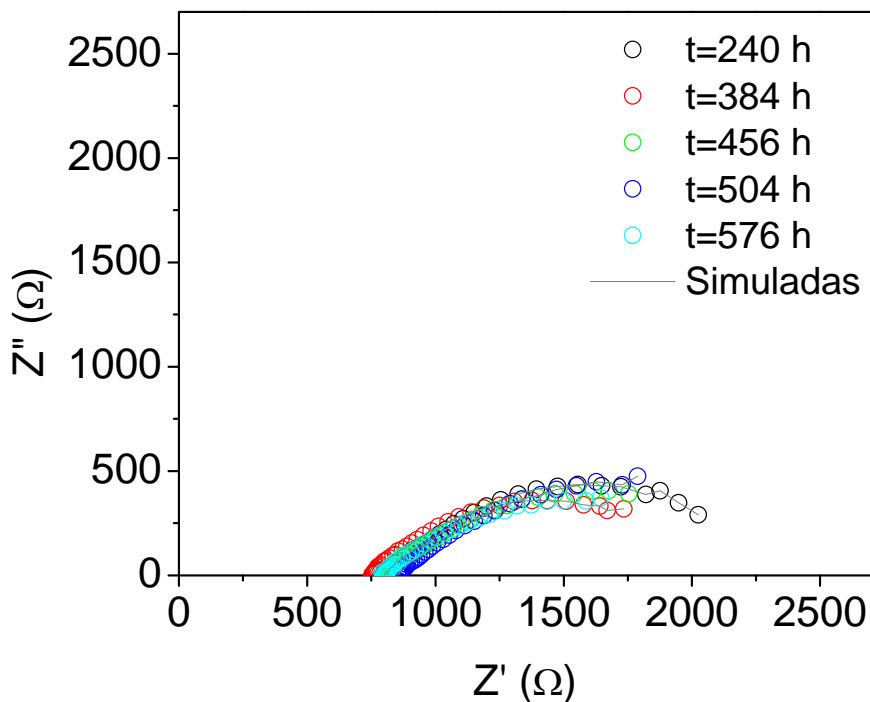


Figura 6. Diagramas de Nyquist para el acero API X52 en solución "A" a diferentes tiempos de inmersión. La medición se llevó a cabo al potencial de corrosión, frecuencia de 10000 Hz a 0.01Hz y amplitud de 10 mV.

La **Figura 7** muestra los diagramas de Nyquist en el plano complejo para las soluciones "D", "K" y "Q". En esta Figura, se observa la semejanza ya mencionada en cuanto a agresividad de la fase acuosa; por ejemplo los espectros obtenidos para la solución "D" (**Figura 5-6**), son similares a los obtenidos en la solución "A"; mientras que los espectros obtenidos para las soluciones "K" y "Q", presentan una respuesta similar. Cabe mencionar que los valores de impedancia son

mayores en las soluciones "A" y "D", respecto a las obtenidas en las soluciones "K" y "Q", indicando una mayor agresividad para estas últimas.

De manera general, se observa una respuesta capacitiva para todos los espectros obtenidos a diferentes tiempos de inmersión, para las diversas soluciones acuosas; excepto los obtenidos para tiempos mayores de 168 horas en los medios "K" y "Q", observándose la aparente formación de dos semicírculos. Cabe mencionar que la respuesta capacitiva para las soluciones "D", "K" y "Q", para los tiempos de inmersión mas largos, pierden definición sobretodo en la región de bajas frecuencias, donde incluso parecen tener un comportamiento difusional tipo Warbug. Este último asociado a la difusión de especies del seno de la solución al electrodo y comúnmente asociado al oxígeno molecular.

Además, en todos los casos se observa una disminución en las magnitudes de impedancia, conforme la inmersión del acero es mayor. Esta disminución es más importante para el acero en las soluciones "K" y "Q", respecto a la obtenidas para las salmueras "A" y "D". Cabe mencionar que los valores de impedancia para la solución "Q" fueron los menores. De estos resultados, aparentemente la solución más agresiva es la solución "Q", en acuerdo con lo obtenido en la caracterización voltamperométrica. Así también, para las soluciones "K" y "Q" (**Figuras 7b** y **7c**) en la región de bajas frecuencias se observa un claro comportamiento inductivo, debido seguramente a la disolución activa del metal, dicho comportamiento asociado con el contenido de iones cloruro, sulfato y pH.

De los espectros obtenidos en las soluciones "D", "K" y "Q", se pueden resaltar algunas transiciones en los espectros obtenidos con el tiempo

de inmersión. Para la solución "D", la transición de la respuesta capacitiva a un comportamiento difusional tipo Warburg, en la región de bajas frecuencias, se observa para tiempos de 240 a 336 horas: mientras que para la solución "K", se detecta para 240 h, con un ángulo cercano a los 45° ($\sim 37^\circ$). Por el contrario la solución "Q", muestra a lo largo de todo el experimento un comportamiento capacitivo. En este caso se alcanzó los máximos valores de impedancia para 240 horas, mientras que para 336 horas, el semicírculo alcanza los menores valores de impedancia, manteniéndose en el mismo orden de magnitud al final del experimento.

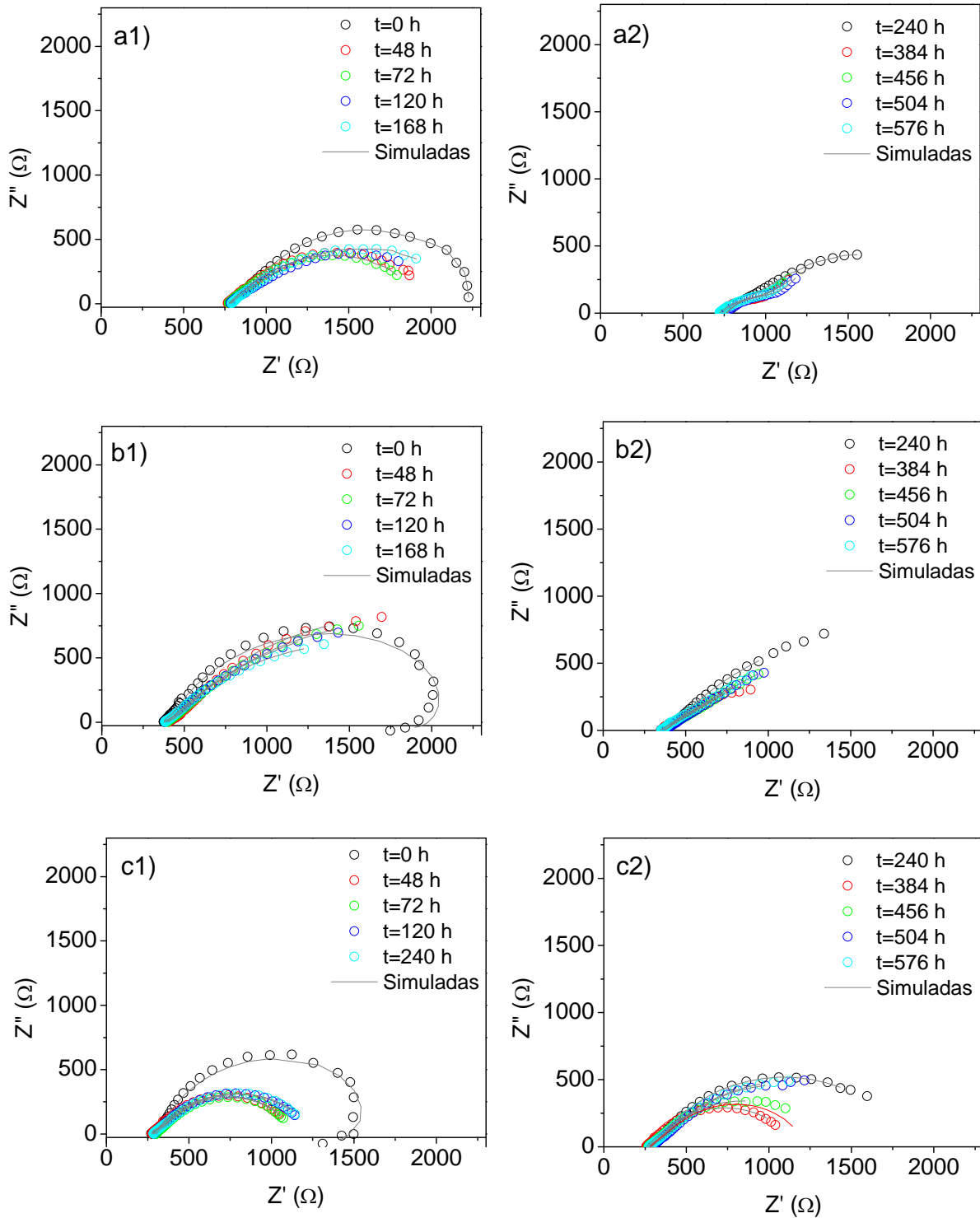


Figura 7. Diagramas de Nyquist para el acero API X52 en solución a) "D", b) "K" y c) "Q" a diferentes tiempos de inmersión. La medición se llevó a cabo al potencial de corrosión, frecuencia de 10000 Hz a 0.01Hz y amplitud de 10 mV.

Las transiciones observadas en los diagramas de Nyquist están íntimamente relacionadas con la formación de los productos de corrosión, su morfología y grado de homogeneidad. Con el fin de observar los diferentes comportamientos de las diversas soluciones, a continuación se describen los diagramas de Bode, para las diferentes soluciones acuosas. .

La **Figura 8** muestra los diagramas de Bode del acero inmerso en las soluciones "A", "D", "K" y "Q". Para tiempos de inmersión hasta 168 horas, se observa en todos los casos la formación de un máximo de ángulo, asociado con el comportamiento capacitivo observado en los diagramas de Nyquist. Este máximo, presenta un desplazamiento hacia la región de bajas frecuencias, conforme el tiempo de inmersión es mayor, para el acero inmerso en las soluciones "D" y "K"; mientras que para los medios acuosos "A" y "Q", los máximos se observan en un valor de frecuencias entre 1 y 0.1 Hz. Estos valores de ángulo son bajos y menores a 20° , los cuales dificultan la identificación de otros máximos en el intervalo de frecuencias utilizado. En general para la región de altas frecuencias es posible observar un comportamiento aparentemente resistivo con valores de ángulo muy cercanas a cero; mientras que en la región de frecuencias intermedias es posible observar ángulos diferentes de cero. Estos pequeños incrementos de ángulo, podrían estar asociado con diferentes etapas ocurriendo en el proceso de oxidación del acero.

Para tiempos mayores de inmersión, el comportamiento electroquímico es diferente, las modificaciones más importantes suceden en la región de frecuencias intermedias a bajas. Se observa, una disminución en los valores de ángulo para los espectros obtenidos en las soluciones "A" y "Q", mientras que para los medios "D" y "K", se observan pequeñas variaciones en ángulo; sin embargo, para estas últimas es difícil

distinguir el máximo de ángulo antes mencionado y asociado a un comportamiento de Warburg tomando en cuenta los diagramas en el plano complejo. De estos diagramas, se puede resaltar la deconvolución de al menos dos máximos para la solución "D", anteriormente asociado a una sola constante de tiempo. Así también, el comportamiento capacitivo del acero en la solución "Q", a través del tiempo de inmersión.

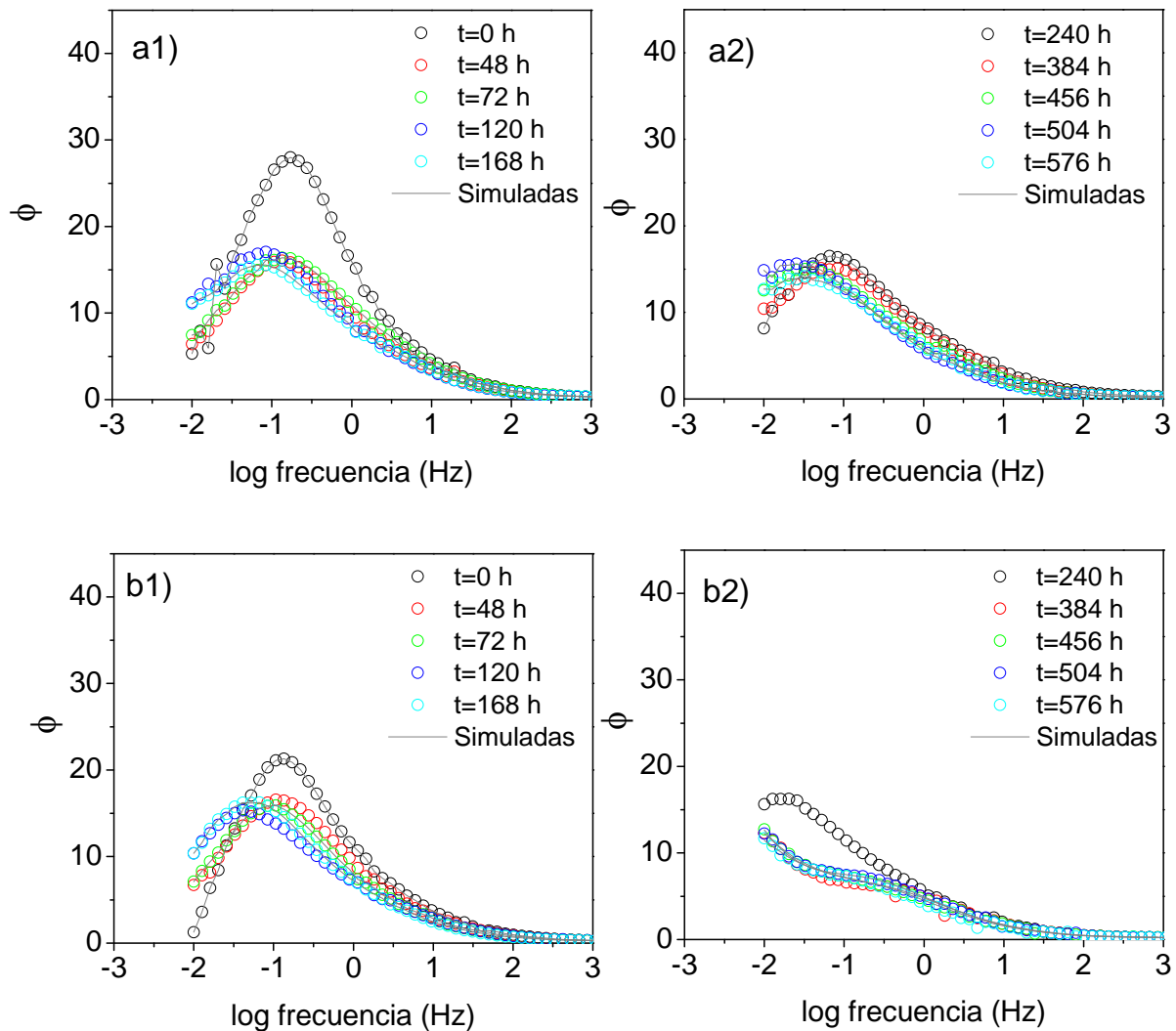


Figura 8. Diagramas de Bode para el acero API X52 en solución a) "A", b) "D", c) "K" y d) "Q" a diferentes tiempos de inmersión, al potencial de corrosión, frecuencia de 10000 Hz a 0.01Hz y amplitud de 10 mV. (Continuación)

