



T E S I S
INFLUENCIA DE LOS INHIBIDORES FÍLMICOS EN EL
MECANISMO DE CORROSIÓN DEL ACERO
AL CARBONO 1018, EN PRESENCIA DEL
MEDIO AMARGO ALCALINO.

Q. POLICARPO GALICIA GÓMEZ
PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS (QUÍMICA)

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE ELECTROQUÍMICA
(UAM-I)

Asesor de Tesis: Dr. IGNACIO GONZÁLEZ M.

**Influencia de los Inhibidores Fílmicos en el Mecanismo de
Corrosión del Acero al Carbono 1018, en Presencia del Medio
Amargo Alcalino.**

Tesis de Doctorado en Ciencias de:

Q. Policarpo Galicia Gómez

Dirigida por:

Dr. Ignacio González Martínez

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA, CAPUS IZTAPALAPA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
AREA DE ELECTROQUÍMICA

AL AMOR DE MI MIDA
MIRIAM ARTEMISA

A MI ESPOSA POR ACOMPAÑARME EN MIS
DESBELOS Y MIS TRIUNFOS, ASÍ COMO A MI
MADRE Y MI ABUELA POR TODOS SUS
SACRIFICIOS.

INDICE

Resumen	7
Términos empleados	8
Capítulo 1	
1 Introducción general	11
Capítulo 2	
2 Antecedentes	17
2.1 Formación del Medio Amargo Alcalino (MAA)	17
2.2 Tipos de daños generados por el MA	18
2.3 Control de la corrosión en campo	19
2.4 Tipos de inhibidores de corrosión, y sus mecanismos de inhibición	20
2.4.1 Inhibidores del tipo Pasivador	20
2.4.2 Inhibidores del tipo Fílmico	20
2.4.3 Inhibidores en Fase Vapor	22
2.5 Mecanismo de corrosión del Acero al Carbono 1018 en el MAA	22
2.5.1 Modelo de circuitos equivalentes	24
Capítulo 3	
3 Hipótesis y objetivos	28
Capítulo 4	
4 Metodología Experimental	31
4.1 Preparación del electrodo de Acero al Carbono 1018	31
4.2 Preparación de las soluciones	32
4.3 Aplicación de los inhibidores	32
4.4 Formación de las películas de productos de corrosión	33
4.4.1 Daños naturales	33
4.4.2 Daños artificiales	33
4.5 técnicas de caracterización de las películas de productos de corrosión	34
4.5.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica “EIS”	34
4.5.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X “XPS”	34
4.5.3 Espectroscopia de Reflectancia en el Infrarrojo Cercano “NIRS”	36
4.5.4 Microscopia de Efecto Túnel “STM”	36
Resultados y conclusiones	
Capítulo 5	
5 Estudio del mecanismo natural de corrosión del acero al carbono 1018 en presencia del MAA	39
5.1 Evolución de la interfase primaria Acero/Película/Solución	39
5.1.1 Monitoreo del potencial de corrosión	40
5.1.2 Caracterización por EIS de la interfase primaria	42
5.2 Caracterización de la interfase Acero/Película/Solución, a tiempos mayores de 72 horas	46
5.2.1 Caracterización por EIS de la interfase Acero/Película/Solución	47
5.2.2 Caracterización por XPS de las películas de productos de corrosión	49
5.2.2.1 Deconvolución espectral	51
5.2.2.1.1 Modelado del Hierro	51
5.2.2.1.2 Modelado del Oxígeno	53
5.2.2.1.3 Modelado del Nitrógeno	54
5.2.2.1.4 Modelado del Carbono	55
5.2.2.1.5 Modelado del Azufre	56
5.2.2.2 Análisis elemental	58
5.2.2.3 Análisis de distribución de especies	60

5.2.2.4	Caracterización por XPS de las películas de productos de corrosión, formadas en el MAAC	63
5.2.2.4.1	Análisis elemental	64
5.2.2.4.2	Análisis de distribución de especies	65
5.2.2.5	Transición de las películas de corrosión por adsorción activa y pasiva	67
5.2.3	Caracterización por NIRS de las películas de productos de corrosión	70
5.2.4	Caracterización superficial por STM de las películas de productos de corrosión	72
5.2.4.1	Superficie de Acero al Carbono 1018 libre de productos de corrosión	72
5.2.4.2	Superficies de películas de corrosión en presencia de picaduras	74
5.2.4.3	Superficies de películas de corrosión libres de picaduras	77
5.3	Mecanismo de corrosión	80
5.3.1	Análisis de las altas frecuencias	81
5.3.1.1	Rugosidad superficial de las películas	82
5.3.1.2	Comportamiento capacitivo	83
5.3.2	Análisis de las frecuencias medias, difusión de cationes de hierro	85
5.3.3	Análisis de las bajas frecuencias, difusión de Hidrógeno atómico	88
Capítulo		
6	Corrosión del acero 1018, inducida electroquímicamente, en presencia del MAA	92
6.1	Películas formadas con pulsos simples de potencial	92
6.1.1	Análisis de los transientes de corriente de formación de película	92
6.1.2	Micrografía de SEM de las películas formadas con los pulsos simples de potencial	94
6.1.3	Análisis de IR	98
6.1.4	Caracterización por EIS, de las películas formadas con el pulso simple de oxidación	99
6.1.5	Interpretación de los espectros EIS, con el modelo de circuitos equivalentes	101
6.1.5.1	Análisis de las altas frecuencias	102
6.1.5.2	Análisis de las frecuencias medias	104
6.1.5.3	Análisis de las frecuencias bajas	106
6.2	Película formada mediante el programa de pulsos de potencial	107
6.2.1	Análisis Cronocoulombimétrico del proceso de formación de película	108
6.2.1.1	Análisis de los transientes de carga de oxidación	109
6.2.1.2	Análisis de los transientes de carga de reducción	111
6.2.2	Análisis superficial de la película formada electroquímicamente con el programa de pulsos de potencial	113
6.2.3	Caracterización por EIS de la película formada electroquímicamente con el programa de pulsos de potencial	114
6.2.4	Interpretación de los espectros de EIS de la película formada artificialmente, con el modelo de circuitos equivalentes	116
6.2.4.1	Análisis de las altas frecuencias	116
6.2.4.2	Análisis de las frecuencias medias	117
6.2.4.3	Análisis de las bajas frecuencias	118
Capítulo 7		
7	Proceso de corrosión inducida, en presencia de inhibidores de corrosión del tipo filmico	121
7.1	Formación de películas de productos de corrosión, en presencia de los agentes químicos inhibidores	121
7.1.1	Análisis Cronocoulombimétrico de las películas de productos de corrosión, formadas electroquímicamente en presencia de inhibidor en el MAAC	122
7.1.1.1	Análisis de los transientes de carga de oxidación	126
7.1.1.1.1	Etapa primaria de los pulsos de oxidación	128
7.1.1.1.2	Etapa secundaria de los pulsos de oxidación	129
7.1.1.1.3	Etapa terciaria de los pulsos de oxidación	131
7.1.1.2	Análisis de los transientes de carga de reducción	131
7.1.1.2.1	Etapa primaria de los pulsos de reducción	133
7.1.1.2.2	Etapa secundaria de los pulsos de reducción	133
7.2	Análisis superficial de las películas de corrosión formadas electroquímicamente	

en presencia de inhibidor	134
7.3 Análisis de EIS de las películas formadas en presencia de los inhibidores de corrosión	138
7.3.1 Análisis de las altas frecuencias	141
7.3.2 Análisis de las frecuencias medias	142
7.3.3 Análisis de as bajas frecuencias	144
7.4 Mecanismos de inhibición	146
7.4.1 Imidazolina Hidroxilólica (IH)	146
7.4.2 Aminoeter (AE)	147
7.4.3 Formulación del inhibidores (IH + AE)	149
Capítulo 8	
8 Conclusiones y perspectivas	152
Bibliografía	155
Lista de figuras y tablas	158
Artículos escritos	161
Agradecimientos	180

Resumen

En el presente trabajo se aborda el estudio de la acción de una formulación de inhibidor de corrosión, sobre el sistema “Acero al Carbono 1018 - Medio Amargo Alcalino”. Esta solución “corrosiva” a base de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y CN^- , se origina en los domos de las torres destiladoras secundarias, de las industrias de refinación petrolera, principalmente en las plantas de PEMEX, que procesan crudos con altos contenidos de azufre (hasta un 5%). Los daños causados por el medio amargo se caracterizan por la formación de ampollas por acumulación H_2 , y la presencia de capas ó películas de corrosión compuestas por óxidos y sulfuros de hierro.

La metodología empleada en este trabajo, consistió en un estudio complementario del mecanismo de corrosión del Acero 1018 en presencia del Medio Amargo, utilizando como punto de partida, las herramientas de caracterización desarrolladas previamente en el área de electroquímica de la UAM-I. Mediante estudios espectroscópicos (Infrarrojo y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X), y micrográficos (Microscopio electrónico de Barrido y de Efecto Túnel), fue posible determinar *“La relación que guardan las propiedades eléctricas de los productos de corrosión, con la estequiometría de los mismos, a través de un ciclo de estados de adsorción de especies portadoras de carga”*.

Con el fin de ampliar los alcances y límites de esta nueva herramienta, se procedió a caracterizar los daños por corrosión *“inducidos electroquímicamente”*, los cuales se obtuvieron mediante la imposición de pulsos simples de potencial (de oxidación), y pulsos secuenciados de óxido-reducción. Este tipo de daños formados en el laboratorio, permiten reproducir y caracterizar semi-cuantitativamente, los daños relacionados con la acumulación de H_2 (ampollas y picaduras) que parecen en las refinerías de petróleo. Así mismo esta estrategia permite la formación de daños extremos, con una alta actividad electroquímica hacia la oxidación (daño acelerado), permitiendo evaluar la acción de la formulación de inhibidor sobre el mecanismo de corrosión.

De esta manera fue posible identificar, en concentraciones representativas a las que se utilizan a nivel de campo, que el componente activo de la formulación de inhibidor (1-(hidroxietano)-2-(8-Heptaceno)imidazolina), inhibe la formación de ciertos óxidos y sulfuros de hierro, que generan como subproducto H_2 ; con la consecuente desaparición de las ampollas y picaduras. Así mismo se identificó que el agente solubilizante (ó dispersante) de la formulación ((N-metilfenil-N-hidroxietano)dimetileter), inhibe las reacciones de disolución de hierro. Ambos componentes en conjunto interactúan de manera sinérgica, ofreciendo un mayor grado de inhibición de la corrosión, que cuando actúan de manera separada.

TÉRMINOS EMPLEADOS

E_{corr}	Potencial de Corrosión
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
eV	Electrón voltio
Hz	Frecuencia
MAA	Medio Amargo Alcalino
MAAC	Medio Amargo Alcalino Concentrado
mV	Milivoltio
n	Factor de regresión del elemento constante Q
NIRS	Espectroscopia de Reflectancia en el Infrarrojo Cercano
Q_n	Elemento de fase constante (n = 1, 2, 3)
R_n	Resistencia eléctrica (n = 1, 2, 3)
RCP	Ritmo de Crecimiento de Película
R_s	Resistencia de la solución
RRP	Ritmo de reducción de Película
τ_n	Constante de tiempo (n = 1, 2, 3)
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
STM	Microscopia de Efecto Túnel
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X
Y_{0n}	Admitancia del Elemento de fase constante Q (n = 1, 2, 3)

Capítulo 1

Introducción general

1 INTRODUCCIÓN GENERAL

Una de las operaciones iniciales de la industria petrolera en general, es la limpieza y tratamiento del petróleo con agua, productos químicos y calor; para extraer la mayor cantidad de impurezas posibles, que le restan poder energético. Entre las impurezas de mayor riesgo (hablando en términos de corrosión), se encuentran los compuestos azufrados (0.1-5%), que sufren diversas transformaciones químicas, dependiendo del tipo de procesamiento del petróleo. Además, también se encuentran presentes algunos sólidos y aniones como cloruros, provenientes de la inyección del agua marina, usada en la extracción del petróleo en las plataformas costeras. Al encontrarse en contacto los residuos acuosos, con los compuestos azufrados, se forman diversos medios corrosivos, que infringen daños característicos a las estructuras metálicas, que dependen del lugar donde se encuentran localizadas [1]. A continuación en la figura 1.1, se presenta un esquema generalizado de una planta Coquizadora de petróleo, donde se señalan los lugares propensos a daños por diversos tipos de mecanismos, incluidos los relacionados con la presencia de algún compuesto azufrado.

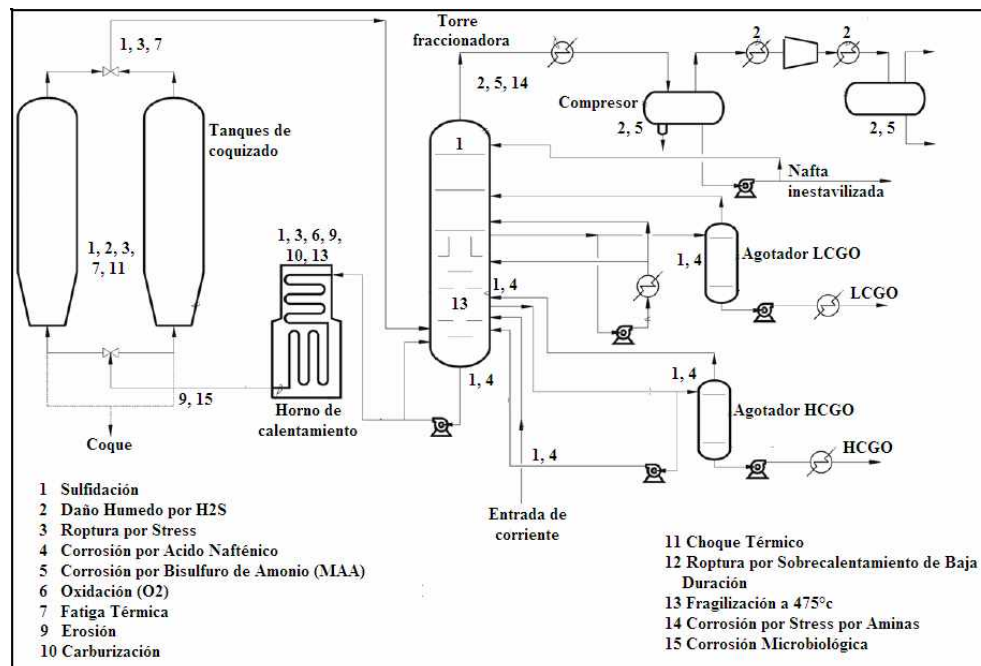


Figura 1.1.- Esquema típico de una planta de coquización retardada. Se señalan los lugares más propensos a daños y corrosión, dependiendo del tipo del tipo de proceso, estos daños se definen de acuerdo al criterio de la API 571 (1ra edición).

Por razones técnicas y/o económicas, no es posible eliminar por completo los diferentes medios corrosivos; en consecuencia, los remanentes de estas soluciones se encuentran localizadas entre el acero de las estructuras metálicas, y los derivados del crudo. Esta secuencia de fases se denomina como “*interfase Acero/Película/Solución*” [2]. Siendo responsable de la degradación de la parte interna de las estructuras metálicas de las plantas petroleras.

Uno de los medios corrosivos más agresivos que se presentan en las plantas de procesamiento del crudo, es el Medio Amargo Alcalino (MAA). Esta solución se compone principalmente de $(NH_4)_2S$ y CN , y es uno de los primeros medios corrosivos en aparecer en las plantas (domos de las torres fraccionadoras). Posteriormente el MAA sufre diversas transformaciones hasta su “*neutralización ó eliminación*”, al entrar en circuitos de alta temperatura (como los hornos de calentamiento), ó subplantas desulfuradoras. Sin embargo, durante su recorrido por la planta procesadora, provoca diversos daños como: daños generalizados (recubrimientos de productos de corrosión de diversos grosores), adelgazamiento de cero (donde la velocidad del flujo es muy alta), ampollamientos por acumulación de H_2 , agrietamientos por H_2 , e inclusive, daños por biocorrosión por la presencia de microorganismos sulfatoredutores, principalmente [1].

Todos estos daños representan un desgaste de las estructuras metálicas, cuyo peso económico, se aproxima a los miles de millones de dólares en países desarrollados como los como los Estados Unidos de Norteamérica (2.5 aprox.).

La salida “*económica y técnica*” de mayor viabilidad a este problema, consiste en el suministro de aditivos químicos de forma “*contingente*” (in situ), a las tuberías y contenedores que presentan corrosión. Estos aditivos se denominan como “*inhibidores de corrosión de tipo filmico*”, que son bastante prácticos por su precio, y por que alargan la vida útil de las estructuras afectadas. Por lo general se agregan en pequeñas cantidades que se encuentran en el orden de las 10 a las 100 partes por millón. Esta concentración por lo general se determina en campo a través de testigos de corrosión, ó cupones de pérdida de peso; localizados en puntos estratégicos [3].

La mayoría de los inhibidores utilizados en este tipo de ambientes, son derivados de imidazolinas o moléculas que contienen grupos orgánicos quelantes que les permiten adsorberse sobre una superficie metálica [4]. Sin embargo, existen pocos estudios sistemáticos acerca de la influencia de estas especies químicas sobre los mecanismos de corrosión. Una de las formas en como se evalúan estos inhibidores, es mediante “*mediciones de pérdida de peso*” en los testigos de corrosión, sin prestar mayor atención a los productos de corrosión depositados sobre el testigo.

En estudios sistemáticos sobre la acción de los inhibidores en el fenómeno de la corrosión, realizados con técnicas como: la Espectroscopia Fotoelectrónica de R-X (*XPS*), la Espectroscopia AUGER (*AES*) y la Microscopia de Efecto Túnel (*STM*); se establece que estas sustancias se adsorben sobre el acero, debido a los grupos quelantes presentes en los inhibidores [5-9]. Esta evidencia se ha sobreestimado, al grado de proponer la formación de una película de inhibidor, capaz de aislar por completo al sustrato metálico del medio corrosivo; dando nacimiento al término “*inhibidor filmico*”.

Estas propuestas generaron una inquietud en el estudio de las propiedades adsorptivas de varias moléculas orgánicas, propuestas como inhibidores, dichos estudios se realizaron en concentraciones de inhibidor del orden de 10^{-2} M (5000 ppm aproximadamente). Como resultado, técnicas tan diversas como: Infrarrojo, Raman, Curvas de Polarización, Monitoreo del potencial de corrosión, Voltametría Cíclica etc; mostraron la presencia del inhibidor adsorbido [10-13]. Sin embargo, hay que tomar en consideración diversos factores que intervienen con la adsorción: impedimentos estéricos de la misma molécula, velocidad de flujo, temperatura, y principalmente la afinidad del inhibidor con el medio corrosivo.

Otra prueba de que no existe la formación de una película protectora de inhibidor, es la aparición de productos de corrosión sobre las superficies de estudio, a nivel investigación y de campo; en cuyo caso, se observan daños de gran magnitud en puntos localizados [1, 7, 13].

Estas inquietudes en conjunto, permitieron plantear el proyecto que se desarrolla a lo largo de este trabajo, cuyo enfoque se centra en el “*estudio de las modificaciones que se presentan el mecanismo de corrosión, por la presencia de un inhibidor*”. Con este objetivo, primeramente se profundiza en el estudio del mecanismo de corrosión del Acero 1018 en presencia del MAA, mediante la caracterización Electroquímica, Espectroscópica y Superficial, de muestras del acero inmersas en el MAA, sin ningún tipo de perturbación.

Este primer paso permitió complementar el modelo electroquímico, de circuitos equivalentes de tres constantes de tiempo, previamente elaborado para describir el comportamiento de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), del sistema Acero 1018-MAA. Anexándose los distintos grados de actividad electroquímica que se presentan en los productos de corrosión, debido a la adsorción y absorción de los agentes oxidantes portadores de carga negativa; denominados como “*estados de adsorción pasiva y adsorción activa*”; respectivamente.

En segundo lugar se procedió a la aplicación de este modelo mejorado, al estudio de productos de corrosión formados de manera artificial, mediante la manipulación del potencial eléctrico entre la interfase *Acero/Película de productos de corrosión/Solución*. Esta etapa del estudio, permitió la caracterización de daños generados por acumulación de H_2 , como ampollas y picaduras; en cuyo caso, el modelo de circuitos equivalentes se ve modificado, por el comportamiento eléctrico del acero expuesto por daños asociados al H_2 . Con esta información adicional, se extendió el alcance del modelo de circuitos equivalentes.

Una vez contemplados los distintos tipos de daños que se pudieran presentar en los productos de corrosión del acero 1018 en presencia del MAA, se procedió al estudio de una formulación de inhibidores (*FIH*), constituida por la Imidazolina Hidroxioleica 1-(hidroxietano)-2-(8-Heptaceno)imidazolina (*IH*), y el Aminoéter (N-metilfenil-N-hidroxietano)dimetileter (*AE*); al 30% en peso c/u. Para su estudio se formó una película de productos de corrosión mediante un programa cíclico de pulsos de potencial de óxido-reducción, en presencia de la *FIH*, y los componentes por separado.

De esta manera fue posible identificar que la presencia de la *IH*, favorece la oxidación del acero, en conjunción con una inhibición total de las reacciones generadores de H_2 . Mientras que el *AE*, solamente inhibe la oxidación del acero de forma parcial; además, ambas especies aceleran la cinética de corrosión, mediante la formación de especies intermediarias de *Fe* (de carácter metaestable en el MAA). Estas características se presentan de manera parcial cuando son parte de la *FIH*.

Estas características demuestran que los inhibidores filmicos, no solamente son especies con buenas propiedades adsorptivas, sino que también “*modifican la misma cinética de corrosión, inhibiendo ó favoreciendo distintas reacciones electroquímicas*”.

La metodología empleada en estos análisis, es congruente con las observaciones a nivel de campo, respecto al comportamiento de los inhibidores filmicos, este hecho nos alienta a proponer que las metodologías utilizadas en este trabajo, son una buena alternativa para la evaluación de inhibidores de corrosión.

Capítulo 2

Antecedentes

2 ANTECEDENTES

A continuación se resumen las principales características de los productos de corrosión que se forman en el sistema Acero 1018-MAA, así como las metodologías desarrolladas en el área de electroquímica de la UAM-I, para su caracterización, y que servirán de punto de partida para el estudio de los inhibidores.

2.1 FORMACIÓN DEL MEDIO AMARGO ALCALINO (MAA)

Al no eliminarse por completo las aguas residuales del lavado del crudo, una cantidad de agua permanece dispersa dentro del petróleo, similar a una emulsión muy diluida. Mientras que otra parte, forma una interfase acuosa entre las estructuras metálicas y el petróleo.

Posteriormente al someterse el petróleo a los procesos químicos de Craqueo Térmico, Coquizado y Tratamiento con Aminas, se generan especies como S^{2-} y NH_3 (y CN en menor cantidad) [1], que son recolectadas por la interfase acuosa debido a su carácter polar. De esta manera nace el MAA constituido principalmente de S^{2-} , que circula a través de los distintos circuitos de las platas procesadoras. El crudo y sus derivados, actúan como un medio que amortigua la concentración del MAA, de manera que una modificación del fluido (petróleo ó derivados) o del proceso químico, cambiará la distribución de la concentración de especies del MAA.

Cabe mencionar, que el MAA puede ser neutralizado por los procesos químicos subsecuentes a su aparición, como en el caso de los hornos de coquizado, donde el S^{2-} es oxidado hasta la formación de SO_4^{2-} . Aunque esta especie ya no tiene un carácter oxidante, sirve de alimento para microorganismos sulfatoredutores convirtiéndolo de nuevo en S^{2-} [1]. De esta manera se regenera el MAA, iniciando de nuevo el proceso de corrosión.

2.2 TIPOS DE DAÑOS GENERADOS POR EL MAA

Los principales productos de corrosión que se atribuyen a este medio corrosivo, se constituyen principalmente de una mezcla de sulfuros y óxidos de *Fe*, depositados sobre toda la superficie metálica expuesta al MAA ó daño generalizado (fig. 2.1 a). Durante la formación de estos precipitados, también se genera H^0 que fácilmente es absorbido por las estructuras metálicas, concentrándose dentro de las fronteras cristalinas ó de fase. Posteriormente se presenta una acumulación excesiva de H^0 que favorece la formación de H_2 , cuyo tamaño, le impide desplazarse por la estructura metálica. De esta manera se generan daños localizados por acumulación de H_2 , como fracturas en la estructura internas del acero y las ampollas (fig. 2.1 b y c, respectivamente) [1].

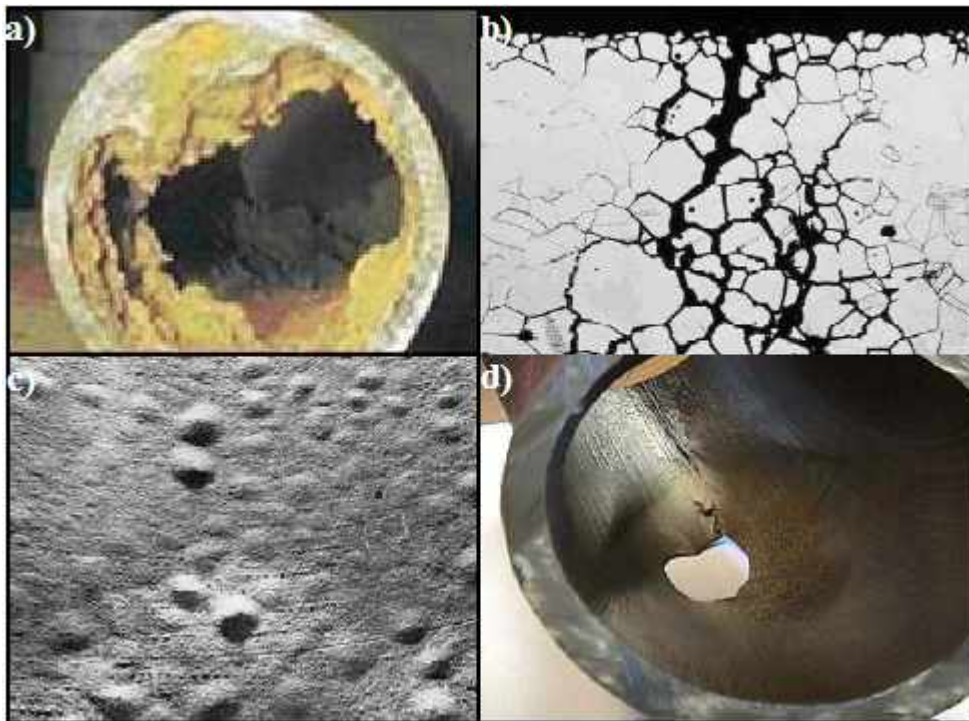


Figura 2.1.- Tipos de años relacionados y/o acoplados a la presencia de azufre, (a) daños generalizados por sulfidación, (b) inicio de agrietamientos por acumulación de H_2 , (c) ampollas por acumulación de H_2 , y (d) erosión de un tubo tipo codo adyacente a la bomba de flujo.

Adicionalmente, las condiciones de velocidad del flujo, y la integridad mecánica de los productos de corrosión, pueden propiciar el fenómeno de “*erosión*”, acelerando el desgaste de las superficies metálicas (fig. 2.1 d) [1].

2.3 CONTROL DE LA CORROSIÓN EN CAMPO

Las condiciones de operación existentes en las diferentes plantas de tratamiento del petróleo (como las altas temperaturas y condiciones de flujo), sumadas a las pérdidas económicas que se generan por un paro de planta, proporcionan un pequeño margen de acción en el control de la corrosión.

Bajo estas restricciones, generalmente se llevan a cabo mediciones ultrasónicas de espesor (*in situ*), en la mayor parte del equipo y tuberías; sin embargo, esta técnica no puede distinguir la fase metálica (acero) de los productos de corrosión (película), de manera que los resultados pueden interpretarse erróneamente de dos formas distintas: la falta de adelgazamiento, ó el aumento en el espesor. Estos errores, principalmente son consecuencia de la formación de una película de productos de corrosión con una alta estabilidad mecánica. Además, la identificación y seguimiento de un daño localizado, se torna casi imposible por su aparición aleatoria sobre la superficie en corrosión.

Existen otras técnicas de control como los análisis radiográficos, más eficientes que los ultrasónicos. Sin embargo, el tamaño del equipo (y su costo de operación), no permite la realización del mismo número de mediciones, con respecto al ultrasonido.

Una tercera técnica empleada con relativo éxito, ha sido el uso de los cupones de pérdida de peso. Estos cupones ó testigos, se introducen en las tuberías o equipos que se desean monitorear; sin embargo de nuevo se presentan dos principales desventajas. En primer lugar, estos testigos sólo pueden ser usados en puntos específicos donde existe una cámara especial de paso. En segundo lugar, cada cupón utilizado inicialmente se encuentra libre de cualquier producto de corrosión, de manera que se presenta un desfase entre el grado de corrosión existente en la tubería ó equipo, y el daño que se pudiera presentar en el

cupón. Es así como esta técnica es simplemente "*un indicador de la agresividad el medio corrosivo*".

Esta técnica también se ha empleado para monitorear el grado de acción de los inhibidores de corrosión inyectados en las líneas de flujo del petróleo.

2.4 TIPOS DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN, Y SUS MECANISMOS DE INHIBICIÓN

Un inhibidor de corrosión es una sustancia química que detiene, evita ó retrasa, alguno ó todos los pasos que tienen lugar durante el proceso de disolución de una estructura metálica. Sus características dependen del medio donde son requeridos, en el caso de las industrias que se relacionan con el petróleo (extracción, procesamiento, almacenaje y transporte), y se clasifican en tres grupos: Pasivadores, Inhibidores en Fase Vapor é Inhibidores Fílmicos.

2.4.1 Inhibidores del tipo Pasivador

Por lo general estos inhibidores son especies inorgánicas (sales) como: cromatos, nitritos, molibdatos etc., que reaccionan electroquímicamente con la fase metálica a proteger, ó los mismos productos de corrosión. En consecuencia las películas de corrosión formadas en presencia de este tipo de inhibidores, son de naturaleza semi-protectora, por una disminución en su carácter conductor de la corriente eléctrica; alargando la vida útil de las piezas tratadas. Adicionalmente se sabe que la presencia de estos inhibidores, generan cambios estequiométricos, cristalinidad y topográficos en las películas formadas [14-17].

2.4.2 Inhibidores del tipo Fílmico

Estos inhibidores se tratan de especies meramente orgánicas, con dos características en particular. Primeramente se requiere que cuenten con grupos funcionales con altas densidades de carga negativa (*N*, aminas, *S*, *OH*, carbonilos, anillos aromáticos etc.), que

funcionen como un grupo “quelante” que favorezca la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica [4, 5, 18]. En segundo lugar, el cuerpo del inhibidor debe de estar constituido por un sustituyente hidrofóbico, que tenga suficiente movilidad para rotar sobre el grupo quelante; de esta forma, se genera una “sombra ó capucha” que impide el contacto entre el medio corrosivo y la superficie metálica (fig. 2.3).

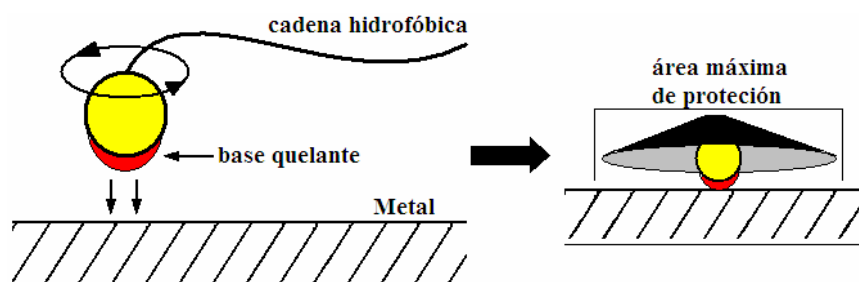


Figura 2.2.- Esquema representativo de un inhibidor de corrosión del tipo filmico, y sus principales características como: su base quelante y el sustituyente de carácter hidrofóbico, que permiten aislar una pequeña área metálica del medio corrosivo .

Estos inhibidores se pueden utilizar de dos formas distintas: como medida contingente, ó como pretratamiento en estructuras nuevas, ó recién limpiadas (sin corrosión); en este tipo casos, preferentemente se utilizan inhibidores que puedan formar estructuras poliméricas [18].

Un problema que se presenta con este tipo especies (sin importar la manera como se usan), es la ausencia de una película de inhibidor, que aísle por completo la estructura, del medio corrosivo. Aunque un inhibidor del tipo imidazolina, con una masa molecular del orden de los 200 g/mol, podría cubrir un área aproximada de 10^{10} m²/mol (con una adsorción al 100%), existen cuatro factores que disminuyen su porcentaje de adsorción, y de protección contra la corrosión:

1. La afinidad del inhibidor por el medio corrosivo y los derivados del crudo.
2. La formación de micelas, por una mala dispersión del inhibidor.

3. La velocidad del fluido
4. La temperatura

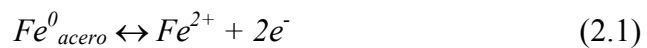
2.4.3 Inhibidores en Fase Vapor

Estas especies se utilizan como pretratamientos en estructuras nuevas ó que han recibido mantenimiento (remoción de productos de corrosión). En esencia, estas especies cuentan con las mismas características que los inhibidores filmicos. La única diferencia que se observa con respecto a ellos, es la manera en como se forman las películas: por evaporación natural, ó por aerosoles.

2.5 MECANISMO DE CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO 1018 EN EL MAA

El acero 1018 al entrar en contacto con el MAA, forma una película primaria constituida por especies adsorbidas como HS^- , OH^- y H_2O (así como O_2 en solución), al incrementarse el tiempo de exposición al MAA, estas especies reaccionan electroquímicamente con el Fe del acero, propiciándose la oxidación inicial del acero [19-22]:

Oxidación primaria:



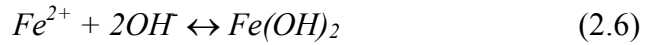
Reducción:



Durante esta primera oxidación se inicia la formación de precipitados simples de Fe :

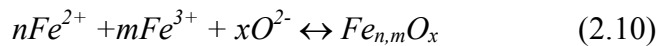
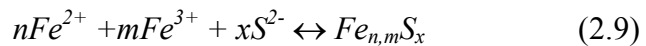
Precipitación:





Conforme el tiempo transcurre, los precipitados primarios llegan a cubrir la superficie metálica en su totalidad, posteriormente se inicia su propia oxidación en conjunción con la oxidación del acero (manteniéndose las mismas reacciones de reducción, ec. 2.2-2.4). En esta etapa se propicia la formación de especies no estequiométricas a base de Fe^{2+} y Fe^{3+} [19-22].

Oxidación secundaria:



La oxidación ininterrumpida del acero, fomenta el desplazamiento de los cationes de Fe generados en la interfase *Metal/Película*, hacia la interfase *Película/solución*. Durante el desplazamiento del catión, su entorno químico se enriquece en aniones conforme se acerca a la solución. Este desplazamiento se denomina como “*difusión química de cationes de Fe*” [19-24].

En lo que respecta a las reacciones de reducción (ec. 2.2-2.4), éstas pueden llevarse a cabo tanto en la interfase *Película/Solución*, como dentro de la misma película, por la deshidratación de hidróxidos de Fe y/o la reducción de HS^- y H_2O ; atrapados dentro de la misma. Estas reacciones generan H^0 como intermediario, antes de evolucionar a H_2 (ec. 2.11). El tamaño y la falta de una carga eléctrica formal del H^0 , favorecen su absorción por la película de productos de corrosión y el mismo acero, este desplazamiento se le denomina como difusión de H^0 [19-22, 25, 26].

Formación de H_2 :



Una consecuencia de esta difusión, es la acumulación de H^0 y su posterior conversión en H_2 dentro del Acero, culminando en la formación de los daños que se presentaron en la figura 2.1 b y c.

2.5.1 Modelo de circuitos equivalentes

El estudio previo de los productos de corrosión del Acero 1018 en presencia del MAA, mediante la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), ha permitido la elaboración de un modelo de circuitos eléctricos equivalentes, que describe el comportamiento eléctrico de la interfase metal película solución [19-22]. Cada elemento eléctrico del circuito, se manifiesta en un intervalo de frecuencias que se encuentra en resonancia (a la misma velocidad) con el fenómeno que describe (fig. 2.2).

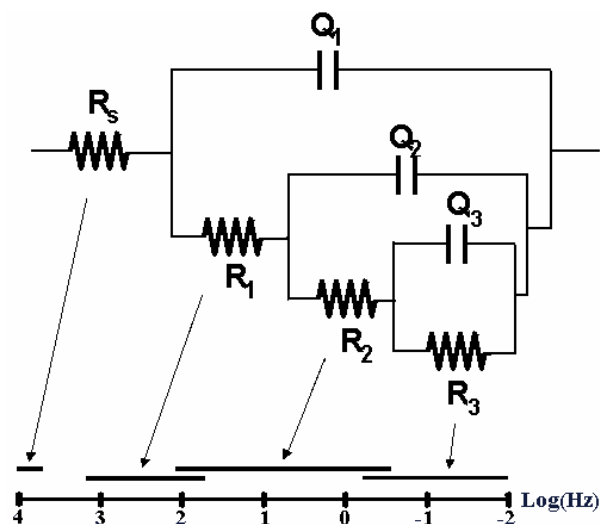


Figura 2.3.- Circuito equivalente utilizado en la interpretación de los espectros de EIS. El elemento R_s representa la resistencia eléctrica de la solución, R_1 la reacción de oxidación de Fe, Q_1 la capacitancia de la interfase Acero/Película/solución, R_2 - Q_2 la difusión química de Fe, y R_3 - Q_3 la difusión de H^0 .

A frecuencias cercanas a los 10,000 Hz, la velocidad de la onda de potencial solamente permite observar la resistencia al paso de la corriente eléctrica a través de la interfase *Acero/Película/Solución*, este comportamiento se representa con una resistencia eléctrica, denominada como “Resistencia de la Solución R_s ”.

Al ser el acero un conductor eléctrico, la R_s prácticamente representa la resistencia entre la película y la solución. Experimentalmente se han observado que este componente eléctrico, no presenta variaciones significativas en su valor, al variar la formación de las películas de corrosión (por tiempos de inmersión, y manipulación del potencial eléctrico).

Al disminuir la frecuencia, se entra en resonancia con dos fenómenos diferentes que ocurren de manera simultánea (arreglo en paralelo). El primero se relacionan con la oxidación del acero ó “*reacción de transferencia de carga R_I* ”. Cuando su valor tiende a “0”, es indicativo de que la oxidación del acero no sufre impedimento alguno, es decir, representa el estado máximo de disolución anódica; mientras un valor de “+ ∞ ”, representa un estado de pasividad (no existe oxidación del acero).

El segundo fenómeno involucra a la misma película de productos de corrosión, depositada sobre la superficie metálica. Esta película representa una barrera física que desfasa la corriente eléctrica (iónica), con la consecuente acumulación de carga en la fronteras de fase (interfase *Acero/Película y Película/Solución*), de forma similar a un capacitor de placas paralelas. Sin embargo, la interfase *Acero/Película/Solución*, al no ser una superficie perfecta, no es conveniente representar la interfase con un capacitor, sino más bien, con un elemento de fase constante Q_I ; cuya función matemática contempla las desviaciones del comportamiento capacitivo ideal.

El factor exponencial n_I asociado al elemento de fase constante Q_I , en sistemas de electrodo sólido en presencia de electrolito, se relaciona “*empíricamente*” con el grado de homogeneidad física y química del electrodo sólido. Considerando a la interfase *Acero/Película* como el electrodo sólido, n_I es de gran ayuda en la estimación cualitativa del grado de imperfección de la superficie ó de rugosidad; representando una superficie ideal cuando tiende a un valor de “1”, mientras que un valor inferior hasta “0.7”, se asocia con una superficie altamente rugosa. Un valor menor a “0.7” representa un comportamiento distinto al de una película depositada.

Continuando con la disminución en el valor de la frecuencia, se presenta otro fenómeno consecuente de la oxidación del acero (R_1), que es el crecimiento de la película de productos de corrosión. Implícitamente este fenómeno involucra un desplazamiento de los cationes de Fe generados en la interfase Acero/Película, hacia la solución, denominado como difusión química de Fe , esta difusión se representa con el arreglo en paralelo R_2-Q_2 . Cabe mencionar que este circuito representa “una sola función matemática”, que describe el desfaseamiento de la corriente eléctrica, de manera que por si solos, los elemento de este circuito “no tienen ningún significado físico”.

En el caso del coeficiente n_2 , un valor entre “0.7 y 1”, se asocia con una difusión típica de Fe , sin embargo, cuando su valor tiende a “0.5”, podría estar ocurriendo otro fenómeno físico como la difusión de especie electroactiva [27].

Por último, a las frecuencias más bajas se manifiesta la difusión de H^0 , representada con el arreglo en paralelo R_3-Q_3 ; nuevamente, ningún elemento de este circuito tiene significado físico alguno. El factor de regresión n_3 , describe el tipo de difusión que representa el arreglo R_3-Q_3 , en los mismos límites de n_2 .