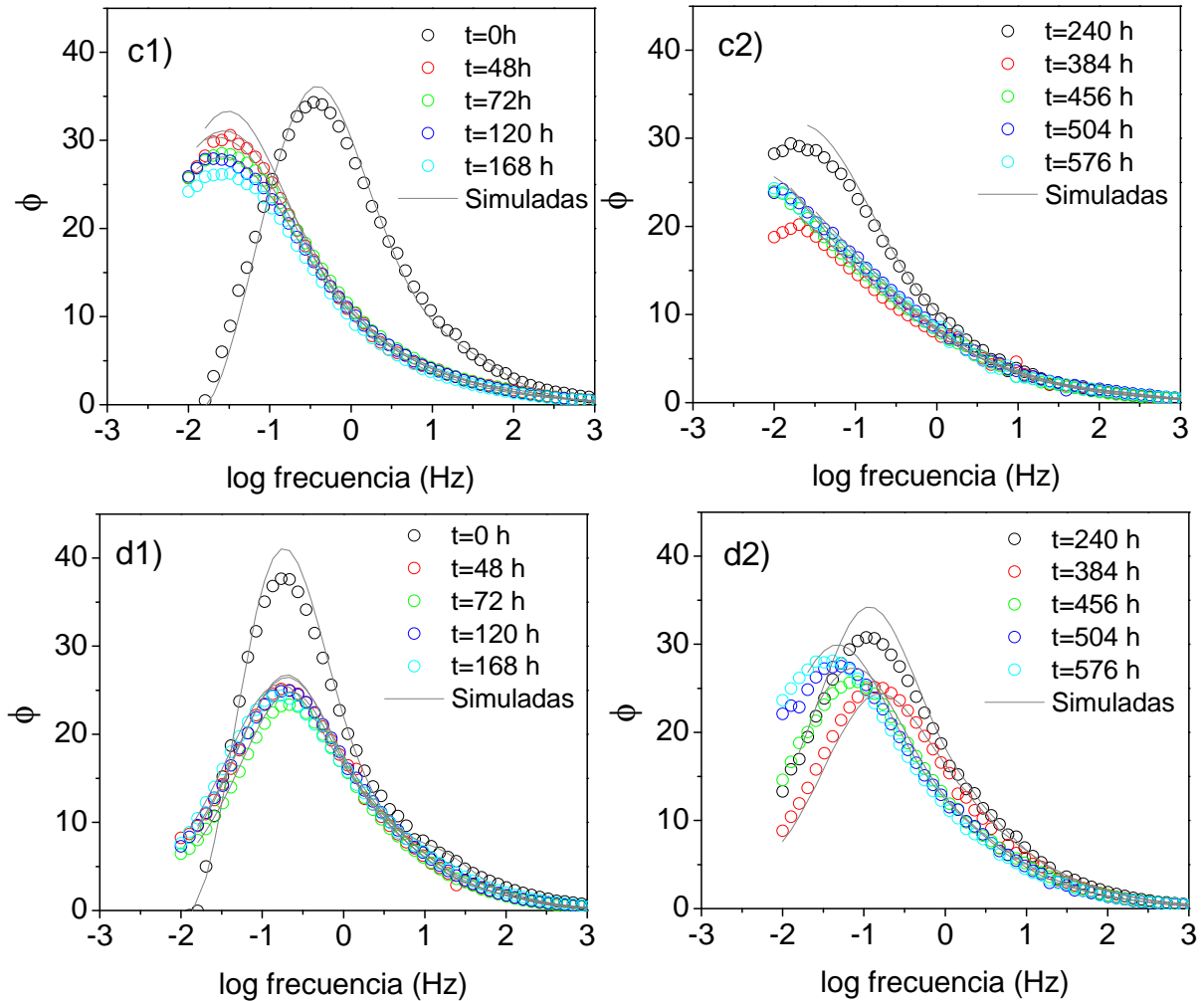


Figura 8. (Continuación) Diagramas de Bode para el acero API X52 en solución a) "A", b) "D", c) "K" y d) "Q" a diferentes tiempos de inmersión, al potencial de corrosión, frecuencia de 10000 Hz a 0.01Hz y amplitud de 10 mV.

La evolución de los diagramas de impedancia, puede ser un indicio de que la composición química de los productos de corrosión, se están modificando continuamente; lo cual influye en la velocidad a la cual se están llevando a cabo las etapas involucradas en el proceso de corrosión del acero API X52.

Con el propósito de llevar a cabo el análisis de los diagramas de impedancia, los datos experimentales se ajustaron utilizando el programa de circuitos equivalentes desarrollado por Boukamp.

El siguiente circuito se ha propuesto en estudios anteriores, para explicar el proceso de corrosión en la superficie del acero al carbono en medios neutros y ácidos, para periodos de inmersión más largos de 7 horas y también para describir diagramas, cuyos productos de corrosión son porosos.^[53,54,55]

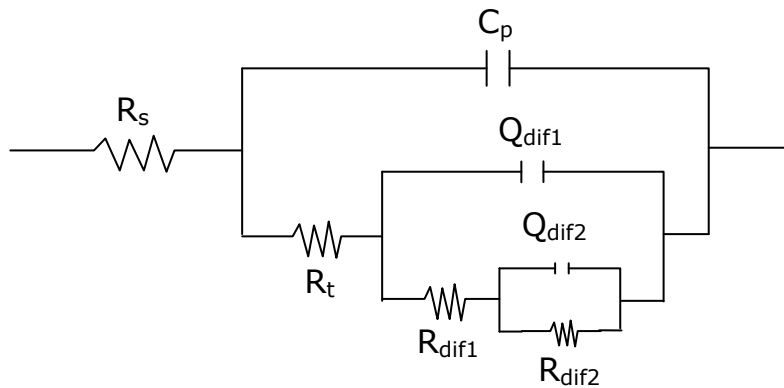


Figura 9. Circuito eléctrico utilizado para el ajuste de los resultados experimentales a diferentes tiempos de inmersión para todas las soluciones.

Este circuito describe el proceso de corrosión ocurriendo en tres etapas simultáneas. El modelo propuesto considera una resistencia (R_s) asociada a la solución, (C_p) es la capacitancia de la película; un proceso de resistencia a la transferencia de carga (R_t), en la interface metal - productos de corrosión, (R_{dif1} y Q_{dif1}) es el arreglo eléctrico que describe el proceso difusional de los iones Fe^{2+} de la interface metal/productos de corrosión a través de la película; (R_{dif2} y Q_{dif2}) están asociados con el proceso de difusión del oxígeno molecular. La terminología descrita es la utilizada por el programa Bouckamp.

Los elementos de fase constante (Q_1 y Q_2) utilizadas en el circuito, toman en cuenta la rugosidad de la interface. El término n , considera

qué tanto la interface se desvía de un capacitor ideal. El capacitor se considera ideal cuando $n=1$, y no ideal (rugosidad y superficie) cuando $0.5 < n < 1$. Cuando $n=0.5$ el arreglo R_2 y Q_2 están asociados con el elemento de difusión lineal (O), para $n=-1$ se considera una inductancia.

Los valores correspondientes a los diferentes elementos del circuito ajustado para todas las soluciones, se describen a continuación.

La **Figura 10** muestra la variación del elemento resistivo R_s , asociado con la resistencia de la solución, los valores muestran ligeros cambios para los diferentes tiempos de inmersión; manteniéndose, prácticamente constantes, excepto en la solución "A", en la cual para tiempos iniciales se muestran valores menos resistivos que la solución "D". Estos cambios posiblemente se deban a que existe una rápida disolución del metal al inicio del experimento, dicho cambio no se observa en las otras soluciones. En cuanto a los valores obtenidos para cada solución, se puede observar valores menos resistivos para las soluciones "K" y "Q", debido al mayor contenido de iones en solución (ver **Tabla 1**). Esto quiere decir que el medio es más conductor es la solución "Q" y la solución más resistiva, aparentemente es la "A".

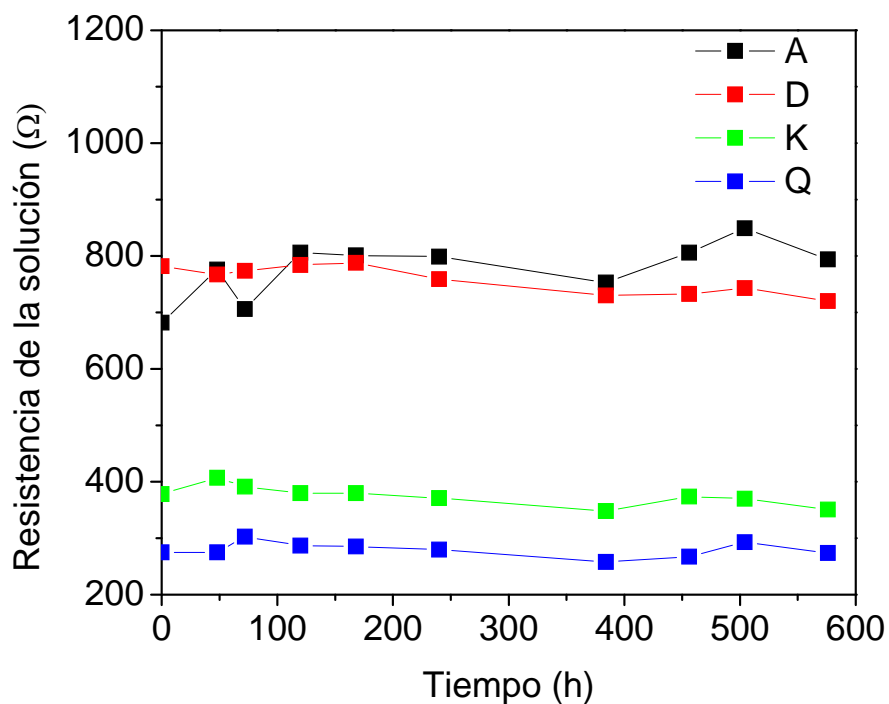


Figura 10. Variación del elemento resistivo asociados a la resistencia de la solución a través del tiempo de inmersión.

La **Figura 11** muestra los valores de capacitancia asociada a las propiedades de las películas. Dependiendo del espesor y de las características morfológicas de los productos de corrosión formados, los valores de capacitancia podrían ser diferentes; sin embargo, considerando la formación de óxidos, hidróxidos u oxihidroxidos, será muy difícil diferenciar la composición de las películas a partir de este parámetro. Para la solución "A", la capacitancia disminuye ligeramente y después aumenta, para tiempos de 240 horas. Estos valores de capacitancia evaluados son menores a $60 \mu\text{F}$, y por las variaciones obtenidas podría asociarse con la formación de óxidos u oxihidróxidos, con menor rugosidad. Para la solución "D" los valores de la capacitancia aumentan con los primeros tiempos de inmersión, desde un inicio los valores obtenidos son representativos de compuestos de óxidos de hierro. A partir de las 168 horas la capacitancia disminuye drásticamente, dichos cambios hacen referencia a un cambio en

composición química de la película de productos de corrosión. La solución "K" muestra un comportamiento parecido a la solución "A"; sin embargo en este caso el aumento del valor de la capacitancia es notorio y podría deberse a la formación de picaduras activas sobre la superficie, como se ha sugerido en la literatura ^[10,28-30]. Este fenómeno favorece la formación de películas con mayor rugosidad, lo que origina el incremento en la capacitancia. La solución "Q" muestra una tendencia a mantener constante el valor de la capacitancia, excepto por el valor evaluado para un tiempo de 456 horas; sin embargo, sus valores se mantienen dentro de los establecidos para los compuestos de óxido de hierro.