En este caso, la difusión de H^0 no se asocia con el movimiento de especies cargadas a través de las películas (como en el caso de los cationes de Fe en la difusión de hierro), sino más bien, con las modificaciones “físicas” de las mismas películas, por la presencia del gas mono y diatómico de hidrógeno (huecos gaseosos de H^0 y/o H_2).

Capítulo 3

Hipótesis y Objetivos

3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

De acuerdo a la sección 2.3, el monitoreo y control de la corrosión a nivel de campo en cualquier planta de tratamiento de petróleo, se realiza con pequeño margen de acción. De manera que el uso de los inhibidores de corrosión en las tuberías y contenedores, debe de ser óptimo en todos los aspectos como: el tiempo de respuesta, economía, fácil manejo, y sobre todo, el incremento máximo de la vida útil del equipo.

Estas necesidades permiten proponer una metodología enfocada al estudio de la “*influencia de los inhibidores sobre el mecanismo de corrosión*”, en condiciones de concentración de inhibidor, y del medio corrosivo, representativas de las plantas de procesamiento de PEMEX (Petróleos Mexicanos).

Para cumplir con este objetivo, primeramente se lleva a cabo un estudio complementario del mecanismo de corrosión del Acero al Carbono 1018-MAA, retomando los principales resultados obtenidos previamente por los Drs. Román Cabrera y Eliseo Sosa, en el desarrollo de sus trabajos de investigación doctoral en la UAM-I. Durante esta primera etapa del estudio, se caracterizan películas de productos de corrosión formadas de manera natural (controlando el tiempo de inmersión en el medio corrosivo), con técnicas electroquímicas (EIS y Potencial de corrosión), espectroscópicas (Infrarrojo, XPS) y Microscópicas (electrónica y de efecto túnel); con el objeto de obtener un modelo más completo, que sea capaz de relacionar fenómenos eléctricos con características químicas.

Posteriormente, se continúa con el estudio de productos de corrosión formados artificialmente, mediante la manipulación del potencial eléctrico a través de la interfase *Acero/Película/Solución*; de esta manera se espera formar daños localizados por acumulación de H_2 , así como también, películas de corrosión que representen un daño mayor en comparación con los daños que forman las películas de manera natural. Los resultados obtenidos en esta etapa, son interpretados y/o anexados al modelo complementario utilizado durante la primera etapa.

En la última etapa del estudio, de nuevo se aplica la manipulación del potencial eléctrico en la formación de películas de productos de corrosión “*en presencia de una formulación de inhibidor, y sus componentes por separado*”, con el propósito de observar las modificaciones que sufre el mecanismo de corrosión por los inhibidores. De esta manera, se demuestra que los inhibidores filmicos que son parte de la formulación, generan un cambio en la composición química de los productos de corrosión, que les confiere propiedades protectoras; puesto que en muchos estudios relacionados con los inhibidores filmicos, se menciona que estas especies simplemente disminuyen el área activa o de reacción.

Cabe mencionar que uno de los objetivos que se encuentran implícitos dentro de este proyecto, es la puesta en marcha del equipo de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), perteneciente al área de electroquímica de la UAM-I; así como también, el aprendizaje de las técnicas de interpretación de datos asociadas a esta técnica.

Capítulo 4

Metodología Experimental

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A continuación se describe la forma en la que se llevaron a cabo cada uno de los experimentos que se dieron lugar durante la realización de este trabajo, poniendo especial énfasis en la reproducibilidad de los experimentos electroquímicos relacionados con la formación de las películas de productos de corrosión, ya sean naturales ó artificiales. Una vez asegurado este requisito, se continuó con las demás caracterizaciones.

4.1 PREPARACIÓN DEL ELECTRODO DE ACERO AL CARBONO 1018

Para formar las películas de corrosión primeramente fue necesario construir discos de acero al carbono 1018, de 8 mm de diámetro por 1.5 mm de ancho, los cuales fueron montados sobre un capuchón de teflón (fig. 4.1); como sellador se utilizó la resina epóxica Buheler en una proporción de 70% de resina y 30% de endurecedor. Una vez que se ha endurecido el sellador, la cara exterior del acero es sometida a un pulido mecánico con una lija de carburo de silicio grado 600, hasta obtener una superficie homogénea y brillante.

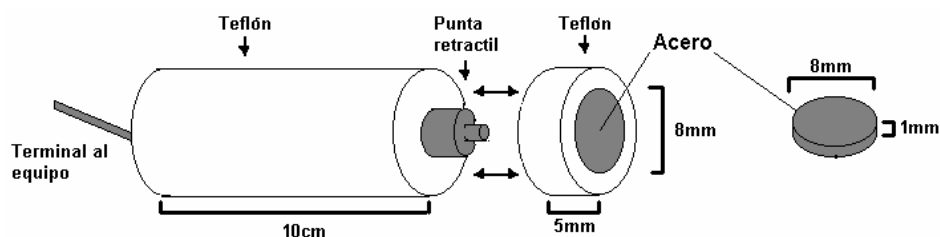


Figura 4.1.- Dispositivo empleado para soportar al electrodo de acero empleado en la formación de las películas de productos de corrosión.

Posteriormente el electrodo fue lavado con agua desionizada grado Millipore ($18 \text{ M}\Omega$), en un baño sónico durante un lapso de un minuto, con el fin de retirar los residuos sólidos sobre la superficie. Una vez listo el electrodo se montó sobre el porta electrodo, sellando la unión entre ambas piezas con papel Parafilm.

4.2 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Como medio de crecimiento de película ó medio corrosivo, se utilizaron dos tipos de soluciones ambas a base de $(NH_4)_2S$ y CN (este último proveniente del $NaCN$), en las siguientes concentraciones:

- a) 0.1 M $(NH_4)_2S$ y 10 ppm de CN , denominado simplemente como Medio Amargo Alcalino “MAA”. Aunque esta solución se utiliza como medio de crecimiento, su principal uso es ser el “*medio de caracterización comparativo*” de todos los experimentos electroquímicos
- b) 1 M $(NH_4)_2S$ y 500 ppm de CN , denominado como Medio Amargo Alcalino Concentrado “MAAC”. Esta solución se utiliza exclusivamente como medio de crecimiento de película.

Ambas soluciones se prepararon con agua Millipore (18 M Ω .cm), previamente deaerada burbujando N_2 . Las soluciones resultantes presentan un valor de pH que varía en el intervalo de 8.3 a 9.1. Cabe mencionar que la solución “a” se encuentra dentro del orden de concentraciones existentes en campo en la planta catalítica de Tula Hidalgo, y la Coquizadora de Cadereyta Nuevo León, ambas pertenecientes a la paraestatal PEMEX (Petróleos Mexicanos).

4.3 APLICACIÓN DE LOS INHIBIDORES

Los inhibidores utilizados en este estudio comprenden una formulación que se denominará en lo progresivo como “**FIH**”, compuesta por dos aditivos diferentes: 1-hidroxietano-2-(8-heptaceno)-imidazolina (fig. 4.2a), denominada como “**IH**”, y (N-metilfenil-N-hidroxietano)-dimetileter “**AE**” (fig. 4.2b); en una concentración del 30% c/u, así como también isopropanol y xileno como solventes (al 20% c/u).

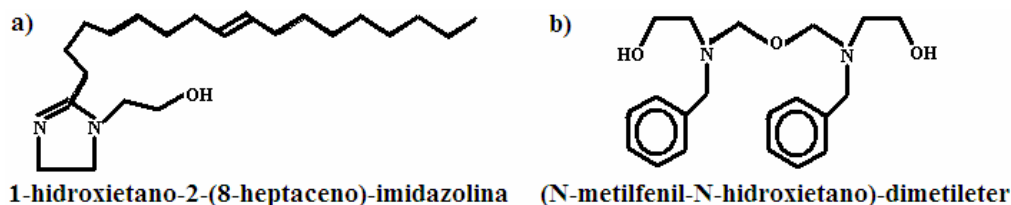


Figura 4.2.- Estructura en 2D de los inhibidores filmicos de prueba, (a) IH, y (b) AE.

Se prepararon soluciones de 90 ppm, por cada inhibidor (**FIH** ó **IH** ó **AE**), utilizando menos del 10% de isopropanol en el caso del **AE**, como solubilizante. Posteriormente, alícuotas de cada solución fueron adicionadas a cualquiera de las soluciones corrosivas (MAA ó MAAC) “antes de ser aforadas”. Inmediatamente después de la adición del inhibidor, se aforó la solución corrosiva, introduciéndose en el baño sónico por un lapso de 5 minutos, con el propósito de dispersar el inhibidor.

4.4 FORMACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN

4.4.1 Daños naturales

Para la formación de este tipo de daños se utilizó el electrodo de acero soportado en el dispositivo descrito en la sección 4.1, en conjunto con la solución del MAA; dentro de una celda de vidrio de cinco bocas, en presencia de los electrodos de grafito y $Hg/HgSO_{4(s)}/K_2SO_4$ (SSE), como contra electrodo y referencia, respectivamente. De esta forma también es posible monitorear el potencial a circuito abierto ó potencial de corrosión “ E_{corr} ”, durante el tiempo de exposición del acero en el medio corrosivo.

4.4.2 Daños artificiales

En estos experimentos de nuevo se utilizó la celda contenedora con el arreglo de 3 electrodos, y cualquiera de las soluciones corrosivas, con ó sin inhibidor. Posteriormente se manipulo el potencial eléctrico de 2 formas distintas:

- a) Pulsos simples de potencial, “*cronoamperometría*”.- Con esta técnica solamente se impone un solo pulso de potencial de oxidación durante un tiempo máximo de 3 minutos; “*la magnitud del potencial impuesto siempre se midió con respecto al potencial a circuito abierto*”. Este tipo de dañado permite la formación de picaduras por acumulación de hidrógeno.
- b) Programa de pulsos de potencial, “*cronocoulombimetría cíclica*”.- Primeramente se aplica un pulso de potencial de oxidación de +200 mV, con respecto al potencial a circuito abierto, durante 5 segundos, seguido inmediatamente de otro pulso de reducción de -200 mV, con respecto al potencial a circuito abierto, durante 2 segundos, este ciclo puede repetirse cuantas veces se necesite para formar películas con distintas propiedades eléctricas. Las películas así formadas, son las más reproducibles experimentalmente.

4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN

4.5.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica “EIS”

Al término de cada rutina de formación de película (natural ó artificial), de nuevo se utiliza la celda con el arreglo de 3 electrodos más la solución del MAA. En el caso de las películas formadas artificialmente, se espera un tiempo de 2 minutos antes de obtener cualquier espectro; con el propósito de que la película entre en equilibrio con la nueva solución de caracterización. Preparada la celda, se procede a mandar una onda senoidal de potencial, con una amplitud de ± 10 mV contra el potencial a circuito abierto; haciendo un barrido de frecuencias desde los 10000 a 0.01 Hz.

4.5.2 Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X “XPS”

Una vez concluidos los estudios llevados acabo en el medio acuoso, se procedió a realizar los estudios espectroscópicos de las películas. En el caso del XPS, primeramente fue

necesario desmontar el electrodo de acero de su capuchón de teflón, y enjuagar la superficie con la película bajo un chorro pequeño de agua Millipore. Después se eliminó el exceso de agua acercando una orilla del electrodo a un trozo de papel arroz, ú otro tipo de absorbente que no desprenda pelusa. Inmediatamente después el electrodo es introducido a una cámara de vacío, en presencia de gel de sílice y ácido sulfúrico glacial, por un periodo de entre 3 a 5 días.

El tiempo que transcurre desde que se extrae el electrodo de la celda electroquímica, hasta su introducción en la cámara, “*debe ser mínimo*”, de esta manera se impide la adsorción de gases en la película que pudieran ser detectados por el XPS.

Transcurrido el periodo de desecación de la muestra en la cámara de vacío, ésta es trasladada a la precámara de vacío del equipo de XPS, durante el tiempo que sea necesario para que la presión alcance un mínimo de 10^{-8} mbar. Posteriormente la muestra es trasladada a la cámara principal; una vez que la presión se estabiliza en un valor menor a los 10^{-8} mbar, se procede a realizar los espectros bajo las siguientes condiciones: cátodo de Mg como emisor de rayos X ($K\alpha$), con un voltaje de 15 kV y 300 mA, ángulo de incidencia 45° , con una distancia cátodo-muestra de 2.5 cm, respectivamente.

De esta manera se tomaron dos tipos de espectros: uno completo con un barrido de 0 a 1000 eV, con un step size de 1 eV; el segundo tipo de espectros comprende un barrido entre 5 y 25 eV, dependiendo del elemento sobre el cual se realiza el barrido (*Fe, O, N, C y S*), y un step size de 0.05 eV.

Los datos de los espectros, así como la deconvolución espectral, se procesaron con ayuda del software Aventure Data Spectrum Processing. En la simulación por deconvolución espectral, se tomó como mínimo un valor de 10^{-6} en el coeficiente de regresión ó de convergencia.

4.5.3 Espectroscopia de Reflectancia en el Infrarrojo Cercano “NIRS”

En este tipo de experimentos, las películas de corrosión son sometidas al mismo proceso de desecado descrito en el análisis anterior. En este caso se utilizó el equipo FT-IR NEXUS 470, con un ángulo incidente del haz láser de 45° , con respecto a la superficie de la película. Todos los espectros se tomaron con un paso de onda de 3 cm^{-1} .

4.5.4 Microscopia de Efecto Túnel “STM”

Concluidos los estudios espectroscópicos de XPS é IR, se procedió a caracterizar la superficie de las películas con el STM. Primeramente a su uso, se construyeron los electrodos utilizados por el microscopio, a partir de trozos de alambre de tungsteno (99.999% de pureza), de un largo de 2.5cm.

Primeramente se sumergió la punta del alambre (1-2 mm), en una solución 3 M de NaOH; con ayuda de un reóstato se aplica un potencial de 9 V entre la punta y un electrodo auxiliar de grafito ambos inmersos en la solución; inmediatamente se presenta un burbujeo alrededor de la punta. Una vez que el burbujeo ha cesado, se retira la punta de la solución y es enjuagada con agua Millipore. La punta ya preparada se monta sobre el cabezal del STM Molecular Imaging. Las micrografías se obtuvieron en modo topográfico con un Bias Potencial de 0.1- 0.2 V.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Capítulo 5

Estudio del mecanismo natural de corrosión del Acero al Carbono 1018 en presencia del MAA.

5 ESTUDIO DEL MECANISMO NATURAL DE CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO 1018 EN PRESENCIA DEL MAA

Antes de iniciar el estudio de la influencia de los inhibidores de corrosión dentro del sistema Acero 1018-MAA, primeramente es necesario comprender los mecanismos que gobiernan la corrosión en este tipo de medios. Para este propósito, esta sección se enfoca en la caracterización de los daños sufridos por el acero al carbono 1018 al encontrarse en contacto con el MAA “sin ningún tipo de perturbación”, es decir, de manera natural controlando solamente el tiempo de inmersión.

Primeramente se presenta una breve revisión de los tiempos de formación de película menores a tres días, con el fin de ilustrar al lector sobre el alcance de la técnica de EIS en el estudio de la corrosión, así como los antecedentes generados por los Drs. E. Sosa, R. Cabrera y la M. en C. I. García, dentro del área de electroquímica de la UAM-I.

Posteriormente se presentan las caracterizaciones electroquímicas y espectroscópicas de las películas formadas durante el intervalo de tiempo de tres a quince días. Validando y complementando el modelo inicial de circuitos equivalentes (sección 2.5.1), para su aplicación con los químicos inhibidores.

5.1 EVOLUCIÓN DE LA INTERFASE PRIMARIA ACERO/PELÍCULA/SOLUCIÓN

Esta primera etapa del estudio, se enfoca en el seguimiento de la primera interfase que se genera al sumergir el acero en el MAA (tiempo cero de inmersión), hasta transcurrir 72 horas. Poniendo especial énfasis, en la interpretación de los fenómenos que se presentan durante las primeras 10 horas de inmersión, donde los productos de corrosión recién formados presentan propiedades interesantes que podrían extrapolarse al uso de los inhibidores de corrosión.

5.1.1 Monitoreo del potencial de corrosión

El Acero al Carbono 1018 al entrar en contacto directo con la solución del MAA, inicia la adsorción de especies sobre su superficie, dando lugar a la formación de la doble capa electroquímica. Dentro de las especies que se adsorben se encuentran aniones como el HS^- , S^{2-} , CN^- y OH^- , que junto con el H_2O , pasan de un estado de quimisorción simple a una reacción de transferencia de carga a costa de la disolución anódica del hierro. Con la consecuente formación de precipitados ó películas depositadas sobre la superficie, apantallando de alguna manera, las interacciones entre el metal y la solución “sin detener la disolución del acero”

La constante adsorción de especies y la consecuente formación de películas depositadas, dan lugar a otros fenómenos de absorción y transporte de especies a través de las películas. En conjunto, todos estos fenómenos, al evolucionar en el tiempo se manifiestan en valores energéticos específicos, cuyo equivalente eléctrico se denomina como “*potencial de corrosión*” (E_{corr}). En el caso del Acero al Carbono 1018 previamente sometido al pulido mecánico y libre de impurezas, el E_{corr} inicial en la solución del MAA 0.1 M $(NH_4)_2S_2$ y CN^- 10 ppm ($NaCN$), toma el valor de -1.08 V vs SSE (fig. 5.1a I).

Este valor negativo del potencial sugiere que las reacciones de reducción en la interfase *Metal/Solución*, se ven favorecidas sobre las de oxidación o disolución del acero, así como también, la quimisorción de especies aniónicas. De tal forma que el metal cuenta con un cierto grado de protección contra la corrosión. Cualidad que desaparece rápidamente en el intervalo de una hora con 30 minutos, como lo demuestra el incremento del E_{corr} que alcanza un primer máximo de potencial de -0.94 V vs SSE (fig. 5.1a II y 5.1b I), indicando que el acero se encuentra en el estado más activo hacia la disolución.

Durante este mismo periodo, ocurre la formación de una película primaria constituida por especies adsorbidas y precipitados dispersos sobre la superficie del electrodo de acero. Posteriormente, los precipitados de Fe evolucionan hasta cubrir por completo la superficie metálica culminando con la generación de la interfase *Acero/Película/Solución*. Una vez

formada esta película, ciertamente el acero es aislado del medio corrosivo con la consecuente disminución de la corrosión, que se manifiesta con una disminución del E_{corr} que se prolonga hasta las 10 horas de inmersión (fig. 5.1b II).

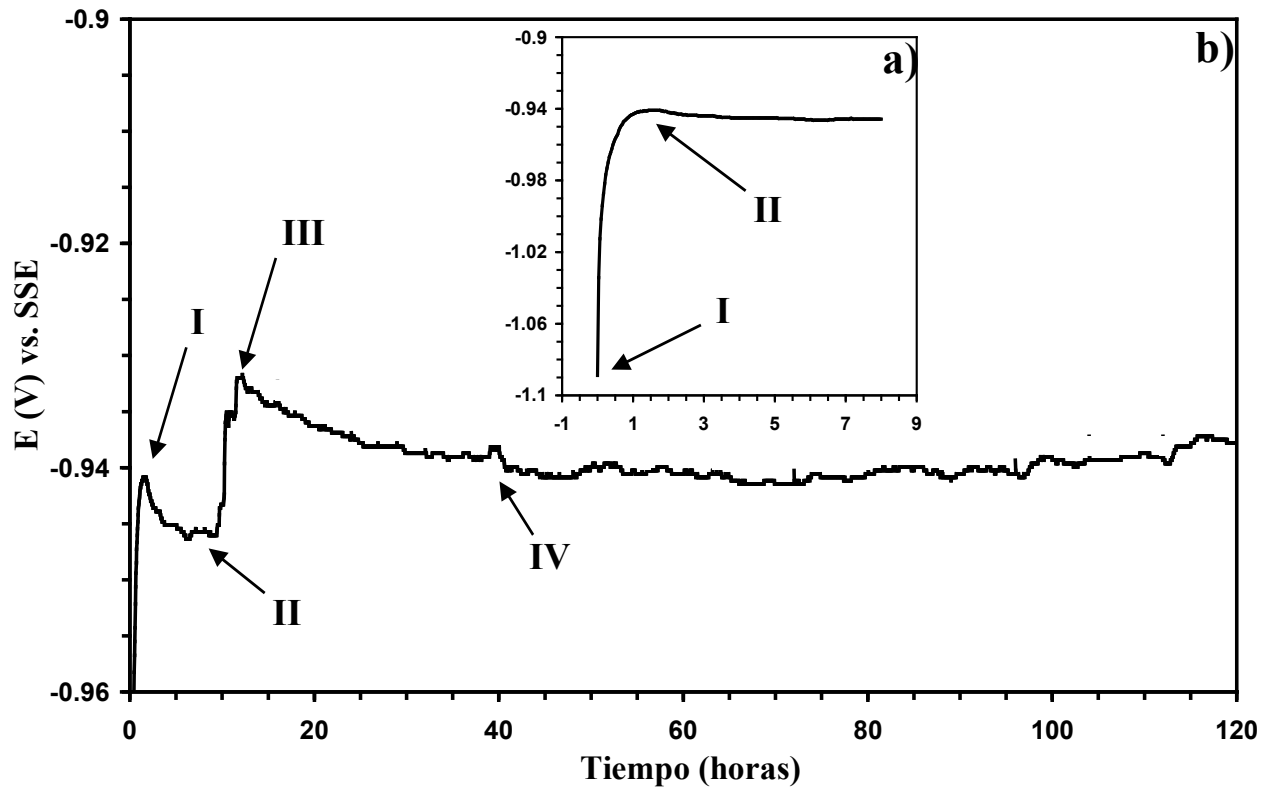


Figura 5.1.- Variación del potencial de corrosión E_{corr} , en función del tiempo de inmersión del Acero al Carbono 1018 en el MAA.

A partir de las 10 horas de inmersión de nuevo se presenta una transición brusca de toda la interfase, con una duración aproximada de 3 horas; durante este periodo el potencial se incrementa hasta alcanzar un valor máximo de -0.93 V vs SSE (fig. 5.1b III). Este desplazamiento del potencial hacia valores menos negativos, sugiere que en la interfase *Acero/Película* es más activa hacia la oxidación del acero y/o la misma película [26].

Para que este hecho pudiera ocurrir, necesariamente se debió de haber presentado una acumulación excesiva de agentes oxidantes en la interfase *Película/Solución*, durante las horas anteriores, hasta alcanzar una concentración crítica que favoreciera la oxidación del acero y/o la película. Esta acumulación de especies, anterior al salto de potencial, tiene la peculiaridad de manifestarse en un potencial más negativo (fig. **5.1b II**), de manera que se le puede denominar como una “*adsorción pasiva*”.

Después de las 13 horas de inmersión, el valor del potencial de nuevo decrece hasta llegar a otro salto de potencial de menor magnitud, con respecto a los dos anteriores (fig. **5.1b IV**). Durante este periodo, es posible que se siga presentando la *adsorción pasiva* sobre la superficie; sin embargo, el crecimiento constante de la película podría estar apantallando la actividad electroquímica entre el acero y la solución, provocando que la *adsorción pasiva* y el salto de potencial se manifiesten con una menor intensidad, conforme el tiempo de inmersión se incrementa. Después de 40 horas, ya no se observan saltos de potencial notorios, sólo se presentan variaciones de potencial que no sobrepasan los -0.002 V vs SSE, de manera que la evolución de toda la interfase transcurre de manera suave y constante.

5.1.2 Caracterización por EIS de la interfase primaria

A continuación en la figura **5.2**, se presentan los espectros de impedancia electroquímica realizados en paralelo durante el monitoreo del E_{corr} . El diagrama de Nyquist correspondiente al Acero 1018 recién inmerso en el MAA, muestra la aparición de dos diferentes constantes de tiempo a frecuencias cercanas a 1 Hz y 0.1 Hz (fig. **5.2a I** y **5.2b I**, respectivamente). Mismas que se manifiestan en el diagrama de Bode del ángulo de desfase, como lo demuestra la falta de simetría que presenta el espectro a bajas frecuencias (fig. **5.2c I**). Una tercer constante de tiempo se observa en el diagrama de Bode del módulo, en el intervalo de frecuencias de 100 a 10 Hz (fig. **5.2d I**).

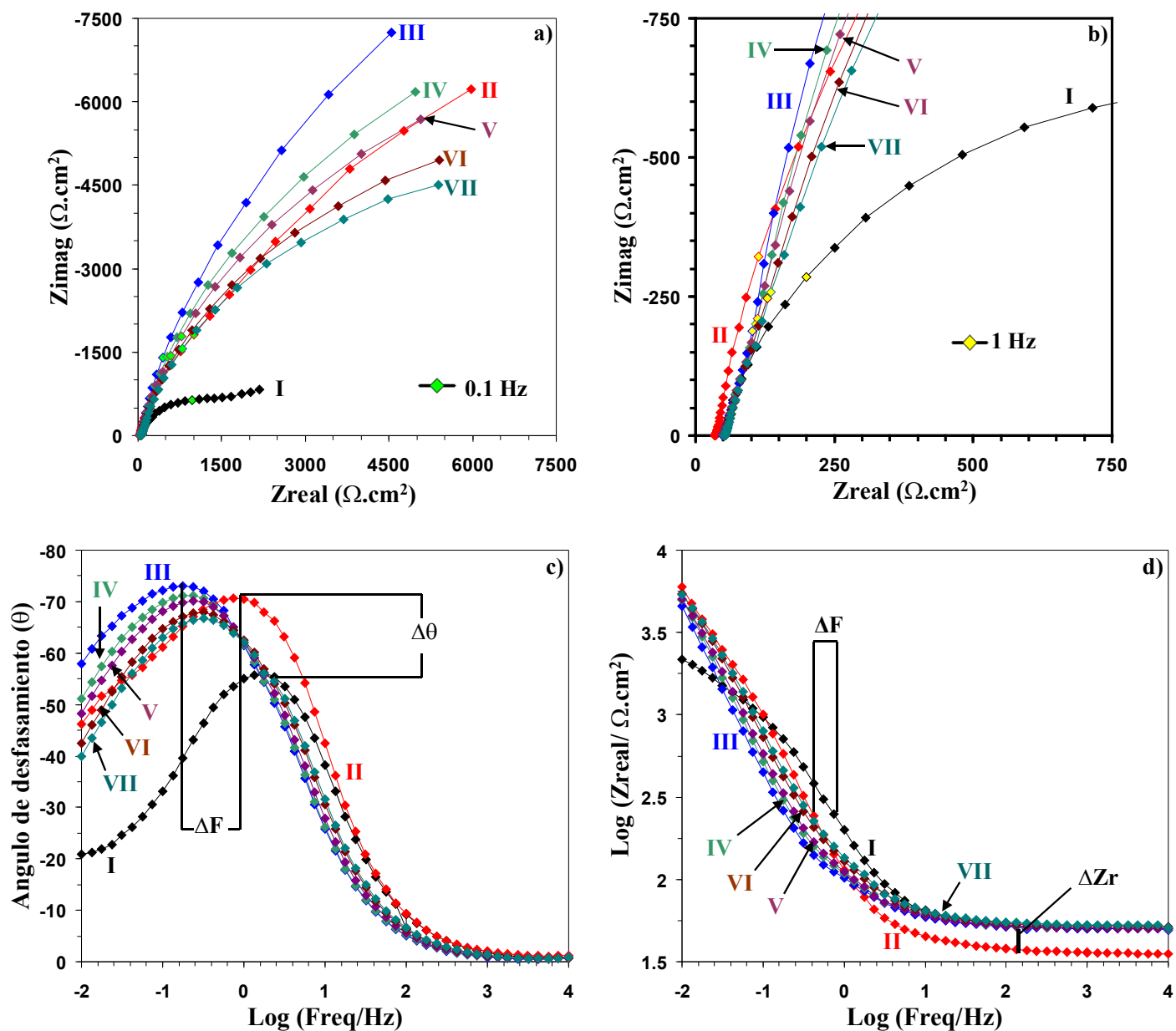


Figura 5.2.- Diagramas de caracterización de impedancia electroquímica, tipo (a, b) Nyquist, (c) Bode módulo, y (d) Bode ángulo de desfasamiento. Correspondientes a los diferentes tiempos de inmersión del acero al carbono 1018, en el medio 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 10 ppm CN^- , sin ningún tipo de perturbación, durante (I) cero, (II) una, (III) ocho, (IV) dieciséis, (V) veinticuatro, (VI) cuarenta y ocho, y (VII) setenta y dos horas.

En los espectros de EIS del Acero, al tiempo cero de inmersión, no existe una interfase *Acero/Película/Solución* como tal, puesto que la película se encuentra en pleno proceso de formación como se mencionó en la sección anterior. Sin embargo, se pueden encontrar algunas similitudes con el modelo de circuitos equivalentes descrito en la sección **2.3.1**.

La primer constante de tiempo que se observa en el espectro del acero limpio, se puede asociar a un tipo de película “*instantánea*” constituida principalmente de especies adsorbidas como: HS^- , S^{2-} , CN , OH y H_2O . Como ya se mencionó, estas especies inmediatamente inician la oxidación del Fe (ver figura **5.1a I**), con la consecuente formación de complejos solubles y en menor grado de óxidos y sulfuros de Fe simples [19-22]. Dando lugar a una acumulación de cationes que se desplazan de la superficie del acero hacia el seno de la solución, que se puede interpretar como la difusión típica de Fe asociada a la segunda constante de tiempo del modelo de circuitos equivalentes, alrededor de 1 Hz de frecuencia .

En el caso de la tercera constante de tiempo asociada a la difusión de H^0 , el hidrógeno generado por la descomposición del HS^- , OH y H_2O , prácticamente se pierde en la solución. Sin embargo, el atraso en la corriente que se observa en el diagrama del ángulo del acero limpio alrededor de los 0.1 – 0.01 Hz (fig. **5.2d I**), sugiere que una pequeña cantidad de H^0 es absorbida por el acero.

Como se mencionó en la figura **5.1**, durante la primer hora de inmersión del Acero en el MAA, la interfase *Acero/Película en formación/Solución*, se encuentra en un estado de excitación hacia la oxidación (fig. **5.1a I** y **II**). El espectro correspondiente a una hora de inmersión (fig. **5.2a II**), presenta magnitudes de impedancia superiores al acero limpio, asociadas a un mayor atraso de la corriente, como se observa en el diagrama del ángulo (fig. **5.2c II**); principalmente en las bajas frecuencias, que se relacionan con la difusión de H^0 (0.1 – 0.01 Hz).

Por el contrario, en el diagrama del módulo del mismo espectro de una hora (fig. **5.2c II**), se observa una disminución de 0.15 unidades del logaritmo de la componente real de la

impedancia a frecuencias mayores de 100 Hz (ΔZ_r); con respecto al acero limpio. Este desplazamiento equivalente a $1.41 \Omega \cdot \text{cm}^2$ de la componente real, sugiriendo que esta interfase es mejor conductora de la corriente eléctrica que el acero recién inmerso (a menor resistencia, mayor corriente eléctrica). Este fenómeno probablemente se debe a la acumulación de carga sobre la superficie del acero y/o película; causada por un exceso de especies adsorbidas donadoras de densidad electrónica como: HS^- , NH_3 , OH^- , H_2O y CN^- . Asimismo podría explicar el atraso de la corriente en el diagrama del ángulo, a frecuencias cercanas a 1 Hz ($\Delta\theta$ en la fig. **5.2c II**), por la posible absorción de estas mismas especies por la película (difusión de H^+ , más difusión de especies donadoras de carga).

Transcurridas 8 horas de inmersión del acero en el MAA, se observa un desplazamiento del espectro de EIS del ángulo de fase hacia las bajas frecuencias (ΔF en la fig. **5.2c III**), indicando que los fenómenos relacionados con la formación y difusión de especies a través de esta película, son de naturaleza más lenta; de igual manera se observa este comportamiento en el diagrama del módulo (fig. **5.2d III**). Dado este corrimiento del espectro (ΔF), ya no es posible distinguir las constantes de tiempo asociadas a la difusión de Fe é H^+ que se observaban a medianas y bajas frecuencias respectivamente; posiblemente por que se encuentran traslapadas, dando la impresión de tratarse de una sola.

Este comportamiento podría deberse a la formación de una película compacta y homogénea, depositada sobre toda la superficie del acero; de esta manera, la movilidad de especies dentro de la película (Fe é H^+), sería más impedida con respecto a las películas en proceso de formación (tiempos menores a una hora).

En el diagrama de bode de esta misma película, se observa un aumento en la magnitud del logaritmo de la componente real a frecuencias mayores a 10 Hz (fig. **5.2d III**), con respecto a la película de una hora. Este incremento se relaciona directamente con un aumento en la pasividad de la película (principalmente en relación con la transferencia de carga), concordando con lo propuesto con el E_{corr} , donde se menciono, que a partir de las 2 hasta las 10 horas de inmersión, se presenta un estado pasivo de la interfase.

En los espectros de impedancia correspondientes a los tiempos de inmersión de 16, 24, 48 y 72 horas, no se observan cambios tan notorios como en los anteriores, solamente se presenta un aumento de casi $3000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en la componente imaginaria del diagrama de Nyquist, conforme el tiempo de inmersión se incrementa (fig. 5.2a IV-VII); equivalente a un ligero aumento del ángulo el diagrama del ángulo de desfase (fig. 5.2c IV-VII).

En el diagrama del módulo correspondiente, sólo se observa un pequeño incremento del logaritmo de la parte real en el intervalo de frecuencias de 1 a 0.05 Hz (fig. 5.2d IV-VII). Cabe mencionar que en este mismo gráfico, a frecuencias mayores de 10 Hz, el valor del logaritmo de la componente real es idéntico a la película de ocho horas, de manera que estas películas tienen un comportamiento eléctrico relacionado con la transferencia de carga, muy similar.

El comportamiento de estos últimos espectros también es evidencia de la evolución cada vez más lenta de la interfase *Acero/Película/Solución*, como se propuso en el E_{corr} a partir de las 16 horas de inmersión (fig. 5.1 b).

5.2 CARACTERIZACIÓN DE LA INTERFASE ACERO/PELÍCULA/SOLUCIÓN, A TIEMPOS MAYORES DE 72 HORAS

Hasta el momento, las principales transiciones que ha sufrido la interfase *Acero/Película/Solución*, se han debido en gran parte a las especies adsorbidas sobre el acero y/o la película en proceso de formación. Al consolidarse los productos de corrosión, como una película que separa al acero del MAA, de forma homogénea; la evolución de toda la interfase depende de las propiedades intrínsecas de la misma película, físicas y químicas. Siendo estas últimas, las principales responsables de la evolución de toda la interfase. Estos cambios ocurren de manera más lenta, e imperceptible para el potencial de corrosión, puesto que al sobrepasar las 72 horas ó tres días de inmersión, permanece prácticamente constante en -0.94 V vs SSE ($\Delta = \pm 0.003 \text{ V}$).

Por este motivo, se decidió realizar otro tipo de estudios además de los electroquímicos, enfocados principalmente al análisis químico de “*las películas*”, cualitativa y cuantitativamente. Así como también, una caracterización superficial de las mismas (topográfica), durante el intervalo de inmersión de 3 a 15 días en el MAA.

5.2.1 Caracterización por EIS de la interfase Acero/Película/Solución

La caracterización por EIS de las películas formadas por tiempos de inmersión en el MAA, durante 3, 5, 10 y 15 días, se presentan en la figura **5.3**. Primeramente se observa que el diagrama de Nyquist, la parte imaginaria aumenta casi $2000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ entre la película de 3 y 15 días (fig. **5.3a II** y **IV**), continuando con la tendencia que se observó en la interfase primaria (fig. **5.2a IV-VII**). Sin embargo al alcanzar los 10 días de inmersión, se llega a un valor constante de la parte imaginaria al igual que de la parte real, dando la impresión de que las películas formadas durante 10 y 15 días, son equivalentes (fig. **5.3a IV** y **V**).

Los diagramas de bode parecen reflejar este comportamiento, principalmente en el diagrama del módulo, donde además se observa la aparición de dos grupos de espectros. Uno formado por las películas de 3 y 5 días (fig. **5.3d II** y **III**, respectivamente), y el segundo por las películas de 10 y 15 días (fig. **5.3d IV** y **V**, respectivamente), que además se manifiestan a frecuencias ligeramente menores con respecto al primer grupo.

Sin embargo, en el diagrama del ángulo, estos grupos sólo se observan en el intervalo de frecuencias de $1000 - 1 \text{ Hz}$, puesto que a frecuencias menores de 1 Hz , solamente el espectro correspondiente a los 3 días de inmersión, presenta un ángulo de desfase diferente al resto de las películas. Esta pequeña diferencia permite plantear que la segunda y tercer constantes de tiempo, no solamente pueden sufrir un desplazamiento de sus máximos de frecuencia, sino también, un aumento ó disminución del “intervalo de frecuencias donde se manifiestan”.

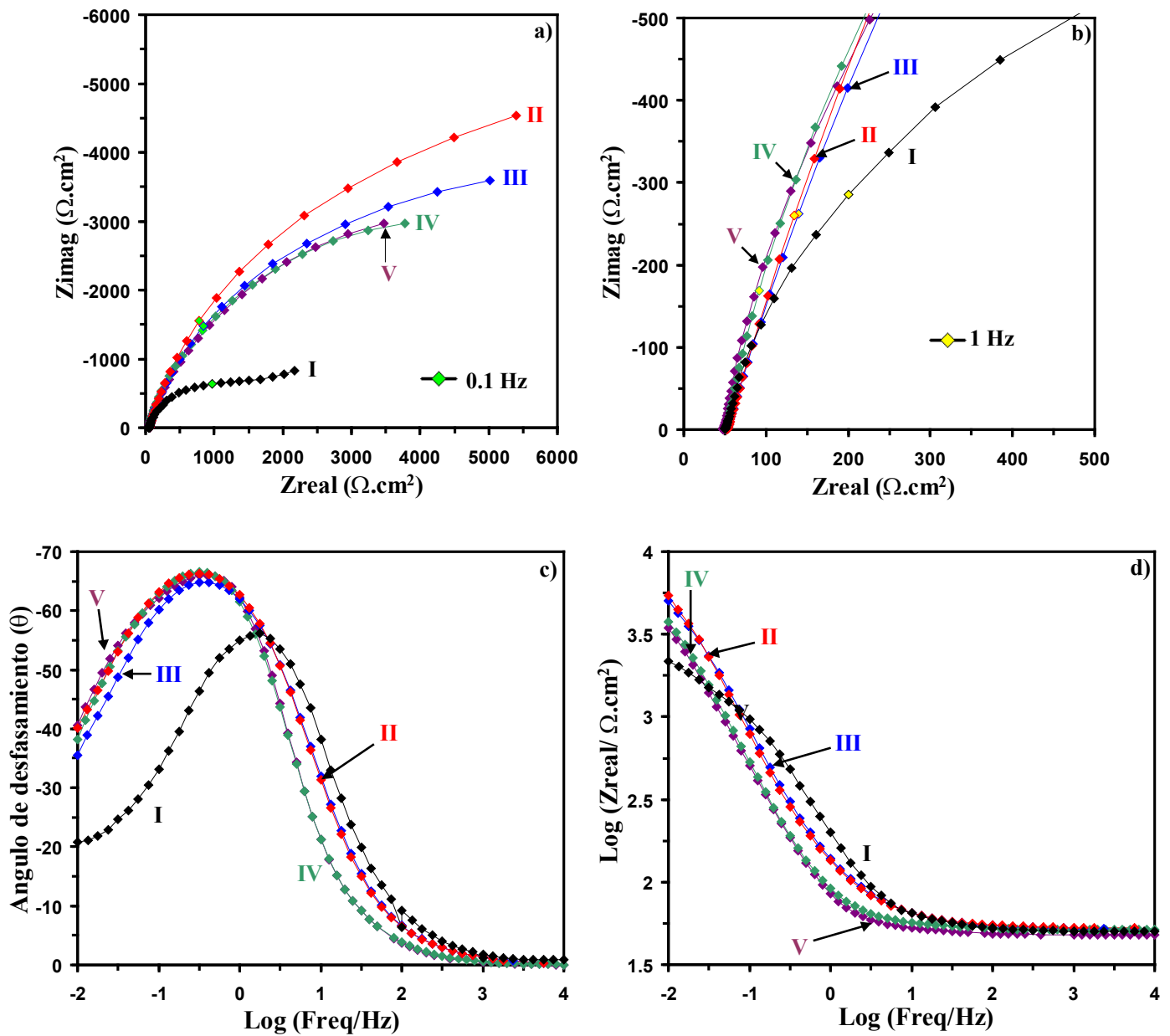


Figura 5.3.- Diagramas de caracterización de impedancia electroquímica, tipo (a, b) Nyquist, (c) Bode módulo, y (d) Bode ángulo de desfasamiento. Correspondientes a los diferentes tiempos de inmersión del acero al carbono 1018, en el medio 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 10 ppm CN^- , sin ningún tipo de perturbación, durante (I) cero, (II) tres, (III) cinco, (IV) diez y (V) quince días.

Bajo la consideración anterior, una difusión de *Fe* que se manifiesta en un intervalo de frecuencias de 4 décadas, podría estar acoplada a una difusión de H^0 de una década de frecuencia, y viceversa.