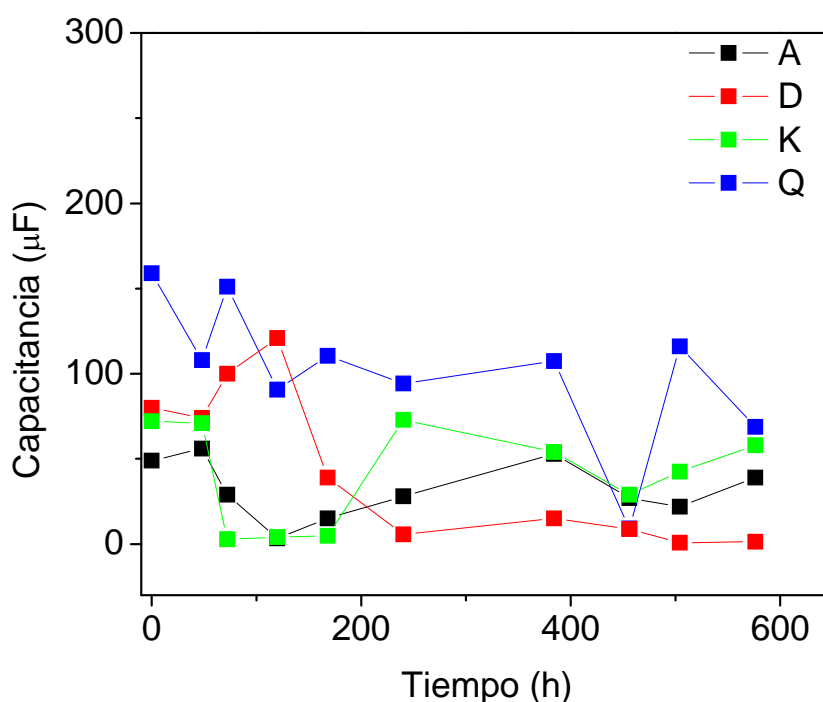


Figura 11. Valores obtenidos para el mejor ajuste de las diferentes soluciones para la capacitancia.

La **Figura 12** muestra los valores de la resistencia a la transferencia de carga R_{tc} , asociada con la reacción de oxidación en la interface metal - productos de corrosión. La mayoría de los valores se encuentran entre 0 y 50 Ω , lo que sugiere que el proceso de corrosión se lleva de manera

rápida; es evidente que para las soluciones "K" y "Q". los valores disminuyen drásticamente con respecto a los valores iniciales. Esta disminución podría deberse al crecimiento de picaduras y al incremento en la actividad del acero ^[43], como es posible observar los valores más bajos se obtienen con la solución "K". Esto debido a la mayor presencia de iones cloruro (ver Tabla 2), mientras que para la solución "Q", son poco mayores debido probablemente a la presencia de iones sulfato. Se puede observar que al inicio la solución muestra valores altos para la resistencia debido a que el proceso se encuentra más impedido, conforme avanza el tiempo disminuye, en concordancia con lo observado en los diagramas de Nyquist donde el proceso se ve claramente controlado por difusión. Esta resistencia no es la que controla el proceso de corrosión ya que existen dos resistencias más que deben ser tomadas en cuenta.

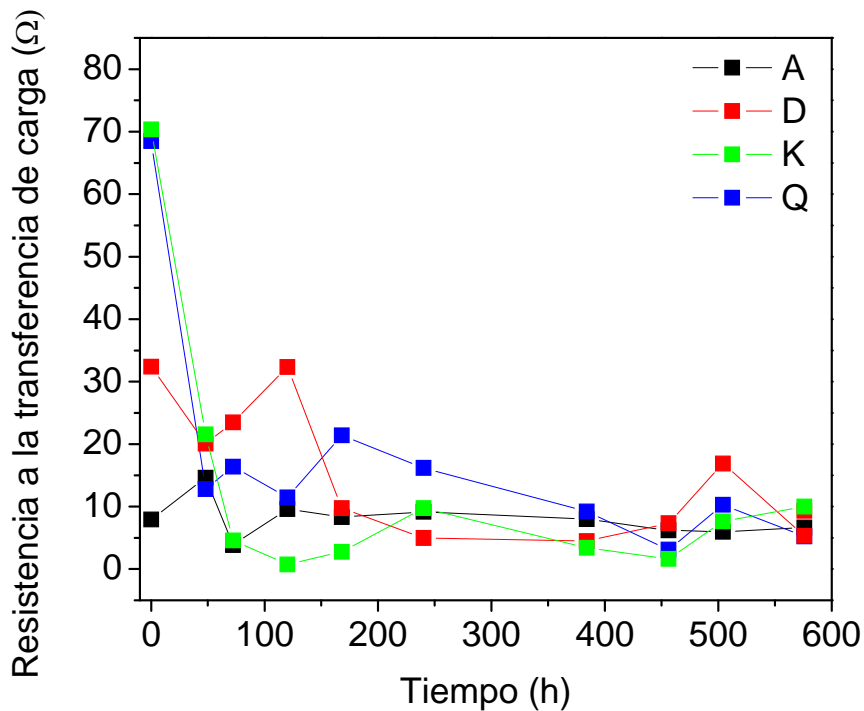


Figura 12. Variación del elemento resistivo asociados a la resistencia de la transferencia de carga a través del tiempo de inmersión.

La **Figura 13** muestra la comparación entre las resistencias difusionales, la primera asociada con la difusión del ión Fe^{2+} intersticial (R_{dif1}) y la segunda al proceso de difusión de oxígeno molecular (R_{dif2}). En general para todas las soluciones, excepto "D" para tiempos de inmersión mayores a 400 horas, el valor de $R_{\text{dif2}} > R_{\text{dif1}}$. Esto quiere decir que el proceso de difusión del oxígeno molecular, a través de los productos de corrosión, es mas lento; en comparación con la difusión de iones hierro, formados en la interface metal – película.

En las soluciones "A", "K" y "Q" el aumento de la R_{dif2} con el tiempo de inmersión, podría estar asociada con un mayor impedimento en la difusión del oxígeno molecular a través de los óxidos; posiblemente debido al incremento en el espesor de las películas formadas con el tiempo de inmersión. Por el contrario para la solución "D", los valores de R_{dif2} tienden a disminuir, indicando que el proceso de oxidación del acero, esta controlado por la difusión de iones Fe^{2+} de tipo intersticial. Cabe mencionar que este proceso difusional depende por un lado, de la composición química de los productos de corrosión; mientras que por otro de la morfología de las mismas.

Comparando los parámetros resistivos de difusión, ocurriendo a través de los óxidos u oxidróxidos formados, se puede apreciar que las diferencias mas importantes están asociadas con el elemento R_{dif2} . De acuerdo a los valores obtenidos se observa un incremento en el siguiente orden, "D", "A". "Q" y "K". Aparentemente, por este incremento, se esperaría que el medio más corrosivo, sea debido a la salmuera "D". Sin embargo, es también importante considerar que este elemento es más resistivo, cuando el espesor de las películas es mayor.

En la literatura se ha informado, que la difusión de oxígeno podría estar relacionado con el crecimiento de picaduras en los aceros, en los cuales se ha sugerido la presencia de condiciones anaerobias en el interior de las picaduras ^[56]. El proceso de corrosión por picadura en suelos, es el principal tipo de daño, al cual esta expuesta la estructura metálica y es factible considera que el proceso difusional a bajas frecuencias este relacionada con la formación, crecimiento y/o coalescencia del picaduras de estos materiales. En estos trabajos concluyen que estas condiciones pueden ser las más adecuadas para un proceso de corrosión por microorganismos.

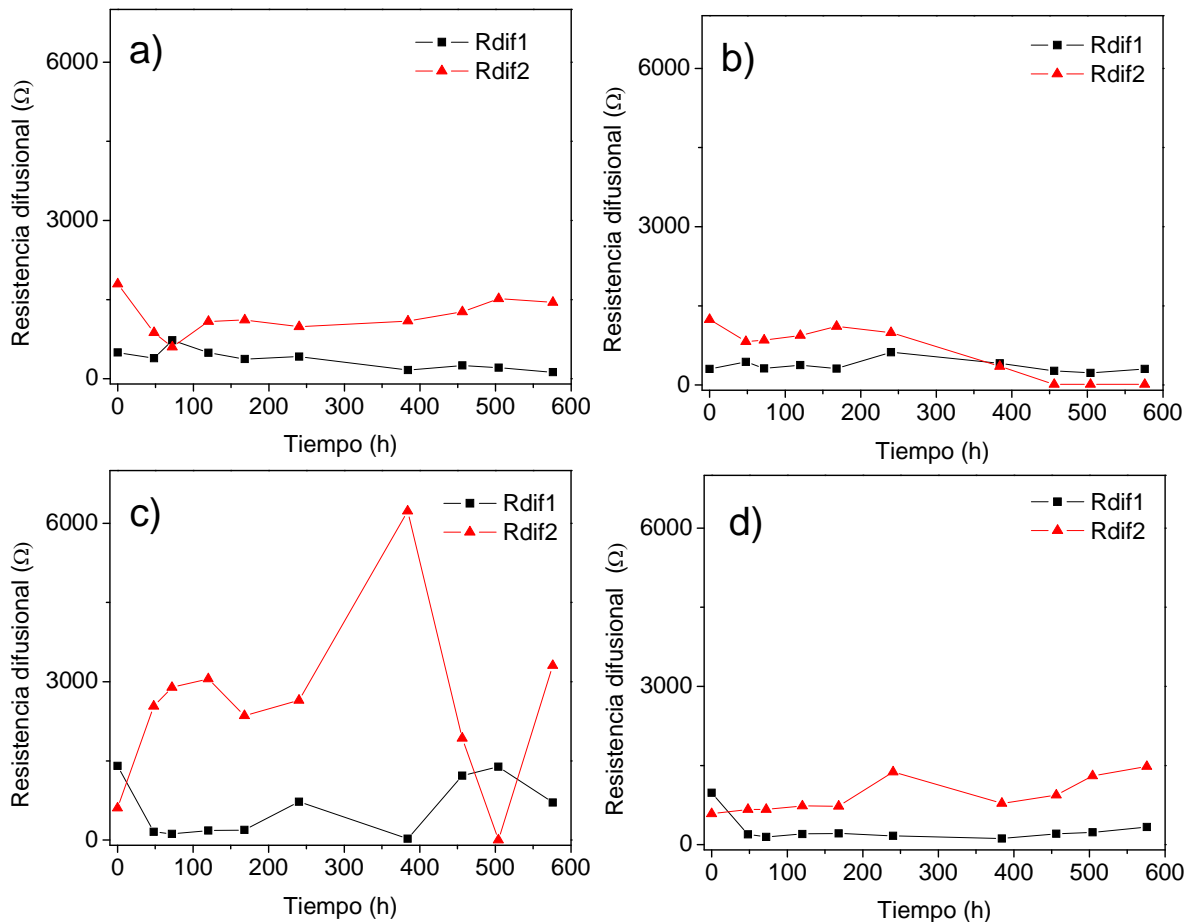


Figura 13. Valores obtenidos para el mejor ajuste de las soluciones a) "A", b) "D", c) "K" y d) "Q" para la resistencia difusional asociada con los procesos difusionales del ión Fe^{2+} .

4.3. Microscopia Electrónica de Barrido

Los materiales base hierro, son utilizados de manera amplia en muchos campos y su deterioro debido a la corrosión es un problema bien conocido, en ellos pueden formarse una variedad amplia de productos de corrosión. La formación de estos compuestos de hierro, tienen gran influencia en la velocidad de corrosión, los cuales afectan estas mediciones después de largos tiempos de exposición. ^[57] Se puede esperar que la composición y la morfología de los óxidos, afecte las propiedades de conducción del sistema sustrato/óxido que son aspectos importantes en estudios de corrosión. ^[58] Por esta razón es conveniente identificarlos y observar su morfología; la cual determinará si los productos formados pueden ayudar a la protección o por el contrario acelerar la oxidación del acero. En vista de que los cambios observados en los diagramas de impedancia, se encuentran fuertemente ligados a las modificaciones superficiales sufridas por el acero a través del tiempo de inmersión; en la **Figura 14** se muestra de manera representativa, la caracterización superficial mediante Microscopia Electrónica de Barrido del acero expuesto a diferentes tiempos de inmersión en las diferentes soluciones acuosas.

En primera instancia se muestra la superficie del acero al carbono API X52, después de un tratamiento de desbaste mecánico, en la cual se observa un rayado en una dirección preferencial asociado al desbaste mecánico. Esta superficie de acero es expuesta al medio corrosivo, a diferentes tiempos de inmersión. Para un tiempo de 168 horas, se observa modificaciones a nivel superficial del acero en el medio agresivo; para las soluciones "A" y "D" la superficie muestra la presencia de picaduras distribuidas al azar, aparentemente se observan dos capas

de productos de corrosión, la primera soportada en el sustrato y la segunda aparentemente por precipitación. La formación de estas cubre completamente la superficie del acero, debido a que no se observan las rayas características del desbaste mecánico. Para la solución "K", la superficie aparece mucho más dañada, es posible observar un gran número de picaduras, las cuales incluso tienen formaciones tipo "islas" o "valles". En esta imagen resulta difícil de visualizar de manera notoria la película formada sobre el sustrato. En el caso de la micrografía correspondiente a la solución "Q", se observa un daño mayor; la superficie exhibe una gran región cubierta de productos de corrosión, los cuales aparentemente presentan mayor porosidad. La presencia de picaduras se ve disminuida, en comparación con lo encontrado en la solución "K".

Para tiempos de inmersión intermedios (240 h), se observa una evolución en el daño del acero con el tiempo. En el caso de las soluciones "A" y "D", se observa una mayor cobertura de los productos de corrosión formados externamente y también es posible observar que las picaduras han aumentado en número y tamaño; su distribución sigue siendo al azar y la capa interna es menos visible. Para la solución "K" la superficie presenta un daño superficial mucho mayor, con la formación de picaduras, y un incremento notable en el tamaño de estas. Para la solución "Q", la superficie mantiene un acabado superficial con características de corrosión uniforme; siendo difícil observar la presencia de picaduras.

Para los tiempos de inmersión mayores, los productos de corrosión porosos han cubierto la superficie del acero al estar expuestas a las soluciones "A", "D" y "K"; también es posible observar una morfología rugosa, probablemente a la disolución de los compuestos formados

externamente. El acabado superficial muestra una apariencia de daño uniforme, aunque existe la presencia de picaduras aisladas, principalmente en la solución "K". Las micrografías obtenidas en la solución "Q", muestra la formación de productos de corrosión aparentemente porosos y con mayor espesor. En la literatura Ishikawa y colaboradores, ^[59] observaron que la presencia de iones sulfato reduce el tamaño de la partícula de los productos de corrosión y forma capas compactas.

Es importante mencionar que aunque en estas micrografías no se observa la diferencia de colores de los productos de corrosión, durante la inspección visual se pudieron observar la presencia de dos productos distintivos por sus características; el primero es una capa aparentemente más adherida a la superficie, de color negra, la cual se ha encontrado en la literatura está asociada a la magnetita ^[30] y otra que se desprende con facilidad, de color anaranjado asociada con la goetita ^[31]

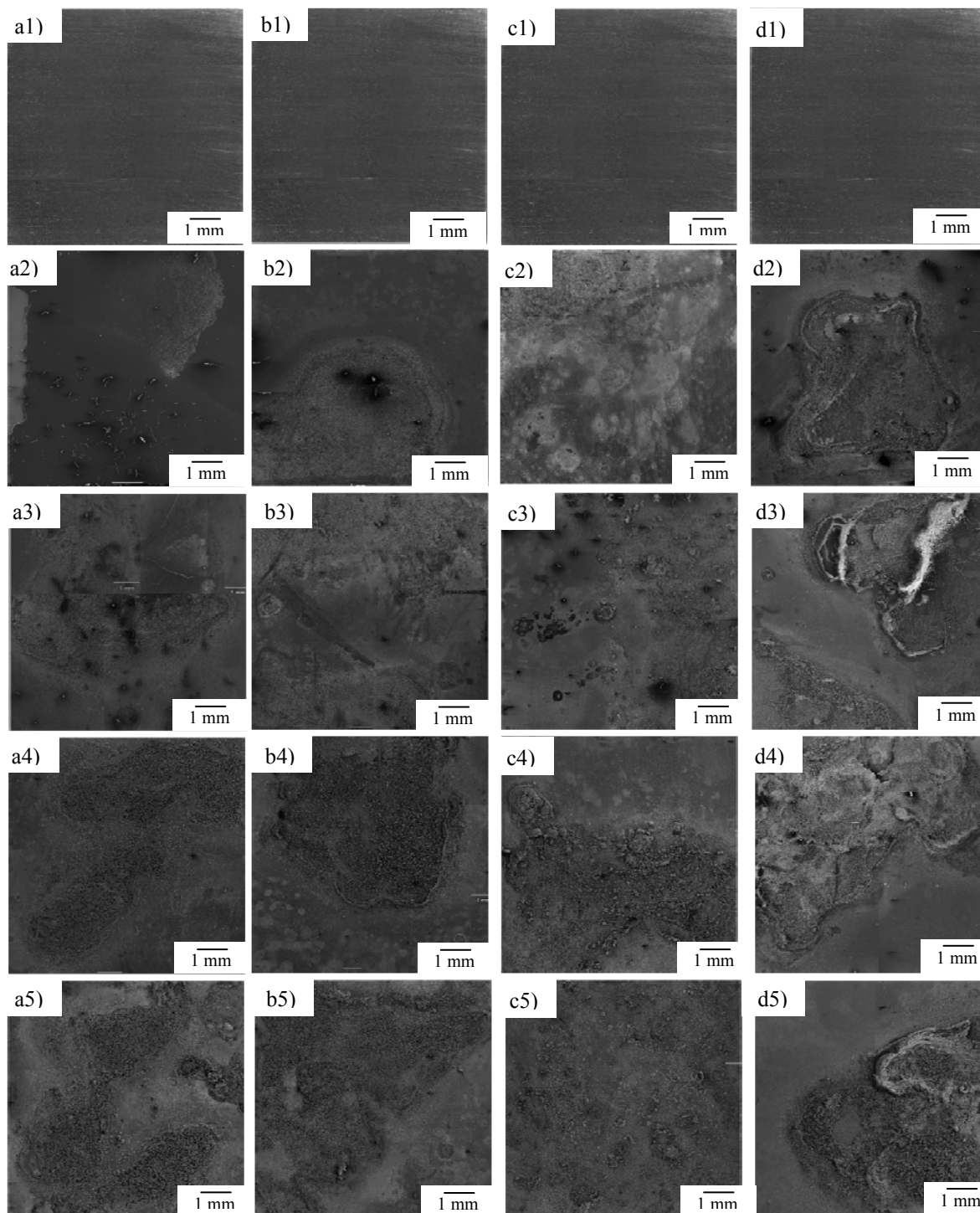


Figura 14. Caracterización superficial de las muestras inmersas en solución acuosa a) "A", b) "D", c) "K" y d) "Q"; para los tiempos de inmersión característicos de a1-d1) 0 h, a2-d2) 168 h, a3-d3) 240 h, a4-d4) 384 h y a4-d5) 576 h.

En seguida se muestra la caracterización mediante MEB a mayores aumentos con la finalidad de conocer el estado superficial del acero expuesto a los diferentes medios corrosivos. En la **Figura 15** es posible observar la presencia de productos de corrosión cuya morfología es diferente y con poca adherencia al sustrato. En la solución "A", los productos formados externamente por precipitación son de tipo acicular, para tiempos de inmersión cortos, para la solución "D" de forma irregular y con una gran cobertura sobre el sustrato; mientras que para las soluciones "K" y "Q", los productos de corrosión son más dispersos. Cabe mencionar que en ninguno de los casos es evidente la formación de picaduras.

Conforme aumenta el tiempo de inmersión, para tiempos intermedios, los precipitados incrementan su cobertura y la morfología parece ser irregular. En el caso de las soluciones "K" y "Q", los productos de corrosión han aumentado en número y tamaño; también es evidente la ruptura de la película formada internamente. De manera general, los productos de corrosión formados externamente, incrementan su cobertura superficial de manera importante para el acero expuesto a las soluciones acuosas "D" y "K". Es importante notar que resulta difícil distinguir la presencia de picaduras, las cuales son observadas para las diferentes soluciones acuosas.

Es importante remarcar que la formación de estos precipitados, son otros compuestos de hierro, diferentes a los óxidos, cuya contribución protectora es despreciable. Por el contrario, la formación de estos podría ser explicado por la difusión de iones hierro, lo que favorece la precipitación de otros compuestos, cuya estabilidad es nula. Sin embargo, la formación de estos permite sugerir una condición agresiva

en la oxidación del acero en estos medios, a pesar de tener bajo contenido de sales.

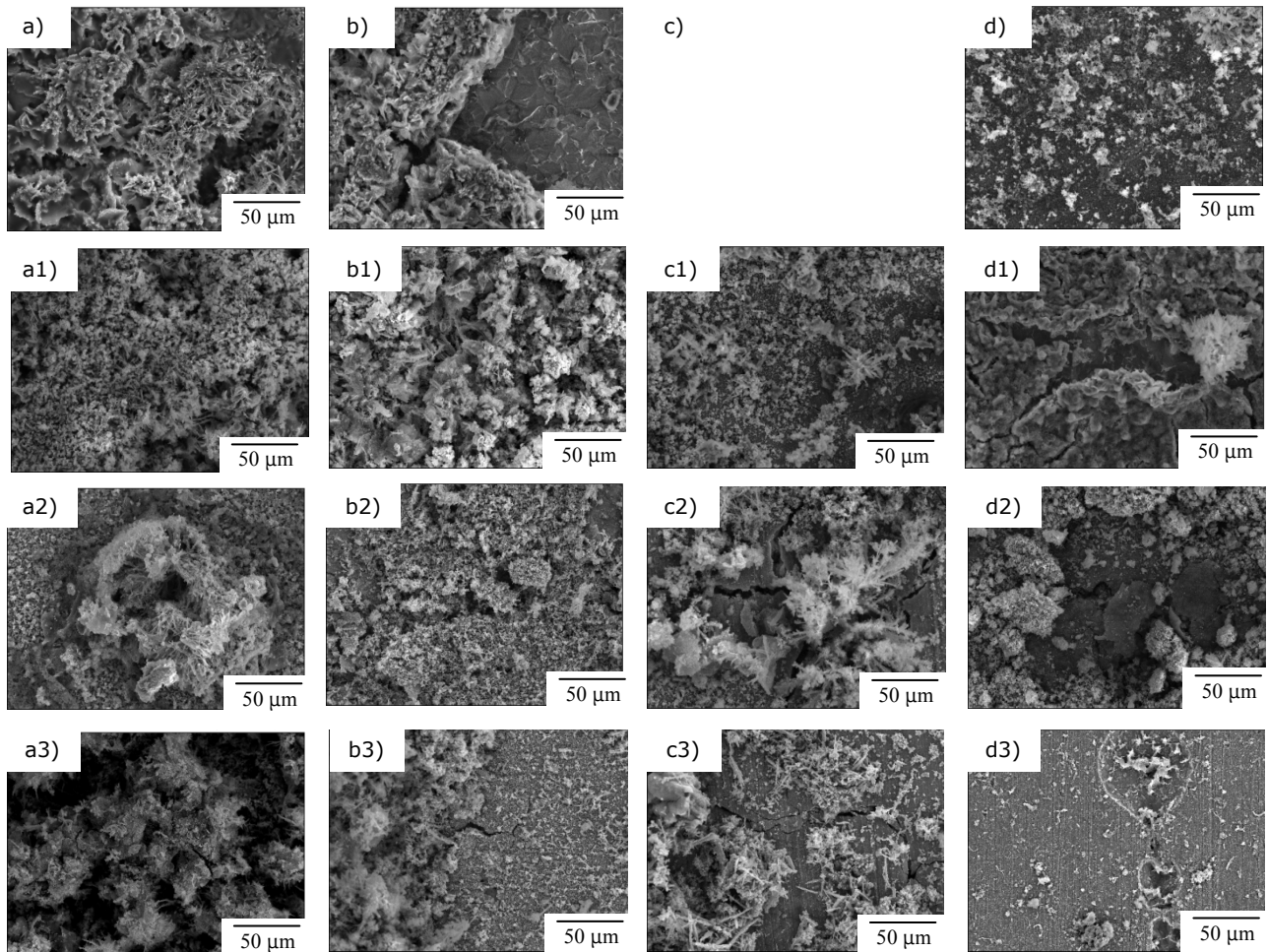


Figura 15. Microscopía Electrónica de Barrido para la solución a) "A", b) "D", c) "K" y d) "Q", para tiempos de inmersión característicos a-d) 168 h, a1-d1) 240 h, a2-d2) 384 h y a3-d3) 576 h a 500x.

Con el propósito de relacionar lo observado mediante las técnicas de Voltamperometría Cíclica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, en seguida se muestran las morfologías observadas durante el tiempo de inmersión que duró el experimento para todas las soluciones y su correspondiente EDS.

En general las morfologías observadas durante el proceso de corrosión para todas las soluciones muestran cambios que se relacionan con su evolución. Para la solución "A" (**Figura 16**) la morfología de los productos de corrosión es acicular, conforme aumenta el tiempo de inmersión, la morfología es de tipo globular. Estos productos tienden a agruparse formando placas, para los tiempos de inmersión más largos, en los cuales la forma acicular es evidente y se mantiene hasta el final del experimento. De acuerdo a los diagramas de EDS, en todos los casos se detecta la presencia de óxidos de hierro.