El incremento en el intervalo de frecuencias donde se manifiesta cada constante de tiempo, podría estar directamente relacionada con la adsorción de especies que se planteó en la sección 5.1.1.

5.2.2 Caracterización por XPS de las películas de productos de corrosión

Para corroborar los planteamientos propuestos en los estudios electroquímicos anteriores, a continuación se presenta la caracterización química mediante XPS de las películas formadas en el MAA durante el intervalo de 3 a 15 días. Para este propósito se utilizaron las mismas películas empleadas en el análisis de EIS, previamente sometidas al proceso de desecación descrito en la sección 4.5.2.

Primeramente se procedió a identificar las señales espectrales de los elementos químicos que pudieran ser parte de las películas de productos de corrosión. Bajo este criterio se caracterizaron los elementos que forman parte de la solución del MAA como: *S*, *C*, *N* y *O*; así como también el *Fe* proveniente del acero 1018. Para esta asignación cualitativa, se presenta a manera de ejemplo, la caracterización de la película formada durante 15 días de inmersión (fig. 5.4), que simboliza el daño más extremo al que fue sometido el Acero.

En este espectro (fig. 5.4), se distinguen 4 diferentes señales propias del *Fe*, apareciendo en orden creciente de energía de enlace, que corresponden a los orbitales atómicos *3p*, *3s*, *2p* y *2s*. En el caso del orbital *2p*, se observa con claridad el desdoblamiento spin-orbital en forma de dos señales diferentes, que se atribuyen al orbital *2p* de spin $1/2$ en 711 eV, y al orbital *2p* de spin $3/2$ en 725 eV; este par de señales en particular, son las más intensas que presenta el espectro de *Fe*, y en consecuencia las más discutidas en la literatura.

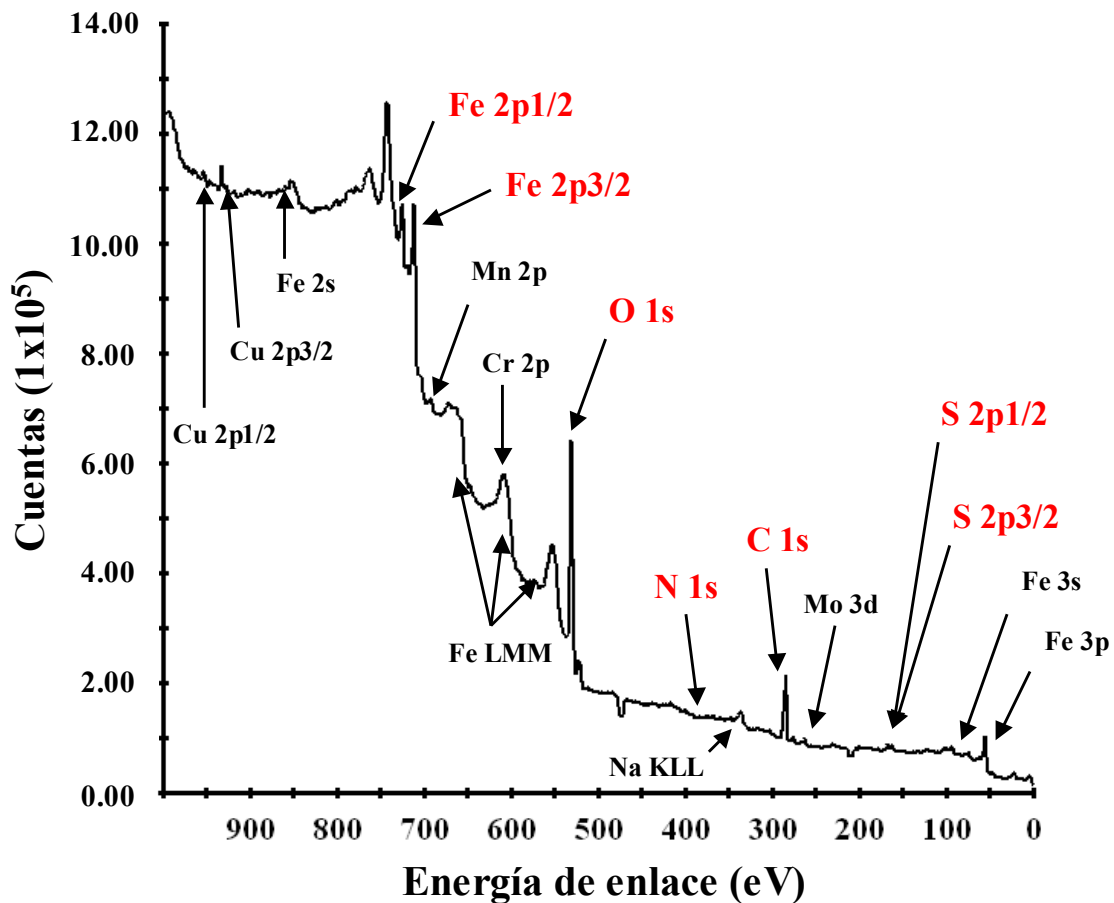


Figura 5.4.- Espectro de XPS ($Mg\ \alpha$, 15 KV y 300 w) de la película formada en el medio 0.1 M de $(NH_4)_2S$ y 10 ppm de CN^- , de manera natural durante 15 días.

Otro caso de desdoblamiento spin-orbital de orbitales $2p$ se presenta en el espectro de S , cuyas señales de spin $1/2$ y $3/2$ se traslapan. Sin embargo, en el espectro se observan dos diferentes señales, correspondientes a distintos estados de oxidación del S , 2^- en 163 eV y 6^+ en 168.5 eV.

Para los elementos como el O , N y C , las señales espectrales más intensas de XPS, corresponden a los orbitales atómicos $1s$ en 531, 400 y 285 eV, respectivamente. También se encuentran presentes otras señales correspondientes a elementos como: Mo , Mn y Cu , provenientes de la aleación del Acero 1018 y del porta muestras, principalmente; así como también, otro tipo de relajaciones electrónicas consecuentes del bombardeo con rayos X.

5.2.2.1 Deconvolución espectral

Una vez que se han identificado los principales elementos químicos que forman parte de los productos de corrosión, es posible asignarlos a moléculas mediante la deconvolución ó descomposición de las señales espectrales elementales, en señales previamente reportadas en la literatura. Para este propósito, se utilizó una bibliografía enfocada principalmente en estudios de XPS de radiación de Sincrotón de especies mono cristalinas de *Fe* (óxidos y sulfuros primarios), sometidas a procesos de oxidación; así como también, de diversos estudios minerales y de síntesis. De nuevo, se utilizan a manera de ejemplo, los espectros de la película de quince días para ilustrar la metodología de análisis utilizada en las demás.

5.2.2.1.1 Modelado del Hierro

La literatura existente respecto al *Fe* y metales con propiedades ferromagnéticas, en general presenta cierta confusión en la asignación de las líneas espectrales, debido a la presencia de pequeñas zonas de dominio magnético de diferente intensidad y orientación, provocando un efecto Zeeman que ensancha las líneas espectrales. Además, en el caso del *Fe*, esta especie puede llegar a formar una gran variedad de especies no estequiométricas con el *O* y el *S*, que se manifiesta en forma de un ensanchando de las señales de XPS [28, 29].

En consecuencia los espectros parciales de *Fe*, de las diferentes películas, no presentan aparentemente variaciones significativas en el tiempo (fig. 5.5a). Por estos motivos se decidió descomponer el espectro parcial de *Fe*, en sólo cinco señales diferentes: dos principales de spin $3/2$ que agrupen todas posibles especies de *Fe* que pudieran estar presentes; y tres señales de spin $1/2$, que representen las señales resonantes ó satélites consecuentes del desdoblamiento spin-orbital.

La primera señal principal de spin $3/2$ en 710.98 eV (fig. 5.5b I), contiene una mezcla de Fe^{2+}/Fe^{3+} proveniente de las especies: *FeO*, *FeS*, *Fe(OH)₂*, *Fe(OH)₃*, *FeOOH*, *Fe₂O₃*, *Fe₃O₄*, *FeCO₃*, *Fe-CO* y *FeSO₄* [30-34, 28, 35-37]. Mientras que la segunda de spin $3/2$, en 713 eV (fig. 5.5b II), comprende una mezcla de especies de Fe^{2+}/Fe^{3+} , mucho más rica en

Fe^{3+} proveniente de las especies: $FeOOH$, $Fe-OH$ y $Fe-SO_4$ no estequiométricos; y $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ [31, 32].

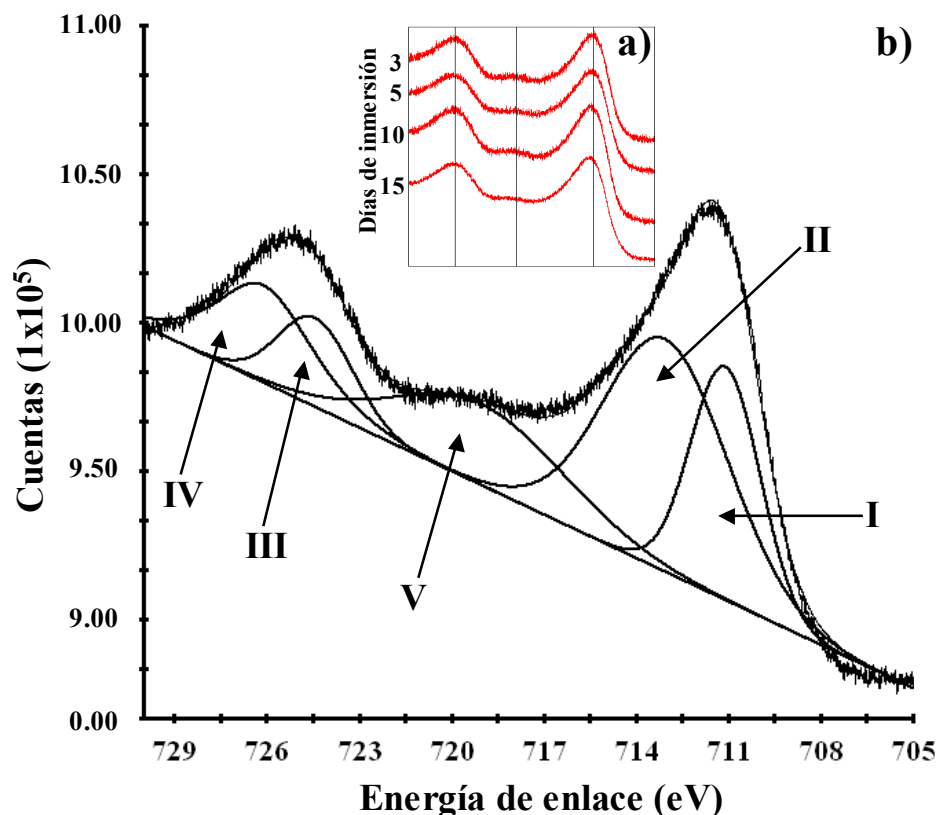


Figura 5.5.- Espectros de XPS de los orbitales 2p del Hierro, de las películas formadas de manera natural en el MAA, (a) en función del tiempo de inmersión, y (b) su correspondiente modelo de deconvolución en orbitales de spin 3/2 (I, II) y 2p 1/2 (III, IV, V), que agrupan las diferentes especies de hierro.

El orbital ubicado en 724.1 eV de spin 1/2 (fig. 5.5b III), corresponde a la señal satélite del orbital en 710.98 eV. Esta señal resonante confirma la presencia de las siguientes especies: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $FeOOH$, $FeCO_3$, $Fe-CO$ y FeS [30, 33-36]. En 725.77 eV (fig. 5.5b IV), se observa la señal satélite que comprende la mayor parte de las especies de Fe^{3+} , principalmente sulfatos no estequiométricos y óxidos pobres en hierro [37, 36, 31].

Por último, la señal de spin $1/2$ en 717.66 eV (fig. **5.5b v**), no corresponde a una emisión de fotoelectrones lo suficientemente definida, para representar alguna especie de *Fe* en particular; sin embargo, la literatura menciona que pudieran tratarse de las señales satélites de Fe^{2+} provenientes de las especies no estequiométricas: *FeOOH* y *Fe₂O₃* [38, 35, 39].

5.2.2.1.2 Modelado del Oxígeno.

Los espectros parciales de *O* presentan variaciones en el tiempo más notorias que en el *Fe* (fig. **5.6a**), principalmente en la película formada durante 15 días de inmersión. De esta manera se confirma que la interfase Acero/Película/Solución, sigue evolucionando con el tiempo, a pesar de que los análisis electroquímicos no muestran suficiente evidencia de ello (principalmente el E_{corr}).

El espectro de *O* claramente se compone de tres señales diferentes traslapadas alrededor de los 531 eV (fig. **5.6b**). Encontrándose una muy buena correlación con la literatura, lo que permite confirmar de manera contundente algunas de las especies de *Fe-O*, propuestas en el espectro de *Fe*.

Primeramente en 530.01 eV (fig. **5.6b I**), se observa la emisión de electrones del anión O^{2-} , correspondiente a especies de tipo óxido como: *FeO*, *FeOOH*, *Fe₂O₃* y *Fe₃O₄* [36, 30, 40, 32]. También se observa la fotoemisión del anión *OH* en 531.49 eV (fig. **5.6b II**), proveniente de las especies *FeOOH*, *Fe(OH)₃* y *Fe-OH* no estequiométricas [35, 39, 36, 40, 30, 33]. Por último, la señal ubicada en los 532.55 eV (fig. **5.6b III**), engloba a las especies quimisorbidas como; $O^{(.)}$, *OH* y *H₂O* [30, 40, 41, 32]; así como también SO_4^{2-} y especies del tipo *-O-C*, que corresponden a los carbonatos de *Fe* y/o gases de carbono adsorbidos sobre la superficie (monóxido y bióxido) [31, 42, 36, 35, 32].

Cabe mencionar que no se observa la señal correspondiente al *Fe(OH)₂*, puesto que se trata de un intermediario no estable en el MAA [43].

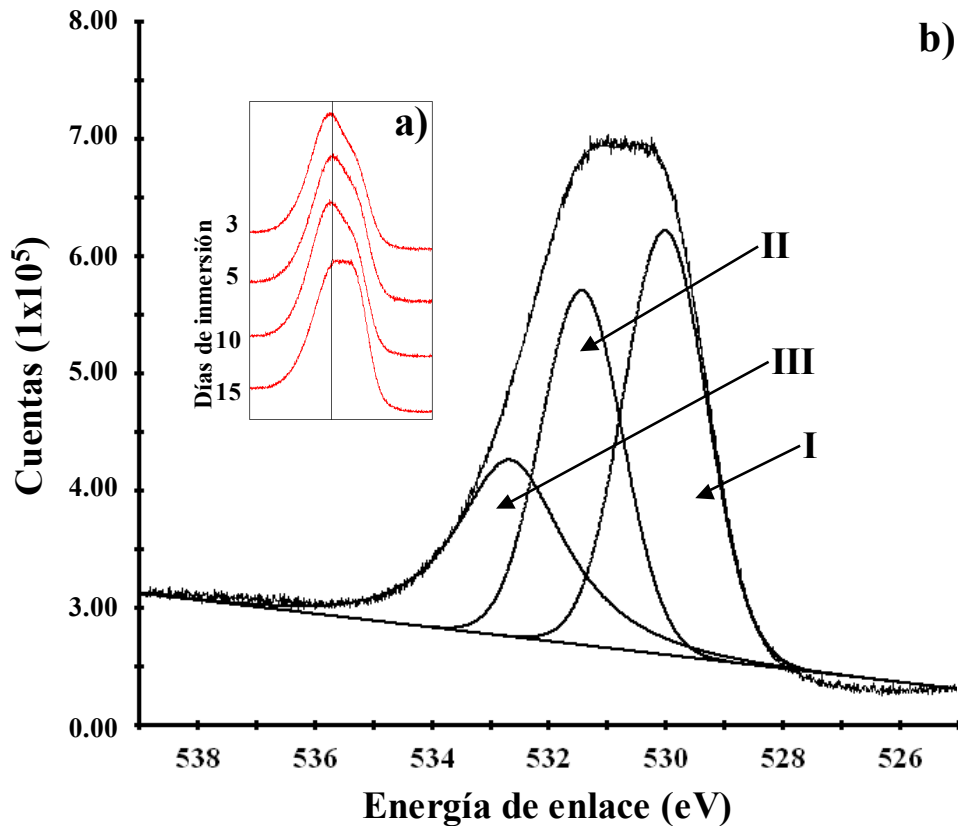


Figura 5.6.- Espectros de XPS del orbital 1s del Oxígeno, de las películas formadas de manera natural en el MAA, (a) en función del tiempo de inmersión, y (b) su correspondiente modelo de deconvolución.

La señal I engloba a todos los óxidos, de forma similar la señal II contempla todas las especies de tipo hidróxido, por último, la señal III representa las especies adsorbidas.

5.2.2.1.3 Modelado del Nitrógeno

El espectro de $N 1s$, presenta la menor emisión de fotoelectrones de todos los elementos analizados, además no se observan variaciones significativas en su distribución (fig. 5.7a), con el tiempo de inmersión en el MAA. Principalmente se trata de CN y NH_3 que se manifiestan en los 399.5 eV (fig. 5.7b I) [31, 33, 41], aunque también se observan pequeñas trazas de sales de amonio cuaternarias en 401 eV (fig. 5.7b II) [42, 31, 41].

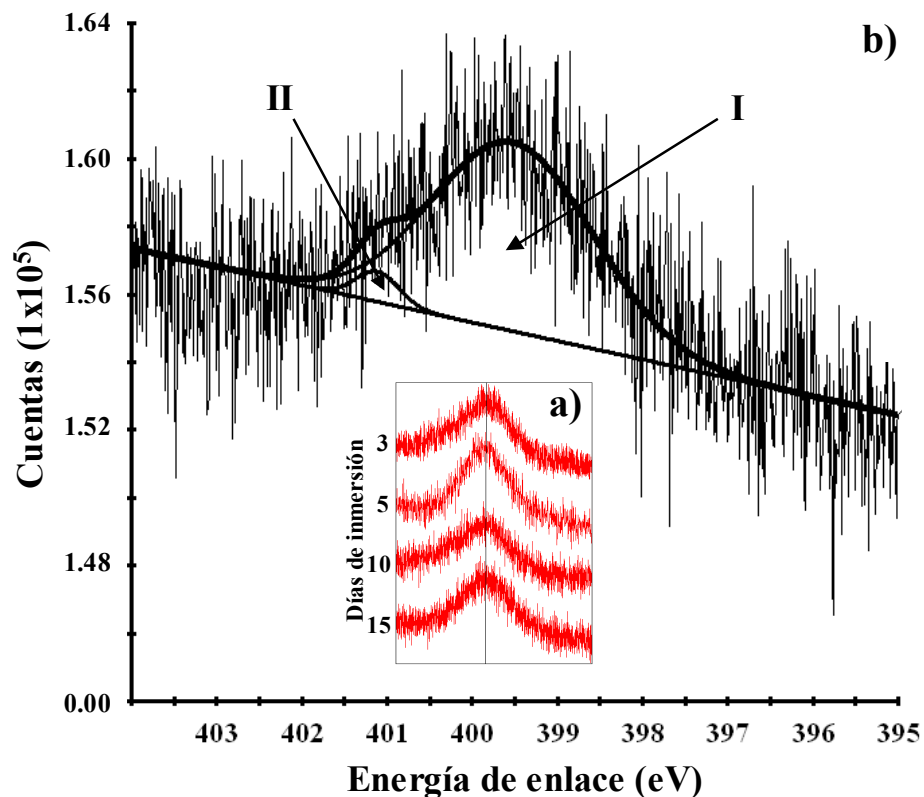


Figura 5.7.- Espectros de XPS del orbital 1s del Nitrógeno, de las películas formadas de manera natural en el MAA, (a) en función del tiempo de inmersión, y (b) su correspondiente modelo de deconvolución que revela la presencia de CN^- , NH_3 (I) y sales cuaternarias de amonio (II).

5.2.2.1.4 Modelado del Carbono

La figura 5.8 muestra la deconvolución espectral del orbital $1s$ del C . La señal más intensa que se observa en 284.66 eV (fig. 5.8b I), corresponde a una contaminación por cadenas hidrocarbonadas ($-C-H$), adsorbidas al momento de manipular de la muestra [31, 44, 35, 32]. En 285.9 eV (fig. 5.8b II), aparece la señal correspondiente al $-C-O$ que proviene principalmente del C con enlaces sencillos, y en menor cantidad de los monóxidos adsorbidos sobre la superficie [44, 31]. Mientras que en 288.08 eV, se observan las señales típicas del $FeCO_3$ y CO_2 [35, 33], junto con la presencia de CN [13] (fig. 5.8b III). Con este espectro parcial, se confirma la presencia de complejos $Fe-CO$ y CN en la película de productos de corrosión.

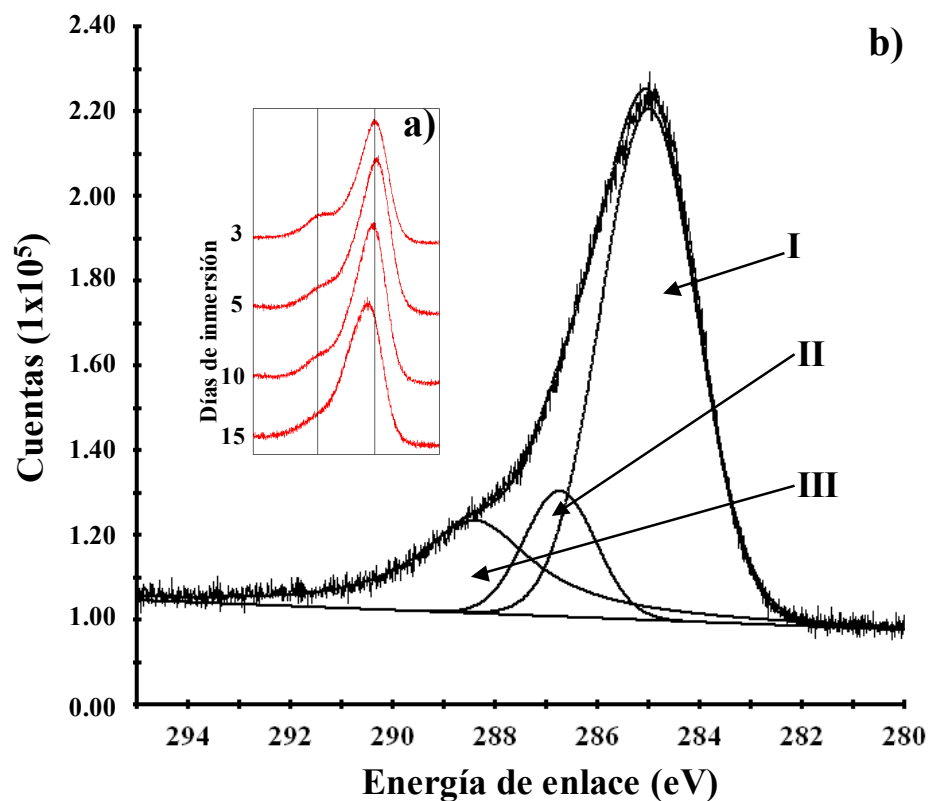


Figura 5.8.- Espectros de XPS del orbital 1s del Carbono, de las películas formadas de manera natural en el MAA, (a) en función del tiempo de inmersión, y (b) su correspondiente modelo de deconvolución.

La señal I representa la típica contaminación por carbono de la superficie (-C-H), mientras que la señal II representa adsorbidas del tipo -C-O; por último la señal III representa el carbono proveniente de las especies FeCO_3 y CO_2 .

5.2.2.1.5 Modelado del Azufre

En este espectro se observan claramente dos señales diferentes en 163 y 168.5 eV, que corresponden principalmente a especies de S^{2-} y S^{6+} respectivamente, cuya intensidad y forma, varían según el tiempo de formación de la película (fig. 5.9a).

Cada una de estas señales contiene una mezcla de orbitales de spin 1/2 y 3/2, y al igual que en el espectro parcial de Fe , la señal en 163 eV, puede descomponerse en señales diferentes que agrupan las diferentes especies de S , que en este caso comprenden cuatro diferentes señales.

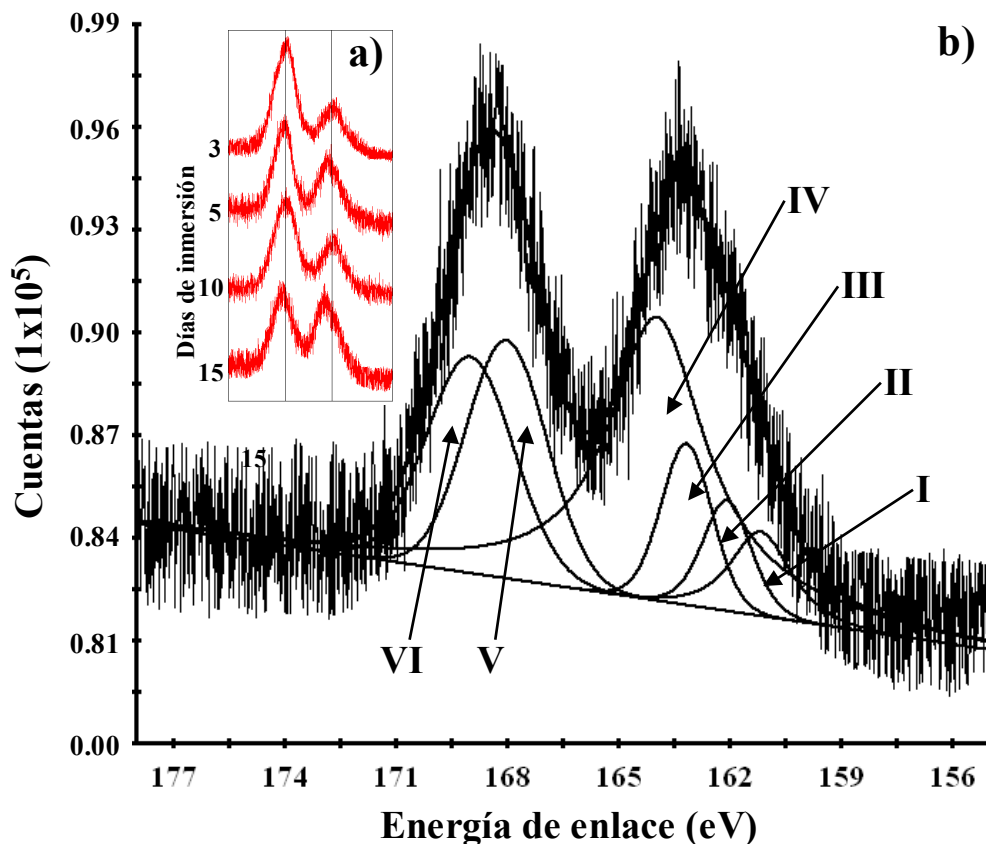


Figura 5.9.- Espectros de XPS de los orbitales 2p del Azufre, de las películas formadas de manera natural en el MAA, (a) en función del tiempo de inmersión, y (b) su correspondiente modelo de deconvolución.

La señal I agrupa a las especie de FeS y $Fe_{1-x}S$, la II al FeS_2 y Fe_xS_y , la III al S_8 y FeS junto con el FeS_2 satélite, la IV corresponde a las señales satélites del S_8 y Fe_xS_y , la V representa a los SO_4^{2-} y la señal VI a su respectiva satélite.

La primera en 161.16 eV de spin 3/2 (fig. 5.9b I), corresponde a S^{2-} proveniente del FeS y $Fe_{1-x}S$ [45-47, 29, 33, 31]. La segunda en 162.06 eV (fig. 5.9b II), también de spin 3/2, corresponde al dímero -S-S- de la especie FeS_2 junto con polisulfuros de Fe no estequiométricos (Fe_xS_y) [29, 45, 33, 46]. La tercera en 163.15 eV (fig. 5.9b III), a su vez se compone de una mezcla de distintas especies con orbitales de spin 3/2 y 1/2, correspondiente a S_8 y las señales satélites de FeS y FeS_2 , respectivamente [46, 29, 47, 33]. Por último, la señal en 163.96 eV de spin 1/2 (fig. 5.9b IV) corresponde a la señal satélite

del S_8 y de los polisulfuros de Fe [48, 45, 49]. Este conjunto de señales confirman la presencia del FeS , y además revelan la aparición de los polisulfuros de Fe , e intermediarios como el S_8 , provenientes de la oxidación severa que sufre el S^{2-} [45, 49].

La señal en 168.5 eV típica del S^{6+} , se compone principalmente de dos señales, la principal de spin $3/2$ que corresponde a la especie SO_4^{2-} en 168.01 eV (fig. 5.9b v), y su satélite de spin $1/2$ en 168.99 eV (fig. 5.9b vi), ambas confirman la presencia de los complejos no estequiométricos de $Fe-SO_4$ [31, 45, 46, 50, 48].

5.2.2.2 *Análisis elemental*

Una vez terminado el modelado por deconvolución, de los principales elementos que forman las películas de productos de corrosión, es posible hacer un análisis semi-cuantitativo de las mismas, siempre y cuando, en los orbitales que presentan desdoblamiento spin-orbital (Fe y S), “no se tomen en consideración las señales satélites de spin $1/2$ ”, ya que se caería en el error de cuantificar al Fe o al S , dos veces. Sin embargo, se hace una excepción para la señal correspondiente al S_8 (fig. 5.9b III), puesto que no es posible distinguir las señales de spin $3/2$ y $1/2$; en consecuencia se genera un pequeño error porcentual que se discutirá en la siguiente sección.

Bajo la restricción anterior, la figura 5.10 presenta la emisión total de fotoelectrones ó total de cuentas por segundo por electrón-voltio (TCPS.eV), en función del tiempo de formación de película.

Se observa que el número de cuentas se incrementa al igual que el tiempo de formación. Esta tendencia casi lineal (a excepción de la película de diez días), indica que la topografía de las películas tiende a ser más homogénea, conforme el tiempo de inmersión en el MAA se incrementa; puesto que las condiciones experimentales de XPS permanecen constantes para todos experimentos.

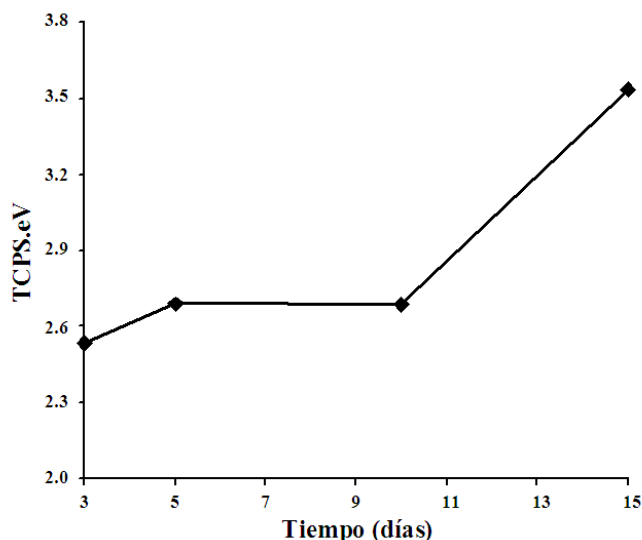


Figura 5.10.- Emisión total de fotoelectrones, en función del tiempo de formación de las películas en el MAA.

La distribución del total de fotoelectrones en forma del porcentaje atómico elemental, se presenta en la tabla 1. Primeramente se observa que las películas se constituyen principalmente de *O*, con una concentración máxima de 49 %, permaneciendo prácticamente constante a lo largo del tiempo de formación de película. En segundo lugar de importancia aparece el *Fe*, con una concentración inicial de 29.4 %, que se incrementa hasta un máximo de 42.3 %, a los quince días. Este aumento en su concentración es signo de que la oxidación del acero continua a pesar de que la cantidad de *O* permanece prácticamente constante. Este enriquecimiento de *Fe* es congruente con la disminución de la componente real de la impedancia, que se observó en las películas formadas a tiempos mayores de tres días (sección 5.2.1).

Tabla 5.1.- Porcentaje atómico de los principales elementos químicos que constituyen los productos de corrosión del acero 1018, en función del tiempo de inmersión en MAA.

Elemento químico	Tiempo en días (% atómico)			
	3	5	10	15
O	47.5	46.8	49.0	44.3
Fe	29.4	32.6	30.4	42.3
C	20.4	18.4	17.7	11.9
N	1.4	0.5	1.1	0.4
S	1.3	1.7	1.8	1.1

Por su parte el C presenta una disminución en su concentración de 20 a 11 %, debido en gran parte al aumento de Fe , además es un indicativo de que la celda de vidrio empleada en la formación de las películas, se encuentra aislada de la atmósfera; de manera que no se presenta una infiltración de CO_2 y en consecuencia de O_2 .

En lo que respecta al N y S , sus concentraciones varían en el intervalo de 1.4 – 0.4 % y 1.8 – 1.1 %, respectivamente. Estos valores son inferiores a los esperados sobre todo en el caso del S , que al parecer no es un elemento importante de los productos de corrosión, cuando de concentración se trata. Sin embargo, este elemento puede llegar a presentar propiedades semiconductoras ó aislantes de la electricidad de vital importancia en el mecanismo de corrosión. Por este motivo se decidió ampliar los estudios de XPS de los productos de corrosión del MAA, modificando la concentración de S en la solución. Este análisis se presenta en una sección especial más adelante (sección **5.2.2.4**).

5.2.2.3 Análisis de distribución de especies

A continuación en la tabla **2** se presenta la distribución en porcentaje atómico de las diferentes especies químicas que forman las películas de corrosión, “*para cada elemento químico*”, en función del tiempo de exposición en el MAA. De nuevo sólo se tomaran en cuenta las señales principales de fotoemisión de electrones (orbitales $1s$ y $2p_{3/2}$ en el caso del S), a excepción de la señal correspondiente al S_8 , en donde no son distinguibles las señales principales de las satélites.

Para los tres grupos de especies asignadas para el O , se observa que el principal corresponde al formado por los óxidos FeO , $FeOOH$, Fe_2O_3 y Fe_3O_4 , que aumentan su concentración, a partir de los 5 días, hasta alcanzar un máximo de 41 %, a los 15 días. Este comportamiento indica que la película en si misma, sufre de una oxidación y/o deshidratación de especies más simples como: hidróxidos y especies adsorbidas, cuya descomposición genera probablemente H^0 , como se planteó en la discusión de los espectros de EIS correspondientes (sección **5.2.1**).

Tabla 5.2.- Distribución de especies químicas que constituyen los productos de corrosión del sistema acero 1018–MAA, en función del tiempo de inmersión. El porcentaje atómico de especies se determinó mediante el modelado por deconvolución de los espectros de XPS.

Elemento químico	Especies químicas	Tiempo en días (% atómico)			
		3	5	10	15
O	FeO, FeOOH, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	37.67	35.46	38.52	41.13
	FeOOH, Fe(OH) ₃ , Fe-OH	31.09	36.10	30.88	33.55
	O ⁽⁻⁾ _{ad} , OH ⁻ _{ad} , H ₂ O _{ad} , SO ₄ ²⁻ , -O-C	31.24	28.44	30.60	25.32
C	-C-H	57.27	67.87	60.77	64.52
	-C-O	24.31	14.21	23.92	11.27
	FeCO ₃ , CO ₂ , CN ⁻	18.42	17.91	15.31	24.21
N	CN ⁻ , NH ₃	100.00	100.00	65.30	95.91
	NH ₄ ⁺	0.00	0.00	34.70	4.09
S	FeS, Fe _{1-x} S	12.51	15.55	0.00	14.44
	FeS ₂ , Fe _x S _y	14.73	7.11	11.31	14.37
	S ₈ , FeS _{2sat}	24.32	14.51	8.93	21.49
	SO ₄ ²⁻	49.00	62.84	79.76	49.69

En segundo lugar de importancia, aparecen los hidróxidos *FeOOH*, *Fe(OH)₃* y *Fe-OH* no estequiométricos, cuya concentración varía el intervalo de 30.9 – 36.1 %. Curiosamente se observa que la tendencia que presentan los hidróxidos a lo largo del tiempo de formación, varía de forma inversa a los óxidos, a excepción de los 15 días. Es decir, mientras un grupo aumenta su concentración, el otro la compensa, disminuyendo la propia en el mismo intervalo de tiempo, y viceversa.

Este comportamiento también se presenta entre las especies adsorbidas (*O⁽⁻⁾*, *OH*, *H₂O*, *SO₄²⁻* y *-O-C*) y los hidróxidos a lo largo del tiempo de formación de película.

Las relaciones inversas de concentración entre los grupos de especies de *O*, permite soportar la propuesta a propósito del estado de *adsorción pasiva*, que se planteó en la sección 5.1.1. Para ello considérese los tiempos entre los 5 y 10 días, durante este periodo la concentración de óxidos y especies adsorbidas se incrementa (35.46 – 38.52 %, 28.44 – 30.6 %, respectivamente), mientras que los hidróxidos disminuyen (36.10 – 30.88 %).

Como los óxidos que son parte de las películas de corrosión, solamente pueden formarse a partir de especies hidratadas como hidróxidos; y éstos a su vez, dependen de las especies adsorbidas portadoras de OH⁻; la velocidad de formación de los óxidos, necesariamente tiene que ser mayor que la velocidad de formación de los hidróxidos (condición 5.a).



$$K_{\text{MAA ox}} > K_{\text{MAA hidrox}} \quad (5.a)$$

Sin embargo, en el mismo intervalo de tiempo de 5 a 10 días, el análisis elemental de la tabla 5.1, muestra que la concentración de *Fe* disminuye mientras que el *O* aumenta; para que se cumplan estas condiciones junto con la condición “5.a”, la oxidación de la película debe ser predominante sobre la oxidación del acero. De manera que la película se encuentra en un proceso de “*transición interna*”; sin afectar de manera significativa la cantidad de especies adsorbidas sobre la superficie.

Este fenómeno podría ser la causa de la discontinuidad que se observa en los diagramas de EIS (fig. 5.3) y en la emisión total de fotoelectrones (fig. 5.10).

En los demás grupos de especies asociados a cada elemento químico, se presentan similitudes con el *O*. En el caso del carbono se observa una perfecta relación inversa de concentración entre los grupos de especies *-C-H* y *-C-O*, de manera que existe la posibilidad de que las especies de *-C-O* provengan de la misma contaminación de *C*. En el

caso del $FeCO_3$, CO_2 y CN , su concentración disminuye ligeramente durante los primeros 10 días; sin embargo, sufre un incremento repentino hasta alcanzar un 24.21 % a los 15 días. Seguramente por la conversión del $-C-O$ en $FeCO_3$, puesto que la cantidad de CN presente en el MAA es de apenas 10 ppm.

En el caso del N , no se detectó la presencia de sales de amonio a tiempos menores a 10 días. En su mayoría se trata NH_3 adsorbido sobre la superficie de la película, puesto que la concentración de CN en el MAA, es muy pequeña como se mencionó en el párrafo anterior.

Por último, la suma del porcentaje de los diferentes sulfuros de Fe (FeS , $Fe_{1-x}S$, y FeS_2 , Fe_xS_y), siempre resulta ser mayor al porcentaje asociado al S_8 y señales satélites, de tal forma que la concentración de S_8 debe ser mínima ó nula (préstese especial atención a los valores correspondientes a los 10 días de formación).

De nuevo, se observa la relación inversa de concentración entre los sulfuros de Fe y los SO_4^{2-} , siendo estos últimos las especies predominantes. Este hecho coincide con lo citado en la literatura, donde se menciona que los sulfuros son fácilmente oxidados a sulfatos, e intermediarios como el S_8 (de poca estabilidad en medios corrosivos) [45, 46, 50, 49].

5.2.2.4 Caracterización por XPS de las películas de productos de corrosión, formadas en el Medio Amargo Alcalino Concentrado (MAAC)

Como ha sido descrito en la sección anterior, las bajas concentraciones de N y de S , presentes en las películas formadas en el MAA, dieron pauta a una contradicción con respecto al contenido de S encontrado. Puesto que la literatura relacionada con la formación de sulfuros de Fe , a partir de Fe metálico y HS^- , menciona que la formación de los sulfuros se ve favorecida termodinámicamente [51]. Por este motivo se decidió repetir el estudio de XPS con el propósito de vislumbrar un posible error experimental.

Para este análisis, se decidió modificar la solución en la que se formaron las películas (MAA 0.1 M $(NH_4)_2S$ y 10 ppm de CN), y en este caso, se incrementó la concentración del $(NH_4)_2S$ diez veces para obtener una solución 1 M $(NH_4)_2S$ y 10 ppm de CN (MAAC); manteniendo constantes los tiempos de inmersión del acero y las condiciones operacionales del equipo de XPS. De nuevo se utilizó el modelado por deconvolución descrito en la sección 5.2.2.1.

5.2.2.4.1 Análisis elemental

La emisión total de fotoelectrones (TCPS.eV), correspondiente a las películas formadas en el MAAC, se presenta en la figura 5.11. Se observa que a partir de los 5 días de formación de película, la emisión de fotoelectrones permanece prácticamente constante, este comportamiento sugiere que las películas son de naturaleza más densa y/o más homogéneas en su topografía, con respecto a las formadas en el MAA.