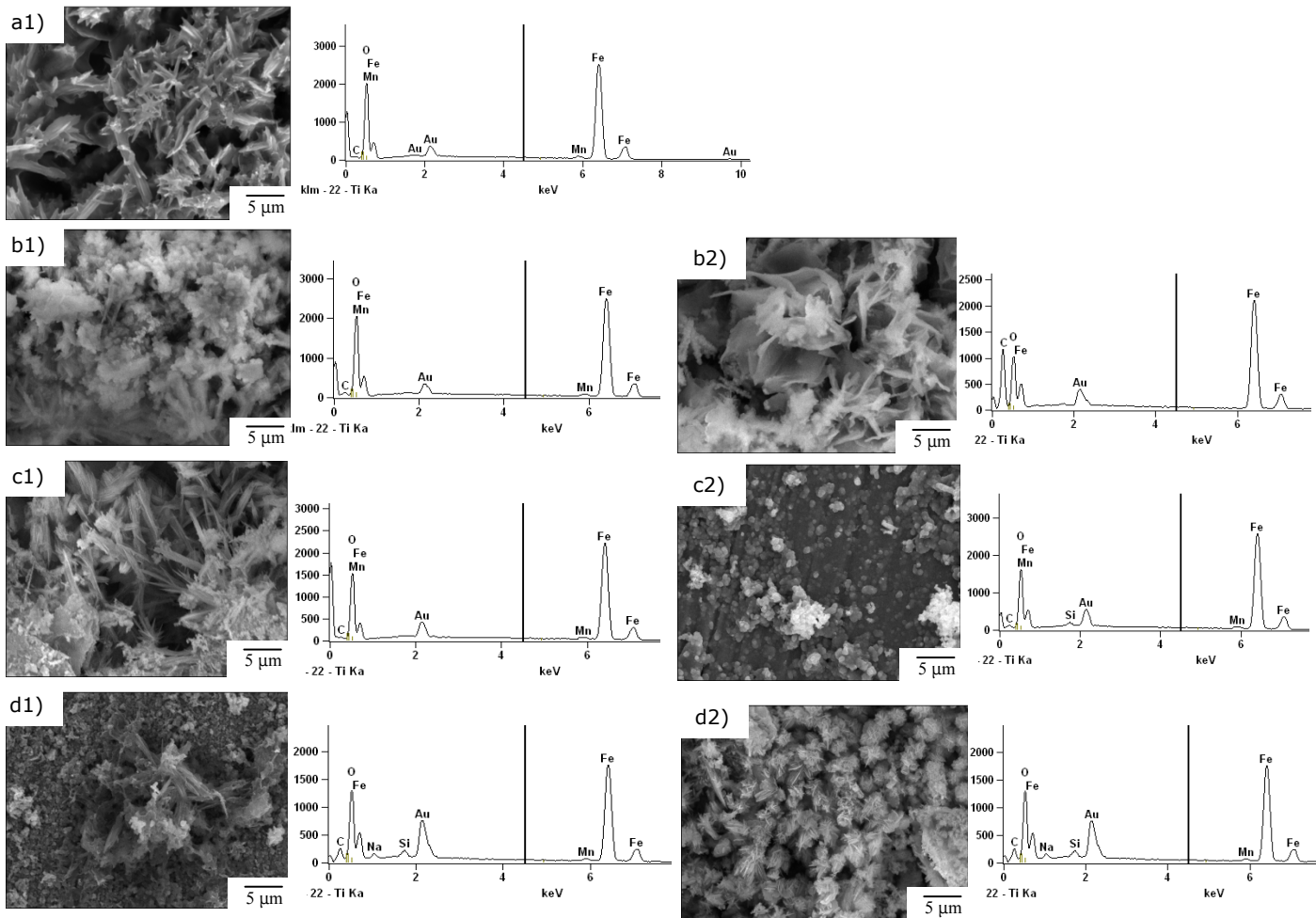


Figura 16. Morfología de los productos de corrosión observados mediante Microscopía Electrónica de Barrido a 3000x y su correspondiente EDS para la solución "A", a) 168 h, b) 240 h, c) 384 h y d) 576 h.

Para la solución "D" (**Figura 17**), los productos de corrosión son más del tipo globular desde los primeros tiempos de inmersión, nuevamente tienden a formar grupos de placas que crecen con el tiempo, como es evidente los productos de corrosión globulares crecen conforme aumenta el tiempo de inmersión. Al final del experimento se puede observar que los productos de corrosión se encuentran combinados observándose mayormente productos de tipo globular y pocos de tipo acicular. Al igual que en la solución "A", se trata de compuestos de óxidos de hierro.

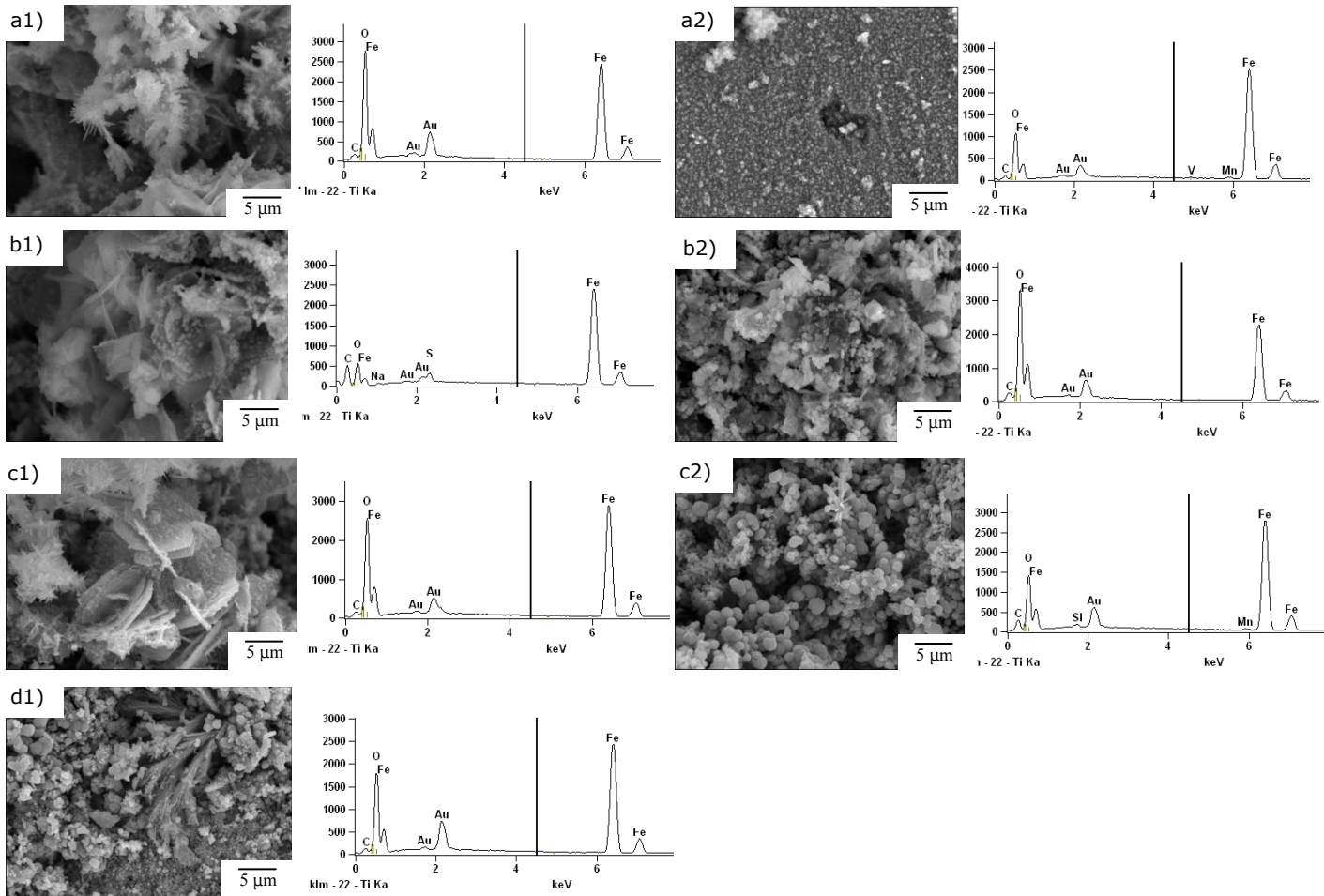


Figura 17. Morfología de los productos de corrosión observados mediante Microscopía Electrónica de Barrido a 3000x y su correspondiente EDS para la solución "D", a) 168 h, b) 240 h, c) 384 h y d) 576 h.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el caso de la solución "K" (**Figura 18**) la formación al inicio es de tipo globular, estos ya se encuentran agrupados con formaciones tipo "flor", mientras que la morfología acicular, se observa en menor proporción sobre el acero; con el paso del tiempo aumentan su número y tamaño, indicando una rápida formación de estos productos de corrosión; sin embargo, se sigue observando la morfología acicular y globular; es importante notar que los productos de corrosión de tipo globular aumentaron en tamaño no así en número. De acuerdo al análisis se detecta principalmente los picos de hierro y oxígeno, asociado probablemente a óxidos de hierro.

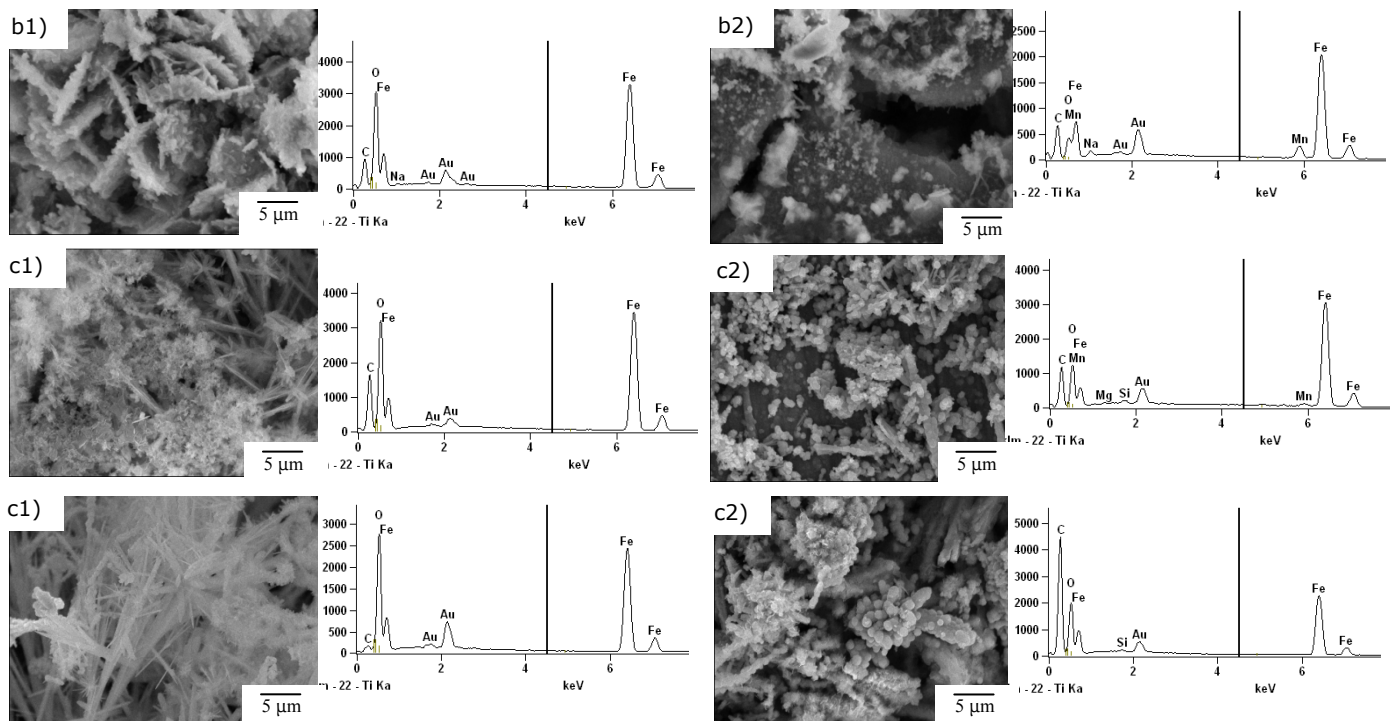


Figura 18. Morfología de los productos de corrosión observados mediante Microscopía Electrónica de Barrido a 3000x y su correspondiente EDS para la solución "K", a)240 h, b)384 h y c)576 h.

Finalmente para la solución "Q" (**Figura 19**), los productos de corrosión son de morfología acicular, aún para tiempos mayores de inmersión. Al

contrario de lo que sucede en la solución "K", los productos de corrosión son más compactos.

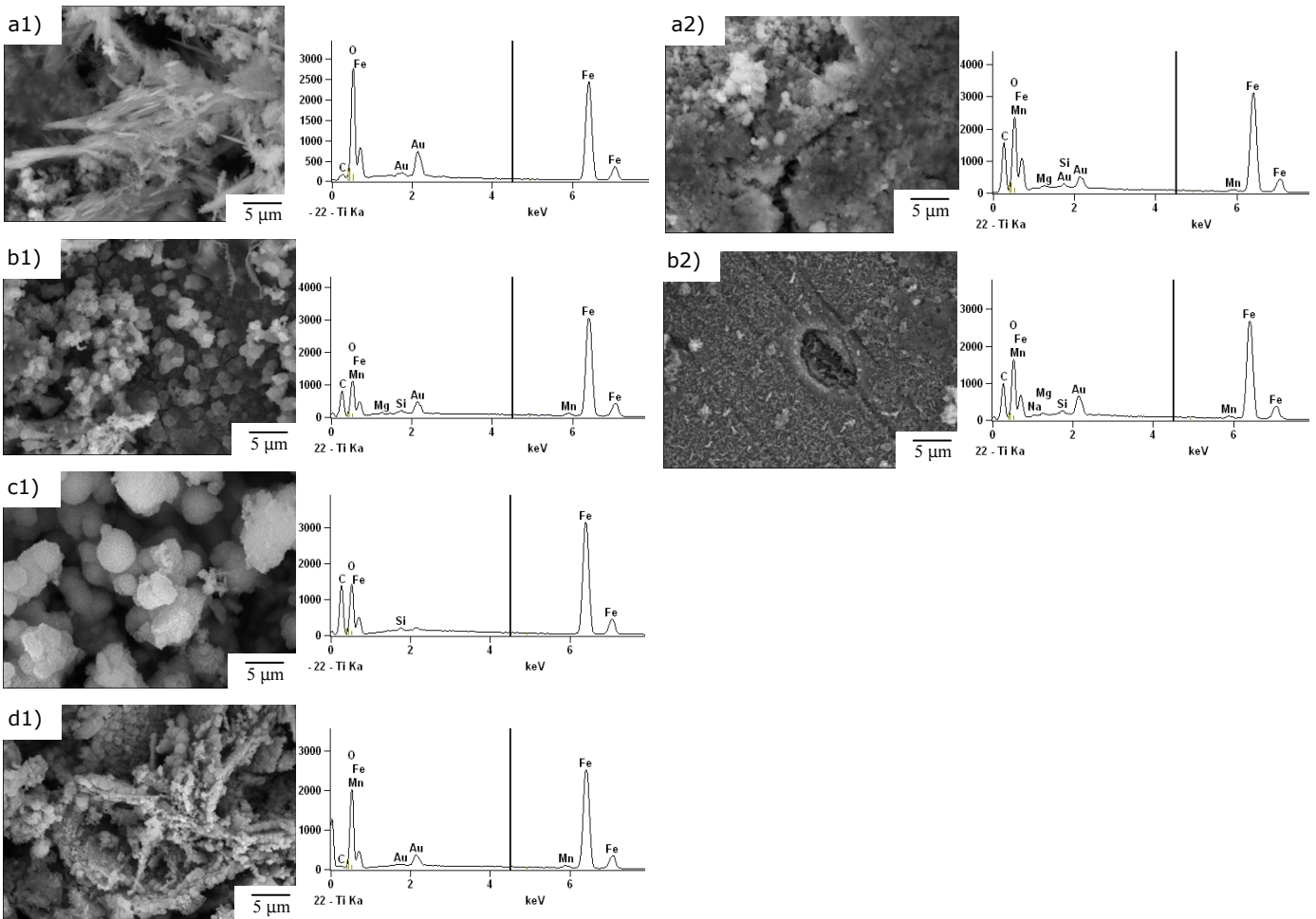


Figura 19. Morfología de los productos de corrosión observados mediante Microscopía Electrónica de Barrido a 3000x y su correspondiente EDS para la solución "Q", a) 168 h, b) 240 h, c) 384 h y d) 576 h.