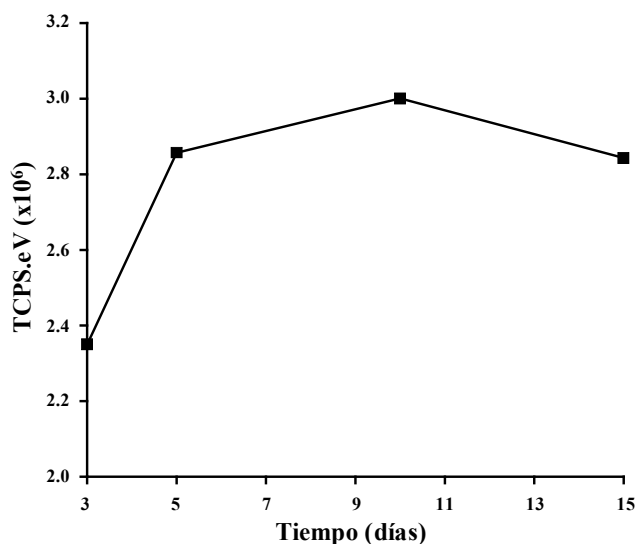


Figura 5.11.- Emisión total de fotoelectrones en función del tiempo de formación de las películas en el MAAC.

El análisis elemental de estas nuevas películas (tabla 5.3), muestra que de nuevo se componen principalmente de O, con una concentración muy similar a las formadas en el

MAA (48 – 45 %); mientras que la concentración de *Fe* (24 – 30 %), disminuye ligeramente, en comparación con el MAA. Por el contrario, el *C* se incrementa en promedio un 5 % con respecto al MAA, permaneciendo constante en 16 %, a partir de los 5 días de inmersión; este comportamiento nuevamente demuestra que no existe una infiltración de gases dentro de la celda de crecimiento.

La máxima concentración de *S* que se obtiene en las películas crecidas en el MAAC, es de apenas un 4 % a los 15 días, representando apenas el doble con respecto a las películas crecidas en el MAA; a pesar de que se incrementó 10 veces, la concentración de S^{2-} en la nueva solución de crecimiento. De manera que en el intervalo de inmersión 3 a 15 días, del Acero en cualquiera de los dos medios amargos “*el S no es un elemento importante en términos de concentración*”; sin embargo, como su aparición en las películas de corrosión se relaciona con la formación de H^0 , no es conveniente eliminar su análisis cuantitativo, como se hace en el caso del *N*, cuya concentración máxima de 1.3 %, inclusive es menor a la observada en las películas crecidas en el MAA.

Tabla 5.3.- Porcentaje atómico de los principales elementos químicos que constituyen los productos de corrosión del acero 1018, en función del tiempo de inmersión en MAAC.

Elemento químico	Tiempo en días (% atómico)			
	3	5	10	15
O	47.6	48.5	46.5	44.4
Fe	24.1	29.8	33.1	31.7
C	24.7	17.5	17.3	18.7
N	1.3	1.0	0.9	1.2
S	2.1	3.1	2.03	3.9

5.2.2.4.2 *Análisis de distribución de especies*

De manera adicional, el porcentaje de especies químicas correspondientes a las películas formadas en el MAAC (tabla 5.4), está relacionado con un comportamiento químico diferente al de las películas formadas en el MAA, para ciertos elementos como *O* y *S*,

mientras que las especies de *C* y *N*, presentan un comportamiento parecido al de las películas crecidas en el MAA, con variaciones de concentración ligeramente superiores (principalmente en el *C*).

Tabla 5.4.- Distribución de especies químicas que constituyen los productos de corrosión del sistema acero 1018-MAAC, en función del tiempo de inmersión. El porcentaje atómico de especies se determinó mediante el modelado por deconvolución de los espectros de XPS.

Elemento químico	Especies químicas	Tiempo en días (% atómico)			
		3	5	10	15
O	FeO, FeOOH, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	37.67	35.46	38.52	41.13
	FeOOH, Fe(OH) ₃ , Fe-OH	31.09	36.10	30.88	33.55
	O ⁽⁻⁾ _{ad} , OH ⁻ _{ad} , H ₂ O _{ad} , SO ₄ ²⁻ , -O-C	31.24	28.44	30.60	25.32
C	-C-H	57.27	67.87	60.77	64.52
	-C-O	24.31	14.21	23.92	11.27
	FeCO ₃ , CO ₂ , CN ⁻	18.42	17.91	15.31	24.21
N	CN ⁻ , NH ₃	100.00	100.00	65.30	95.91
	NH ₄ ⁺	0.00	0.00	34.70	4.09
S	FeS, Fe _{1-x} S	12.51	15.55	0.00	14.44
	FeS ₂ , Fe _x S _y	14.73	7.11	11.31	14.37
	S ₈ , FeS _{2 sat}	24.32	14.51	8.93	21.49
	SO ₄ ²⁻	49.00	62.84	79.76	49.69

En lo correspondiente al *S*, los sulfuros *FeS* y *Fe_{1-x}S* prácticamente desaparecen de los productos de corrosión, ya que sólo se pudo detectar su presencia a los 5 días de formación de película; mientras que el *FeS₂*, *Fe_xS_y* disminuyen su concentración con respecto al de las películas formadas MAA. La suma de los porcentajes atómicos de los dos grupos de especies anteriores, es menor al porcentaje del *S₈* y señales satélites, indicando que en el MAAC, las películas sufren de un enriquecimiento de *S₈*; contrariamente, los *SO₄²⁻* disminuyen su concentración con respecto al de las películas formadas en el MAA. Al

parecer el MAAC ha modificado la cinética de formación de las películas, estabilizando la formación de S_8 .

La mayor diferencia que se observa entre las películas formadas en el MAAC y el MAA, corresponde a las especies portadoras de O . El grupo de especies predominantes en el caso del MAAC, corresponde al formado por los hidróxidos $FeOOH$, $Fe(OH)_3$ y $Fe-OH$. En segundo lugar de importancia, ahora aparecen las especies adsorbidas $O^{(·)}$, OH y H_2O , junto con los SO_4^{2-} y CO_3^{2-} . Mientras que en último lugar, aparecen los óxidos FeO , $FeOOH$, Fe_2O_3 y Fe_3O_4 .

Vale la pena mencionar que de nuevo se observa una perfecta relación inversa de concentración entre óxidos e hidróxidos, en todo el intervalo de formación de película. Sin embargo, la tendencia entre hidróxidos y especies adsorbidas es idéntica. Este comportamiento indica que la velocidad de formación de los óxidos debe ser menor a la velocidad de formación de los hidróxidos (condición 5.b).



$$K_{\text{MAAC hidrox}} > K_{\text{MAAC ox}} \quad (5.b)$$

De manera que las películas formadas en el MAAC, deben de ser permeables a portadores de OH^- [52-56], en consecuencia se fomenta la acumulación de carga negativa en la superficie de la película.

5.2.2.5 Transición de las películas de corrosión por adsorción activa y pasiva

El análisis anterior de XPS, proporciona evidencia sobre una modificación de la acumulación de carga negativa superficial, en las películas de corrosión formadas en presencia del medio amargo, variando simplemente la concentración del $(NH_4)_2S$.

En estudios sobre la adsorción de especies portadoras de pares electrónicos y portadores de carga, sobre películas de óxidos de *Ni* y *Fe* [52-56], la adsorción alcanza un valor máximo, debido a una acumulación excesiva de carga negativa (en forma de hidróxidos), sobre la superficie de la película. De esta forma, se impide la quimisorción y la posterior absorción de las especies donadoras de densidad electrónica, por la repulsión electrostática; es entonces cuando la película se vuelve “*selectiva a cationes*”.

Bajo el principio anterior, es posible encontrar una analogía entre las películas *selectivas a cationes* y las analizadas en este trabajo (formadas principalmente por *O*). La figura 5.12, muestra de manera gráfica esta analogía. Primeramente, considérese un tiempo de formación de película “ t_1 ”, donde se favorece la adsorción de especies provenientes de la solución; principalmente agentes oxidantes. Esta adsorción en la interfase *Película/Solución*, activa la oxidación del acero en la interfase *Acero/Película*, formando la mayor diversidad de precipitados de *Fe*, en conjunto con una acumulación de carga negativa superficial. A esta etapa inicial llámesele “*adsorción activa*” (fig. 5.12a). Posteriormente a un tiempo “ t_2 ”, la *adsorción activa* llega a un límite donde la concentración de las especies adsorbidas e hidróxidos llega a un valor máximo (como se observa en las películas formadas en el MAAC). En este punto se forma una pared de carga negativa, que impide que se continúe con la adsorción de cualquier especie portadora de carga ó con pares de electrones libres (fig. 5.12b). A un tiempo mayor “ t_3 ”, la interfase *Acero/Película* sigue generando cationes de *Fe* (de manera ininterrumpida), acumulándose en forma de una capa de carga positiva. De esta manera, la película sufre de una polarización de carga: positiva junto al acero y negativa junto a la solución. Al mismo tiempo, el exceso de cationes de *Fe* fomenta su propia reacción con los óxidos é hidróxidos que se encuentran en el interior de la película, incrementándose la relación *Fe/O* (análogamente con *C* y *S*). Mientras tanto, en la interfase *Película/Solución* “*las especies adsorbidas no sufren de alteraciones importantes en su concentración*” (fig. 5.12c), puesto que la transformación de estas especies en hidróxidos requiere la presencia de cationes de *Fe* para reaccionar. Este es el mismo comportamiento que se describió en la sección 5.2.2.3, entre las películas formadas durante 5 y 10 días en el MAA para sustentar la *adsorción pasiva*.

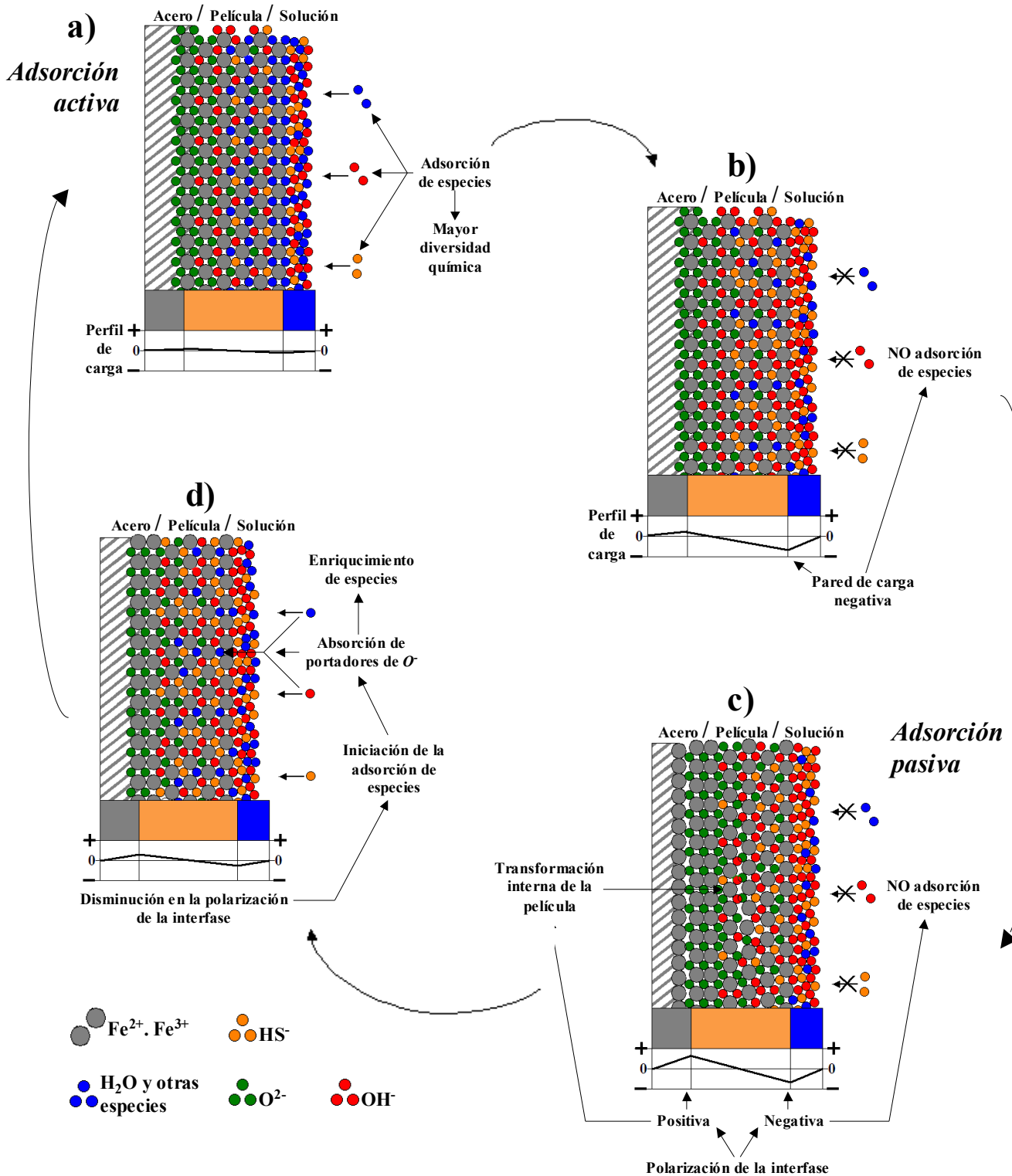


Figura 5.12.- Representación de los fenómenos de adsorción que controlan el mecanismo de corrosión del Acero 1018 en el MAA, (a) adsorción de especies a consecuencia del estado de *adsorción activa*, (b) acumulación de carga superficial negativa, (c) no adsorción de especies a consecuencia de estado de *adsorción pasiva*, y (d) desaparición de la carga superficial negativa, por la transformación interna de la película.

Por último, a un tiempo “ t_4 ”, la velocidad de formación de los hidróxidos se equipara a los óxidos, provocando de nuevo un enriquecimiento de diferentes precipitados de *Fe*, desvaneciendo al mismo tiempo la polarización de carga en la película (fig. 5.12d); iniciando un nuevo ciclo. Esta hipótesis agrega un proceso difusional de portadores de *O* (H_2O , OH) que no se había contemplado dentro del modelo inicial de circuitos equivalentes.

5.2.3 Caracterización por NIRS de las películas de productos de corrosión

Con el fin de corroborar los estudios de XPS, de las películas formadas en el MAA, se realizó la caracterización de las mismas películas utilizando la espectroscopia de Infrarrojo de Reflectancia Difusa, con transformada de Fourier. La configuración del equipo empleado en este análisis permite realizar un estudio superficial de las películas, similar al XPS, pero con un intervalo de penetración del orden de micrones.

En la figura 5.13, se presentan los espectros de NIRS correspondientes a los mismos tiempos de muestreo utilizados en los estudios anteriores de EIS y XPS (3, 5, 10 y 15 días). Se observa que los espectros correspondientes a las películas de 3 y 5 días (fig. 5.13 I y II), son muy similares y presentan la mayor diversidad de especies. Las líneas espectrales en 714, 660 cm^{-1} corresponden al Fe_2O_3 [56-58], mientras que las señales en 1200 y 1600 cm^{-1} se atribuyen al Fe_3O_4 [59]. En el intervalo de 440-500 cm^{-1} , se presenta una mezcla de señales no distinguibles que corresponden al FeO y $FeOOH$ [60-63].

También se observan las líneas espectrales correspondientes al agua de coordinación en 1640 cm^{-1} [57]; así como también, los hidróxidos de *Fe* no estequiométricos, en el intervalo de 1050-1220 cm^{-1} . Sin embargo, en este mismo intervalo se manifiestan las señales espectrales correspondientes a los sulfatos de *Fe* no estequiométricos [50, 64, 65, 60, 61]; además, también se detectó la presencia de carbonatos de *Fe* en 1450 cm^{-1} [57]. En lo que respecta a la película de diez días (fig. 5.13 III), sólo se distinguen con claridad las especies FeO y $FeOOH$ (440-500 cm^{-1}), mientras que la película formada durante 15 días de

inmersión en el MAA (fig. 5.13 IV), de nuevo presenta un comportamiento muy similar a las películas formadas a los 3 y 5 días.

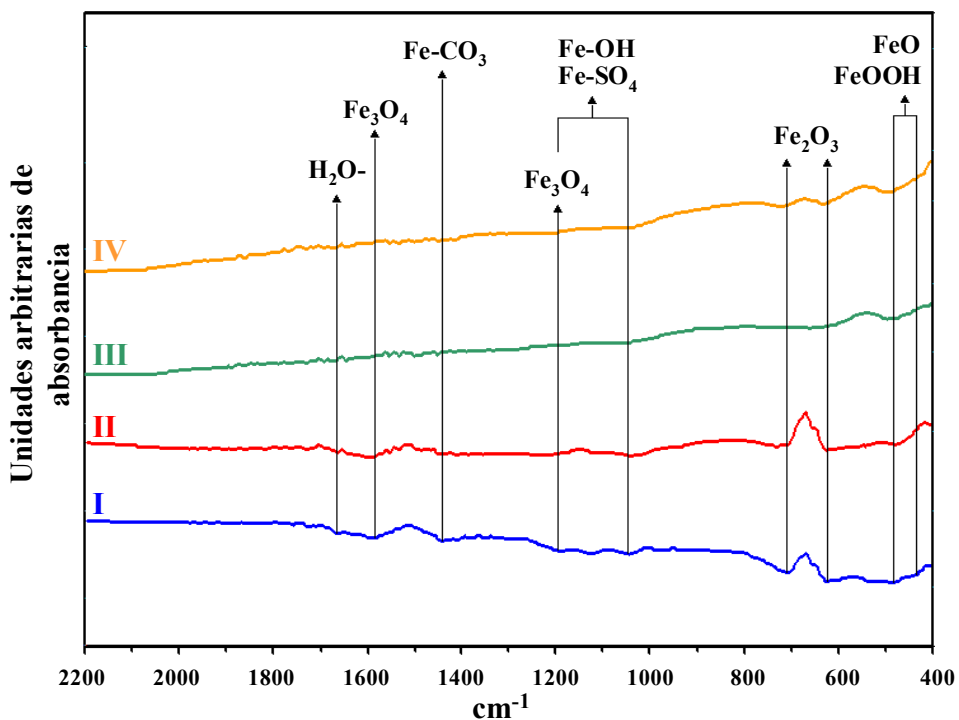


Figura 5.13.- Espectros de infrarrojo de reflectancia difusa correspondiente a las películas formadas sobre el acero 1018, por tiempos de inmersión en el medio 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 10 ppm de CN^- , durante (I) tres, (II) cinco, (III) diez y (IV) quince días.

Cabe mencionar que no se logró detectar la presencia de ningún sulfuro de Fe y S_8 , muy probablemente por la baja concentración existente en las películas, como lo demostró el análisis de XPS. Con este análisis cualitativo de IR, se pudieron sustentar gran parte de las especies químicas que se plantearon en el análisis de XPS (sección 5.2.2.1). Pero además, se encuentra una similitud con la hipótesis de *adsorción activa y pasiva* que se planteó en la sección anterior (5.2.2.5). En este caso, los espectros de IR de las películas de 3 y 5 días (que presentan la mayor diversidad de especies), corresponderían a la *adsorción activa*. En contraste, la película de 10 días compuesta en su mayoría por FeO y FeOOH , representaría el estado de *adsorción pasiva*. El parecido existente entre el espectros de 15 días con los correspondientes a 3 y 5 días, pudiera significar que la película de 15 días se encuentra en un estado de transición de *adsorción pasiva* a *adsorción activa*.

5.2.4 Caracterización superficial por STM de las películas de productos de corrosión

En esta sección se presenta la caracterización de la topografía de las películas formadas en el MAA, con la ayuda del Microscopio de Efecto Túnel (STM) y el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Con el STM no se llegó a trabajar con resolución atómica, puesto que solamente se pretende obtener imágenes con una resolución que permita identificar líneas de pulido y daños localizado, que muchas veces se pasan desapercibidas en el SEM, por la falta de contraste.

5.2.4.1 Superficie de Acero al carbono 1018 libre de productos de corrosión

A continuación en la figura **5.14**, se presentan las imágenes de STM en modo topográfico correspondientes a la superficie del acero 1018, libre de productos de corrosión y sometida al pulido mecánico con la lija de carburo de silicio grado 600; en ausencia del MAA. El área de barrido comprende una superficie de 9000 x 9000 nm. Sobre de ella se observan con claridad las líneas o surcos resultantes del pulido mecánico con la lija de carburo de silicio (fig. **5.14 a y b**).

Estos surcos cubren por completo la superficie del acero, y forman un ángulo aproximado de 48° con respecto al eje de barrido, que coincide con el eje x de la micrografía. La profundidad de los surcos varía entre los 0.06 y 0.03 μm y alcanzan un ancho entre 1.6 y 0.72 μm (fig. **5.14c**).

Las mediciones anteriores coinciden con la imagen de STM (fig. **5.14d**), y se encuentran cercanas a las estimaciones que ofrece el fabricante de la lija de carburo de silicio grado 600 (BUHELER, 10 μ).

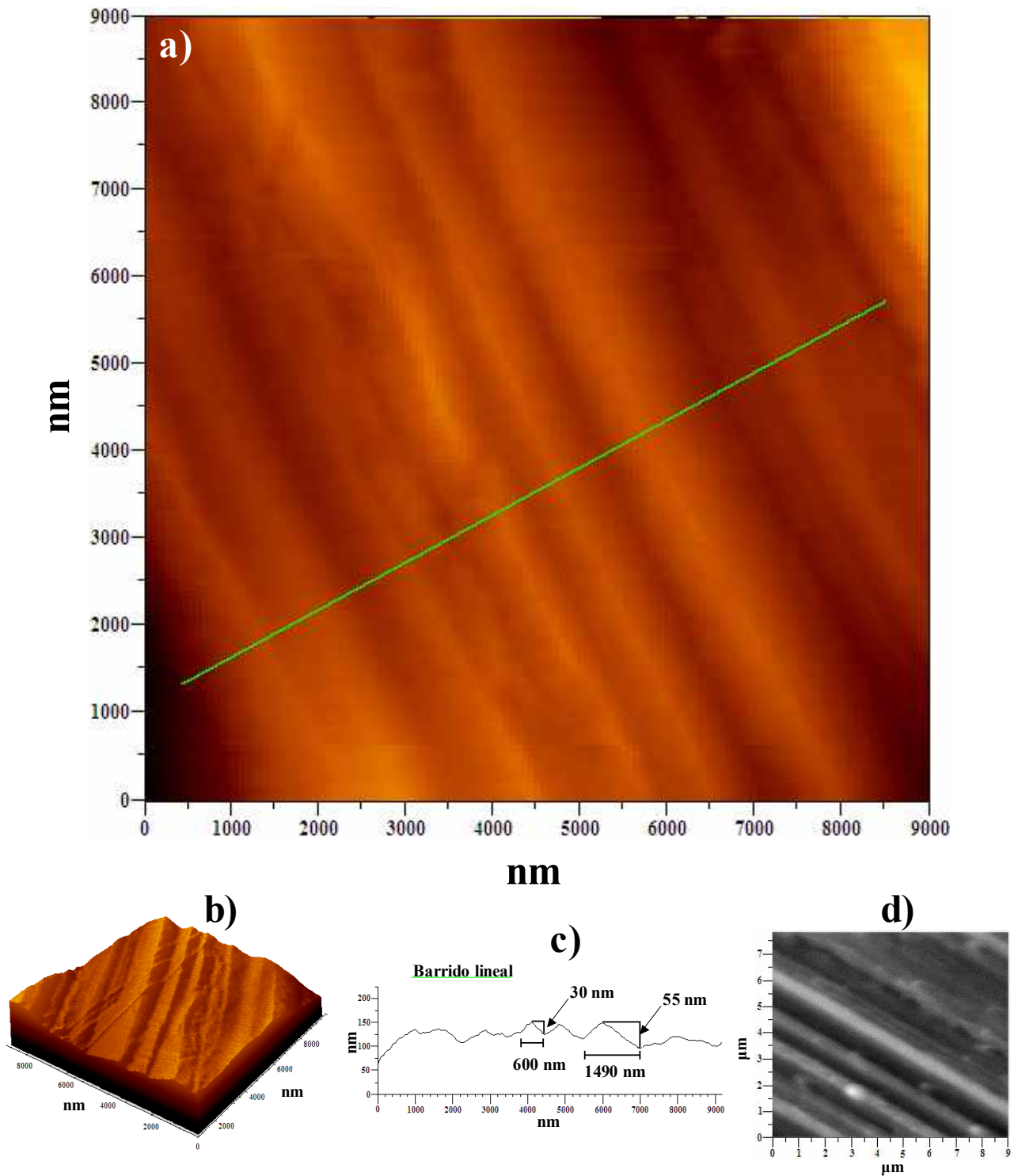


Figura 5.14.- STM correspondiente al acero limpio pulido con la lija de carburo de silicio grado 600, las imágenes en 2 y 3D (a y b, respectivamente), muestran con claridad los surcos residuales del pulido mecánico. Mientras que en el barrido transversal se observa su profundidad (c), al igual que en la imagen de SEM (d).

5.2.4.2 Superficies de películas de corrosión en presencia de picaduras

La película depositada sobre el acero 1018 después de 3 días de inmersión en el MAA, presenta una topografía mucho más accidentada e irregular con respecto al acero limpio (fig. 5.15 a y b); además, se observa con claridad la presencia de una “*micro picadura*” sobre la superficie de aproximadamente 1700 nm de diámetro por 80 nm de profundidad (fig. 5.15c). Este hecho se corrobora con la micrografía de SEM de electrones retrodispersos (fig. 5.15d), donde se observa con claridad la presencia de más de una *micro picadura*, del orden de los 0.5 μm de diámetro.

Este tipo de daños, también se encuentra presente sobre la superficie de la película de 5 días (fig. 5.16 a y b). En este caso, la *picadura* se observa mucho más definida y con un tamaño ligeramente mayor, 2490 nm de diámetro por 110 nm de profundidad (fig. 5.16c). La superficie circundante a la *picadura* presenta una topografía con escasos bajorrelieves, en comparación con la película de 3 días y el acero limpio. Este hecho coincide con la emisión total de fotoelectrones de XPS (fig. 5.10), donde se mencionó que las películas tienden a una mayor homogeneidad superficial, conforme el tiempo de inmersión en el MAA se incrementa.

Es la primera vez que se detecta la presencia de *micro picaduras* sobre la superficie de las películas formadas por tiempos de inmersión en el MAA.

Por lo general, los mecanismos de formación de picaduras involucran la presencia de un anión capaz de formar un gradiente de pH (a nivel local), junto con la formación de especies solubles con el catión metálico (como el Cl^-). Al carecer el MAA de un anión que actúe como el Cl^- , las *micro picaduras* probablemente se traten de un daño causado por la difusión de H^0 , y su posterior acumulación en forma de H_2 dentro del acero; muy cerca de la superficie. De tal forma, que se necesita una presión mínima de H_2 para romper la superficie del acero y dejar expuesta una pequeña área activa al MAA. De esta manera se podría explicar el por que no se observa huella de este daño en el E_{corr} (fig. 5.1).

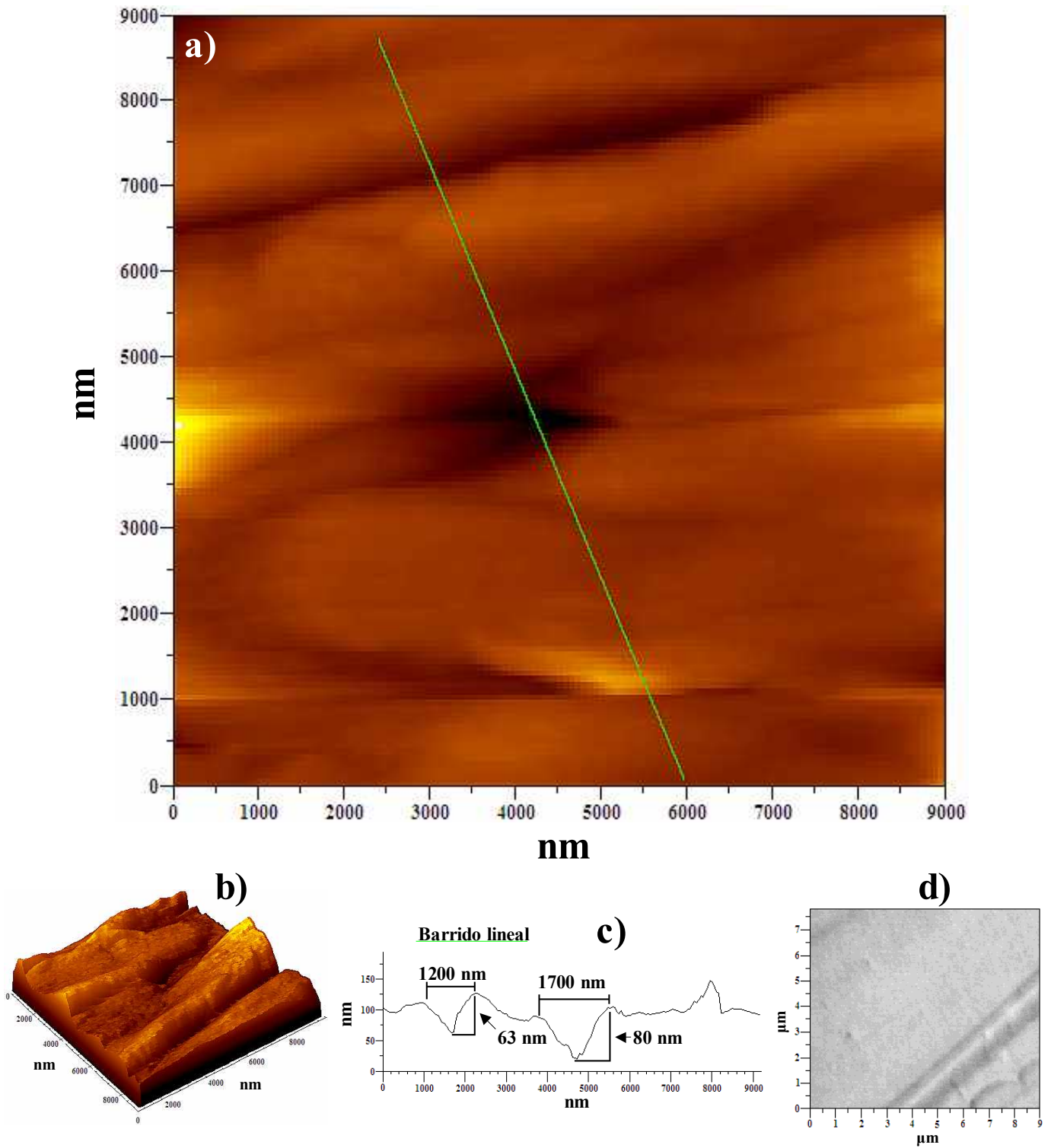


Figura 15.- STM correspondiente a la película formada durante tres días de inmersión en el MAA (a y b), se observa la presencia de micropicaduras de aproximadamente 1700 nm de diámetro por 80 nm de profundidad (c). Estas picaduras también se observan en la imagen de SEM (d).

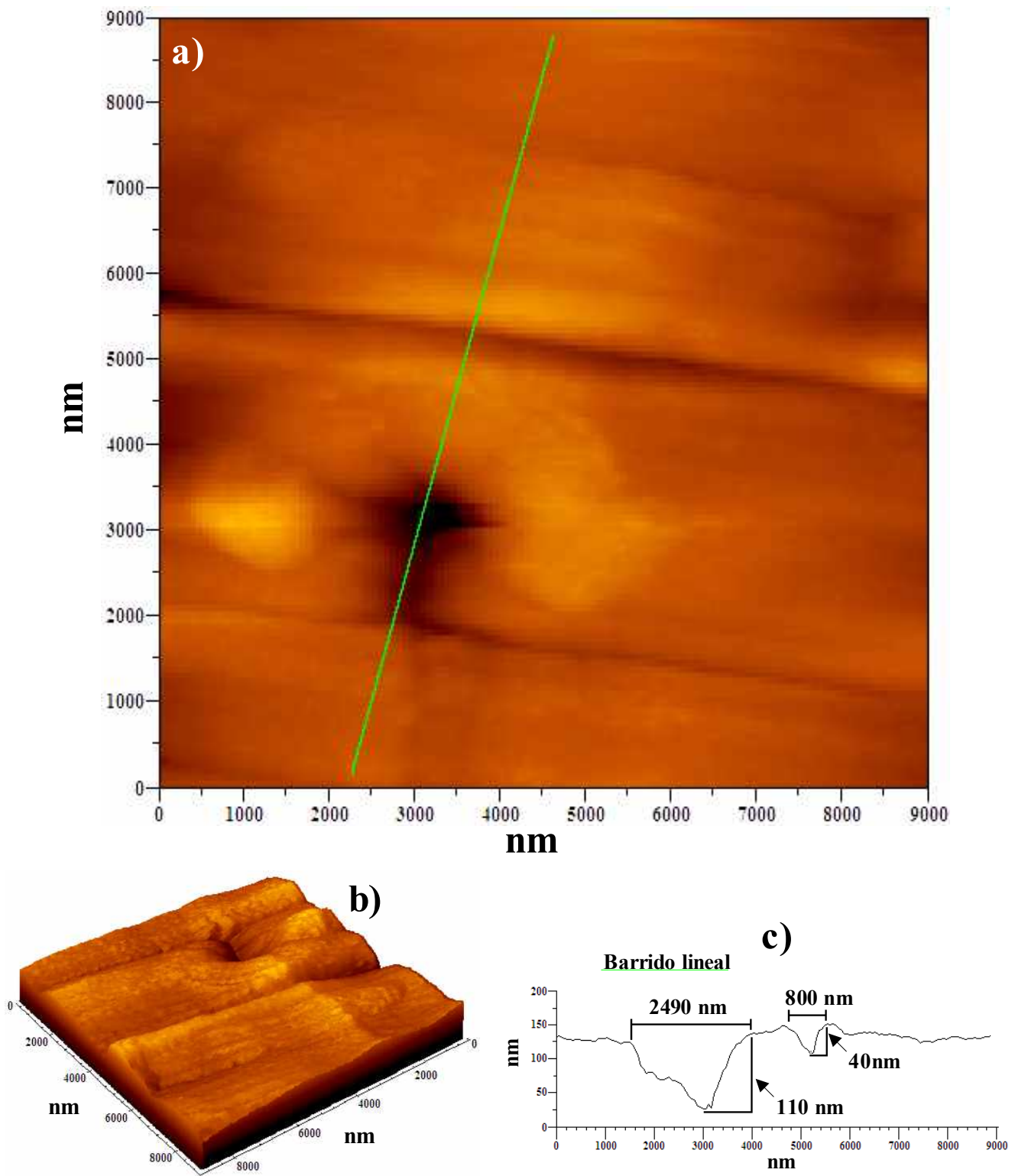


Figura 5.16.- STM correspondiente a la película formada durante cinco días de inmersión en el MAA (a y b), observándose la presencia de una micropicadura de aproximadamente 2470 nm de diámetro por 110 nm de profundidad (c).

5.2.4.3 Superficies de películas de corrosión libres de picaduras

En las películas de 10 y 15 días (figs. 5.17 y 5.18), no se observó la presencia de las *micro picaduras* a pesar de haberse realizado varios barridos en distintos puntos de cada superficie.

Particularmente en la película de 10 días, se observa una superficie más accidentada, con respecto a la película de 5 días (fig. 5.17 a y b). En esta película, se presentan depresiones del orden de los 0.4 μm de profundidad (fig. 17c I); así como “*formaciones granulares*” en la parte superior e inferior media de la micrografía (fig. 17 a y b), de un tamaño aproximado de 1.2 μm de diámetro (fig. 17c II).

Este tipo de formaciones son muy parecidas a las observadas en la oxidación inicial de la fase de ferrita del Acero al Carbono 1018, en presencia de $H_3BO_3/NaOH$ [66]; que se atribuyeron al FeO . Aunque en este caso las condiciones de formación son diferentes, no se puede pasar por alto esta coincidencia, ya que el análisis de NIRS (sección 5.2.3) demostró que la película de 10 días se compone principalmente de FeO y $FeOOH$. Esta nueva evidencia confirma que en el intervalo de tiempo de 5 a 10 días, las películas sufren una transición que altera su composición química y física.

Por otra parte, la película de formada durante 15 días en el MAA, presenta una topografía prácticamente carente de formaciones granulares y pocos bajorrelieves (fig. 18 a y b); muy similar a la película formada después de 5 días de inmersión en el MAA, a excepción de las picaduras. Este aparente regreso de la topografía, a un comportamiento anterior, coincide con los análisis de NIRS y la hipótesis que se planteó en la sección 5.2.2.5 sobre la *adsorción activa-pasiva-activa*.

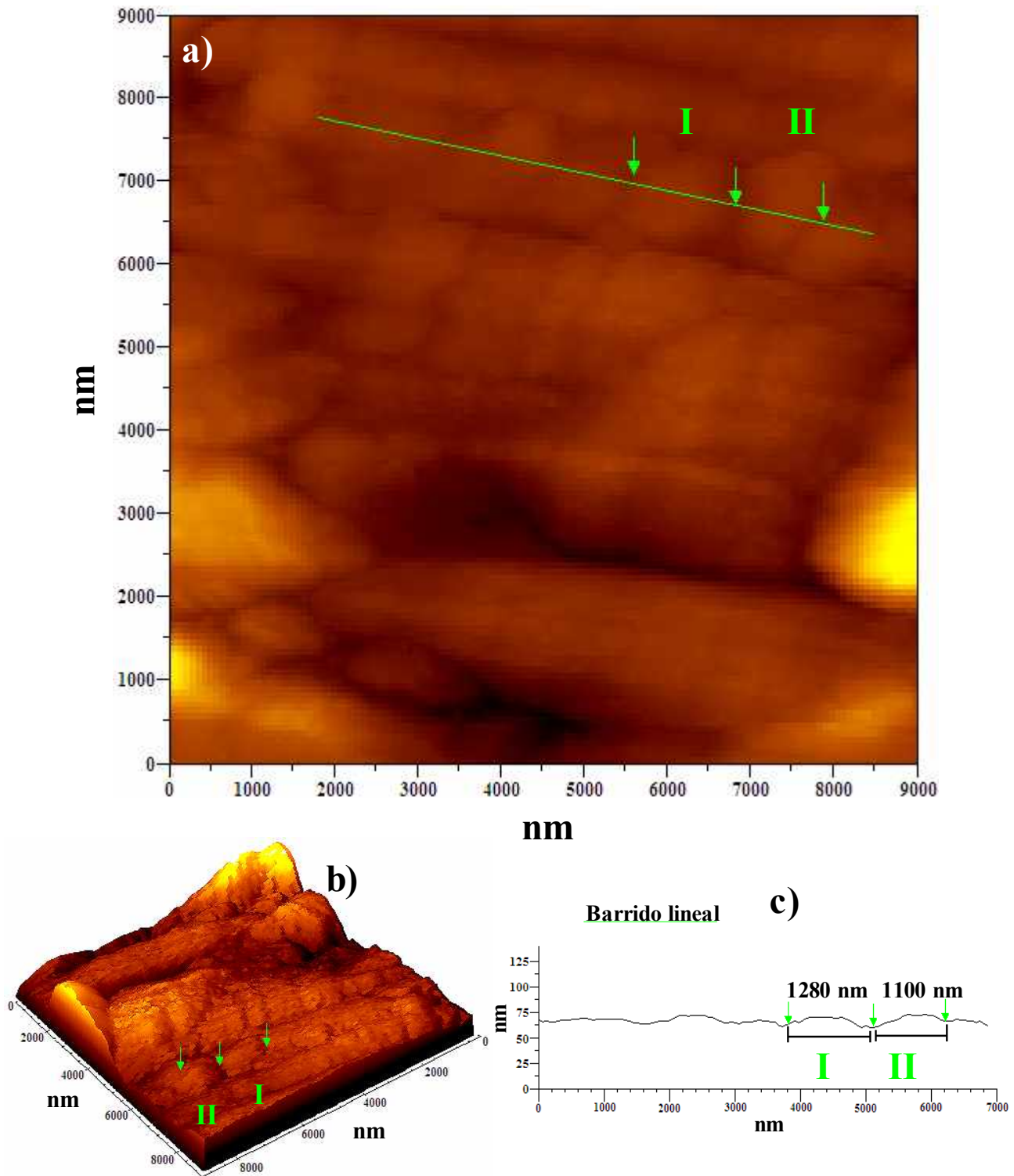


Figura 5.17.- STM correspondientes a la película formada durante diez días de inmersión en el MAA (a y b), se observa la presencia de formaciones granulares sobre la superficie (I y II), de un diámetro entre 1280 y 1100 nm (c).