4.4. Difracción de Rayos X

Con el fin de realizar el análisis de los productos de corrosión formados superficialmente sobre el acero en las diferentes soluciones, se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X.

En la **Figura 20**, se observan los difractogramas obtenidos a los diferentes tiempos de inmersión del acero en las soluciones acuosas

denominadas "A", "D", "K" y "Q". En esta Figura se incluye el espectro de difracción del sustrato, en el cual se detectan los picos característicos del hierro ($2\theta = 45^\circ, 65^\circ, 82^\circ, 98^\circ$ y 116°). Las modificaciones observadas en los difractogramas hablan de un proceso continuo de evolución de los productos de corrosión. La observación más importante, es el hecho de que la contribución del sustrato disminuye en intensidad conforme avanza el tiempo, lo que puede indicar que la capa de productos de corrosión crece. Cabe destacar que la identificación de los diferentes productos de corrosión se llevó a cabo mediante el programa Match, el cuál permite hacer un ligero refinamiento de los picos observados restando la contribución del sustrato.

En la inmersión del acero en la solución "A" (**Figura 20a**), para un tiempo de 72 horas, se observa la aparición de un nuevo pico ($2\theta = 35^\circ$), comparado con el sustrato. La asignación de este pico resulta difícil, debido a que se encuentra traslapado con la contribución del sustrato; sin embargo, se observa que este incrementa con el tiempo de inmersión, siendo mejor definido a 456 horas. Por esta razón, este pico se debe a la presencia de compuestos de hierro y de acuerdo al programa utilizado, corresponde a la maghemita y magnetita. La formación de estos compuestos son ampliamente reportados en la literatura, en las primeras etapas de oxidación del acero ^[50]. A pesar de que al término del experimento, se observa una menor definición de este pico.

A las 240 h se observa la aparición de un pico ($2\theta = 35$ o 28°), relacionado con la presencia de un hidróxido de hierro. El cual desaparece a las 384 horas (ver anexo). Para los tiempos de 456 y 576

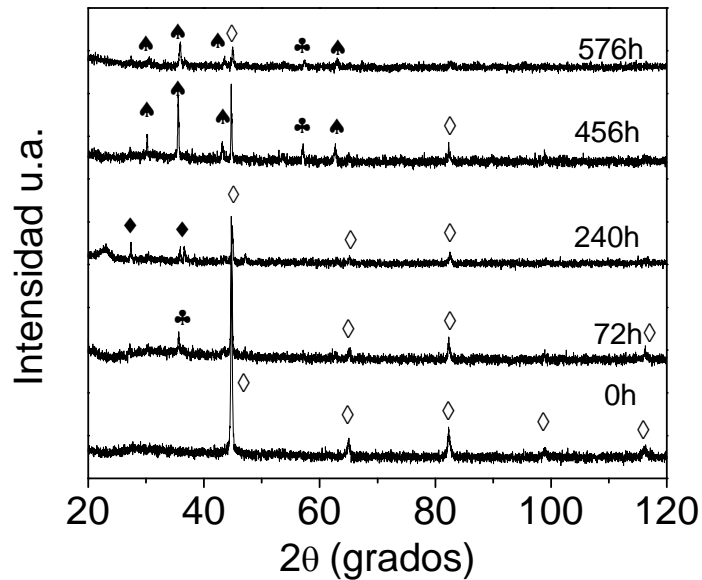
horas, se observa únicamente las señales relacionadas con la maghemita.

De manera general se observa que los productos de corrosión formados, son semejantes en las diferentes soluciones, la diferencia en el hecho de que aparecen en etapas diferentes. Para el acero inmerso en la solución "D" (**Figura 20b**), se presenta la formación de óxidos de hierro para un tiempo de 48 horas; mientras que a 72 horas, se observan las reflexiones de la maghemita y la magnetita. Sin embargo, para un tiempo de 240 horas, sólo se obtiene información del sustrato. Esto podría ser indicio de una parcial pasivación del acero; debido a que para los tiempos de inmersión de 456 y 576 horas, se identifica la presencia de magnetita y maghemita. Cabe mencionar que en la literatura la presencia de estos óxidos, favorece una mayor protección del acero, respecto a otros compuestos.

En el caso de la solución "K" (**Figura 20c**), a 72 horas de inmersión, sólo se identifica un pico que podría ser asociado tanto a la maghemita como a la magnetita, debido a que es difícil excluir la presencia de uno de ellos ^[30,31]. Para tiempos mayores de inmersión (240 y 456 horas), se observa la presencia de diferentes picos asociados con la predominancia de maghemita, respecto a la magnetita. Por la formación de estos óxidos de hierro, parecería que su oxidación sería menor, debido a la naturaleza semiprotectora de estos compuestos. Sin embargo, para un tiempo de inmersión de 576 horas, se detecta la presencia de hidróxido de hierro. La formación de este compuesto, podría indicar un fenómeno de transpasivación del acero expuesto a este medio corrosivo. Esto indicaría la disolución del acero de manera localizada y probablemente debido a un daño de tipo localizado por picadura. Cabe mencionar que este daño fue evidente en la

caracterización por MEB. Finalmente, para la solución "Q" se detecta un fenómeno de oxidación semejante, debido a la presencia predominante de maghemita, en comparación con la magnetita, para los diferentes tiempos de inmersión.

a) \diamond Sustrato \blacklozenge Hidróxido de hierro \blacktriangle Maghemita \clubsuit Magnetita



b) \diamond Sustrato \blacklozenge Hidróxido de hierro \blacktriangle Maghemita \clubsuit Magnetita

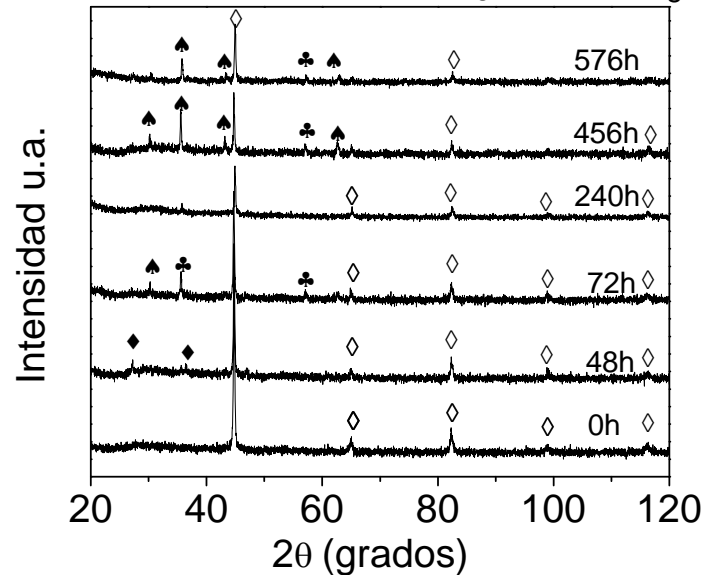
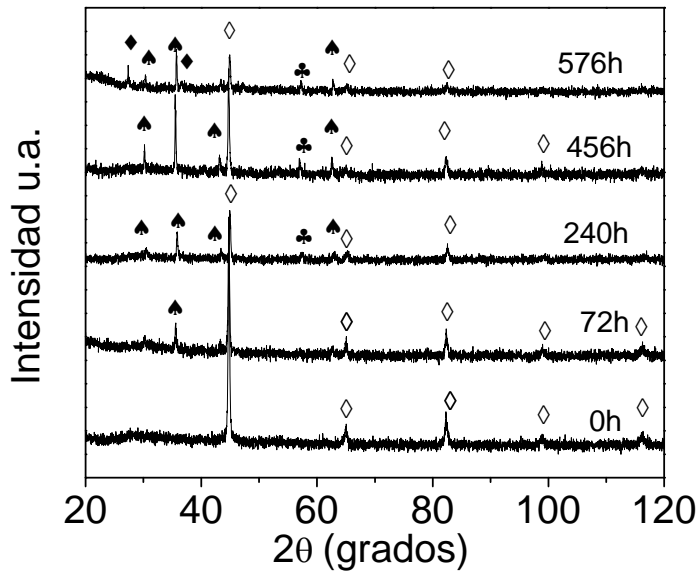


Figura 20. Difracción de Rayos X de los productos de corrosión formados sobre la superficie del acero API X52 expuesto a solución a) "A", b) "D", c) "K" y c) "Q", a diferentes tiempos de inmersión. (Continuación).

c) \diamond Sustrato \blacklozenge Hidróxido de hierro \blacktriangle Maghemita \clubsuit Magnetita



d) \diamond Sustrato \blacklozenge Hidróxido de hierro \blacktriangle Maghemita \clubsuit Magnetita

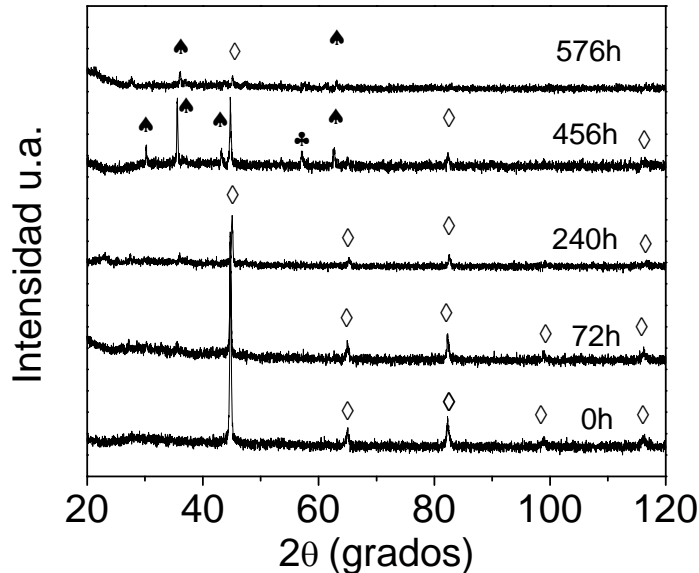


Figura 20. (Continuación) Difracción de Rayos X de los productos de corrosión formados sobre la superficie del acero API X52 expuesto a solución a) "A", b) "D", c) "K" y c) "Q", a diferentes tiempos de inmersión.

De manera general, se podría sugerir que el proceso de oxidación del acero inmerso en las soluciones acuosas, es poco diferente. Para considerar la formación de diferentes compuestos de hierro, sobre la superficie del sustrato, se ha considerado tomar en cuenta la difusión

de iones Fe^{+2} a través de los productos de corrosión formados; debido a que la movilidad de estos iones en forma iónica o por disolución, es influenciada por las características morfológicas de las películas formadas. De acuerdo a los resultados obtenidos por XRD, las soluciones acuosas más agresivas son las denominadas "K" y "Q"; mientras que las soluciones "A" y "D", son las de menor agresividad.

En la solución "A" (**Figura 20a**), se observa la formación de magnetita, hidróxido y maghemita, en este orden conforme el tiempo de inmersión es mayor; mientras que para la solución "D" (**Figura 20b**), se tiene la presencia de hidróxido, magnetita - maghemita y la formación predominante de maghemita. La formación de estos compuestos, podrían explicar la parcial pasivación del acero; debido a que en la literatura se ha informado que estos óxidos ofrecen mayores propiedades de protección. Por el contrario para el acero inmerso en las soluciones "K" y "Q" (**Figura 20c y d**), se identifican la presencia de los picos de maghemita y magnetita-maghemita, conforme incrementa el tiempo de inmersión. Como ya se indicó, parecería que estos compuestos de hierro, ofrecen un efecto protector en la oxidación del acero; sin embargo, al menos para la solución "K" (**Figura 20c**), para un tiempo de 576 horas, la presencia de compuestos de tipo hidróxido, sugieren una condición transpasaiva del acero. Esto debido a la disolución del acero, en regiones donde se lleva a cabo el rompimiento de películas pasivas, el cual es ampliamente asociado con la presencia de iones cloruro, bromuro, entre otros. De esta manera, la formación de hidróxidos de hierro, podrían estar asociados con el daño localizado del acero, debido a la presencia de estas especies. Por el contrario, en el caso de la solución "Q" (**Figura 20d**), parecería que los compuestos formados son más protectores, así también con mayor grosor y porosidad. Es importante señalar que no se descarta la formación de

compuestos de tipo oxihidroxidos; sin embargo, estos son menos protectores y pobres en adherencia, además por su solubilidad, podrían no detectarse en la superficie del acero. Esto podría explicar, el cambio de color de las soluciones acuosas, observado experimentalmente.