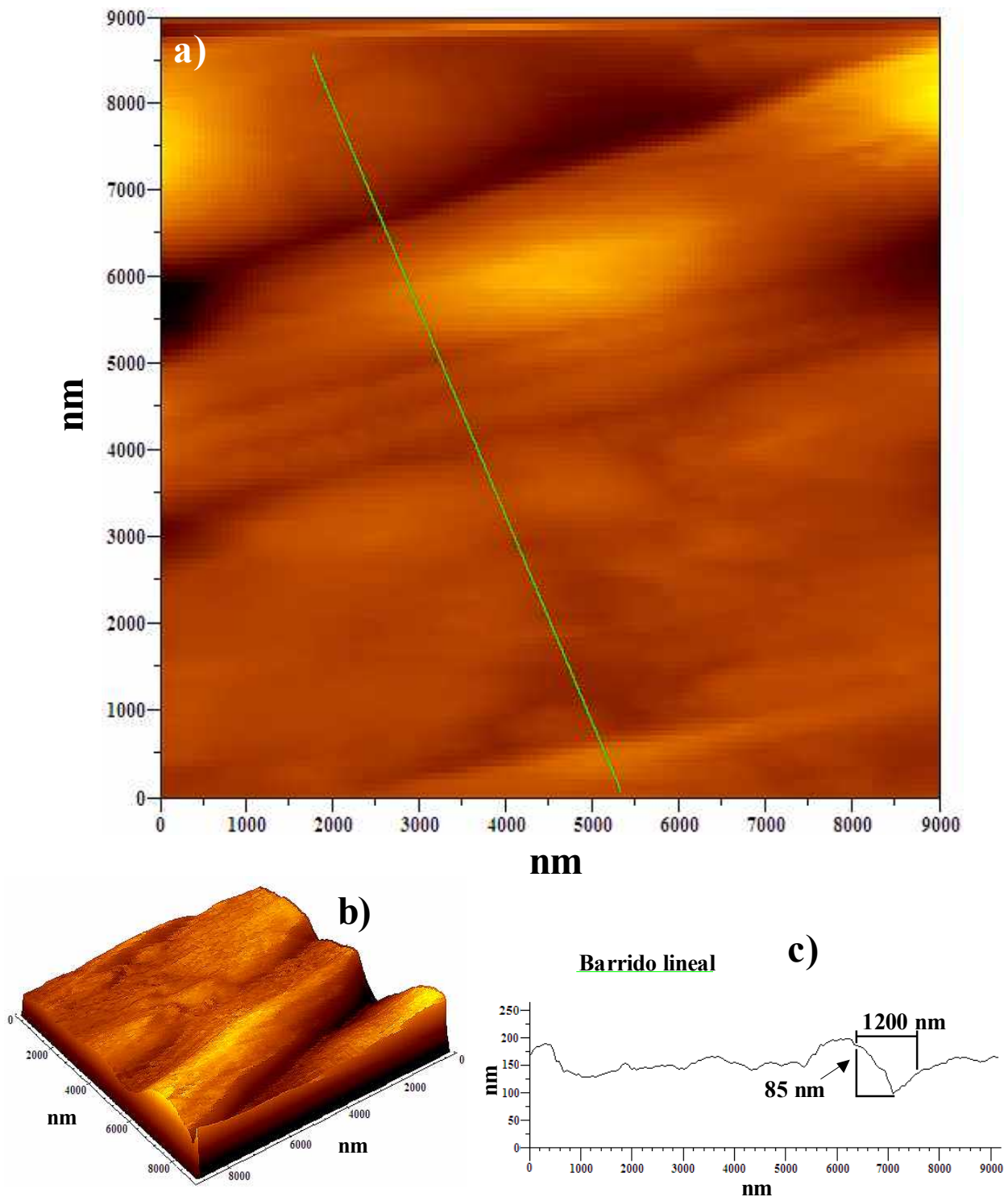


Figura 5.18.- STM correspondientes a la película formada durante quince días de inmersión en el MAA.

5.3 MECANISMO DE CORROSIÓN.

Con el fin de obtener una mejor comprensión del mecanismo de corrosión del sistema Acero 1018-MAA, en esta sección se utilizan; los resultados e hipótesis que se han obtenido a lo largo de las secciones anteriores, en forma conjunta con la interpretación cuantitativa de los espectros de EIS de las películas formadas en el periodo de 3 a 15 días, utilizando el modelo del circuito eléctrico equivalentes de 3 constantes de tiempo.

Como se mencionó en la sección 2.3.1, el modelo del circuito eléctrico equivalente, que ha sido utilizado para analizar los espectros de EIS, de las películas formadas en el MAA, representa la resistencia eléctrica de la solución (MAA), con el componente eléctrico R_s . La resistencia a la transferencia de carga R_l , que describe qué tanto se ve favorecida la formación de los cationes de hierro en la interfase Acero/Película (cuando su valor tiende a cero). La capacitancia no ideal de la doble capa electroquímica (C_{HF}), a partir del elemento de fase constante Q_1 . Por último, los arreglos en paralelo R_2-Q_2 y R_3-Q_3 , describen el desfaseamiento de la corriente eléctrica que se asocian con la difusión de Fe e H^0 , respectivamente. Los valores de los componentes eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los espectros experimentales de EIS, correspondientes a las películas formadas por tiempos de inmersión en el MAA se presentan en la tabla 5.5. Estos ajustes fueron realizados con el programa EQUIVALENT CIRCUIT versión 4.51.

Tabla 5.5.-Componentes eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los espectros de EIS de caracterización de las películas formadas durante los diferentes tiempos de inmersión en el MAA.

Tiempo en días	R_s (Ω)	Q1				Q2			Q3		
		R1 (Ω)	$Y_{01} \times 10^{-4}$ (mho.s ⁿ)	n1	C_{HF} (μ f)	R2 (Ω)	$Y_{02} \times 10^{-4}$ (mho.s ⁿ)	n2	R3 (Ω)	$Y_{03} \times 10^{-4}$ (mho.s ⁿ)	n3
0	50	64	5.8	0.81	268	1300	0.4	1	1800	3.3	0.68
3	52	12	5.57	0.82	183	9910	2.42	0.82	4000	52.3	0.97
5	52	12	6.03	0.81	192	7640	1.91	0.84	2930	53.5	0.95
10	51	47	9.34	0.87	586	2200	1.56	1	6850	5.71	0.66
15	48	46	8.56	0.91	622	1250	2.07	1	8110	6.38	0.64

5.3.1 Análisis de las altas frecuencias

El análisis corresponde al arreglo en paralelo R_I-Q_I , en serie con la R_s , que se encuentra en resonancia con los fenómenos relacionados con la transferencia de carga (electrones), y la capacitancia de la interfase Acero/Película/Solución.

Primeramente se observa que los valores de la R_s (tabla 5.5) del acero limpio y de las películas formadas, varían en el intervalo de 48 a 52 Ωcm^2 , indicando que MAA permanece constante durante los diferentes tiempos de formación de película, manteniéndose la reproducibilidad del medio de caracterización.

De manera distinta, la R_I presenta variaciones significativas que pueden relacionarse directamente con los análisis anteriores. En el caso del acero limpio se observa la mayor magnitud de R_I (64 Ωcm^2), indicando que la generación de los cationes de Fe (u oxidación del acero), es la más impedida de toda la serie de experimentos de tiempos de inmersión. Este comportamiento concuerda con el valor del E_{corr} que se observó en la figura 5.1a 1 (– 1.08 V vs SSE); que además, se relacionó con una pasividad inicial del acero al entrar en contacto con el MAA.

La R_I disminuye su valor hasta 12 Ωcm^2 , manteniéndose constante en el intervalo de 3 a 5 días de inmersión, indicando que durante este periodo, la formación de los cationes de *Fe* se ve más favorecida con respecto al acero recién inmerso en el MAA. Este comportamiento se ve reflejado en el análisis elemental de XPS (tabla 5.1), en el mismo intervalo de tiempo. Este comportamiento sustenta el estado de *adsorción activa* que se definió en la sección 5.2.2.5.

Mientras tanto a un tiempo de inmersión mayor a 10 días, la R_I se incrementa hasta un máximo de 47 Ωcm^2 , relacionándose con un impedimento en la formación de los cationes de *Fe* en la interfase *Metal/Película*; con respecto a las películas anteriores. De nuevo se observa que este comportamiento, es congruente con el análisis elemental de XPS (tabla 5.1), donde se observa una disminución de *Fe* a los 10 días de formación de película. Así

como también, el incremento que se presenta en las especies adsorbidas portadoras de O sobre la superficie (Tabla 5.2). Este comportamiento se encuentra en concordancia con el estado de *adsorción pasiva*.

Por último, a los 15 días de inmersión, R_I disminuye ligeramente su valor a $46 \Omega\text{cm}^2$, manifestándose al mismo tiempo un repentino incremento en la concentración de Fe de 12 % con respecto a la película de 10 días (tabla 5.1). Aunque una disminución de $1 \Omega\text{cm}^2$, no parece justificar este aumento, hay que recordar que la película ha sufrido un cambio en su estructura química, como lo demuestran los espectros de NIRS (fig. 5.13) y el análisis de especiación química de XPS (tabla 5.2). En este caso, se observa que la oxidación del acero continúa, a costa de la transformación de la película (obsérvese los valores de las especies de O a los 15 días: óxidos > hidróxidos, tabla 5.2), con la correspondiente participación de las especies adsorbidas (que a los 15 días, son la minoría). De esta manera se demuestra, que la película se encuentra en un estado de transición entre la *adsorción pasiva* y la *activa*, de esa forma se tiene evidencia de que las películas formadas en el MAA, evolucionan a través de distintos ciclos de actividad electroquímica.

5.3.1.1 Rugosidad superficial de las películas

El factor de regresión n_I que se obtiene de los ajustes del elemento de fase constante Q_I , permite realizar una estimación empírica del grado de rugosidad (ó topografía) de la superficie de las películas. Cuando su valor tiende a “1”, corresponde a una superficie plana y homogénea, mientras que cuando tiende a “0”, corresponde a una superficie irregular y/o porosa.

Para el acero recién inmerso en el MAA, hasta el tiempo de formación de 5 días, n_I varía en el intervalo de 0.81 – 0.82 (tabla 5.5). Aparentemente las películas formadas en este periodo, no son lo suficientemente gruesas como para cubrir por completo las líneas residuales del pulido mecánico, puesto que distinguen claramente en las micrografías de STM (fig. 5.15 y 5.16). Además, hay que recordar que en las películas de 3 y 5 días, se encuentran presentes *micropicaduras* que contribuyen a la desviación del valor de n_I .

En las películas de 10 y 15 días, n_I incrementa su valor de 0.87 a 0.91, respectivamente; indicando que la superficie tiende a ser plana y homogénea al incrementarse el tiempo de inmersión (obsérvese las micrografías de STM, figs. 5.17 y 5.18).

5.3.1.2 Comportamiento capacitivo

Con el fin de observar el intervalo de frecuencias donde se manifiesta la C_{HF} , se construye el diagrama del ángulo de fase en función de la frecuencia, del circuito R_s en serie con el arreglo R_I-Q_I (fig. 5.19), con los valores de la tabla 5.5. De esta manera se observa que la constante de tiempo asociada a este arreglo, en el caso de las películas formadas durante 3 y 5 días en el MAA, se manifiestan en los 79.43 s^{-1} . en contraste las películas correspondientes a los 10 y 15 días de inmersión en el MAA, se manifiestan a frecuencias menores (7.94 s^{-1}). Este comportamiento indica una modificación tanto del grosor, como de la constante dieléctrica de los productos de corrosión.

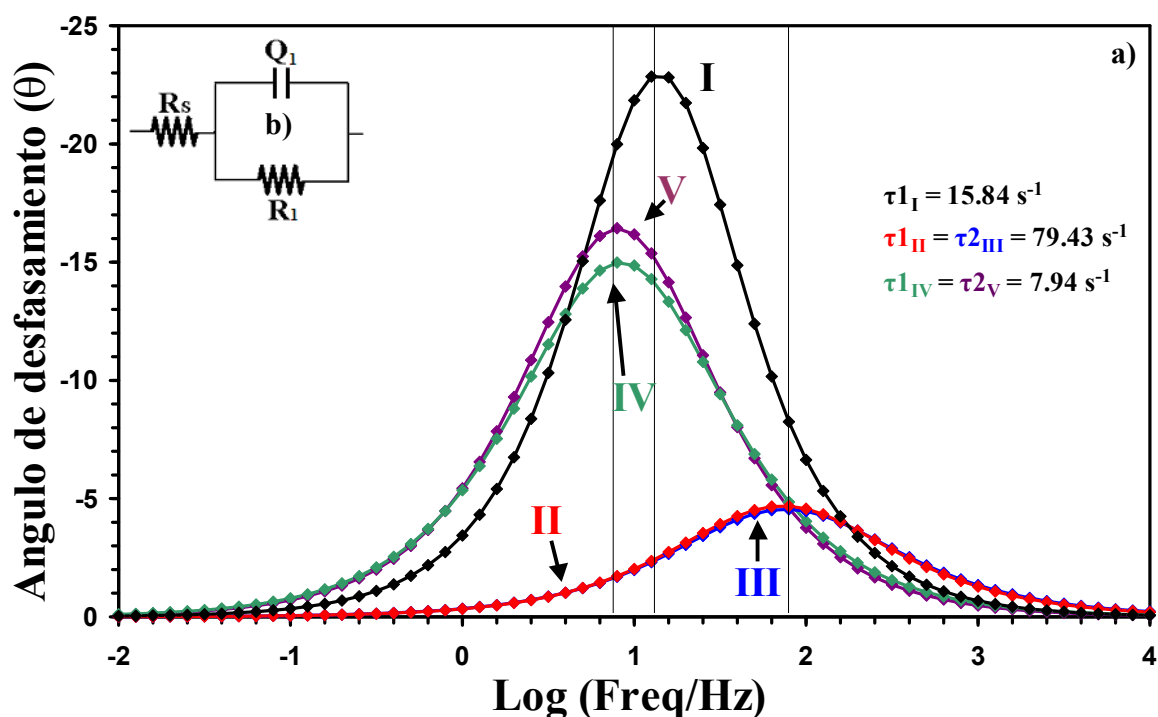


Figura 5.19.- (a) Diagrama del ángulo de desfasamiento construido con el circuito equivalente mostrado en (b), utilizado los valores de R_I-Q_I y n_I de la tabla 5.5, con el fin de determinar las constantes de tiempo asociadas a la capacitancias de las películas formadas durante (I) cero, (II) tres, (III) cinco, (IV) diez y (V) quince días de inmersión en el MAA.

Los valores de R_I , Y_0 y n_I de la tabla 5.5, permiten realizar un cálculo aproximado de la capacitancia de la interfase *Acero/Película/Solución* (C_{HF}), con la ecuación “5” (estos valores de C_{HF} se presentan en la tabla 5.5 [19]).

$$C_{HF} = \frac{Y_0 \cdot R_{HF}^{n_I}}{R_{HF}} \quad (5.5)$$

Donde Y_0 es el la admitancia del elemento de fase constante Q_1 , R_{HF} la resistencia a altas frecuencias (R_I), y n , el coeficiente de regresión asociado a Q_1 .

El valor de la C_{HF} que se observa en el acero limpio (268 μf), corresponde a la película instantánea formada por las especies adsorbidas que son parte del MAA (H_2O , OH , HS). Este valor ciertamente es mayor, en comparación con el correspondiente al de las películas formadas durante la inmersión del acero en el MAA. Además, se presenta la menor magnitud del ángulo de desfaseamiento (fig. 5.19 I). Muy probablemente por la constante dieléctrica ($\tau I_I = 15.84 \text{ s}^{-1}$), si se considera a la película instantánea como un dieléctrico polar, en donde todas las especies adsorbidas mantienen alineados sus dipolos debido a la diferencia de potencial existente entre el acero y la solución.

En el caso de las películas de 3 y 5 días, los valores de la C_{HF} son menores con respecto al acero limpio (183 y 192 μf respectivamente), observándose un valor ligeramente mayor en la película de 5 días, que se relaciona directamente con un aumento en el grosor de la película. Sin embargo, su comportamiento del ángulo de fase (fig. 5.19b II y III), es idéntico en todo el intervalo de frecuencias donde se manifiesta la C_{HF} (τI_{II} y $\tau I_{III} = 79.43 \text{ s}^{-1}$). Este comportamiento puede ser consecuencia de la polarización de carga que se presenta durante la transición del estado de *adsorción activa* a *pasiva*, que experimenta la película.

En las películas de 10 y 15 días, los valores de las C_{HF} se incrementan escalonadamente con respecto a las películas anteriores (586 y 622 μf respectivamente), sugiriendo un incremento repentino en el grosor de película y/o un cambio en la rugosidad de las mismas (ver los valores de n_I de la tabla 5.5, y las figuras 5.17 y 5.18). Sin embargo una vez más

se observa un comportamiento idéntico en el diagrama del ángulo (τ_{IV} y $\nu = 7.94 \text{ s}^{-1}$), con la única diferencia en la magnitud del ángulo de desfaseamiento (fig. 5.19b IV y V, respectivamente).

5.3.2 Análisis de las frecuencias medias, difusión de cationes de hierro

En la figura 5.20 se presenta el diagrama del ángulo de desfaseamiento del circuito R_s en serie con el arreglo en paralelo R_2-Q_2 , con la finalidad de mostrar la zona de frecuencias donde se manifiesta la difusión de los cationes de Fe . De nuevo se tomaron los valores de los componentes eléctricos de la tabla 5.5 para construir el espectro parcial de EIS, asociado a cada película en particular.

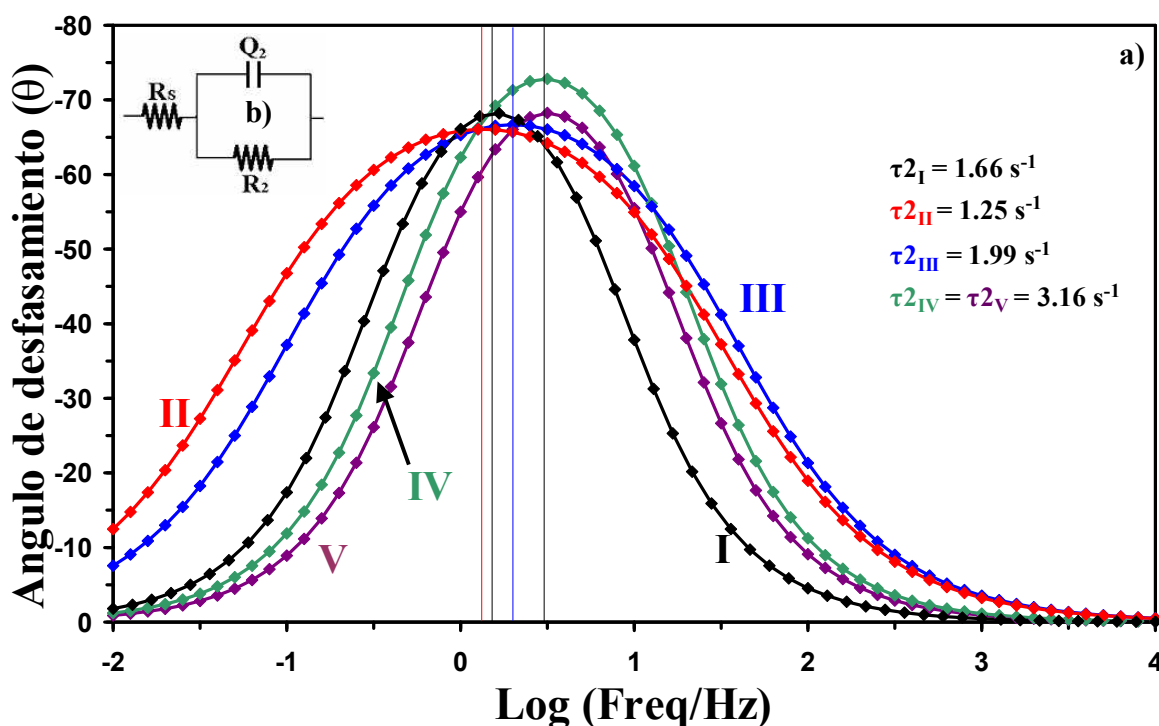


Figura 5.20.- (a) Diagrama del ángulo de desfaseamiento construido con el circuito equivalente mostrado en (b), utilizado los valores de R_2-Q_2 y n_2 de la tabla 5.5, con el fin de determinar las constantes de tiempo asociadas a la difusión de cationes de Fe , de las películas formadas durante (I) cero, (II) tres, (III) cinco, (IV) diez y (V) quince días de inmersión en el MAA.

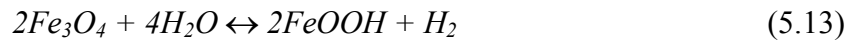
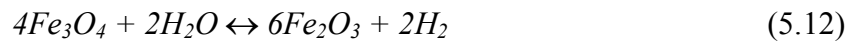
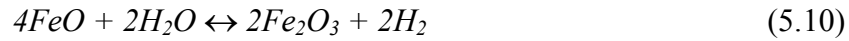
En el acero limpio ó recién inmerso (fig. **5.20b I**), la aparición de la constante de tiempo τ_2 que representa la difusión de los iones de Fe , se debe principalmente a la película instantánea depositada sobre el acero. En las películas formadas durante 10 y 15 días en el MAA, se observa un típico fenómeno difusional de Fe (fig. **5.20b IV** y **V**, respectivamente), manifestándose en un intervalo de frecuencias de 2.5 décadas aproximadamente (60 - 0.30 Hz) [19-22].

Sin embargo, de nuevo se observan valores idénticos de τ_2 en ambas películas (3.16 s^{-1}), muy probablemente por el entorno químico del Fe dentro de la película, que debe ser similar. Hay que tener en cuenta que la difusión en la película de 15 días, provoca un desfaseamiento de la corriente menor (ángulo de fase mayor), así como también, que este fenómeno es ligeramente más rápido, con respecto al que se presenta en la película de 10 días, como se puede observar en el intervalo del logaritmo de la frecuencia de 0 a 0.3 (fig. **5.20b IV** y **V**, respectivamente).

Por el contrario, la difusión que se observa en las películas de 3 y 5 días, excede los parámetros normales contemplados dentro del modelo de circuitos equivalentes, puesto que se manifiestan en poco más de 4 décadas de frecuencia (fig. **5.20b II** y **III**, respectivamente); abarcando desde los 100 hasta los 0.01 Hz. Es importante resaltar que en estas mismas películas (3 y 5 días), los espectros de NIRS presentan la mayor diversidad de especies de Fe ; además, de que en este mismo intervalo de tiempo, se presenta el estado de *adsorción activa*, y en consecuencia la película se encuentra en un estado de alta reactividad electroquímica (oxidación y transición de especies). De esta manera, el ensanchamiento que se observa en el espectro de ángulo se relaciona, muy probablemente, con esta reactividad. Tomando en consideración esta situación; así como las diferentes especies de Fe determinadas con el análisis de XPS, se propone la existencia de las siguientes reacciones químicas dentro de la interfase *Acero/Película/Solución*:

a) Especies de O

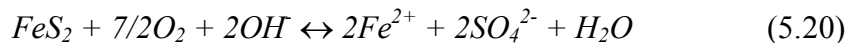
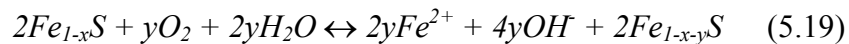




b) Especies de C



c) Especies de S



Aunque algunas de estas reacciones no son favorables desde el punto de vista termodinámico, el drástico aumento que sufren algunos reactivos en su potencial químico compensan este hecho, por el principio de Le Châtelier. Como ocurre con la hidratación de algunos óxidos por la adsorción de OH^- y H_2O , ó el propósito inverso de deshidratación por un aumento de cationes.

Otro hecho importante que revela este esquema de reacciones, es la posibilidad de regeneración entre óxidos e hidróxidos (conversión de especies), proporcionando sustento, a la propuesta acerca de la existencia de un ciclo continuo de actividad electroquímica de la película. Mientras tanto en la etapa de *adsorción pasiva*, al favorecerse solamente la formación de FeO y $FeOOH$ (ver espectros de NIRS, fig. 5.13), no se presentan las reacciones químicas donde intervienen las especies adsorbidas como: HS^- , CO_2 , OH^- y H_2O . Al disminuir la cantidad de reacciones (solamente las ec. 5.8, 5.9, 5.19, 5.21-5.23), el intervalo de frecuencias donde se manifiesta el proceso difusional de los iones Fe es más pequeño, es decir, el espectro del ángulo de fase asociado al arreglo R_2-Q_2 es más estrecho (fig. 20b IV y V).

Vale la pena mencionar, que el aprovisionamiento constante de especies como el OH^- y el H_2O (en la etapa de *adsorción activa*), pone de manifiesto un desplazamiento de especies portadoras de carga adicional al de Fe , que se puede considerar como una difusión de O^{2-} en dirección de la interfase *Solución/Película* hacia la interfase *Película/Acero*.

5.3.3 Análisis de las bajas frecuencias, difusión de Hidrógeno atómico

En lo que respecta a la difusión de H^0 (R_3-Q_3), ésta depende directamente de las especies que lo generan como: HS^- , H_2O , HO^- e hidróxidos de hierro. Para mostrar gráficamente el intervalo de frecuencias en las que se manifiesta la difusión de H^0 , de nuevo se construyó el diagrama del ángulo del circuito: R_s en serie con el arreglo R_3-Q_3 , con los valores correspondientes de la tabla 5.5 (fig. 5.21).

Para el acero limpio, la difusión de H^0 abarca poco más de tres décadas y media de frecuencias (fig. 5.21b I), con una τ_3 de 4.64 s^{-1} , indicando que este fenómeno es de naturaleza más rápida, en comparación una difusión típica (0.1 – 0.01 Hz) [19-22, 26, 67]. Este hecho se debe a la película instantánea constituida especies adsorbidas como: HS^- , H_2O , HO^- , que inmediatamente reacciona con la superficie del acero, formando precipitados simples de Fe (hidratos). Esta película al no ser totalmente sólida, favorece la absorción de H^0 en comparación con una película sólida.

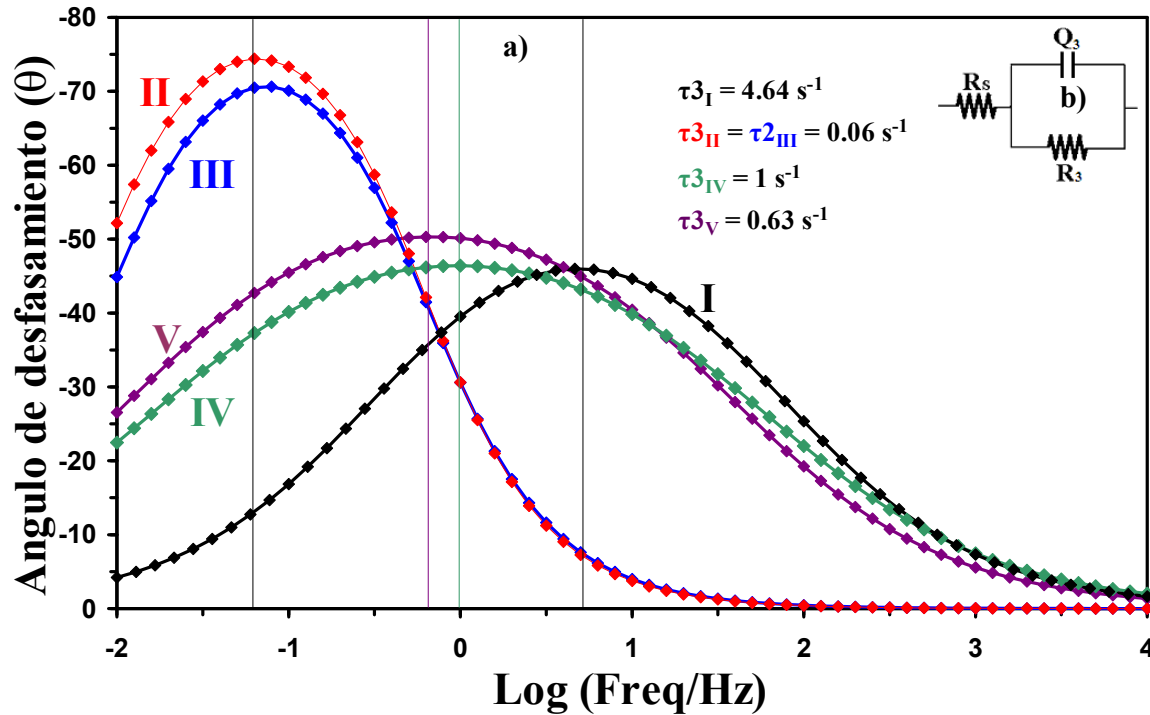


Figura 5.21.- (a) Diagrama del ángulo de desfaseamiento construido con el circuito equivalente mostrado en (b), utilizado los valores de R_3 - Q_3 y n_3 de la tabla 5.5, con el fin de determinar las constantes de tiempo asociadas a la difusión de H^0 , de las películas formadas durante (I) cero, (II) tres, (III) cinco, (IV) diez y (V) quince días de inmersión en el MAA.

Las películas formadas durante 3 y 5 días (fig. 5.21b II y III), presentan una difusión típica de H^0 [19-22, 26, 67], prácticamente idéntica en ambas películas. En este caso, al existir un abastecimiento constante de H , por parte de la solución (por la *adsorción activa*), el H^0 que se detecta en el espectro del ángulo, proviene de las reacciones de deshidratación (ec. 5.8, 5.10-5.13), y de formación de FeS_2 (ec. 5.18). En consecuencia el H^0 puede generarse “dentro de la misma película”, de esta manera la absorción de H^0 por parte del acero se ve favorecida. Esta podría ser la causa de la aparición de las *micropicaduras* sobre la superficie de las películas de 3 y 5 días (figs. 5.15 y 5.16).

En contraste, las películas de 10 y 15 días (fig. 5.21b IV y V), presenta un comportamiento similar al acero limpio (fig. 5.21b I) pero más lento, como lo demuestra el desplazamiento en el valor de la τ_3 (0.63 s^{-1}). Este comportamiento y los valores de R_3 - Q_3 , quedan fuera de

los valores que definen una difusión de H^0 . Si se considera que estos tiempos de inmersión, no existe un aprovisionamiento continuo de portadores de H como: HS^- , H_2O y HO^- , la formación de H^0 debe provenir solamente de las reacciones de deshidratación de hidróxidos y de portadores de H atrapados dentro de la película.

Como se observo a lo largo de este capítulo, existe una correlación entre las distintas técnicas empleadas en la caracterización de las películas de corrosión formadas por tiempos de inmersión en el MAA; que pudieron acoplarse al modelo inicial de circuitos equivalentes de tres constantes de tiempo. Generando un modelo complementario que describe el comportamiento fisicoquímico de la interfase *Acero/Película/Solución*, en función del estado de adsorción de especie electroactiva, *pasiva* ó *activa*. Que será de gran ayuda al momento de probar los inhibidores de corrosión.

Capítulo 6

Corrosión del acero 1018, inducida electroquímicamente, en presencia del medio amargo alcalino.

6 CORROSIÓN DEL ACERO 1018, INDUCIDA ELECTROQUÍMICAMENTE, EN PRESENCIA DEL MEDIO AMARGO ALCALINO

En este capítulo, se describen las principales características que presentan los productos de corrosión formados artificialmente, mediante la manipulación del potencial eléctrico a través de la interfase metal película solución. Las películas fueron formadas de dos maneras distintas: primeramente imponiendo un potencial de oxidación; de esta manera, es posible formar no solamente una película de corrosión, sino también, daños localizados por acumulación de H (ampollas y picaduras). En segundo lugar, las películas se formaron con ayuda de un programa de pulsos de potencial secuenciados de óxido-reducción; con esta técnica, las películas formadas presentan el mayor grado de reproducibilidad, con respecto a cualquier otro tipo de daño, así como características peculiares que hacen interesante su estudio al momento de utilizar los inhibidores de corrosión.

6.1 PELÍCULAS FORMADAS CON PULSOS SIMPLES DE POTENCIAL

En la formación de estas películas, de nuevo se utilizó la celda con arreglo de tres electrodos, junto con la solución del MAA ($0.1 M (NH_4)_2S$ y 10 ppm de CN , sección 4.4.2). La magnitud de los sobrepotenciales se hicieron en incrementos acumulativos de +100 mV, siempre con respecto al potencial a circuito abierto, y con una duración de 180 segundos ó 3 minutos.

6.1.1 Análisis de los transientes de corriente de formación de película

A continuación en la figura 6.1a, se presentan los transientes de corriente de las películas formadas con los pulsos simples de potencial. Primeramente, se observa que el salto de corriente debido a la doble capa, es casi imperceptible en el primer sobrepotencial de +100 mV (fig. 6.1b I). Posteriormente, conforme aumenta la magnitud de los pulsos, el decaimiento de la corriente capacitiva, se vuelve más lento, principalmente en el

sobrepotencial de +400 mV (fig. 6.1b IV), indicando que muy probablemente se presenta una mayor acumulación de especies portadoras de carga (OH , HS , CN) sobre la superficie metálica, al incrementarse el potencial.

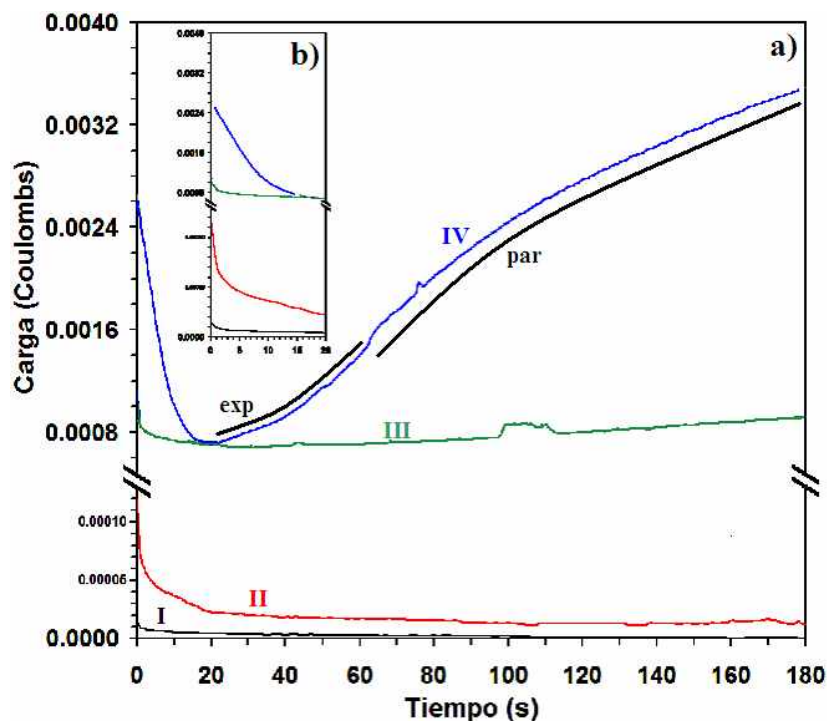


Figura 6.1.- Transientes de carga de oxidación correspondientes a las películas formadas con los sobrepotenciales de (I) +100 mV, (II) +200 mV, (III) +300 mV y (IV) +400 mV, todos referidos al potencial a circuito abierto en el MAA.

La corriente que se observa en los dos primeros pulsos de potencial (+100 y +200 mV, fig. 6.1a I y II, respectivamente), es muy similar; además, ambas presentan un comportamiento estacionario en la corriente, sin que se observen perturbaciones durante la duración de los pulsos, sugiriendo que la superficie del acero se corroe de manera homogénea. Por el contrario, en la película formada con el sobrepotencial de +300 mV (fig. 6.1a III), el transiente presenta un pequeño máximo de corriente alrededor de los 44 segundos, seguido de un escalón de corriente alrededor de los 100 segundos, a partir del cual, la corriente se incrementa ligeramente de forma lineal. Este comportamiento sugiere la formación de una película con daños localizados que se relacionan con los máximos de corriente.

En el caso de la película formada con el sobrepotencial de +400 mV (fig. 6.1a IV), después de la descarga de la doble carga, la corriente se incrementa de forma exponencial en el intervalo de tiempo de 20 a 64 segundos (fig. 6.1 exp); posteriormente, la corriente continúa incrementándose de forma parabólica sobre el eje x (fig. 6.1par). Estas distintas tendencias pueden relacionarse con distintos tipos de oxidación del acero ó de formación de película.

6.1.2 Micrografías de SEM de las películas formados con los pulsos simples de potencial

La micrografía de la película formada con el sobrepotencial de +100 mV (fig. 6.2), muestra la presencia de una película homogénea sobre toda la superficie del acero, aparentemente de naturaleza delgada, puesto que aún se observan los surcos del pulido mecánico, distinguiéndose solamente algunas protuberancias aisladas (fig. 6.2a). Esta imagen es congruente con el comportamiento de la corriente que se observó en la figura 6.1a I.

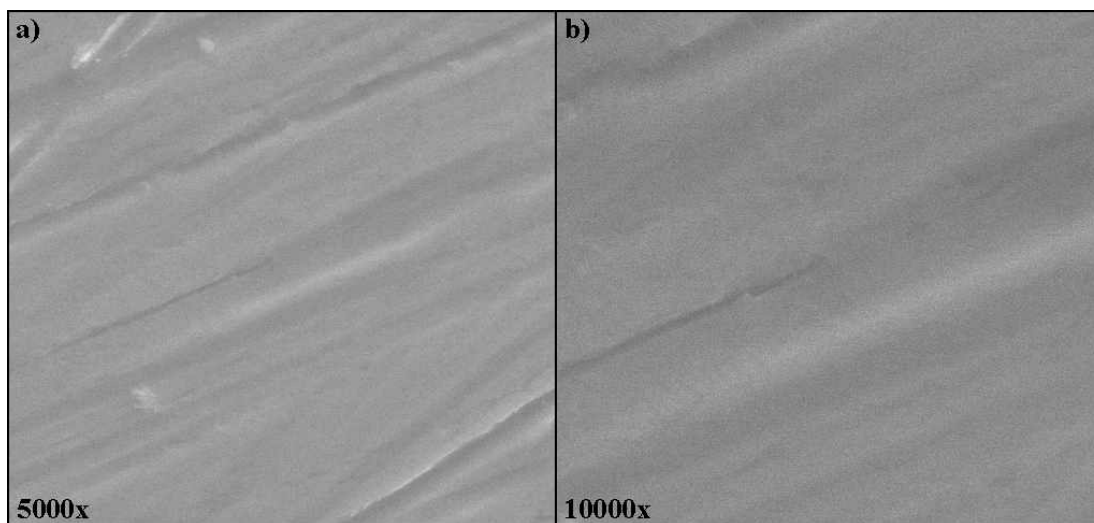


Figura 6.2.- Micrografía de SEM (electrones secundarios), de la película de corrosión formada con ayuda del sobrepotencial de +100 mV (vs potencial a circuito abierto), durante 3 minutos, en el MAA.

Por el contrario, la película formada con el sobrepotencial de +200 mV, presenta un superficie bastante accidentada con respecto a la película anterior (fig. 6.3a), que cubre la totalidad del electrodo de acero; observándose con claridad la presencia de picaduras de un

tamaño aproximado de 3.4μ de diámetro (fig. **6.3b**); estas picaduras son de un tamaño mucho mayor al observado en las películas formadas de manera natural, después de 3 y 5 días de inmersión en el MAA (figs. **15** y **16**).

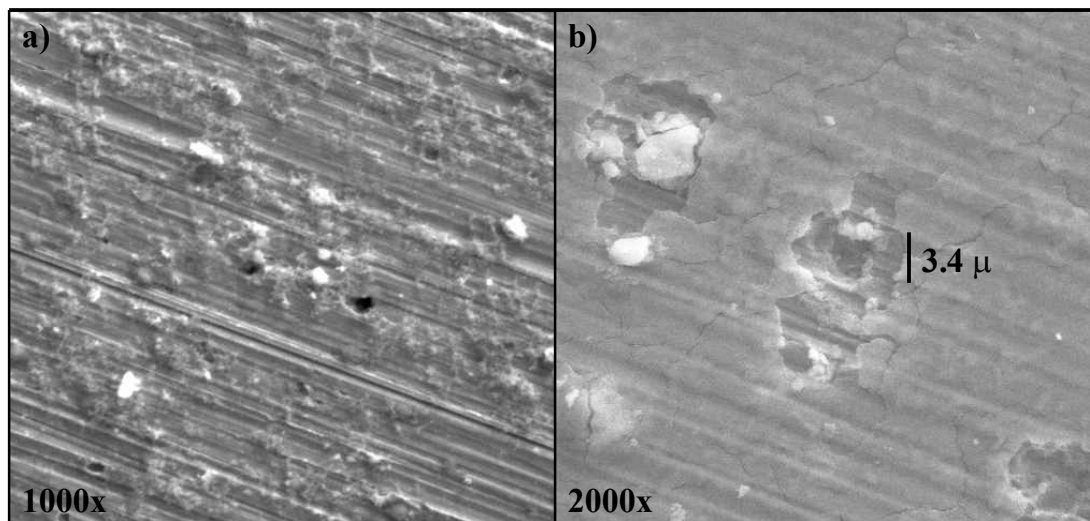


Figura 6.3.- Micrografía de SEM (electrones secundarios), de la película de corrosión formada con ayuda del sobrepotencial de +200 mV (vs potencial a circuito abierto), durante 3 minutos, en el MAA. Observándose la presencia de (a) picaduras, (b) de un tamaño aproximado de 3.4μ

El comportamiento estacionario en la corriente, que se observa en la película de +200 mV (fig. **6.1a II**), sugiere que las ampollas por acumulación de H_2 que se observan en la figura **6.3**, se forman muy cerca de la superficie, agrietándola de forma inmediata; de esta manera no se observarían fluctuaciones importantes en la corriente.