4.5 Polarización Lineal

4.5.1. Curvas de Tafel

Con el fin de evaluar la velocidad de corrosión, se trazaron las curvas de polarización lineal ± 300 mV, respecto al potencial de corrosión del acero inmerso en las diferentes soluciones acuosas a diferentes tiempos de inmersión.

En la **Figura 21**, se muestra una serie de curvas de polarización lineal típicas, obtenidas en la solución "A" a una velocidad de barrido de 0.166 mVs^{-1} . Las curvas obtenidas describen los procesos de reducción (rama catódica) y de oxidación (rama anódica). Los valores de corriente son representados en su forma logarítmica, con el fin de calcular las pendientes de Tafel (β_a y β_c); debido a la dificultad del sistema, se optó por evaluar las pendientes de Tafel a un sobrepotencial de ± 100 mV del potencial de corrosión (E_{corr}). En esta Figura, se observa un valor de E_{corr} cercano de -0.5 V, mientras que para tiempos mayores, se presenta un desplazamiento de potencial hacia valores más negativos. De manera general, se observan modificaciones en las ramas catódica y anódica, indicando modificaciones en la oxidación del acero. Se puede mencionar que la curva anódica, presenta un comportamiento controlado por activación, en la oxidación del acero para todos los tiempos de inmersión. En la rama catódica, se puede observar una respuesta controlada por difusión (formación de una meseta), al tiempo de inmersión inicial; sin embargo, conforme el tiempo de inmersión es

mayor, se observa una pendiente mejor definida asociada a un proceso controlado por difusión; probablemente debido a un incremento en el área activa del acero.

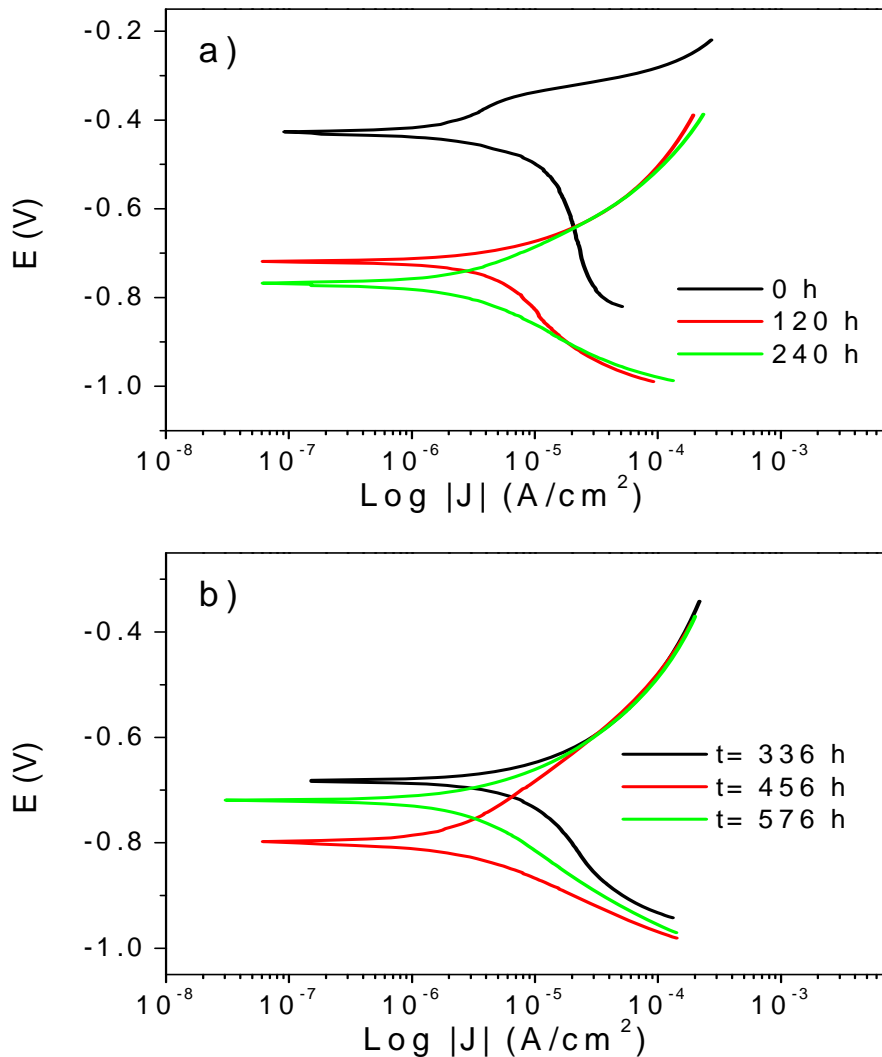


Figura 21. Curvas de polarización lineal obtenidas para el acero API X52 inmerso en la solución "A", para los tiempos de 0, 120, 240, 336, 456 y 576 horas de inmersión.

Las respuestas electroquímicas obtenidas, para el acero inmerso en las soluciones acuosas "D", "K" y "Q", son muy similares a las descritas para el acero inmerso en la solución acuosa denominada "A". Se observa un desplazamiento del potencial de corrosión a potenciales mas negativos, la pendiente anódica esta controlado por activación; siendo

poco diferente para la solución "D", debido a la aparente formación de una meseta. Además, para las curvas obtenidas en la región catódica, se observa para un tiempo inicial, un comportamiento controlado por difusión y para tiempos mayores por activación.

En este caso es interesante observar que los cambios significativos se llevan a cabo durante las primeras horas de inmersión, donde se observa una disminución importante del valor del potencial de corrosión de -0.5 V a -0.7 V para las primeras 120 horas, el potencial continua disminuyendo hasta alcanzar -0.78V, después de este tiempo las variaciones son mínimas y el valor del potencial se mantiene prácticamente constante, por lo tanto es posible que existan ligeros cambios en la morfología de los óxidos formados.

En el caso de la solución "K" se puede observar que para los tiempos de inmersión de 120 y 240 horas, es posible distinguir un desplazamiento del potencial de corrosión (E_{corr}), hacia valores más negativos. Además, para el tiempo de 120 horas la pendiente anódica, muestra la formación aparente de dos regiones diferentes, las cuales podrían ser asociadas, al rompimiento de una película formada por la inmersión del acero, y su posterior transpasivación, a potenciales más positivos. Este proceso de oxidación, es observado nuevamente para el tiempo de 456 horas.

Para la solución "Q", el comportamiento electroquímico informado para las soluciones "A" y "D", es muy similar. Esta similitud observada para estos tiempos de inmersión, es debida probablemente a ligeros cambios en la morfología de los óxidos formados, así como al proceso de corrosión por picadura que se puede atribuir a la alta presencia de los sulfatos en esta solución.

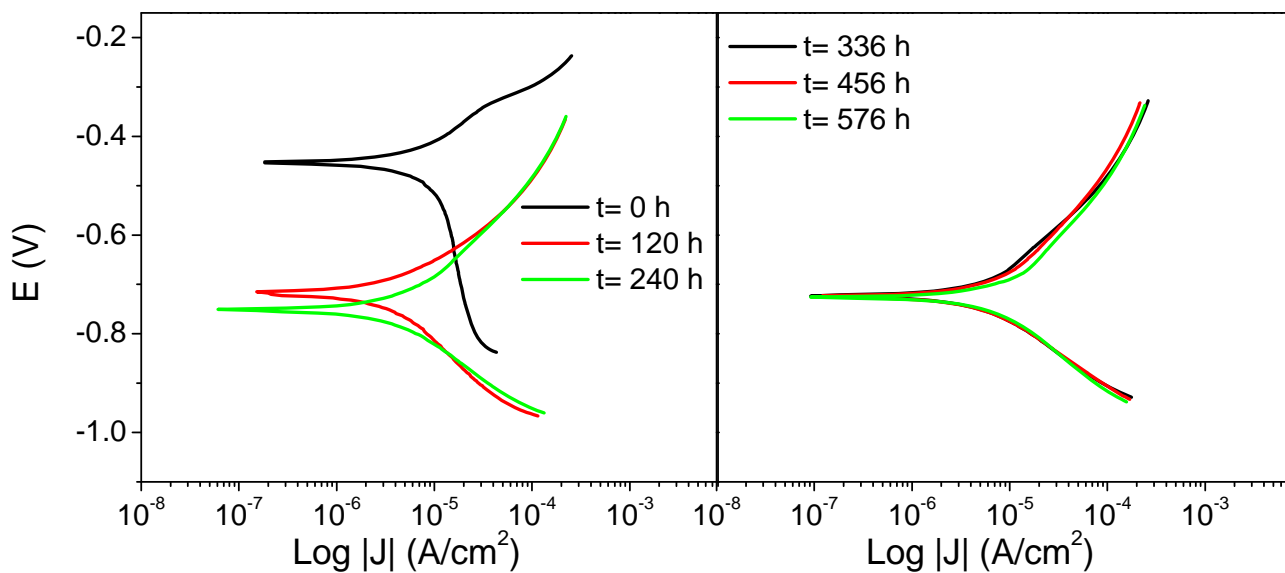


Figura 22. Curvas de polarización lineal superpuestas para determinar la velocidad de corrosión del acero API X52 inmerso en las soluciones "D", "K" y "Q", para los tiempos de inmersión representativos. (Continuación).

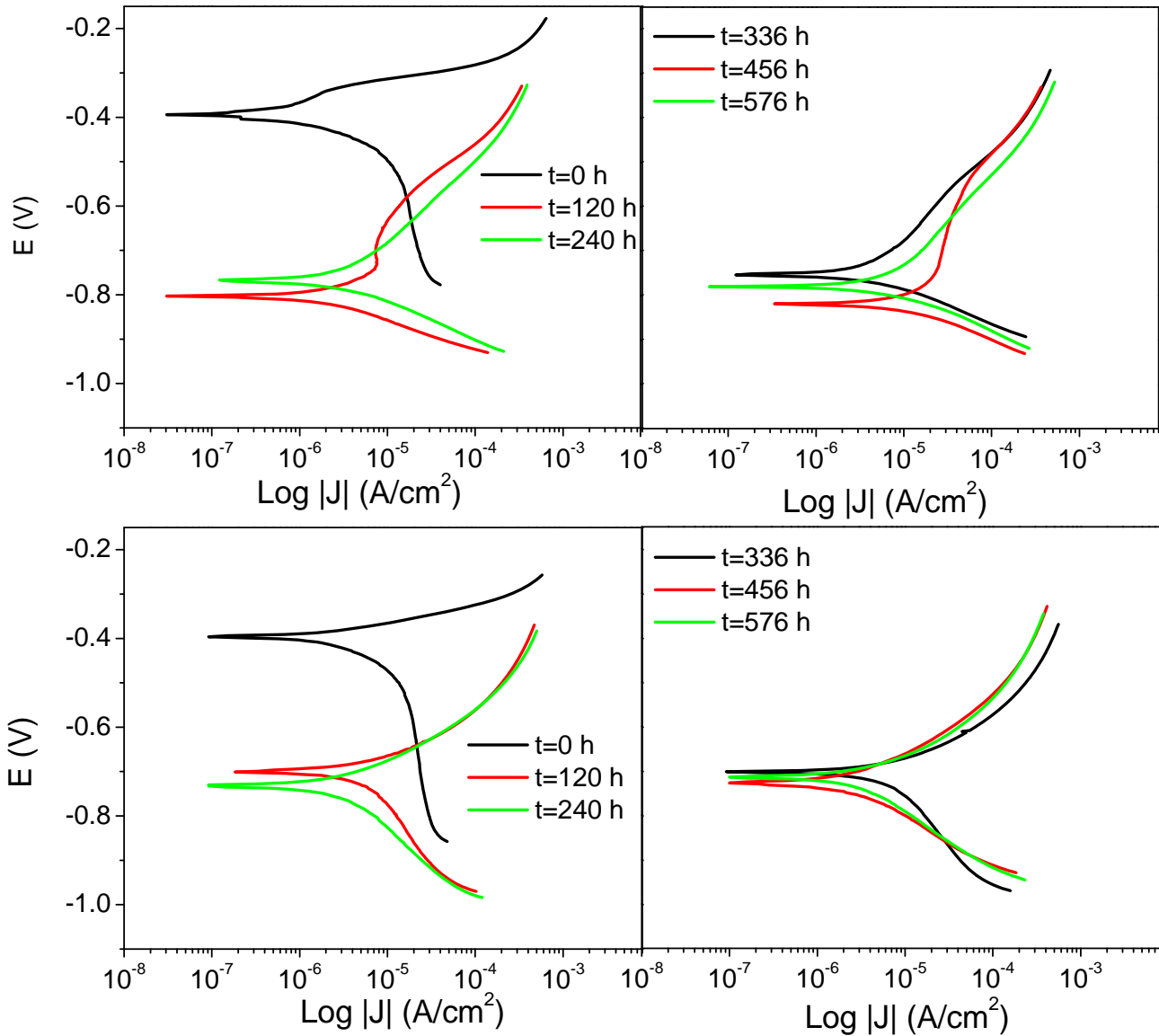


Figura 22. (Continuación) Curvas de polarización lineal sobrepuestas para determinar la velocidad de corrosión del acero API X52 inmerso en la soluciones "D", "K" y "Q", para los tiempos de inmersión representativos.

De los gráficos mostrados en las **Figuras 23 a 26**, se evaluaron las correspondientes pendientes de Tafel anódica y catódica (β_a y β_c), para cada tiempo de inmersión. Estos valores se encuentran indicados en la **Tabla 5**.

CONCLUSIONES

A partir del análisis de los resultados obtenidos mediante **Espectroscopía de Impedancia Electroquímica**:

1. Durante las primeras horas de inmersión se forman compuestos de hierro, predominantemente óxidos de hierro sobre la superficie del acero.
2. Después, estos óxidos de hierro modifican su composición provocando una disminución de las propiedades protectoras de los productos de corrosión, principalmente para la solución con un contenido más alto de iones cloruros.
3. Para tiempos de inmersión mayores, los productos de corrosión se vuelven más porosos con propiedades no protectoras para la solución "K" mientras que para la solución "D" la evolución de los productos de corrosión es más lenta brindando mayor protección a la superficie del acero.

El análisis de los resultados obtenidos mediante **Microscopía Electrónica de Barrido** permite sugerir la formación de diferentes compuestos sobre la superficie del acero conforme avanza el tiempo de inmersión.

1. Solución D: compactos y homogéneos, daño generalizado
2. Solución K: más heterogéneos, daño por picadura

Mediante la técnica de **Difracción de Rayos X** se observó que:

1. Para la solución "D" los compuestos formados eran principalmente óxidos de hierro y se mantenían a lo largo del tiempo de inmersión
2. La solución "K" exhibía productos de corrosión que evolucionaron rápidamente de óxidos de hierro a hidróxidos de hierro.

REFERENCIAS

- [1] Norma Oficial Mexicana NOM-008-SECRE-1999, *“Control de la corrosión externa en tuberías de acero enterradas y/o sumergidas”*.
- [2] Tesis de Maestría presentada por Julio César Vázquez Altamirano. *“Modelación estadística de crecimiento de picaduras en tuberías enterradas”*. Departamento de Ingeniería Metalúrgica. ESIQIE-IPN, 2006.
- [3] L.F.P. Dick, L.M. Rodríguez, *“Influence of Humic Substances on the Corrosion of the API 5LX65 Steel”*, Corrosion, 62 (2006)35-43,.
- [4] Tesis de Maestría presentada por Liliana Janet Cosmes López. *“Estudio del proceso de corrosión del acero al carbono API X52 en solución acuosa representativa de suelos utilizando la técnica de impedancia”*. Departamento de Ingeniería Metalúrgica. ESIQIE-IPN, 2008.
- [5] L. Quej-Aké, H. B. Liu, M. A. Espinosa-Medina, E. Sosa, *“Estudio electroquímico de la corrosión del acero API 5L X52 en suelos”*.
- [6] E.E. Oguzie, I.B. Agochukwu, A.I. Onuchukwu, *“Monitoring the corrosion susceptibility of mild steel in varied soil textures by corrosion product count technique”*, Materials Chemistry and Physics, 84(2004)1-6.
- [7] NRF-026-PEMEX-2008 . *“Protección con recubrimientos anticorrosivos para tuberías enterradas y/o sumergidas”*.
- [8] S.Bradford, *“Practical Handbook of corrosion control in soils”*, CASTI, 2003
- [9] *“Estimación de los índices anuales de falla a partir de datos históricos en Región Sur”*, Convenio IPN-PEP, Laboratorio de Análisis probabilístico para evaluación de riesgo, ESIQIE,2006-2010.
- [10] Sousa F.V.V., Mota R.O., Quintela J.P., Vieira M.M., Margarit I.C.P., Matto O.R. *“Characterization of corrosive agents in polyurethane foams for thermal insulation of pipelines”*, Electrochimica Acta, 52 (2007) 7780-7785.
- [11] Ana Osella, Alicia Favetto, *“Effects of soil resistivity on currents induced on pipelines”*, Journal of Applied Geophysics, 44 (2000) 303-312.
- [12] NRF-047-PEMEX-2007, *“Diseño, instalación y mantenimiento de los sistemas de protección catódica”*
- [13] E. López, A. Osella, L. Martino, *“Controlled experiments to study corrosion effects due to external varying fields in embedded pipelines”*, Corrosion Science, 48 (2006) 389-403.
- [14] NACE Corrosion 2006, Paper No.06193, San Diego, CA, *“Use of an Integrated CIPS/DCVG Survey in the ECDA Process”*

- [15] ANSI/NACE Standard RP0502-2002 *"Pipeline External Corrosion Direct Assessment Methodology"*
- [16] I. Díez-Pérez, P. Gorostiza, F. Sanz, C. Müller, *"First stage of electrochemical growth of passive film on iron"*, Journal of the Electrochemical Society, 148 (2001) B307-B313.
- [17] Y. Katano, K. Miyata, H. Shimizu, *"Predictive model for pit growth on underground corrosion"*, Corrosion, 59 (2003) 155-161.
- [18] S. Iimura, *"Simplified mechanical model for evaluating stress in pipeline subject to settlement"*, Construction and Building Materials, 18 (2004) 469-479.
- [19] Chenchen Qiu, Mark E. Orazem, *"A weighted nonlinear regression-based inverse model for interpretation of pipeline survey data"*, Electrochimica Acta, 49 (2004) 3965-3975.
- [20] S. Gupta *"The critical soil moisture content in the underground corrosion of mild steel"*, Corrosion Science, 19 (1979) 171-178.
- [21] S.F. Mughabghab, T.M. Sullivan, *"Evaluation of the pitting corrosion of carbon steels and other ferrous metals in soil systems"*, Waste Management, 9 (1981) 239-251.
- [22] W. Han, G. Yu, Z. Wang, J. Wang, *"Characterisation of initial atmospheric corrosion carbon steels by field exposure and laboratory simulation"*, Corrosion Science, 49 (2007) 2920-2935.
- [23] Q.C. Zhang, J.S. Wu, J.J. Wang, W.L. Zheng, J.G. Chen, B. Li, *"Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere"*, Materials Chemistry and Physics, 77 (2002) 603-608.
- [24] Tesis de Licenciatura presentada por Román Cabrera Sierra. Departamento de Ingeniería Química Industrial. ESIQIE - IPN, 1999.
- [25] M. Sancy, Y. Gurbeyre, E.M.M. Sutter, B. Tribollet, *"Mechanism of corrosion of cast iron covered by aged corrosion products: Application of electrochemical impedance spectrometry"*, Corrosion Science, 52 (2010) 1222-1227.
- [26] Juan José Santana Rodríguez, Juan Emilio González González, *"Estudio de la corrosión atmosférica del acero al carbono y sus productos de corrosión mediante el empleo de técnicas electroquímicas, difracción de rayos x y microscopía electrónica"*
- [27] J. Saunier, M. Dymitrowska, A. Chausse, J. Stafiej, J.P. Badiali, *"Diffusion, interactions and universal behavior in a corrosion growth model"*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 582 (2005) 267-273.

- [28] S. Dey, A.K. Mandhyan, S.K. Sondhi, I. Chatteraj, *"Hydrogen entry into pipeline steel under freely corroding conditions in two corroding media"*, Corrosion Science, 48 (2006) 2676-2688.
- [29] P. Agarwal, D. Landolt, *"Effect of anions on the efficiency of aromatic carboxylic acid corrosion inhibitors in near neutral media; experimental investigation and theoretical modeling"*, Corrosion Science, 40 (1998) 673-691.
- [30] M.J. Carmezim, A.M. Simoes, M.F. Montemor, M. Da Cunha Belo, *"Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel"*, Corrosion Science 47 (2005) 581-591.
- [31] Tomas Prosek, Dominique Thierry, Claes Taxén, Jaroslav Maixner, *"Effect of cations on corrosion of zinc and carbon steel covered with chloride deposits under atmospheric conditions"*, Corrosion Science 49 (2007) 2676-2693.
- [32] Snhiniche Takasaki. *"Effects of temperature and aggressive anions on corrosion of carbon steel in potable water"*. Corrosion Science, 49 (2007) 240-247.
- [33] T. Szauer, A. Brandt, Corrosion Science, *"The corrosion inhibition of iron by amines and fatty acids in neutral media"*, 23 (1983) 473.
- [34] C.A. Acosta, R.C. Salvarezza, H.H. Videla, A.J. Arvia, Corrosion Science, *"The pitting of mild steel in phosphate-borate solutions in the presence of sodium sulphate"*, 25 (1985) 291.
- [35] N. Cui, H.Y. Ma, J.L. Luo, S. Chiovelli, Electrochemistry Communication, *"Use of scanning reference electrode technique for characterizing pitting and general corrosion of carbon steel in neutral media"*, 3 (2001) 716.
- [36] M. Safira, A. Srhiri, M. Keddou, H. Takenouti, Electrochim. Acta, *"Corrosion of a mild steel in agricultural irrigation waters in relation to partially blocked surface"*, 44 (1999) 4395.
- [37] Naoya Kasai, Kentaro Utatsu, Sosoon Park, Shigeo Kitsukawa, Kazuyoshi Sekine, *"Correlation between corrosion rate and AE signal in an acidic environment for mild steel"*, Corrosion Science 51 (2009) 1679-1684.
- [38] D. Kim, S. Muralidharan, T. Ha, J. Bae, Y. Ha, H. Lee, J.D. Scantlebury, *"Electrochemical studies on the alternating current corrosion of mild steel under cathodic protection condition in marine environments"*, Electrochimica Acta, 51 (2006) 5259-5267.
- [39] Ping Liang, Xiaogang Li, Cuiwei Du, Xu Chen, *"Stress corrosion cracking of X80 pipeline steel in simulated alkaline soil solution"*, Materials and Design 30 (2009) 1712-1717.

- [40] M.A. Pech-Canul, S. Turgoose, Corrosion Science. "The electrochemical impedance response of film-covered mild steel in neutral aerated solutions", 35 (1993) 1445.
- [41] A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddam, B. Tribollet, "Corrosion study of a carbon-steel in neutral chloride solution by impedance techniques", Journal of Electrochemical Society, 130 (1983) 753.
- [42] M.A. Pech-Canul, L.P. Chi-Canul, "Investigation of the Inhibitive Effect of N-phosphono-methyl-glycine on the Corrosion of Carbon Steel in Neutral Solutions by Electrochemical Techniques" Corrosion 55 (1999) 948.
- [43] Arzola S., Palomar-Pardavé M.E., Genesca J., "Effect of resistivity on the corrosion mechanism of mild steel in sodium sulfate", Journal of Applied Electrochemistry", 33 (2003) 1223-1231.
- [44] P. Morales-Gil, G. Negrón-Silva, M. Romero-Romo, C. Ángeles-Chávez, M. Palomar-Pardavé, "Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1 M H₂SO₄ aqueous solution using heterocyclic organic molecules", Electrochimica Acta, 49 (2004) 4733-4741.
- [45] I. Díez-Pérez, P. Gorostiza, F. Sanz, C. Müller, J. Electrochem. Soc., "First Stages of Electrochemical Growth of the Passive Film on Iron", 146 (2001) B307.
- [46] L. Li, J.L. Lu, B.T. Lu, S.H. Chen, "Effect of interface chloride ion perturbation on oscillatory electrodisolution", Electrochimica Acta 50 (2005) 3524-3535
- [47] Steinrath H., Gas U. Wasserfach, 106 (1995) 1361.
- [48] Valéria A. Alves, Christopher M.A. Brett, "Influence of alloying on the passive behavior of steels in bicarbonate medium", Corrosion Science 44 (2002) 1949-1965
- [49] D. G. Li, Y. R. Feng, Z. Q. Bai, J. W. Zhu, M. S. Zheng, "Influence of Temperature, Chloride Ions and Chromium Element on the Electronic Property of Passive Film Formed on Carbon Steel in Bicarbonate/Carbonate Buffer Solution", 52(2007) 7877-7884.
- [50] S. Suzuki, Y. Takahashi, T. Kamimura, H. Miyuki, K. Shinoda, K. Tohji, Y. Waseda, "Influence of chromium on the local structure and morphology of ferric oxyhydroxides", Corrosion Science, Volume 46, Issue 7, July 2004, Pages 1751-1763
- [51] The role of oxide layer formation during corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media
- [52] Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives
- [53] E. Sosa, R. Cabrera-Sierra, M.T. Oropeza, I. Gonzalez, "Stability study of iron sulfide films electrochemically grown on carbon steel in different electrolytic Media", Corrosion, vol.58, pp.659-669, 2002.

- [54] J. Marin-Cruz, R. Cabrera-Sierra, M.A. Pech-Canul, I. Gonzalez, *"EIS study on corrosion and scale processes and their inhibition in cooling system media"*, *Electrochimica acta*, vol. 51, pp. 1847-1854, 2006.
- [55] E. Sosa, R. Cabrera-Sierra, I. García, M.T. Oropeza, I. Gonzalez, *"The role of different surface damages in corrosion process in alkaline sour media"*, *Corrosion Science*, vol. 44, pp. 1515-1528, 2002.
- [56] R.E. Melchers, Research report 254.07.2005
- [57] Ketil Videm, *"Phenomena disturbing electrochemical corrosion rate measurements for steel in alkaline environments"*, *Electrochimica Acta*, vol. 46, pp.3895-3903, 2001.
- [58] J. Cruz, Thangarasu Pandiyan, E. Garcí'a-Ochoa, *"A new inhibitor for mild carbon steel: Electrochemical and DFT studies"*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*", vol. 583, pp. 8-16, 2005.
- [59] Tatsuo Ishikawa, Tomoyuki Yoshida, Kazuhiko Kandori, Takenori Nakayama, Shuichi Hara, *"Assessment of protective function of steel rust layers by N₂ adsorption"*, *Corrosion Science*, vol. 49, pp. 1468-1477, 2007.