Un daño más extremo se observa en la película formada con sobrepotencial de +300 mV (fig. **6.4a**), en este caso se distingue con claridad una ampolla reventada de aproximadamente 7.1μ de diámetro (fig. **6.4b**). La magnitud de este daño sugiere que la acumulación de H_2 se lleva a cabo a una profundidad de la superficie mayor, con respecto a la película de +200 mV; este hecho podría explicar el máximo de corriente que se observa en la figura **6.1a III**, a los 44 y 100 segundos aproximadamente. Adyacente al daño localizado, se encuentran presentes daños granulares que nacen de la misma película (fig. **6.4c I**), así como también, una superficie agrietada que denota la aparición de una película de productos de corrosión en esta zona aledaña (fig. **6.4c II**). La constitución de esta

película (mesetas agrietadas) sugiere que se trata de un recubrimiento lodoso, muy similar a daños previamente caracterizados en el área de electroquímica [20]. Cabe mencionar que en esta película, existen zonas del electrodo aparentemente carentes de daños localizados (fig. 6.4d).

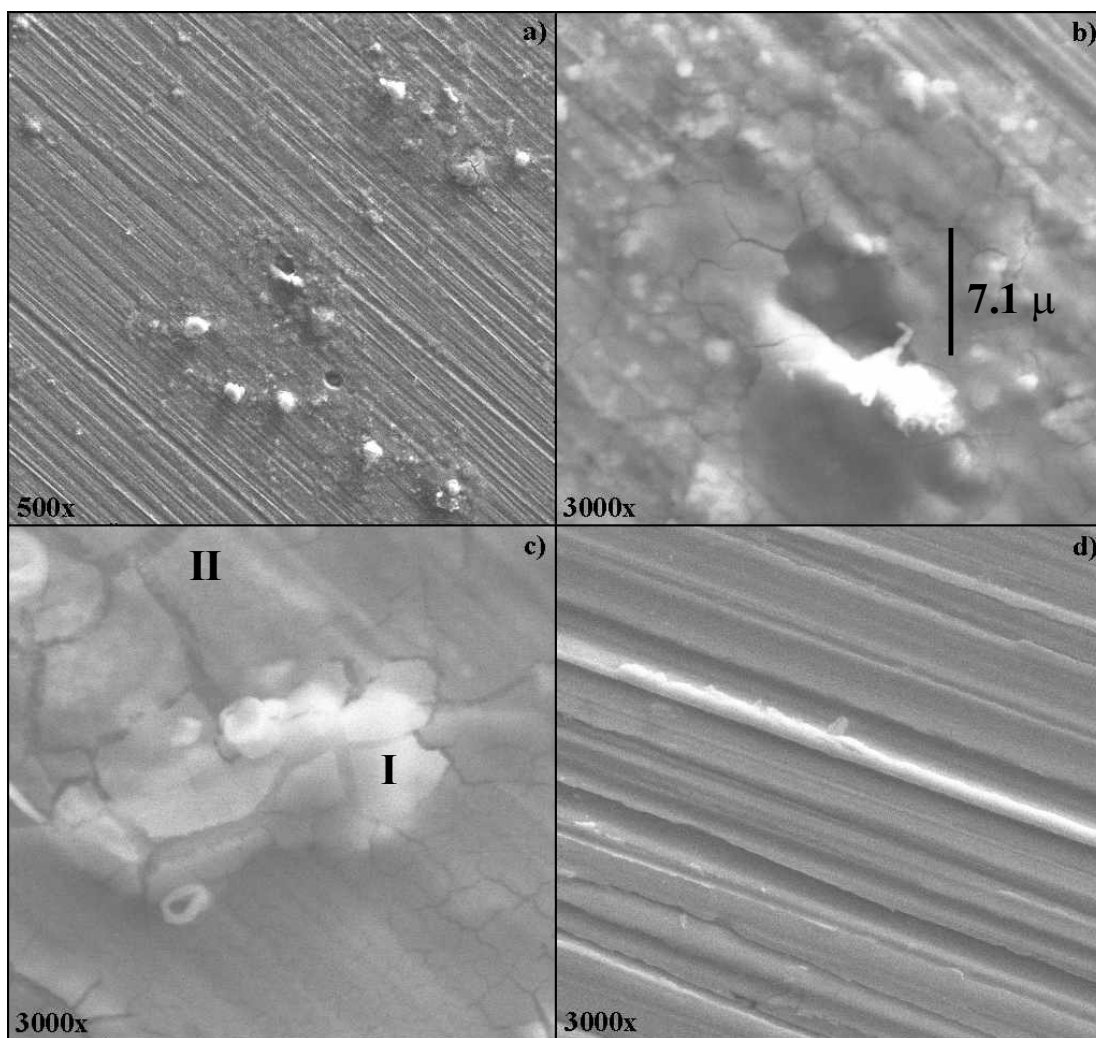


Figura 6.4.- Micrografía de SEM (electrones secundarios), de la película de corrosión formada con ayuda del sobrepotencial de +300 mV (vs potencial a circuito abierto), durante 3 minutos, en el MAA. Se observa la presencia de (a y b) picaduras, junto con (c I) daños granulares y (c II) película. También se observan (d) zonas aparentemente libres de cualquier tipo de daño.

La película formada con el sobrepotencial de +400 mV, presenta la topografía más accidentada de las películas hasta ahora analizadas (fig. 6.5a), nuevamente se observan zonas con daños granulares (fig. 6.5b), “huecos” (fig. 6.5c); de manera que se encuentran

relacionados con la acumulación de H_2 en forma de ampollas. En esta misma figura, se observan mesetas agrietadas, que denotan la presencia de una película lodosa sobre la superficie. Al igual que en la micrografía de la figura 6.4d, esta película no se encuentra presente sobre toda la superficie del acero. Adicionalmente, también se presentan daños generalizados extremos en zonas localizadas del electrodo, con una magnitud tal, que han podido eliminar por completo las líneas del pulido mecánico del acero (fig. 6.5d).

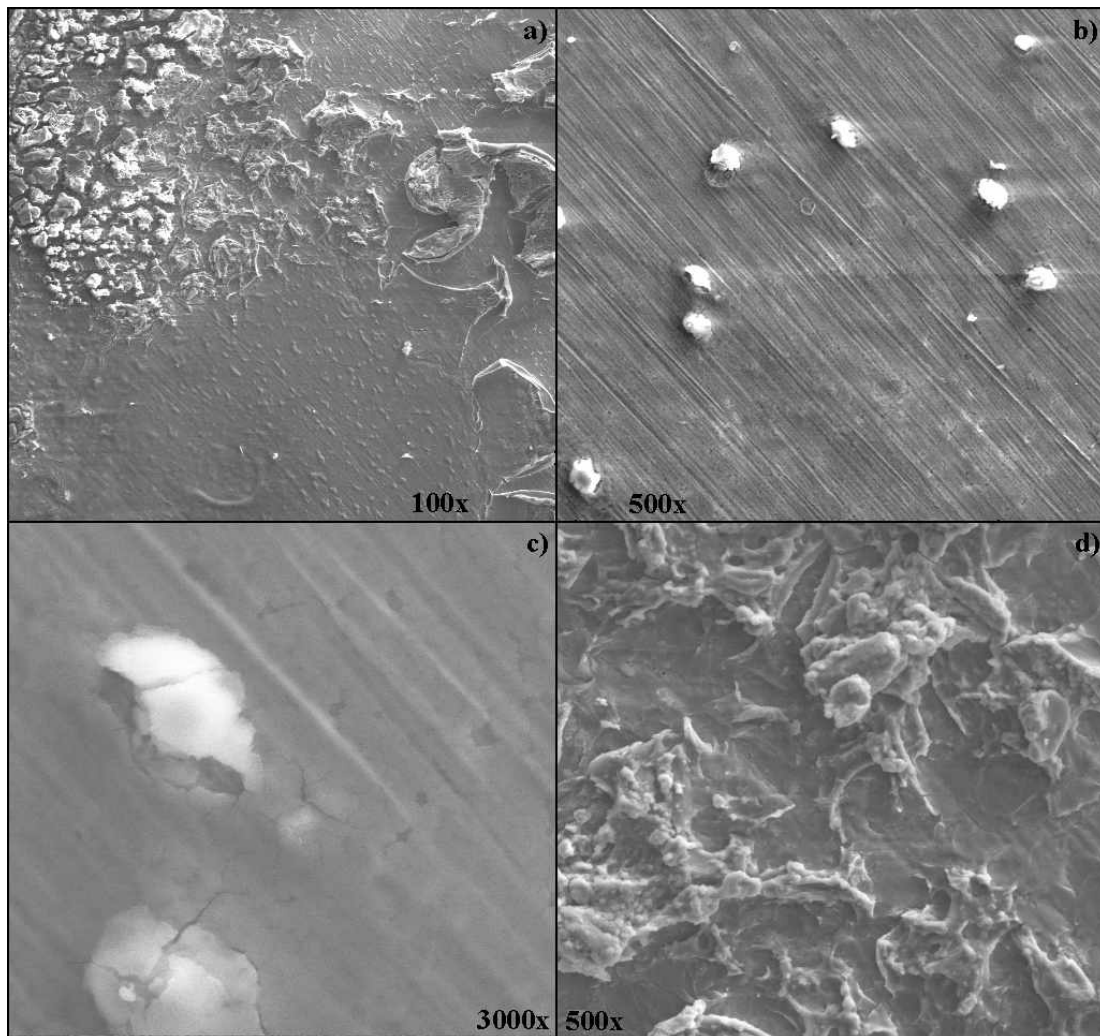


Figura 6.5.- Micrografía de SEM (electrones secundarios), de la película de corrosión formada con ayuda del sobrepotencial de +400 mV (vs potencial a circuito abierto), durante 3 minutos, en el MAA. Se observa la presencia de por lo menos (a) dos tipos de daños diferentes, como (b) granos de (c) naturaleza hueca, así como también, (d) daños extremos.

Los dos tipos de daños que se observan en la película de la figura 6.5, podrían estar relacionados con el comportamiento del transiente de corriente correspondiente a la figura 6.1a, donde se observan dos comportamientos diferentes de la corriente: exponencial y parabólico. Las micrografías correspondientes a los sobrepotenciales de +300 y +200 mV, sugieren que los primeros daños en aparecer, son las formaciones granulares con ampollas y las picaduras; de manera que muy probablemente este tipo de daños corresponden a la tendencia exponencial de la corriente. Mientras que el comportamiento parabólico, correspondería a la transformación ó evolución de los daños por picaduras y ampollas, en los daños extremos que se observaron en la figura 6.5d.

6.1.3 Análisis de IR

En este estudio apenas son perceptibles algunas señales espectrales, muy probablemente por que las películas formadas son muy delgadas, ó por que absorben el espectro electromagnético. Vale la pena mencionar, que también se realizó un estudio de Elipsometría de estas superficies, cuya reflexión del haz incidente se encontró por debajo del límite de detección del equipo.

Sin embargo, es posible observar algunas características interesantes en las películas formadas con el sobrepotencial de +100 y +200 mV (fig. 6.6 I y II, respectivamente), que son prácticamente equivalentes; observándose las señales correspondientes al H_2O y Fe_3O_4 . Mientras que en la película correspondiente al sobrepotencial de +300 mV (fig. 6.6 III), se presenta una transición química con respecto a las anteriores, como lo muestra el espectro correspondiente, en el intervalo de 400 a 600 cm^{-1} . Este espectro es además, muy similar al espectro de la película formada durante 10 días de inmersión en el MAA (fig. 5.13 III); de manera que la película formada con el sobrepotencial de +300 mV, debe contener algunas trazas de FeO , $FeOOH$, así como de Fe_3O_4 .

En el caso de la película formada con el pulso de +400 mV (fig. 6.6 IV), no se observa alguna señal espectral que pueda asociarse con alguna especie en particular; cabe

mencionar que se colectaron espectros de las 2 zonas identificadas con el análisis de SEM (fig. 6.5), sin embargo, se obtuvieron espectros idénticos.

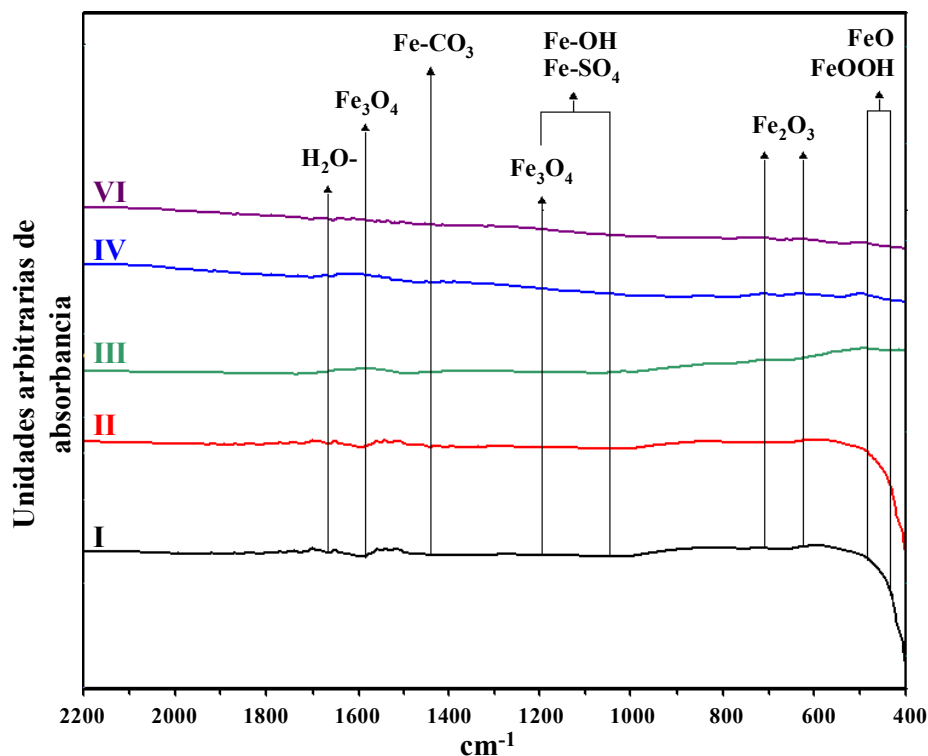


Figura 6.6.- Espectros de infrarrojo de reflectancia difusa correspondiente a las películas formadas con ayuda de los sobrepotenciales de (I) +100, (II) +200, (III) +300 y (IV) +400 mV, vs el potencial a circuito abierto.

6.1.4 Caracterización por EIS, de las películas formadas con el pulso simple de oxidación

En la figura 6.7, se muestran los espectros de impedancia de las distintas películas formadas con ayuda de los pulsos de potencial. En el caso de la película correspondiente a +100 mV (fig. 6.7a I), se observan las mayores magnitudes de impedancia, de toda la serie de películas; distinguiéndose con claridad, una pendiente cercana a los 45°, además de una constante de tiempo a frecuencias mayores a 1Hz. Este comportamiento también se presenta en las películas formadas con los sobrepotenciales de +200 y +300 mV (fig. 6.7a II y III, respectivamente), en un intervalo de impedancias mucho más pequeño. Por el contrario, en la película correspondiente al sobrepotencial de +400 mV (fig. 6.7a IV),

solamente se percibe el comportamiento lineal con una pendiente de 50° aproximadamente. Este comportamiento lineal a bajas frecuencias en todos los espectros, sugiere la existencia de una difusión del tipo Warburg, entre el seno de la solución y la interfase del electrodo de acero; favorecida por el sobrepotencial impuesto en cada experimento, que consume rápidamente la especie electroactiva adyacente a la interfase (recuérdese que todos los experimentos se realizaron sin agitación, sección 4.4.2 y 4.5.1).

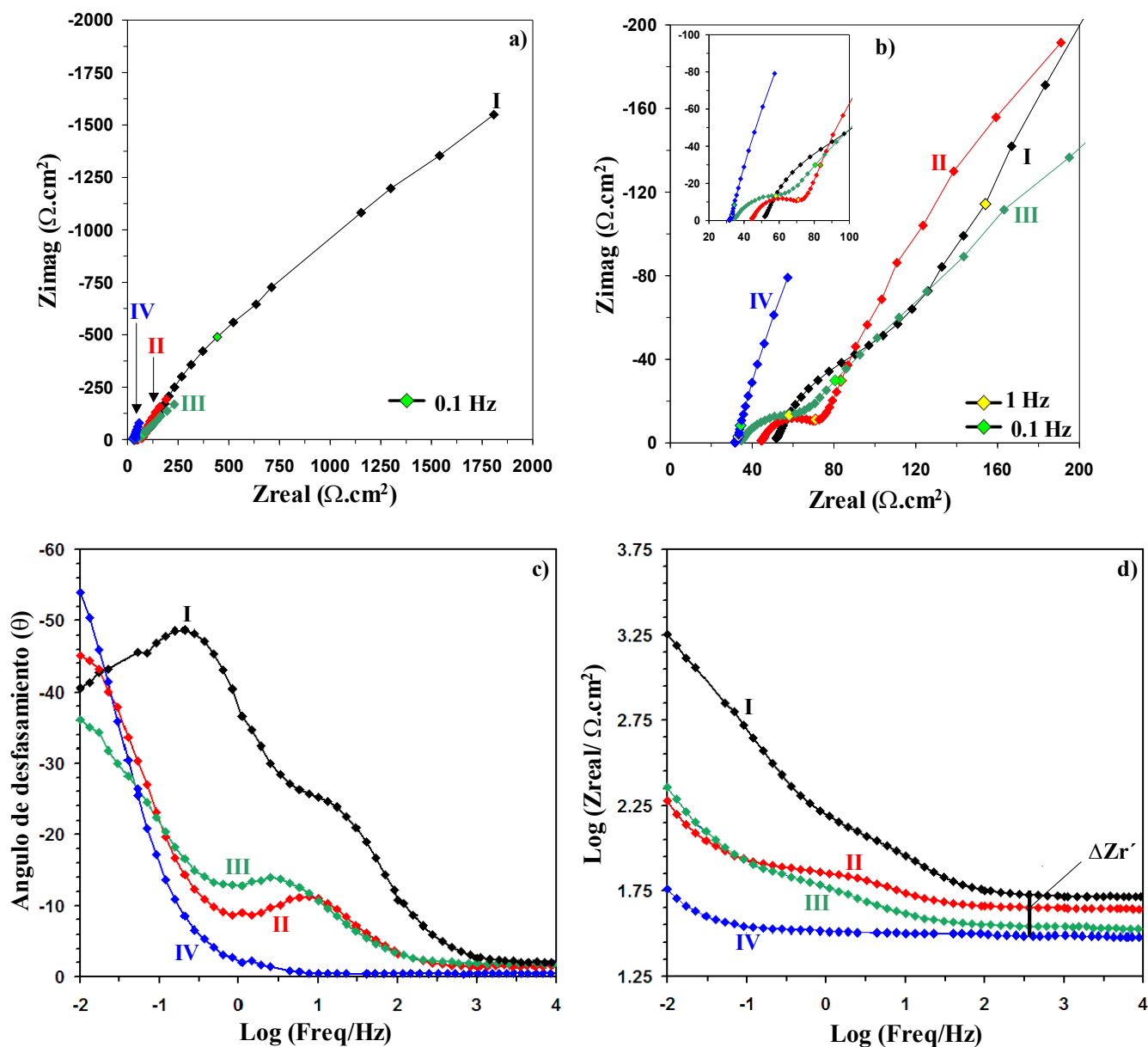


Figura 6.7.- Diagramas de caracterización de impedancia electroquímica, tipo (a, b) Nyquist, (c) Bode módulo, y (d) Bode ángulo de desfasamiento. Correspondientes a las diferentes películas formadas con ayuda de los sobrepotenciales de de (I) +100, (II) +200, (III) +300 y (IV) +400 mV, vs el potencial a circuito abierto.

En los espectros correspondientes a los sobrepotenciales de +200 hasta +400 mV (fig. **6.7b II-IV**), se observa una disminución progresiva del valor de la componente real, a frecuencias mayores a los 100 Hz, conforme el sobrepotencial se incrementa. Este comportamiento se ve reflejado en el diagrama del módulo (fig. **6.7d**); en donde además se observa un valor constante del $\text{Log}(\text{Hz})$, para cada película a frecuencias mayores a 100 Hz. Posiblemente este comportamiento en las altas frecuencias, se encuentra relacionado con las picaduras por acumulación de *H*, que dejan expuestas las fases de *Fe* puras, al medio corrosivo; de esta manera también se podría justificar el comportamiento tipo Warburg, por la alta reactividad de estos sitios.

Sin embargo, para estas mismas películas, en las frecuencias intermedias donde se debería de observar la difusión química de *Fe*, las magnitudes del ángulo de desfase en el diagrama del ángulo (alrededor de -16° , fig. **6.7 II-IV**), se encuentran fuera de los parámetros normales que definen dicho fenómeno (-5° a -60°); inclusive son diferentes a los de la película en proceso de formación (acero recién inmerso en el MAA, fig. **5.19 I**).

6.1.5 Interpretación de los espectros de EIS, con el modelo de circuitos equivalentes

En las películas formadas con los pulsos simples de potencial, se presenta una clara desviación con respecto al modelo de circuitos equivalentes de tres constantes de tiempo. Como se mencionó en la sección anterior, la constante de tiempo capacitiva desaparece a valores del sobrepotencial mayores o iguales a +200 mV, al igual que la constante asociada a la difusión de los cationes de *Fe*. Mientras que a frecuencias menores a 0.1 Hz, prevalece una difusión del tipo Warburg. Para caracterizar estos nuevos comportamientos, utilizando el modelo circuitos equivalentes se decidió utilizar una versión más simple del modelo de partida, con solamente una y dos constantes de tiempo (fig. **6.8 b y c**, respectivamente). Con estos circuitos derivados, se obtuvieron los valores de los componentes eléctricos que se presentan en la tabla **6.1**; sin embargo, su significado físico no guarda relación con el modelo inicial.

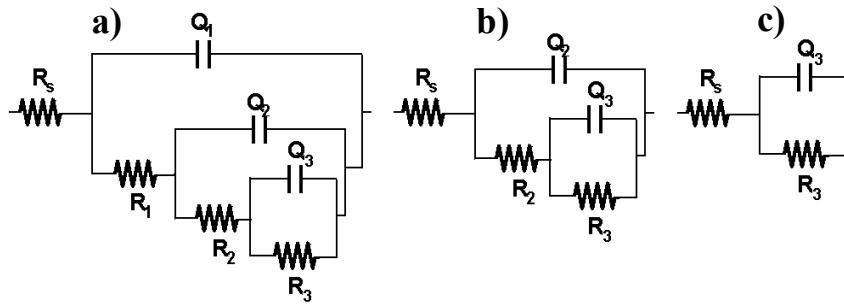


Figura 6.8.- Circuitos equivalentes utilizados en la interpretación de los espectros de EIS, de las distintas películas formadas con los pulsos simples de oxidación.

Tabla 6.1.-Componentes eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los espectros de EIS de caracterización de las películas formadas con los diferentes sobrepotenciales de oxidación, utilizando los distintos circuitos eléctricos de la figura 6.8.

E(V)	Q1					Q2			Q3			
	Vs	R _s	R1	Y ₀₁ x10 ⁻⁴	n1	C _{HF}	R2	Y ₀₂ x10 ⁻⁴	n2	R3	Y ₀₃ x10 ⁻⁴	n3
OCP	(Ω)	(Ω)	(mho.s ⁿ)		(μf)	(Ω)	(mho.s ⁿ)			(Ω)	(mho.s ⁿ)	
+100	51	118	4.7	0.78	207	1670	13.1	0.82	3502	37	0.83	
+200	44	—	—	—	—	33	21.3	0.76	751	380	0.82	
+300	34	—	—	—	—	50	51.2	0.66	347	320	0.85	
+400	32	—	—	—	—	—	—	—	563	1400	0.88	

6.1.5.1 Análisis de las altas frecuencias

El valor de R_s de la película formada con el sobrepotencial de +100 mV (tabla 6.1), es idéntico al observado en las películas formadas por tiempos de inmersión (tabla 5.5); indicando que se mantiene la reproducibilidad del MAA. Además, es un indicativo de la ausencia de daños localizados sobre la superficie de la película (ampollas y/o picaduras); siendo congruente con su respectiva imagen de SEM (fig. 6.2). En lo que respecta a su comportamiento capacitivo, se observa una proximidad al estado de *adsorción pasiva* (fig. 6.9). con un mayor atraso en la corriente; en comparación con las películas formadas por tiempos de inmersión (fig. 5.19).

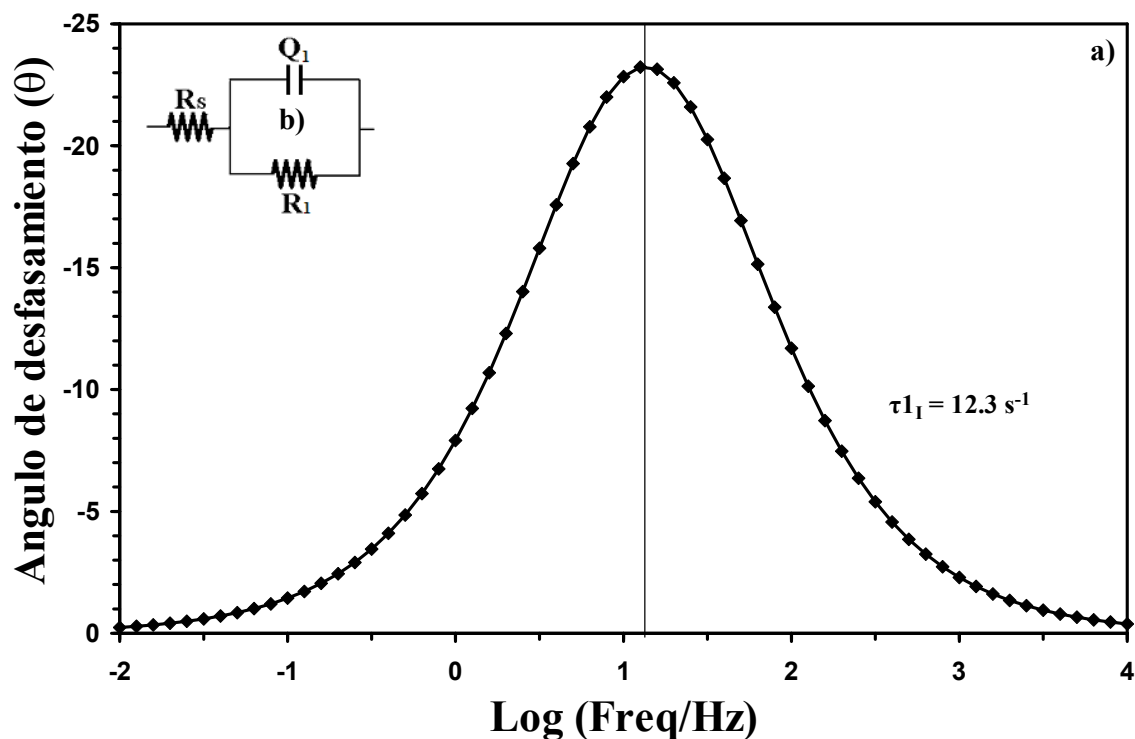


Figura 6.9.- (a) Diagrama del ángulo de desfaseamiento construido con el circuito equivalente mostrado en (b), utilizado los valores de R_1 - Q_1 y n_1 de la tabla 6.1, con el fin de determinar la zona de dominio de frecuencias donde se manifiesta la capacitancia de la película formada con el sobrepotencial de +100 mV.

Este estado de adsorción, permite explicar el incremento de un orden de magnitud que se presenta en el valor de R_1 , en la película formada con el sobrepotencial de +100 mV (con respecto a la película natural de 10 días, fig. 5.19 IV). Recuérdese que la *adsorción pasiva* presenta una polarización de carga en la película. En el caso de la interfase *Acero/Película*, la acumulación de carga, se debe a los cationes de *Fe* que han sido generados por el sobrepotencial aplicado; el exceso de estas especies alcanza un alto valor de su potencial electroquímico, que empieza a impedir la oxidación del acero por el principio de Le Chateliere (sección 1.2.2.5). Para sustentar esta aseveración, obsérvense la tendencia creciente de la R_1 existente entre las películas formadas naturalmente durante 10 y 15 días, con respecto a las de 3 y 5 días (tabla 5.5).

Aunque el valor de R_1 de la película correspondiente al sobrepotencial de +100 mV, parece contradecir la mención de que el potencial favorece la oxidación del acero, hay que

recordar que el experimento de EIS (y su interpretación por circuitos equivalentes), se realizó al potencial de circuito abierto y no al sobrepotencial de +100 mV vs OCP.

En el caso de las películas formadas con los sobrepotenciales mayores a +200 mV, no existe ningún desfaseamiento en la corriente, que pueda relacionarse con la presencia de una película típica de productos de corrosión. Razón por la cual, el significado físico del modelo de circuitos equivalentes, pierde sentido.

6.1.5.2 Análisis de las frecuencias medias

En la película formada con el pulso de +100 mV, la representación gráfica de sus componentes eléctricos de la tabla 6.1, en forma del arreglo R_2-Q_2 en serie con la R_s , aparece en la figura 6.10. En esta figura se observa que la constante de tiempo τ_2 de esta película, se encuentra en el valor más bajo de frecuencia, hasta ahora determinado para el sistema Acero 1018-MAA (fig. 6.10 I); además, se manifiesta en un intervalo de frecuencias mayor a 3 décadas de frecuencia. Contrastando con el estado de *adsorción pasiva*, que se determinó para esta película en la sección anterior; puesto que la definición de este estado, enfatiza que la transformación interna de la película (difusión química de Fe), necesariamente tiene que ser más rápida (τ_2 más grande), que la transformación de los agentes oxidantes adsorbidos sobre la superficie (τ_2 más pequeño); ya que de otra manera, no se presentaría la polarización de carga.

En el caso de las películas formadas con el sobrepotencial de +200 y +300 mV, se observa un desfaseamiento del ángulo cercano a los -15° (fig. 6.10 II y III). Este comportamiento, junto con los valores de los componentes eléctricos del arreglo R_2-Q_2 (tabla 6.1), de estas mismas películas, “se asemejan a los valores que describen el comportamiento capacitivo a altas frecuencias” (compara con los valores de R_1-Q_1 de la tabla 5.5). A primera vista, este hecho sugiere que las propiedades eléctricas de las películas formadas con los sobrepotenciales, se empiezan a manifestar a frecuencias intermedias, antes asociadas exclusivamente a la difusión de Fe.

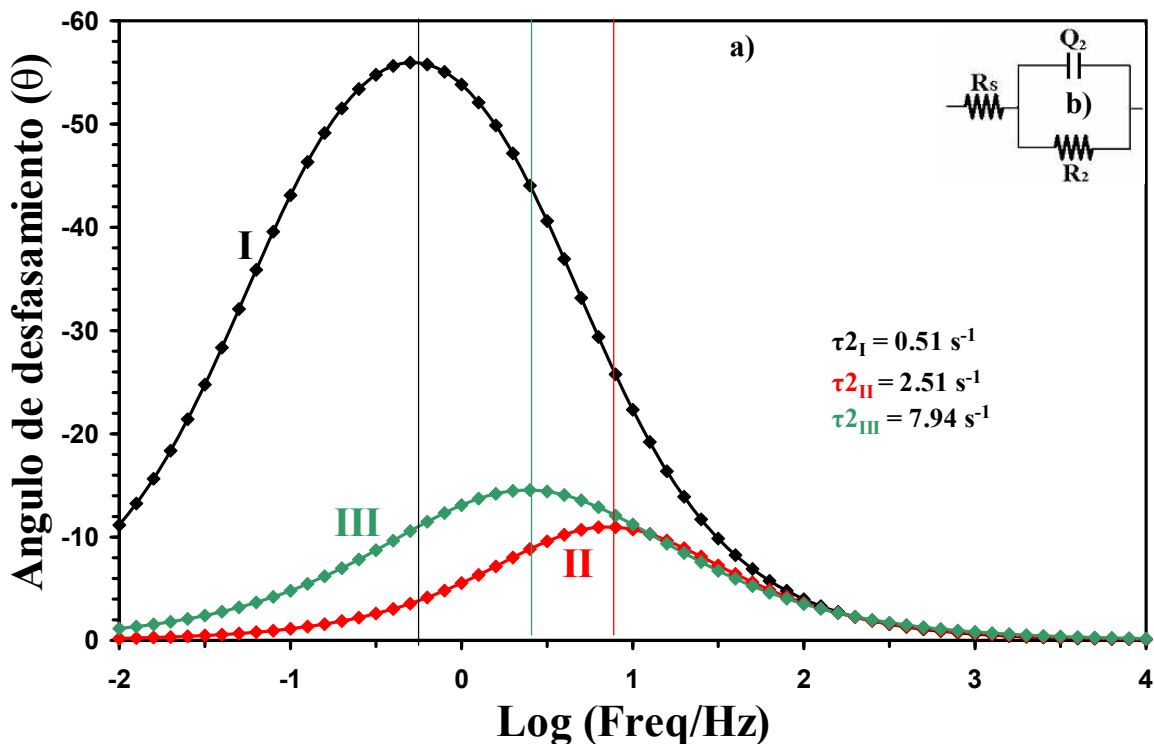


Figura 6.10.- (a) Diagrama del ángulo de desfaseamiento construido con el circuito equivalente mostrado en (b), utilizado los valores de R_2 - Q_2 y n_2 de la tabla 6.1, con el fin de determinar la zona de dominio de frecuencias donde se manifiesta la segunda constante de tiempo, correspondiente a las películas formadas con ayuda de los sobrepotenciales de (I) +100 mV, (II) +200 mV y (III) +300 mV.

Vale la pena recordar que los experimentos de caracterización de EIS, se realizaron en la solución fresca del MAA, y al potencial a circuito abierto, de manera que el tiempo involucrado en renovar la solución de caracterización (1 minuto aproximadamente), se propicio la relajación de toda la interfase *Acero/Película/Solución*. De tal forma, que la respuesta de los espectros de EIS corresponde a la interfase “*relajada con respecto al sobrepotencial aplicado*”, eliminando la posibilidad de que se observe la interfase, aun en estado de excitación hacia la oxidación.

En la película formada con ayuda del sobrepotencial de +400 mV, la ausencia de un desfaseamiento en la corriente eléctrica, sugiere que las propiedades eléctricas de la película formada, se manifiestan a frecuencias todavía más bajas, con respecto a los sobrepotenciales de +200 y +300 mV, ó que son semejantes, a las del mismo acero.

6.1.5.3 Análisis de las frecuencias bajas

En este intervalo de frecuencias, todas las películas formadas con ayuda de los sobrepotenciales, presentan un desfase en la corriente (fig. 6.11), similar a una difusión tipo Warburg de especie electroactiva, del seno de la solución, hacia la superficie del electrodo de trabajo. Aunque esta difusión se puede representar con un elemento eléctrico característico (W), su interpretación con el arreglo (R_3-Q_3) en serie con la R_s , permite relacionar este fenómeno con un valor de Y_{03} , igual o mayor a 10^{-3} mho.sⁿ (ver los valores de la tabla 6.1).

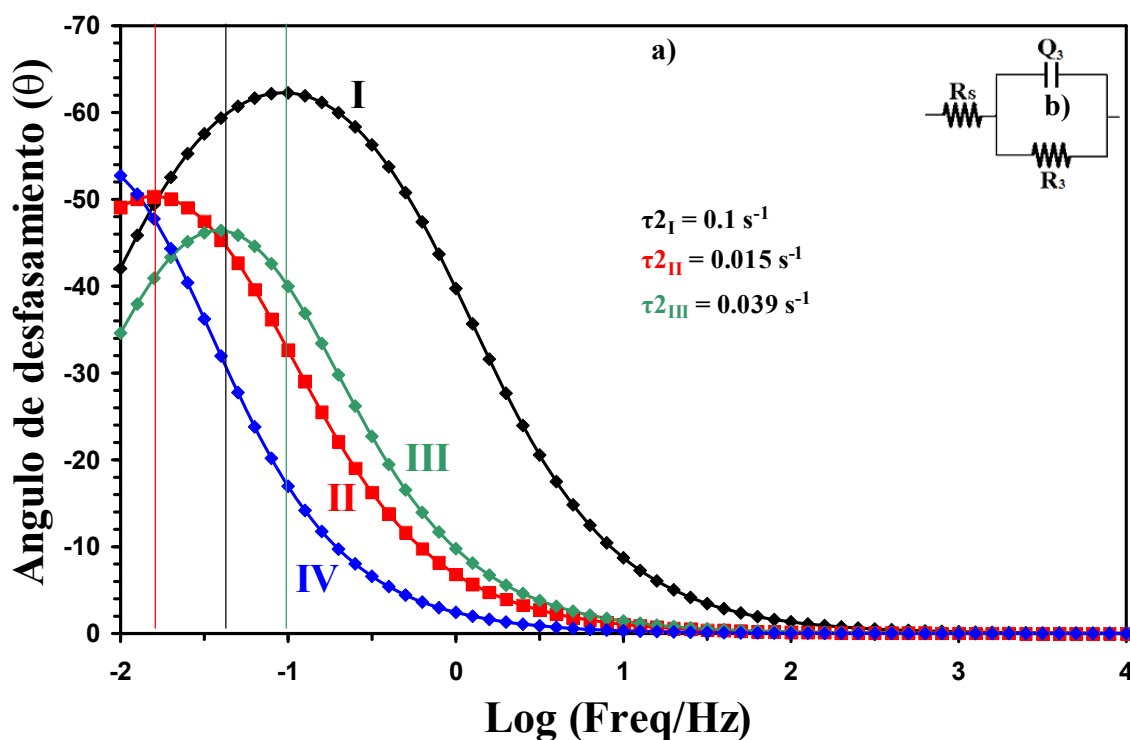


Figura 6.11.- (a) Diagrama del ángulo de desfaseamiento construido con el circuito equivalente mostrado en (b), utilizando los valores de R_3-Q_3 y n_3 de la tabla 5.5, con el fin de determinar la zona de dominio de frecuencias donde se observa la transición de (I) un bucle definido hasta una (IV) difusión tipo Warburg, en las películas formadas con ayuda de los sobrepotenciales de (I) +100 mV, (II) +200 mV, (III) +300 mV y (IV) +400 mV.

Cabe mencionar, que en la película formada con el sobrepotencial de +300 mV, la difusión de Warburg, es el único fenómeno que se observa en todo el intervalo de frecuencias, de

manera que no se puede confirmar, si en efecto, las propiedades eléctricas de las películas formadas con los sobrepotenciales, se manifiestan a frecuencias cada vez menores conforme el sobrepotencial de formación se incrementa.

Este estudio, aunque no se logro relacionar del todo el comportamiento de los espectros de EIS, con la naturaleza de las películas formadas con los sobrepotenciales de oxidación, se genero un precedente, en la identificación de los daños localizados por acumulación de H (ampollas y/o picaduras). Mediante una disminución en el valor de la componente real de la impedancia, a frecuencias mayores a 100 Hz, en conjunción, con valores menos negativos del ángulo de desfasamiento. Con estos dos simples parámetro se puede abrir toda una nueva línea de investigación enfocada a la caracterización y monitoreo de daños localizados, que pudiera aplicarse directamente a oleoductos y similares.

6.2 PELÍCULAS FORMADAS MEDIANTE PROGRAMAS DE PULSOS DE POTENCIAL

En esta sección se utilizó el procedimiento de formación de películas de corrosión, propuesta por Eliseo Sosa durante sus estudios de doctorado (sección 4.4.2). Este procedimiento consiste en aplicar un potencial de oxidación de +200 mV vs OCP, durante 5 segundos, seguido inmediatamente por otro pulso de -200 mV vs OCP, durante 2 segundos; a su vez, este pulso inverso puede repetirse infinidad de veces para formar películas con distintas características [20].

En este trabajo, se utilizó exclusivamente la película formada con 86 ciclos de potencial de oxido-reducción, ó 10 minutos; principalmente por que esta película “*No presenta una acumulación de carga excesiva*” que encubra el comportamiento capacitivo de la película (mandar a sección); de esta manera será posible observar sin interferencias, las modificaciones que pudiera sufrir la película cuando se utilicen los inhibidores.

6.2.1 Análisis Cronocoulombimétrico del proceso de formación de película

En la figura 6.12a se presenta el comportamiento de la carga debida a cada pulso del programa cíclico de forma secuenciada, es decir, se presenta la carga debida al pulso de oxidación (fig. 6.12b I), seguida inmediatamente por la carga del pulso de reducción (fig. 6.12b II), de forma cíclica (acumulativa); en función del tiempo de duración del programa. En esta figura se observa una tendencia creciente de la carga, sugiriendo que los pulsos de reducción (que guardan una pendiente negativa, fig. 6.12b II), no alteran de manera importante la magnitud de la carga de oxidación. Para analizar a profundidad este comportamiento, en la siguiente sección se analiza cada pulso del programa por separado.

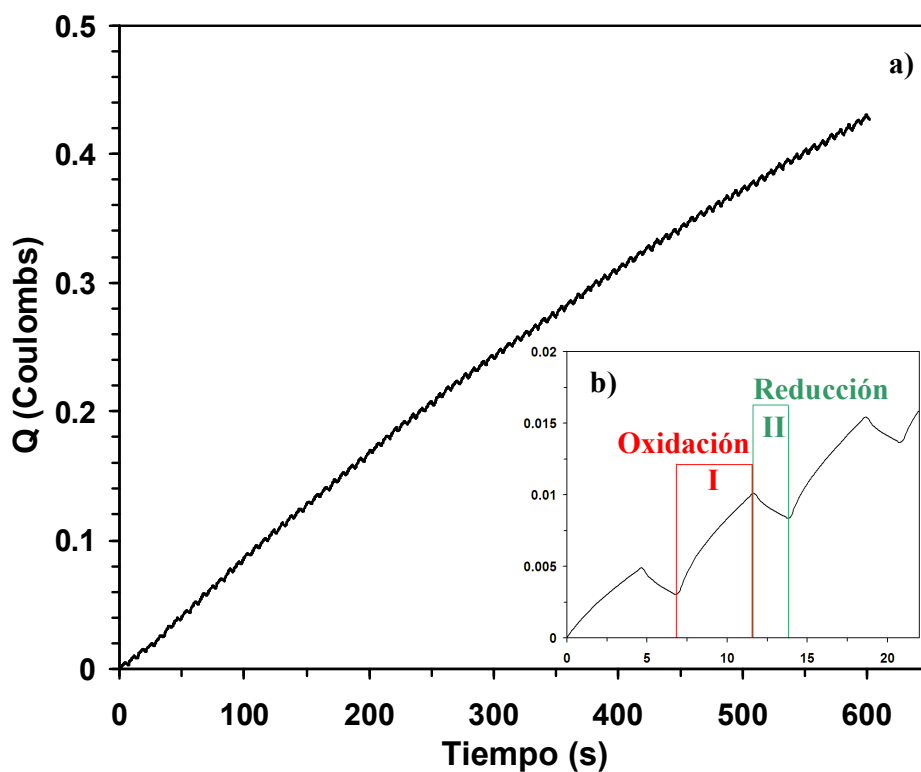


Figura 6.12.- carga acumulada de manera secuencial, correspondiente al programa cíclico de pulsos de potencial de óxido-reducción, dicho programa se compone de 86 ciclos de potencial (10 minutos).

6.2.1.1 Análisis de los transientes de carga de oxidación.

Para monitorear la evolución de la película de corrosión, se extrajeron los transientes de carga correspondientes a los pulsos de oxidación de la figura anterior, agrupándolos en función de su tiempo de duración (5 segundos), construyéndose el gráfico de transientes de carga anódica contra tiempo (fig. 6.13). Mediante esta estrategia se observa que cada transiente presenta un comportamiento prácticamente lineal durante los 5 segundos de duración del pulso de oxidación; dando la impresión de que el pulso subsecuente de reducción, no modifica los procesos asociados a la oxidación del acero.

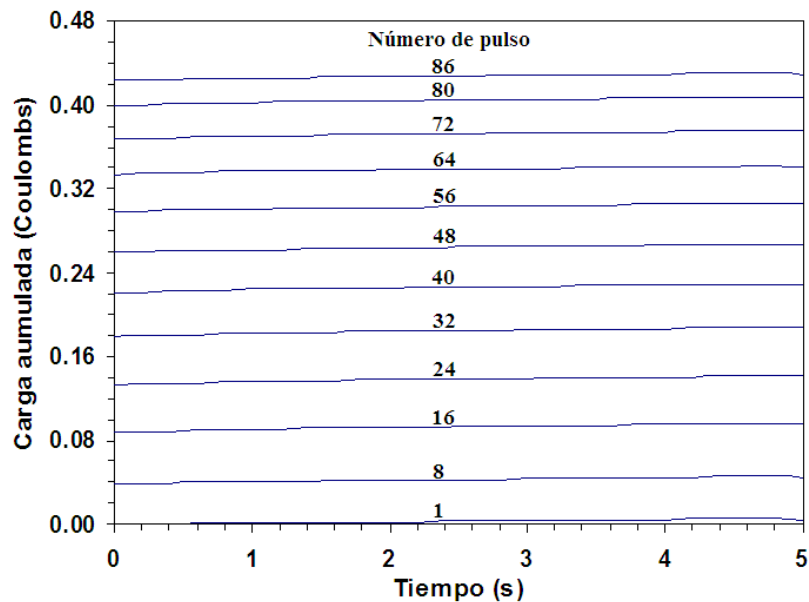


Figura 6.13.- Transientes de carga correspondientes a los pulsos de oxidación del programa cíclico de formación de película.

Considerando la carga debida al pulso de oxidación “*n*” (Q_{nox}), como una función del potencial aplicado (ΔE) y del tiempo (T):

$$Q_{nox} = f(\Delta E_{ox}, T) \quad (6.1)$$

como el valor del potencial de oxidación se mantiene constante durante la duración del pulso:

$$Q_{nox} = kn_{\Delta E_{ox}} \cdot f(T) \quad (6.2)$$

al calcularse la derivada de la carga con respecto al tiempo:

$$d(Q_{nox}) = kn_{\Delta E_{ox}} \cdot d(T) \quad (6.3)$$

considerando el comportamiento lineal de los transientes de carga, se puede integrar la ecuación “3” para un incremento de tiempo ΔT :

$$\Delta Q_{nox} = k_{n\Delta E_{ox}} \cdot \Delta T + Q_{n-1\epsilon_{ox}} \quad (6.4)$$

de esta manera se encuentra el valor de la pendiente $kn_{\Delta E_{ox}}$, que representa la velocidad a la que crece la magnitud de la carga ó “*Ritmo de Crecimiento de Película*” al pulso “n” (RCP_n). Mientras que la carga extra $Q_{n-1\epsilon_{ox}}$, representa la carga acumulada al inicio del pulso “n”.

Los valores del RCP de cada uno de los transientes de carga de oxidación, se presentan en la figura **6.14**, con el objetivo de mostrar los cambios globales que se pudieran presentar en la formación de la película.

Es así como se observa que durante los primeros 16 pulsos (fig. **6.14 I**), los RCP se incrementan de manera continua, indicando que la oxidación del acero ocurre más rápidamente durante este periodo. Sin embargo, inmediatamente después de los 16 pulsos, se presenta una pequeña zona de fluctuación hasta el pulso 40, seguida de un valor constante del RCP, que se prolonga hasta el pulso número 70 (fig. **6.14 II**). Durante este periodo (40-70), la oxidación de la interfase transcurre a una velocidad constante.

Por último, los restantes 16 pulsos de oxidación muestran una ligera disminución del RCP (fig. **6.14 III**), que equivale a una oxidación más lenta con respecto a los pulsos anteriores, seguramente por la estequiometría y/o estructura de la película formada.

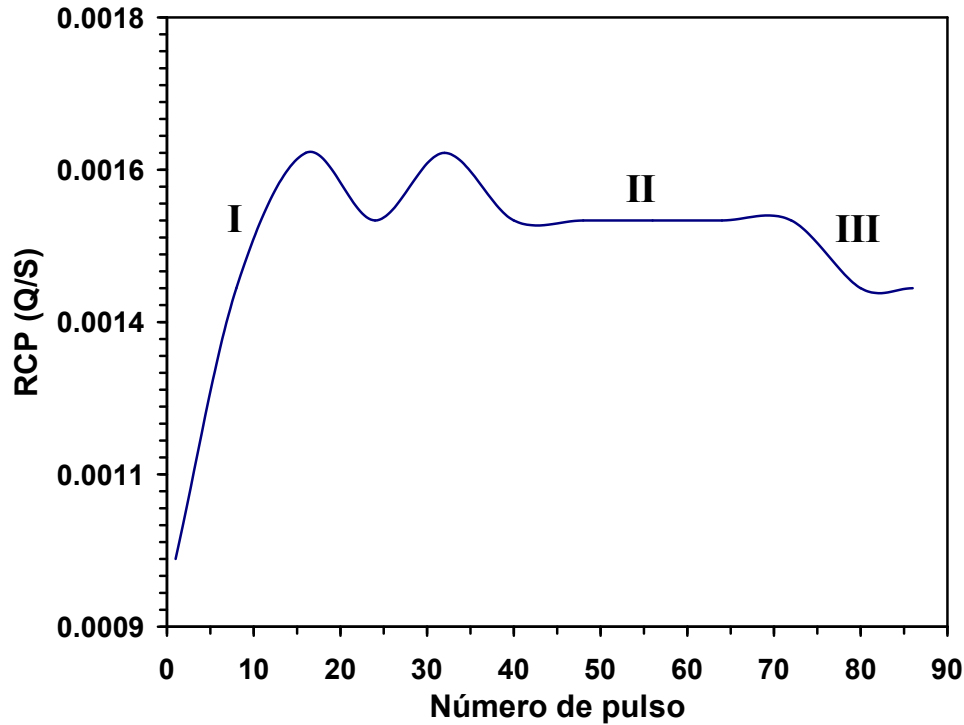


Figura 6.14.- Derivada de la carga de oxidación con respecto al tiempo ó Ritmo de Crecimiento de Película (RCP), en función del número de pulso del programa Cíclico de formación de película.

6.2.1.2 Análisis de los transientes de carga de reducción.

Continuando con la estrategia de la sección 6.2.1.1, a continuación se presentan los transientes de carga de reducción en función de su tiempo de duración (fig. 6.15), de nuevo se observa un comportamiento lineal, de manera que los procesos relacionados con la reducción transcurren sin alteraciones importantes.

Por analogía con ecuación “6.4”, la ecuación “6.5” describe la velocidad a la que crece la carga de reducción ó “Ritmo de Reducción de Película RRP”, más la carga acumulada al inicio del pulso de reducción:

$$\Delta Q_{nred} = RRP_n \cdot \Delta T + Q_{n-1\epsilon red} \quad (5)$$

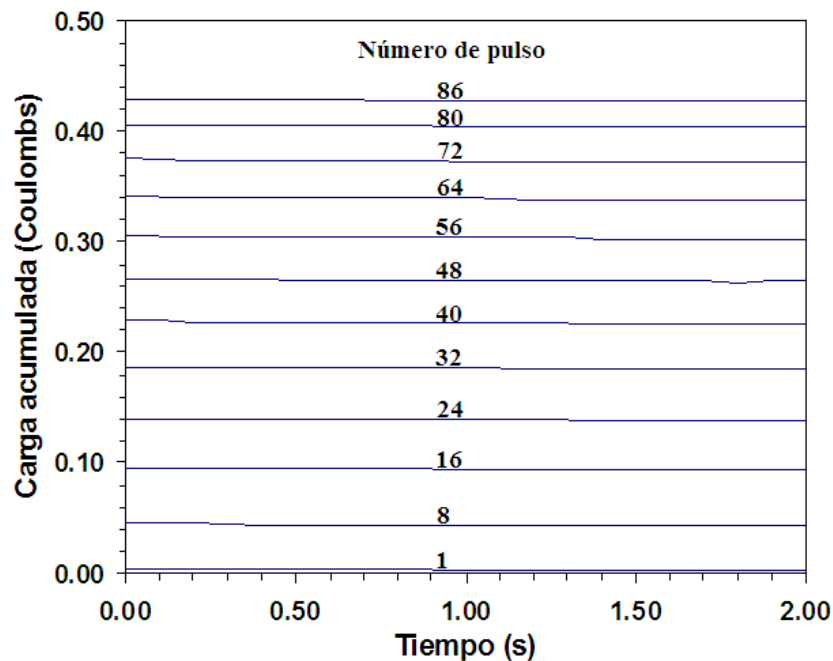


Figura 6.15.- Transientes de carga correspondientes a los pulsos de reducción del programa cíclico de formación de película.

En la figura 6.16 se muestra el comportamiento del RRP en función del número de pulso de reducción, observándose valores negativos en orden decreciente. Esta tendencia indica que conforme el tiempo de duración del pulso se incrementa, la velocidad de aparición de la carga es más lenta, es decir, que la carga final siempre es menor que la inicial (de ahí que el signo del RRP sea negativo).

Este comportamiento puede considerarse como una *semipasivación de las reacciones de reducción* por la naturaleza de la película formada. De manera que durante este tipo de pulso, las reacciones de reducción se ven más impedidas; entre ellas seguramente las relacionadas con H .

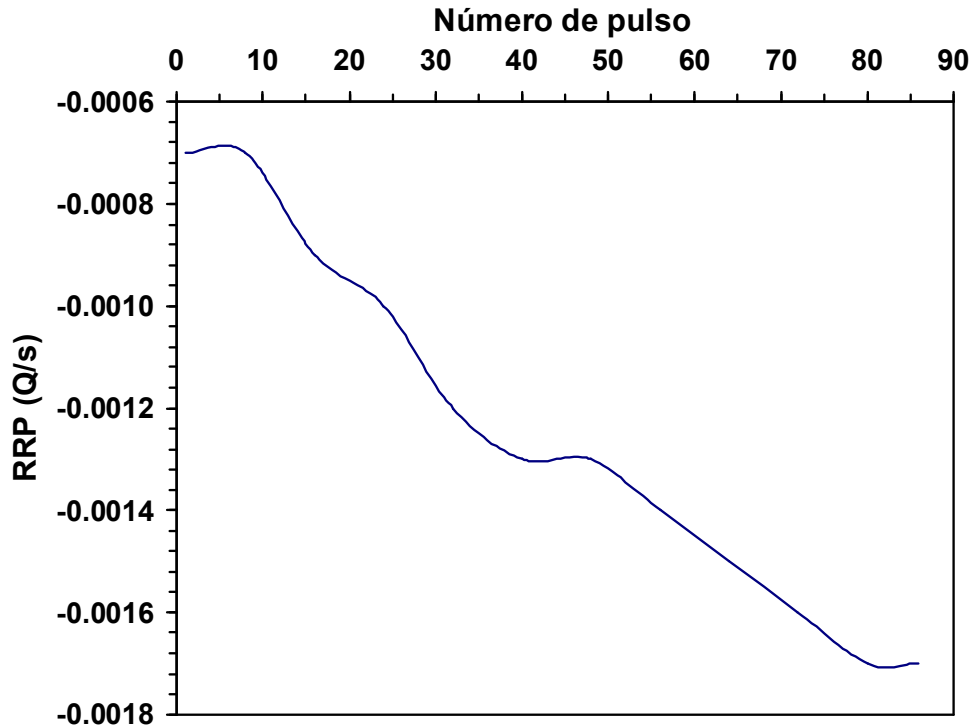


Figura 6.16.- Derivada de la carga de reducción con respecto al tiempo ó Ritmo de Reducción de Película (RRP), en función del número de pulso del programa Cíclico de formación de película.

6.2.2 Análisis superficial de la película formada electroquímicamente con el programa de pulsos de potencial.

En la figura 6.17 se muestra la película formada en el MAAC, con ayuda del programa de pulsos de potencial, claramente se distingue una superficie altamente rugosa que cubre la totalidad de la superficie del acero, sin dejar rastro de las líneas del pulido mecánico.

Esta superficie puede ser el resultado de la alta velocidad a la que se forman los precipitados de Fe, en comparación con los daños naturales del capítulo 5; como los sugieren los valores iniciales del RCP (fig. 6.14). Cabe mencionar que no se detectó la presencia de daños localizados como picaduras ó ampollas, como se comentó al final de la sección anterior.

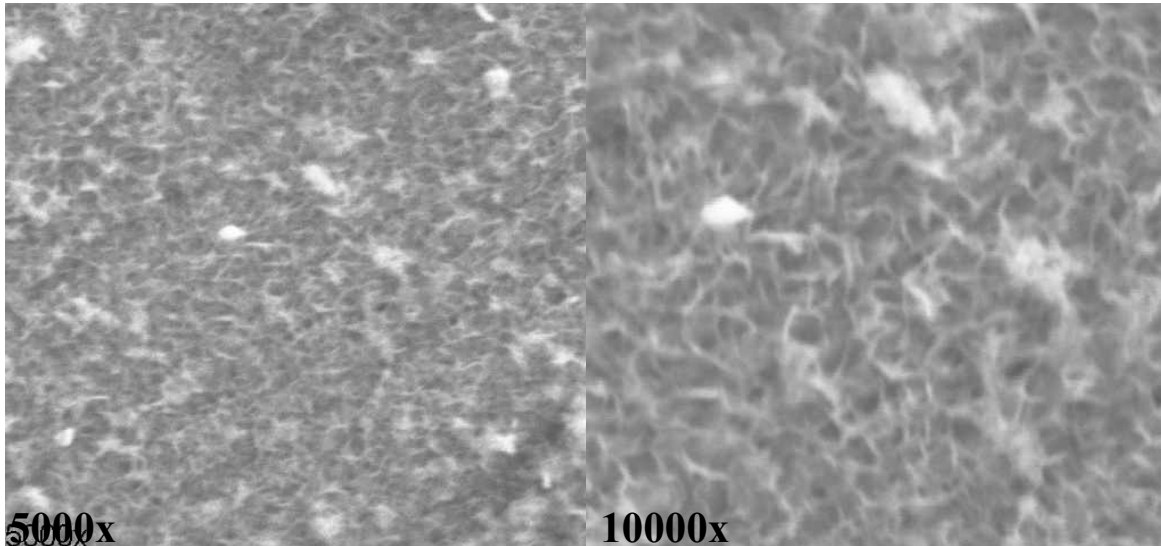


Figura 6.17.- Micrografía de SEM de electrones secundarios, correspondientes a la superficie de la película formada con el programa cíclico de pulsos de potencial de óxido-reducción.

6.2.3 Caracterización por EIS de la película formada electroquímicamente con el programa de pulsos de potencial

A continuación se presenta la caracterización de impedancia de la película artificial, formada con el programa cíclico de pulsos de potencial (fig. **6.18 II**). Para facilitarle al lector un marco de referencia, se anexan los espectros correspondientes al acero al tiempo cero de inmersión (fig. **6.18 I**), y las películas formadas durante 3 y 10 días de inmersión en el MAA, que representan los estados de adsorción *activa* y *pasiva*, respectivamente (fig. **6.18 III y IV**).

El diagrama de Nyquist de la película formada con los pulsos de potencial (fig. **6.18 II, a y b**), presenta magnitudes de impedancia ligeramente menores al acero recién inmerso en el MAA (fig. **5.3 I**), de manera que la película formada con el programa de pulsos, es más activa electroquímicamente; es decir, es más propensa a la oxidación y/o reducción que el mismo acero limpio al tiempo cero de inmersión.

Otra característica peculiar de la película artificial, es el menor atraso en la corriente que se observa en el diagrama del ángulo (fig. 6.18c II), con respecto a las demás películas; este fenómeno seguramente es consecuencia de la estructura altamente porosa como consecuencia de utilizar el programa de potenciales (fig. 6.17).

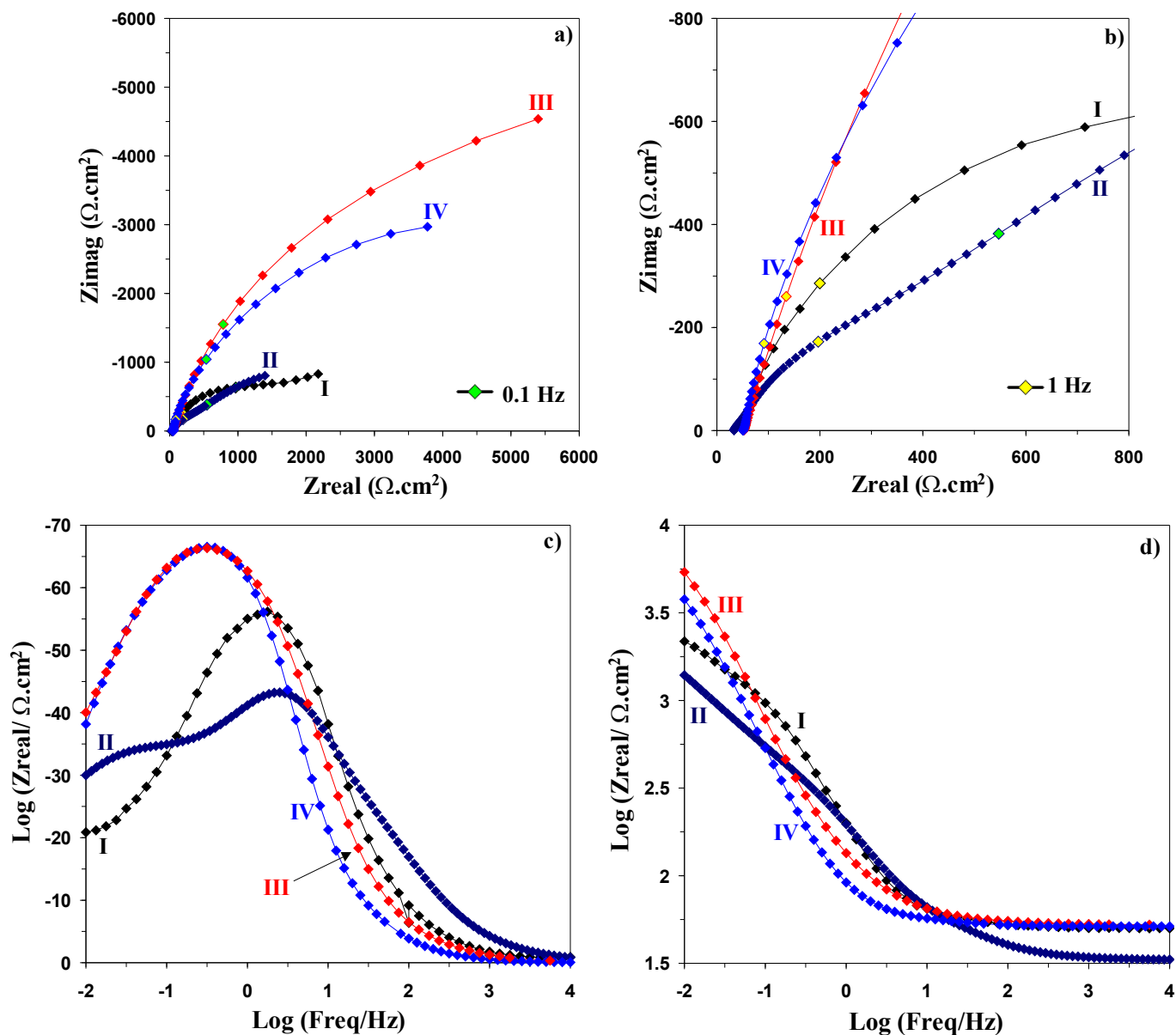


Figura 6.18.- Diagramas de caracterización de impedancia electroquímica, tipo (a, b) Nyquist, (c) Bode módulo, y (d) Bode ángulo de desfase. Correspondientes al (I) acero recién inmerso en el MAA, a la (II) película formada con el programa cíclico de pulsos de potencial, y las películas formadas naturalmente durante (III) tres, y (IV) diez días de inmersión en el MAA.

6.2.4 Interpretación de los espectros de EIS de la película formada artificialmente, con el modelo de circuitos equivalentes

Los espectros de EIS de la película formada con el programa cíclico de pulsos de potencial, se ajustaron perfectamente con el modelo de circuitos equivalentes de 3 constantes de tiempo, descrito en la sección 2.5.1; los parámetros de dicho ajuste se presentan en la tabla 6.2, junto con los valores obtenidos de los espectros de EIS de las películas formadas de manera natural durante 0, 3 y 10 días, de inmersión en el MAA.

Tabla 6.2.-Componentes eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los espectros de EIS de caracterización de las películas formadas naturalmente por tiempos de inmersión, y artificialmente con ayuda del programa cíclico de pulsos de potencial.

Tipo de Película	Rs (Ω)	Q1				Q2			Q3		
		R1 (Ω)	Y ₀ x10 ⁻⁴ (mho.s ⁿ)	n1	C _{HF} (μ f)	R2 (Ω)	Y ₀ x10 ⁻⁴ (mho.s ⁿ)	n2	R3 (Ω)	Y ₀ x10 ⁻⁴ (mho.s ⁿ)	n3
Tiempo cero de inmersión	50	64	5.82	0.81	268	1300	0.40	1	1800	3.3	0.68
Artificial	33	89	5.41	0.74	180	352	2.30	0.88	3534	24.1	0.56
3 de días inmersión	52	12	5.57	0.82	183	9910	2.42	0.82	4000	52.3	0.97
10 días de inmersión	51	47	9.34	0.87	586	2200	1.56	1	6850	5.71	0.66

6.2.4.1 Análisis de las altas frecuencias

La representación gráfica de la parte capacitiva mediante la estrategia utilizada en la sección 5.3, se presenta en la figura 6.19. En el caso de la película artificial (fig. 6.19 II), su comportamiento abarca poco más de 3 décadas de frecuencia, de manera que se encuentra en un estado próximo de adsorción pasiva. Además, la estructura porosa de esta película, al favorecer la acumulación de solución, debiendo interferir con las propiedades dieléctricas de la película, aumentando el ángulo de desfase. Vale la pena mencionar que el valor de la R_s que se observa en la película artificial, es casi 20 Ω menor que el obtenido en las películas naturales, indicando que la película artificial tiene mejores propiedades conductoras, este comportamiento también es un indicio de que el programa cíclico, forma una película de corrosión química y físicamente diferente a la formada de manera natural.

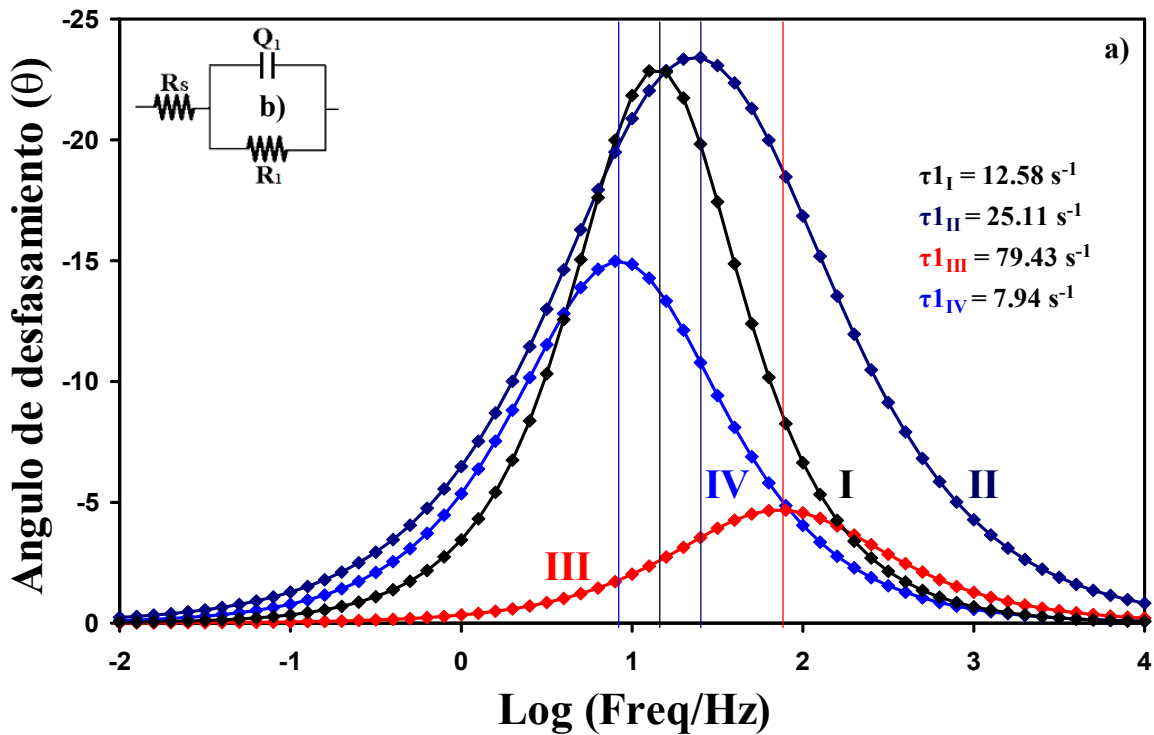


Figura 6.19.- (a) Diagrama del ángulo de desfaseamiento construido con el circuito equivalente mostrado en (b), utilizado los valores de R_1 - Q_1 y n_1 de la tabla 6.2, con el fin de determinar la zona de dominio de frecuencias donde se observa el comportamiento capacitivo del (I) acero recién inmerso en el MAA, (II) la película formada con el programa de pulsos de potencial, y las películas formadas naturalmente durante (III) tres y (IV) diez días en el MAA.

En el caso del coeficiente de regresión n_1 , el valor de 0.74 correspondiente a la película formada con el programa de pulsos de pulsos de potencial, es el más bajo observado durante este estudio, confirmando que se trata de la superficie más accidentada, en comparación con las serie de películas formadas por tiempos de inmersión durante 0, 3 y 10 días (fig. 5.3 I, II y IV, respectivamente). Ratificando que n_1 , representa una buena aproximación el grado de rugosidad de las películas de corrosión (a excepción de las formadas con el pulso simple de oxidación).

6.2.4.2 Análisis de las frecuencias medias

La difusión de cationes de *Fe* que se observa en la película formada con el programa cíclico (fig. 6.20 II), se manifiesta en un intervalo de frecuencias discreto de apenas 2.5 décadas de

frecuencia, ratificando el estado de *adsorción pasiva* que se observa en la parte capacitiva. Sin embargo, este fenómeno se manifiesta a una velocidad, con respecto a la película de 10 días de inmersión (fig. 6.20 IV), que representa el estado de *adsorción pasiva*. este comportamiento confirma que la película artificial, es más activa electroquímicamente que las formadas naturalmente. Esta característica será de vital importancia al momento de probar los inhibidores de corrosión.

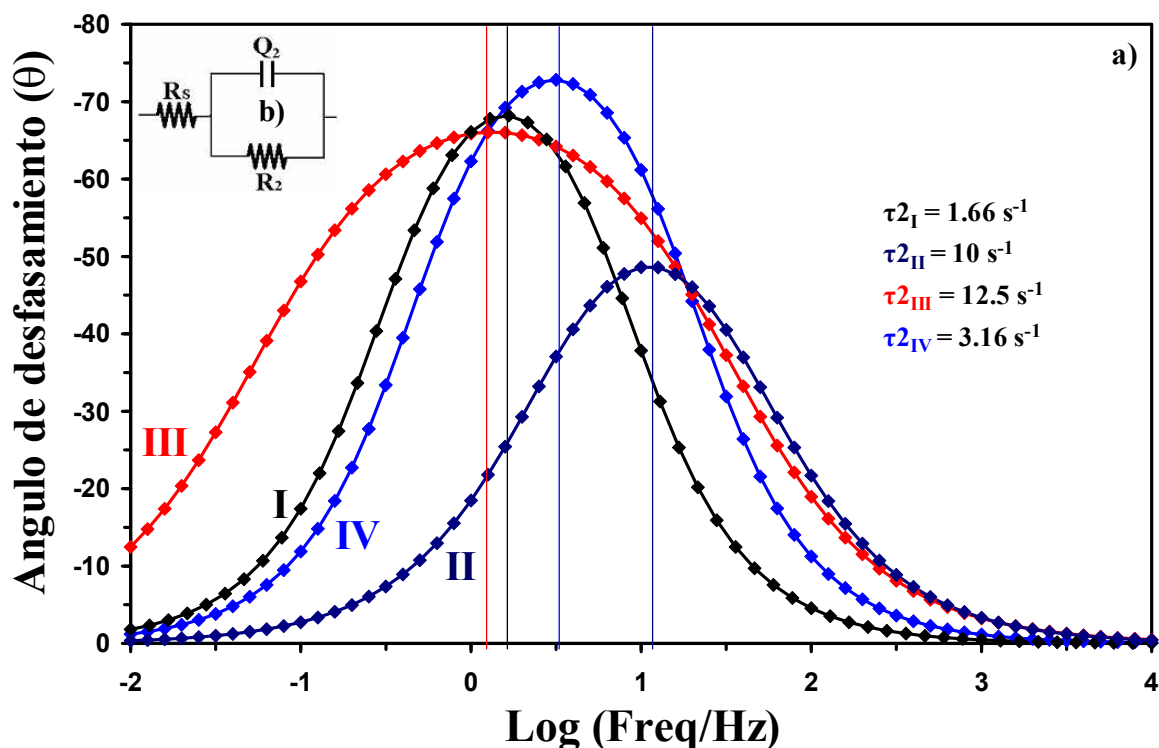


Figura 6.20.- (a) Diagrama del ángulo de desfaseamiento construido con el circuito equivalente mostrado en (b), utilizado los valores de R_2 - Q_2 y n_2 de la tabla 6.2, con el fin de determinar la zona de dominio de frecuencias donde se observa la difusión química de los cationes de Fe en el (I) acero recién inmerso en el MAA, (II) la película formada con el programa de pulsos de potencial, y las películas formadas naturalmente durante (III) tres y (IV) diez días en el MAA.

6.2.4.3 Análisis de las bajas frecuencias

En el caso de la difusión de H^0 que se describe gráficamente con el arreglo R_3 - Q_3 en serie con la R_s , el comportamiento que se observa en la película artificial (fig. 6.21 II), concuerda

con el estado de *adsorción pasiva* descrito por la película natural de 10 días (fig. 6.21 IV). Este comportamiento es congruente con los valores negativos del RRP de la película formada con el programa de pulsos (fig. 6.16), que sugieren una pasivación de las reacciones de transferencia de carga de reducción, entre ellas las reacciones generadoras de H_2 .

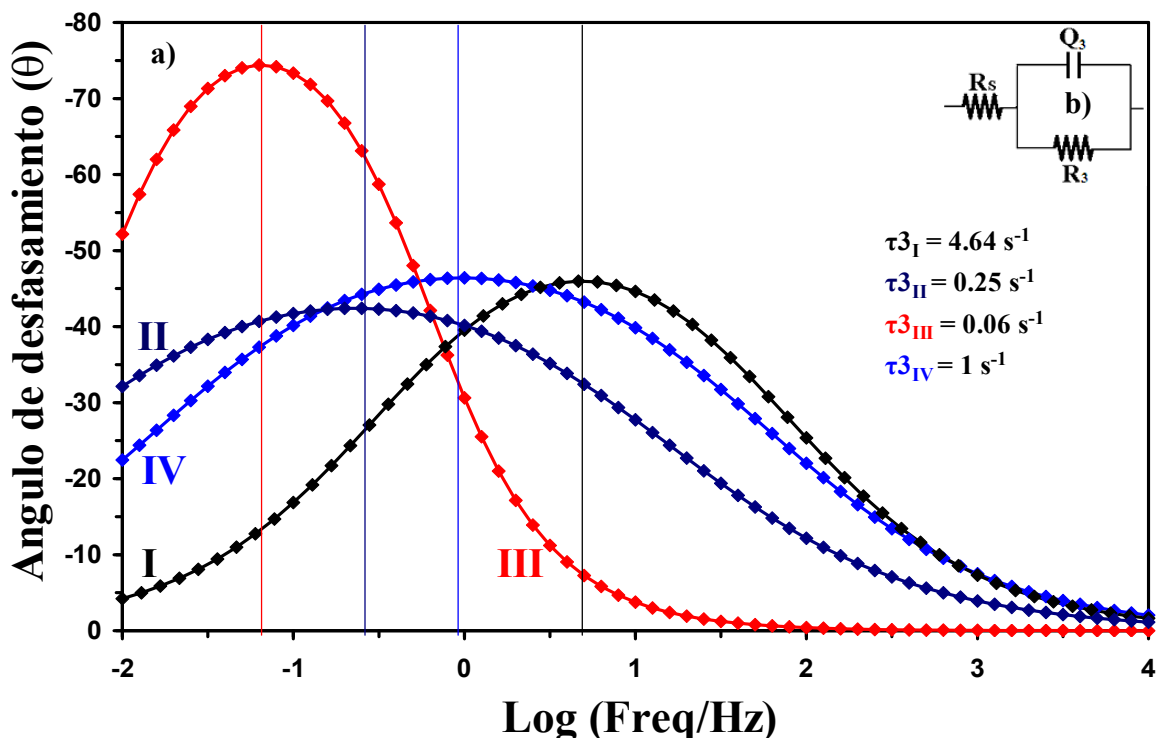


Figura 6.19.- (a) Diagrama del ángulo de desfaseamiento construido con el circuito equivalente mostrado en (b), utilizando los valores de R_3 - Q_3 y n_3 de la tabla 6.2, con el fin de determinar la zona de dominio de frecuencias donde se observa la difusión de H^0 en el (I) acero recién inmerso en el MAA, (II) la película formada con el programa de pulsos de potencial, y las películas formadas naturalmente durante (III) tres y (IV) diez días en el MAA.

Como se observó a lo largo de esta sección, el modelo de circuitos eléctricos acoplado a los estados de adsorción de película, describen perfectamente el comportamiento de la película artificial, siendo además, congruentes con los pronósticos establecidos en el tratamiento de los transientes de carga, del programa cíclico de formación de película.

Capítulo 7

Estudio del proceso de corrosión inducida, en presencia de inhibidores de corrosión del tipo filmico.

7 ESTUDIO DEL PROCESO DE CORROSIÓN INDUCIDA, EN PRESENCIA DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN DEL TIPO FÍLMICO.

De acuerdo a lo discutido en la sección **6.2**, el uso de pulsos de potencial secuenciados de oxidación-reducción dentro de un programa cíclico, permite la formación de películas con características peculiares, que pueden evaluarse en presencia de los inhibidores de corrosión, para indagar acerca de sus mecanismos de inhibición. Bajo este propósito, a continuación se presenta el estudio de la influencia de los diferentes componentes de una formulación de inhibición de corrosión empleada en ductos y contenedores, utilizados en la industria petrolera. Esta formulación (**FIH**) se constituye de dos componentes: Imidazolina Hidroxióleica (**IH**), y Aminoéter (**AE**), en una concentración de 30% en peso de c/u.

El estudio se lleva a cabo utilizando la película formada electroquímicamente con el programa de pulsos de oxido-reducción, durante 10 minutos, en presencia de cada uno de los componentes de la formulación, así como de la mezcla completa.

7.1 FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN, EN PRESENCIA DE LOS AGENTES QUÍMICOS INHIBIDORES.

El crecimiento de películas de corrosión en presencia de inhibidor se realizó a través del programa cíclico de pulsos de potencial descrito en las secciones **4.4.2 b**, manteniendo la magnitud y duración de cada pulso (+200 mV 5 seg. y -200 mV 2 seg. vs OCP), durante los 86 ciclos que conforman la totalidad del programa (10 minutos aprox.). Como medio de formación de película de nuevo se utilizó el MAAC 1M $(NH_4)_2S$ y 500 ppm de CN^- , más el químico inhibidor de estudio (**FIH**, **IH** ó **AE**).

7.1.1 Análisis Cronocoulombimétrico de las películas de productos de corrosión, formadas electroquímicamente en presencia de inhibidor en el MAAC

La figura 7.1 presenta el gráfico de carga secuenciada contra el tiempo, durante el crecimiento de las películas formadas, tanto en presencia de la **FIH**, como de sus componentes por separado.

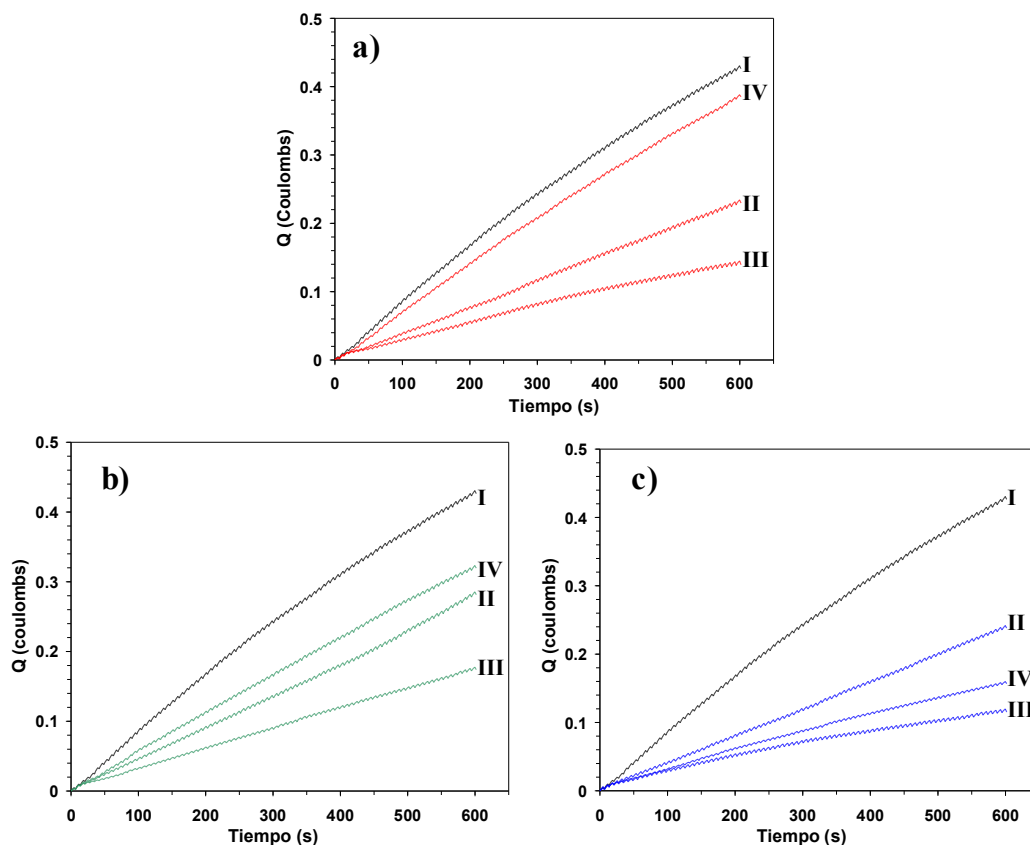


Figura 7.1.- Carga acumulada durante el programa cíclico de pulsos de potencial oxido-reducción, empleado en el crecimiento de las películas de corrosión del acero al carbono 1018 en el MAAC, en presencia de: [I] 0, [II] 12, [III] 16 y [IV] 20 ppm de la (a) Formulación de Inhibidor. Así como también, [I] 0, [II] 1, [III] 2, [IV] 4 ppm de (b) Imidazolina Hidroxioleica; y [I] 0, [II] 2, [III] 4, [IV] 6 ppm de (c) Aminoéter.

En la película crecida en presencia de la **FIH** en el MAAC (fig. 7.1a II), la variación de la carga asociada al programa de pulsos de potencial, disminuye con respecto a la que se presenta durante la formación de la película sin ningún tipo de inhibidor (fig. 7.1a I). Este comportamiento se presenta para concentraciones pequeñas de **FIH**, hasta llegar a una

“concentración óptima” de 16 ppm, donde la tendencia de crecimiento de la carga es mínima (fig. 7.1a III); sin embargo, a una concentración mayor, se presenta un efecto contrario, indicando que la oxidación de la interfase *Acero/Película/Solución*, de nuevo se ve favorecida (fig. 7.1a IV). En las películas crecidas en presencia de la **IH** y el **AE**, por separado (fig. 7.1 b y c, respectivamente), se observa un comportamiento muy similar a la **FIH**. Ambas especies disminuyen la magnitud de la carga conforme su concentración aumenta en el medio, alcanzando su *concentración óptima* en 2 y 4 ppm respectivamente (fig. 7.1b III y c III, respectivamente). De nuevo un exceso de cualquier especie favorece un incremento de la carga.

En la figura 7.2 se presenta la carga total “ Q_i ” involucrada en el proceso de formación de las películas, utilizando el programa de pulsos de potencial (tanto de oxidación como de reducción). De esta manera se observa la relación entre la *concentración óptima* de cada inhibidor, con sus respectivos “*mínimos de carga*”, que representan la máxima eficiencia de inhibición de la **FIH**, **IH** ó **AE** (fig. 7.2 I, II y III respectivamente).

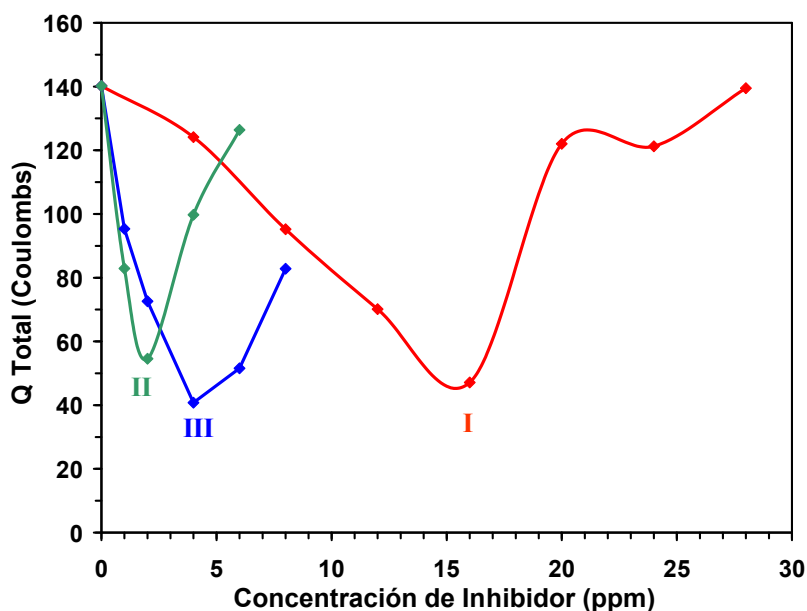


Figura 7.2.- Carga total involucrada al término del programa cíclico de pulsos de potencial de óxido-reducción; utilizado en la formación de las películas de productos de corrosión en el MAAC, en presencia de distintas cantidades de la (I) FIH, (II) IH y (III) AE.

En este gráfico (fig. 7.2), se observa el siguiente ordenamiento de los *mínimos de carga* correspondientes a la *concentración óptima* de cada inhibidor.

$$Q_t(AE_{op}) < Q_t(FIH_{op}) < Q_t(IH_{op}) \quad (7.a)$$

Sin embargo, recuérdese que dentro de la **FIH**, cada componente se encuentra en una concentración del 30% (ya sea de la **IH** ó el **AE**). De manera que a la concentración óptima de 16 ppm correspondiente a la **FIH**, el 30% representa 4.8 ppm de **IH** ó **AE**. Extrapolando esta concentración en el gráfico de la carga total (fig. 7.2), para encontrar el valor de la carga correspondiente, se encuentra el siguiente ordenamiento cargas teórico, que debería existir dentro de la concentración óptima de **FIH**.

$$Q_t(AE_{4.8}) < Q_t(IH_{4.8}) < Q_t(FIH_{op}) \quad (7.b)$$

De acuerdo con estas condiciones (7.a y 7.b), la **IH** y el **AE** interactúan de manera sinérgica para lograr un máximo de inhibición en conjunto, a concentraciones diferentes de las óptimas teóricas. Para encontrar una explicación a este comportamiento, se retomará el análisis lineal que se aplicó en la sección 6.2, para describir el comportamiento de los transientes de carga del programa cíclico de pulsos de potencial. De esta forma, la carga de un ciclo “*n*” del programa, se calcula a partir de la suma de las cargas debidas al pulso de oxidación y al de reducción:

$$Q_n = RCP_n \cdot \Delta T_{ox} + Q_{n-1} \epsilon_{ox} + RRP_n \cdot \Delta T_{red} + Q_{n-1} \epsilon_{red} \quad (7.1)$$

Donde el ΔT_{ox} y el ΔT_{red} , representan el tiempo de duración de su respectivo pulso (5 y 2 segundos, respectivamente). Entonces la carga total se define como:

$$Q_t = \sum_{n=1}^8 Q_n \quad (7.2)$$

análogamente para las películas crecidas en presencia de los inhibidores (*inh*):

$$Q_{inh} = \sum_{n=1}^n Q_{h,n}$$

(7.3)

con estas ecuaciones se define el porcentaje de inhibición % *INH(inh)*, que representa la carga de oxidación y reducción que “no se generó”, por la presencia de inhibidor.

$$\%INH = \frac{Q_{h,inh}}{Q_t} \cdot 100$$

(7.4)

Esta ecuación sugiere que un incremento del % *INH*, se relaciona directamente con la disminución de las reacciones de transferencia de carga en la interfase *Acero/Película/Solución*, lo cual podría estar asociado a la formación de una película más pasiva, y en consecuencia, de menor grosor. De esta manera se presentan en la tabla 7.1, los valores de la carga total, y el % *INH* para cada inhibidor.

Tabla 7.1.- Porcentaje de inhibición correspondiente a las concentraciones óptimas de inhibidor.

Película	ppm de inhibidor	Q total coulombs	% INH
<i>sin inh.</i>	0	140.2	0.0
FIH	16	47.1	33.6
IH	2	54.6	38.9
AE	4	40.8	29.1

A la concentración óptima de cada inhibidor, no se obtiene un valor de 100 en el % *INH*, de manera, que cualquier inhibidor, no llega a formar un película aislante que proteja al acero del medio corrosivo; recuérdese que al aumentar la concentración de inhibidor en el MAAC, el % *INH* disminuye. Esta evidencia sugiere la existencia de una, ó un conjunto de reacciones de transferencia de carga de oxidación y/o reducción, que permanecen inalteradas por la cantidad y tipo de inhibidor. Este comportamiento permite considerar a

la Q_t de formación de película (en ausencia de inhibidor), como la suma de las cargas parciales debidas a las reacciones de transferencia de carga $A, B, C, ..$

$$Q_t = Q(A) + Q(B) + Q(C) + .. \quad (7.5)$$

Del análisis de los transientes de carga, la Q_t también puede expresarse en forma de la sumatoria de cada transiente de carga Q_n (ec. 7.2), sustituyendo el valor de Q_n (ec.7.1), e igualando con la ecuación “5” se tiene:

$$Q = \sum_{n=1}^{\infty} \left[P_n \cdot I_{ox} + Q_{n-1} \epsilon_{ox} + RRP_n \cdot DT_{red} + Q_{n-1} \epsilon_{red} \right] \quad (7.6)$$

esta ecuación permite relacionar los transientes de carga de formación de película debidos al programa cíclico de pulsos de potencial, con las reacciones de transferencia de carga que la forman.

Al realizar el estudio comparativo de la película libre de inhibidor, con las películas crecidas en presencia de **FIH**, **IH** ó **AE**, será posible identificar la ó las reacciones $A, B, C, ..$, que se han sido modificadas por la presencia del inhibidor correspondiente. Dicho análisis se presenta a continuación.

7.1.1.1 *Análisis de los transientes de carga de oxidación*

Con el fin de establecer las modificaciones del mecanismo de corrosión en presencia de algún inhibidor, a continuación se presenta la comparación entre cada ciclo del programa de pulsos. Para este caso, se utiliza la misma estrategia de análisis de la sección 6.2.1.1, agrupando los transientes de carga de oxidación correspondientes a la concentración óptima de cada inhibidor, ya sea **FIH**, **IH** ó **AE** (fig. 7.3 **b**, **c** y **d** respectivamente). Observándose en cada transiente, 3 pendientes diferentes (fig. 7.3 **b**₂, **c**₂ y **d**₂, respectivamente), en intervalos de tiempo similares, mismas que no se observan en la película crecida sin inhibidor (fig. 7.3 **a**); pareciendo mostrar que los componentes de la

formulación guardan mecanismos de inhibición similares, que prevalecen aún cuando son parte de la **FIH**.

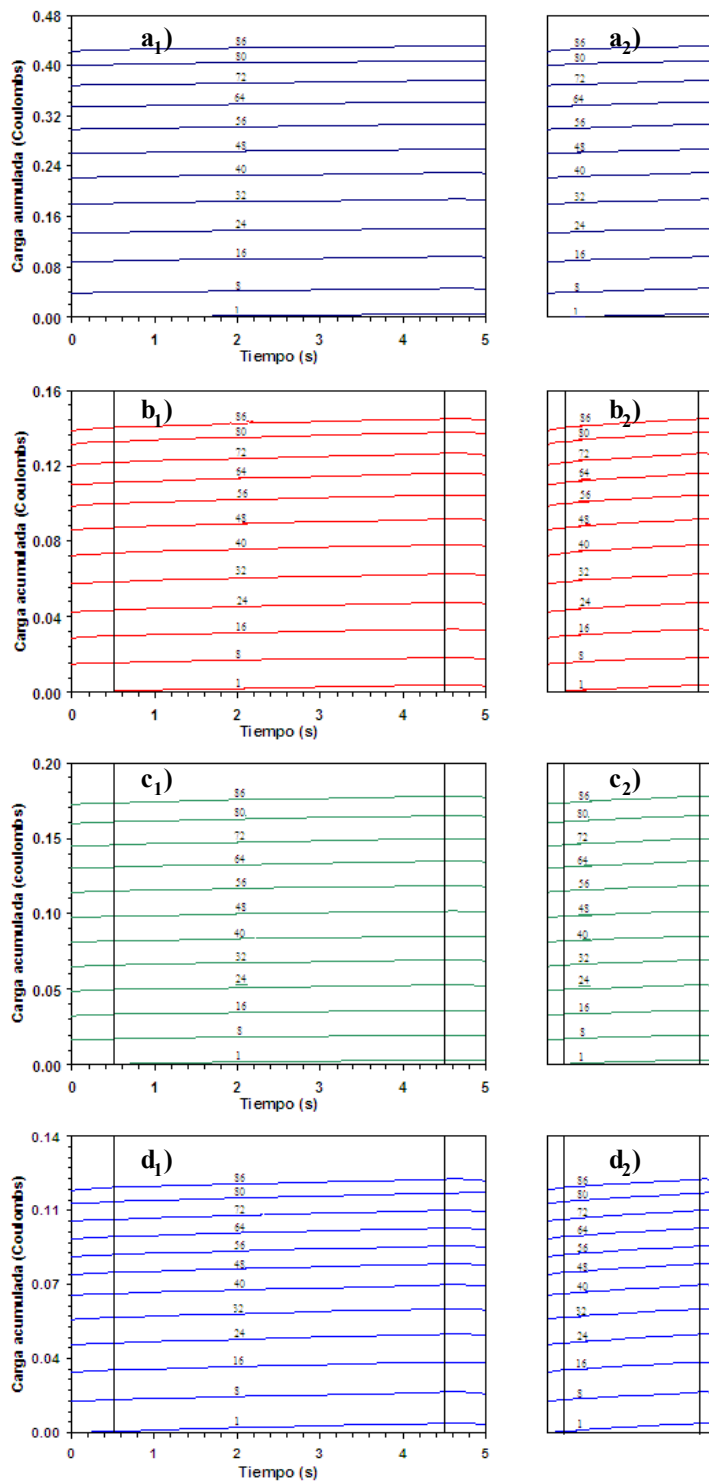


Figura 7.3.- Transientes de carga de oxidación extraídos del programa cíclico de potenciales utilizado en la formación de las películas de corrosión (a) sin inhibidor, y en presencia de (b) 16 ppm de FIH, (c) 2 ppm de IH y (d) 4 ppm de AE.

Este comportamiento permite dividir el comportamiento de los pulsos de oxidación en 3 diferentes etapas: primaria de 0-0.5 seg., media de 0.5-4.5 seg. y final de 4.5-5 seg. Siguiendo con el tratamiento lineal de los transientes de carga con la ecuación “I”, que describe el comportamiento de la carga del ciclo “n”, esta ecuación puede describirse de tal forma que la carga de oxidación (ó reducción), sea la suma de cada etapa “i”.

$$Q_{ox_n} = \sum_i RCPi_n \cdot \Delta T_{ox} + Q_{i_{n-1}} \epsilon_{ox} \quad (7.7)$$

donde el $RCPi_n$ representa el ritmo de crecimiento de película en la etapa “i”, correspondiente al pulso “n”. El $RCPi_n$ se puede calcular de la misma forma que en la sección 6.2.1, derivando la carga con respecto al tiempo, para cada etapa; el análisis del RCP para cada etapa se presentan a continuación.

7. 1.1.1.1 Etapa primaria de los pulsos de oxidación

En esta etapa del pulso, se observan las mayores magnitudes del RCP, de las películas que se formaron en presencia de algún inhibidor (fig. 7.4 II, III y IV), inclusive son superiores a los correspondientes en la película crecida sin inhibidor. Este comportamiento indica que algunas, ó todas las reacciones de oxidación que se presentan en la interfase *Acero/Película/Solución*, son más rápidas en presencia de los inhibidores. Probablemente por la oxidación de intermediarios de Fe^{2+} como $Fe(OH)_2$, ó algunas especies a base de S y O, que son de poca estabilidad en el MAAC (sección 5.2.2.2). Esto indica que la relación de Fe en las películas formadas en presencia de inhibidor, se incrementa en esta primera etapa del pulso

Esta “*aceleración ó activación de la cinética de corrosión*”, es más intensa en las películas formadas con la **FIH** y el **AE** (fig. 7.4 II y IV, respectivamente); durante los primeros 40 pulsos. Posteriormente ambas películas alcanzan un RCP constante, con un orden de magnitud superior con respecto a la película sin inhibidor. Esta tendencia sugiere que el **AE** influye de manera importante dentro la **FIH** durante esta etapa. Mientras que

en la **III**, la oxidación de la interfase transcurre más lentamente como lo demuestran sus valores del RCP.

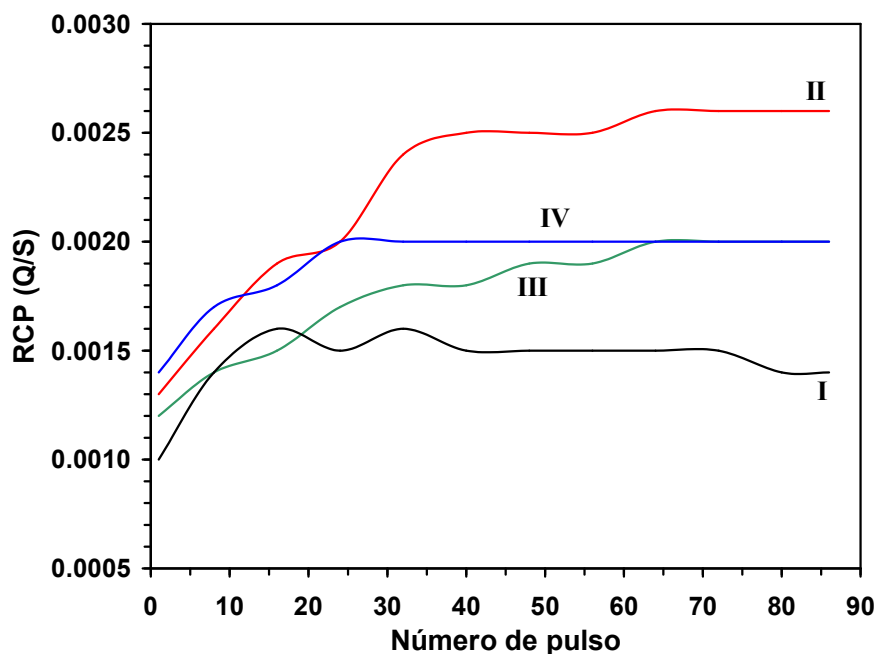


Figura 7.4.- Ritmo de Crecimiento de Película correspondiente a la primera etapa del pulso de oxidación, involucrado en la formación de las películas de corrosión (I) sin inhibidor, y en presencia de (II) 16 ppm de FIH, (III) 2 ppm de IH y (IV) 4 ppm de AE.

Esta evidencia demuestra que los inhibidores no solamente se adsorben sobre la superficie, aislando una porción de área expuesta al medio corrosivo; ya que si esta fuera su única función, se observarían valores inferiores del RCP con respecto a la película crecida sin inhibidor.

7.1.1.1.2 Etapa secundaria de los pulsos de oxidación.

Esta etapa representa el mayor intervalo de tiempo del pulso de oxidación, y por consiguiente, también representa la tendencia dominante del crecimiento de la película de corrosión. En este caso se observa que los valores del RCP de las películas formadas en presencia de inhibidor (fig. 7.5 II, III y IV), son inferiores con respecto a sus equivalentes en la etapa primaria, así como también, con la película crecida sin inhibidor (fig. 7.5 I).

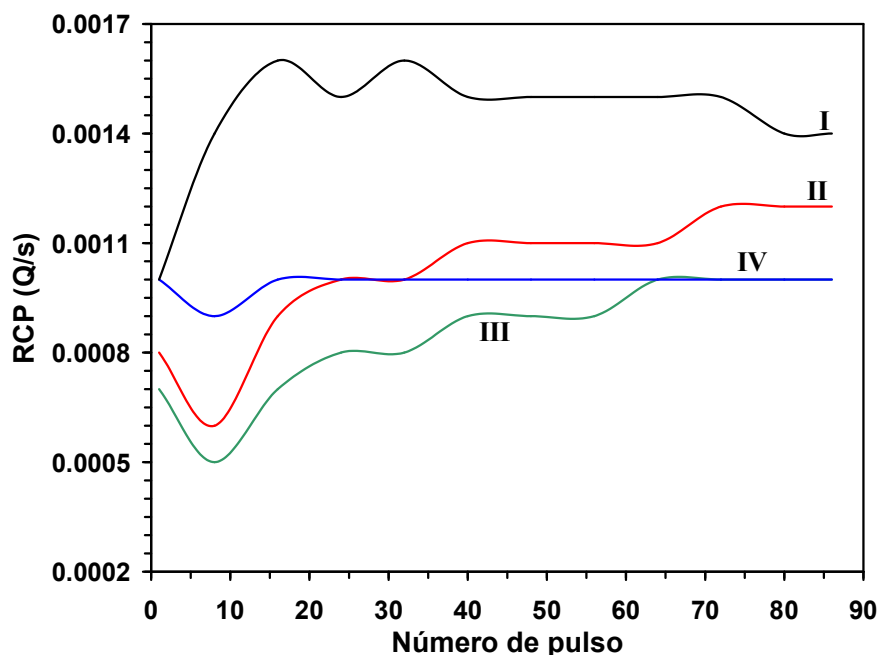


Figura 7.5.- Ritmo de Crecimiento de Película correspondiente a la segunda etapa del pulso de oxidación, involucrado en la formación de las películas de corrosión (I) sin inhibidor, y en presencia de (II) 16 ppm de FIH, (III) 2 ppm de IH y (IV) 4 ppm de AE.

Esta nueva tendencia indica que la *aceleración de la corrosión* debida a los inhibidores, durante la primera etapa, alcanzó su clímax en ese mismo intervalo de tiempo (primeros 0.5 seg.); debido a que los productos de corrosión resultantes, han alcanzado una estequiometría y/o estructura, menos propensas a la oxidación. En el caso de la película formada con la **III**, esta protección es superior a la observada en las demás películas, siendo más intensa durante los primeros 10 pulsos, donde se alcanza un valor mínimo del RCP. Posteriormente, la cinética de oxidación de nuevo se ve modificada, favoreciendo un incremento progresivo del RCP. Esta tendencia es muy parecida a la observada en la **FIH**, de manera que la cinética de oxidación debida a la **III**, prevalece dentro de la **FIH**. Este comportamiento es congruente con el valor del % *INH (IH)* de la tabla 7.1.

En el caso del **AE** se observa un comportamiento distinto a los anteriores, ya que se presenta un valor del RCP prácticamente constante (fig. 7.5 IV), de tal manera que la cinética de oxidación de producto de corrosión formado con ayuda de esta especie, no cambia el orden de reacción de la interfase *Acero/Película/Solución*.

7.1.1.1.3 Etapa terciaria de los pulsos de oxidación

Esta última etapa presenta valores negativos del RCP, en todas las películas formadas en presencia de inhibidor (fig. 7.6 II, III y IV). Como se mencionó en la sección 6.2.1.2, este comportamiento se asocia con una desaceleración en el incremento de la carga ó *semipasivación de la oxidación*, provocado por los productos de corrosión formados en las etapas previas. Otra vez se observa que la FIH y el AE (fig. 7.6 II y IV, respectivamente), presentan comportamientos similares del RCP, ligeramente inferiores a la IH.

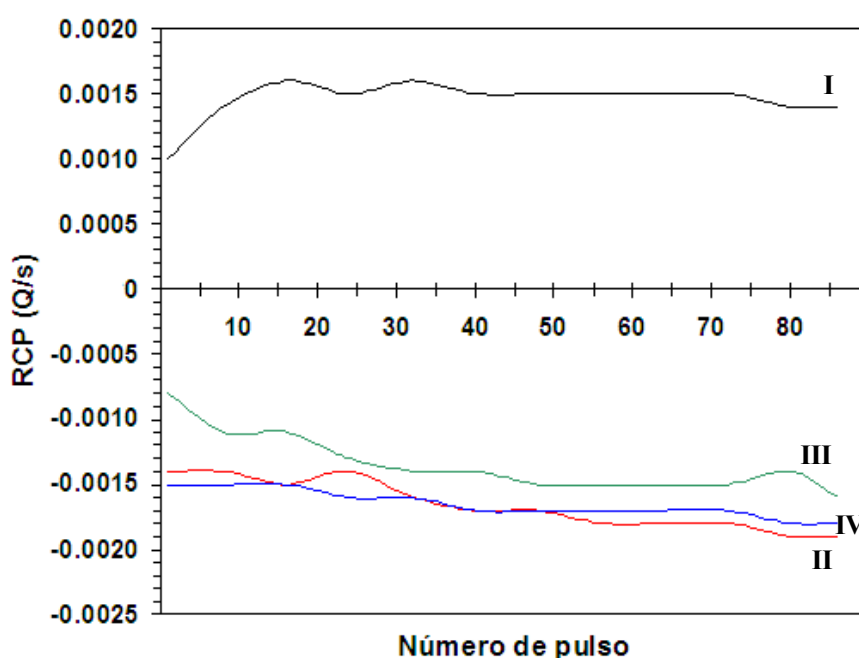


Figura 7.6.- Ritmo de Crecimiento de Película correspondiente a la tercera etapa del pulso de oxidación, involucrado en la formación de las películas de corrosión (I) sin inhibidor, y en presencia de (II) 16 ppm de FIH, (III) 2 ppm de IH y (IV) 4 ppm de AE.

7.1.1.2 Análisis de los transientes de carga de reducción.

Continuando con el análisis del programa cíclico de pulsos de potencial, se presentan los transientes de carga de reducción de dicho programa (fig. 7.7). En este caso se encontraron dos distintos comportamientos de la carga: una primera etapa donde se observa un decaimiento de la carga que se prolonga hasta los 1.8 segundos, seguida por un

ligero incremento de la misma durante los últimos 0.2 segundos del pulso. Nuevamente este comportamiento muestra que los inhibidores actúan en intervalos de tiempo similares.

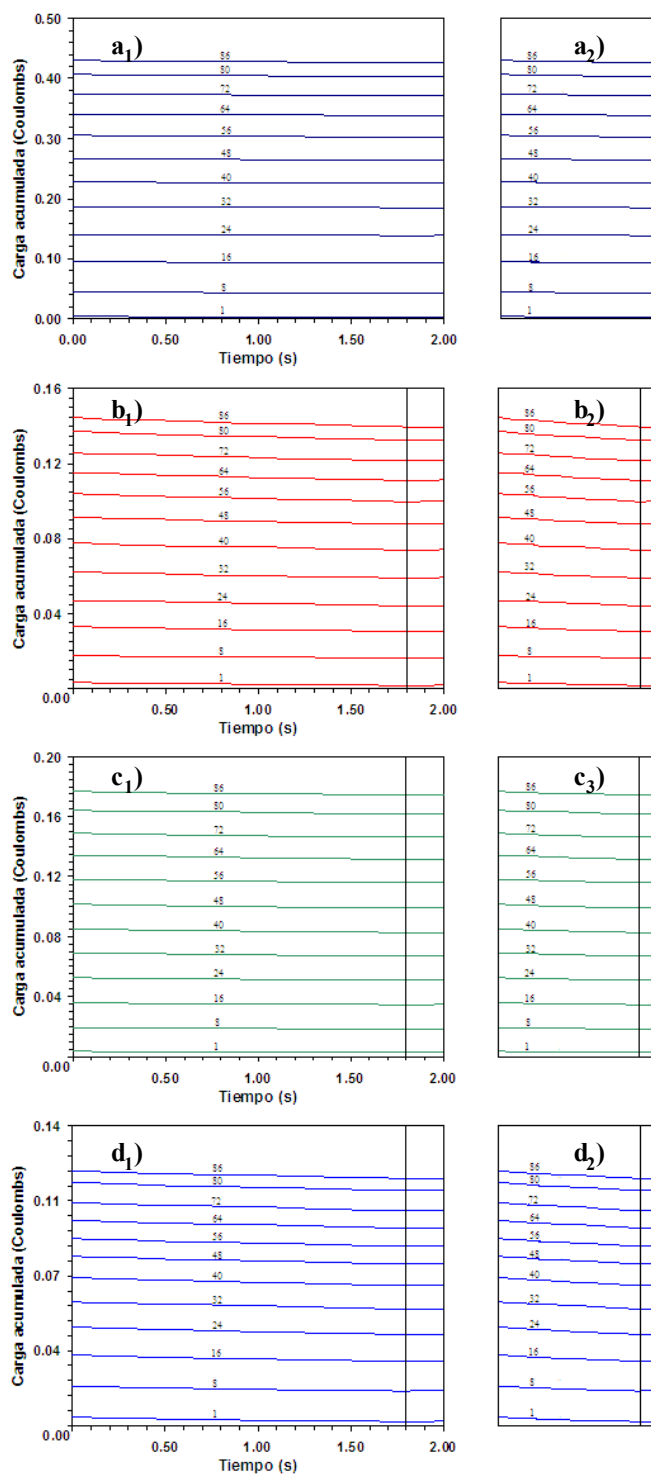


Figura 7.7.- Transientes de carga de reducción extraídos del programa cíclico de potenciales utilizado en la formación de las películas de corrosión (a) sin inhibidor, y en presencia de (b) 16 ppm de FIH, (c) 2 ppm de IH y (d) 4 ppm de AE.

7.1.1.2.1 Etapa primaria de los pulsos de reducción

Al igual que en la película crecida sin inhibidor (fig. 7.8), los valores del RRP de la películas formadas con ayuda de cualquier inhibidor, son negativos. De manera que las películas formadas en presencia de los inhibidores, también tienen características *semipasivas* sobre las reacciones de reducción, esto hace suponer que la generación de H^0 debe de verse disminuida, en los análisis de impedancia subsecuentes.

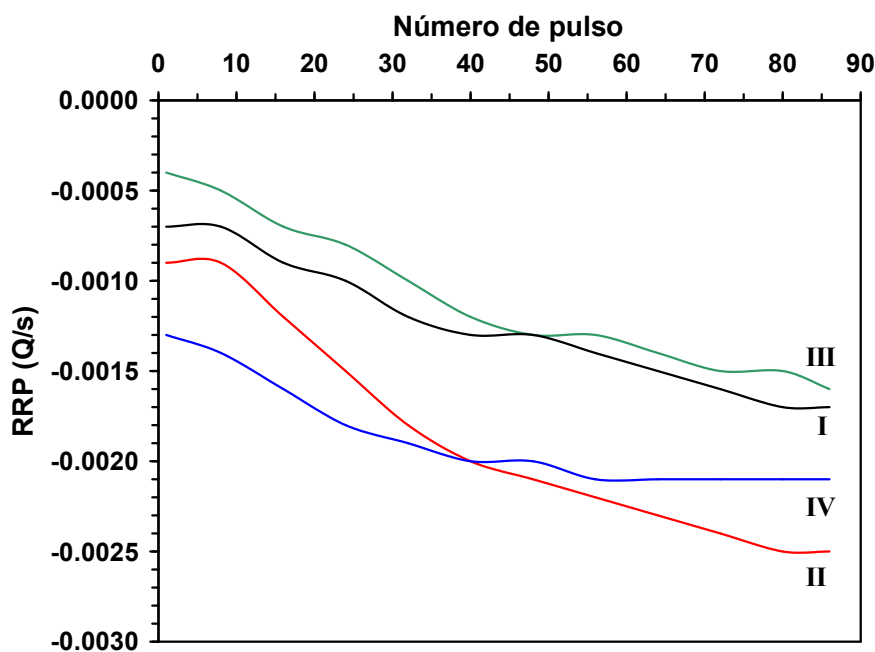


Figura 7.8.- Ritmo de Reducción de Película correspondiente a la primera etapa del pulso de reducción, involucrado en la formación de las películas de corrosión (I) sin inhibidor, y en presencia de (II) 16 ppm de FIH, (III) 2 ppm de IH y (IV) 4 ppm de AE.

7.1.1.2.2 Etapa secundaria de los pulsos de reducción

A diferencia de la etapa anterior, a tiempos mayores a 1.8 segundos, se observan valores positivos del RRP en las películas crecidas en presencia de algún inhibidor (fig. 7.9 II, III y IV); favoreciéndose las reacciones de transferencia de carga de reducción, en comparación con la película crecida sin inhibidor, que se encuentra en un estado de *semipasivación*. Esta evidencia sustenta que la presencia de los inhibidores en el MAAC, modifican la cinética de corrosión de la interfase *Acero/Película/Solución*. En el caso de

las películas formadas con la **FIH** y el **AE** (fig. 7.9 **II** y **IV**, respectivamente), la generación de la carga es más rápida después de los pulsos 16 y 24, respectivamente. Cabe mencionar que el comportamiento de estas películas es bastante similar, basta observar el incremento escalonado del RRP.

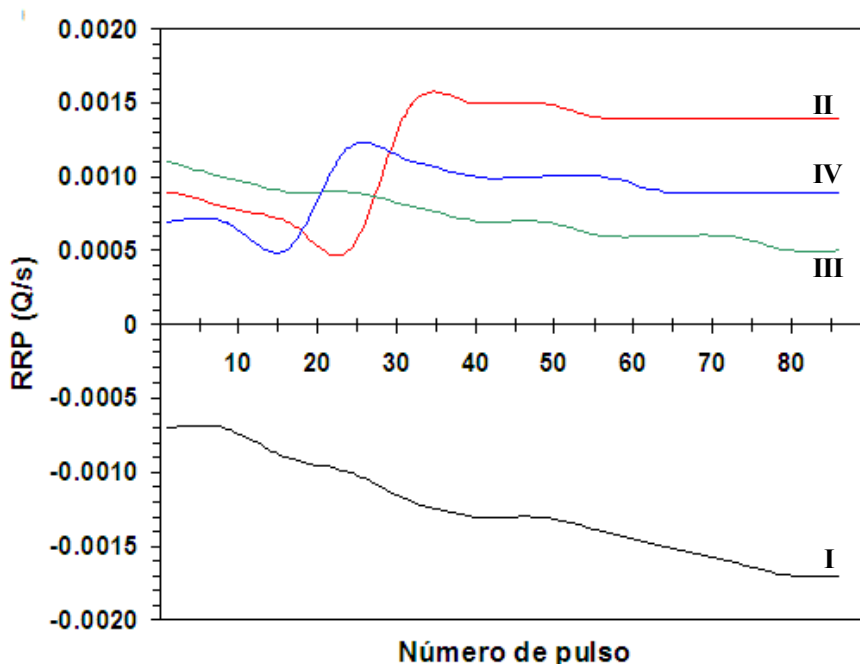


Figura 7.9.- Ritmo de Reducción de Película correspondiente a la segunda etapa del pulso de reducción, involucrado en la formación de las películas de corrosión (I) sin inhibidor, y en presencia de (II) 16 ppm de FIH, (III) 2 ppm de IH y (IV) 4 ppm de AE.

Los valores positivos del RRP probablemente se relacionan con un favorecimiento en la reducción de especies portadoras de H como: H_2O , OH y HS ; ó inclusive, podrían ser resultado de la aparición de algunas especies intermediarias de Fe^{2+} ó S , como el $Fe(OH)_2$. De ser así, estas especies podrían explicar el incremento del RCP que se observa durante la primera etapa del pulso de oxidación (fig. 7.4). Nótese que tanto la película formada en presencia de la **FIH** como con el **AE**, presentan las mayores magnitudes del RCP en esa etapa (fig. 7.4 **II** y **IV**, respectivamente), al igual que del RRP en esta etapa del pulso de reducción (fig. 7.9).

Como se ha observado en las diferentes etapas correspondientes a cada tipo de pulso, la **IH** y el **AE**, no actúan de manera aditiva dentro de la FIH ($Q(FIH)_t \neq Q(IH)_t + Q(AE)_t$),

ya que cada componente aporta características propias a la formulación “*dependiendo de la etapa y tipo de pulso*”.

7.2 ANÁLISIS SUPERFICIAL DE LAS PELÍCULAS DE CORROSIÓN FORMADAS ELECTROQUÍMICAMENTE, EN PRESENCIA DE INHIBIDOR

A continuación se muestran las micrografías de SEM de las películas formadas con el programa de pulsos de potencial de óxido-reducción, en presencia de su correspondiente concentración óptima de inhibidor. La micrografía correspondiente a la película formada con la **IH** (fig. 7.10a), presenta una superficie totalmente distinta a la película crecida sin inhibidor, observándose mesetas de tamaño regular de aproximadamente $2 \times 1.7 \mu$, que cubren homogéneamente la superficie del acero (fig. 7.10b), así como la ausencia total de daños relacionados con la acumulación de *H*.

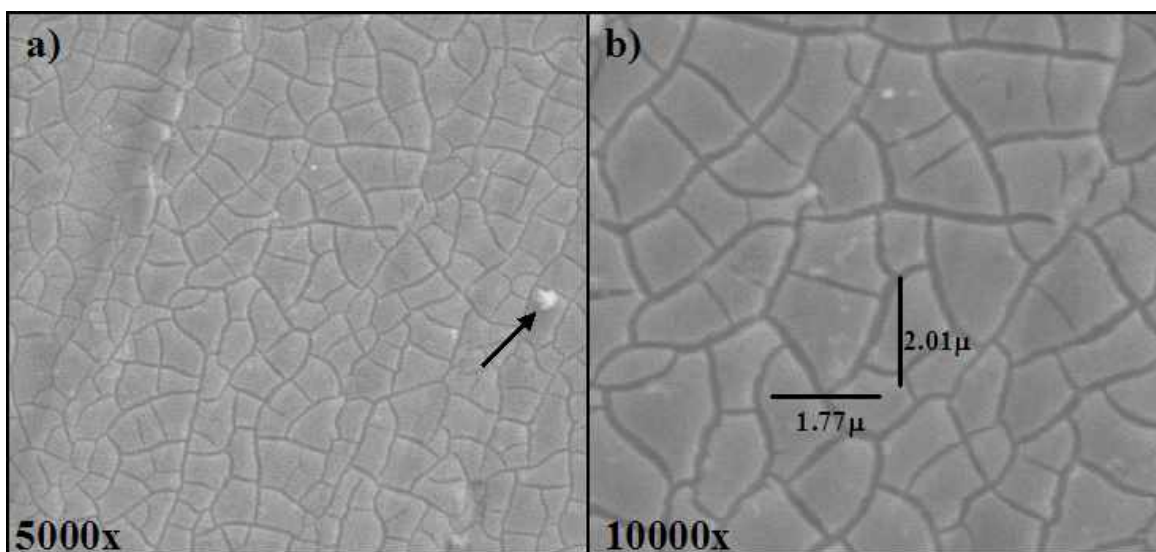


Figura 7.10.- Micrografía de SEM (electrones secundarios), de la película de corrosión formada con el programa cíclico de pulsos de potencial, en presencia de 2 ppm de IH, con un aumento de (a) 5000 y (b) 10000x.

La estructura quebradiza de la película crecida en presencia de la **IH** en MAAC, sugiere una naturaleza lodosa, con una alta cantidad de solución atrapada en su estructura (recuérdese que una vez formada la película, es sometida a un proceso lento de desecación, sección 4.5.2). También se observa, la aparición de algunos daños granulares

de un tamaño próximo a las 1.2μ (fig. 7.10a), a diferencia de los observados en las figuras 6.4 y 6.5, estas estructuras no son de naturaleza hueca; de manera que se tratan más bien de depósitos salinos. Estas características en particular, sugieren que la presencia de la **IH**, impide las reacciones de transferencia de carga que tienen que ver con la formación del H_2 ; como la descomposición del HS^- , algunos hidróxidos de Fe , e inclusive la misma agua (ec. 5.8, 5.10-5.13, 5.18-5.23, sección 5.3.2). De tal forma que el incremento en los valores del RRP correspondientes a esta película (fig. 7.9), deben de relacionarse con la reducción del oxígeno presente en la solución, ó con la misma película.

Otra característica importante de esta película, es su grosor aparente, el cual permite observar algunas de las líneas residuales de pulido mecánico; cualitativamente, este comportamiento es congruente con el $\%INH(IH)$ (a mayor valor del $\%INH$, menor cantidad de película).

La película crecida en presencia del **AE**, a diferencia de las 2 anteriores, presenta una topografía irregular no homogénea, donde se distinguen por lo menos, 3 distintas películas (fig. 7.11). Primeramente, se observa una superficie delgada con una estructura porosa similar a la película crecida sin inhibidor (fig. 7.11b), pero además, también se distinguen mesetas de un tamaño próximo a las observadas en la película con **IH**. Al parecer el **AE** al igual que la **IH**, inhibe las reacciones que tienen que ver con la formación de H_2 ; sin embargo, este mecanismo en común, no actúa con la misma eficiencia en el **AE** (se observa una película más parecida a la crecida sin inhibidor). Este comportamiento podría estar relacionado con la capacidad de adsorción de cada inhibidor, en donde la **IH** tiene una mayor probabilidad de ser adsorbida; en comparación con el **AE**, que presenta varios impedimentos estéricos, y de torsión.

El segundo tipo de superficie debida al **AE**, consiste de un recubrimiento mucho más grueso que el anterior, de naturaleza totalmente lisa, que se presenta en puntos localizados sobre la superficie del acero (fig. 7.11c I), con un tamaño y forma irregular. La aparición de esta película localizada, sugiere que el **AE** no tiene el mismo grado de dispersión sobre

la superficie, como la **III**. Este comportamiento probablemente se debe a la formación de una micela, ó por la reacción de la amina del **AE**, con el mismo medio corrosivo.

Por último, el tercer recubrimiento se presenta en forma de granos salinos que brotan debajo de la película anterior (fig. 7.11 **c II**), estos daños podrían ser resultado de la reacción de un capa de película mucho más reactiva que la película que se encuentra en contacto directo con la solución.

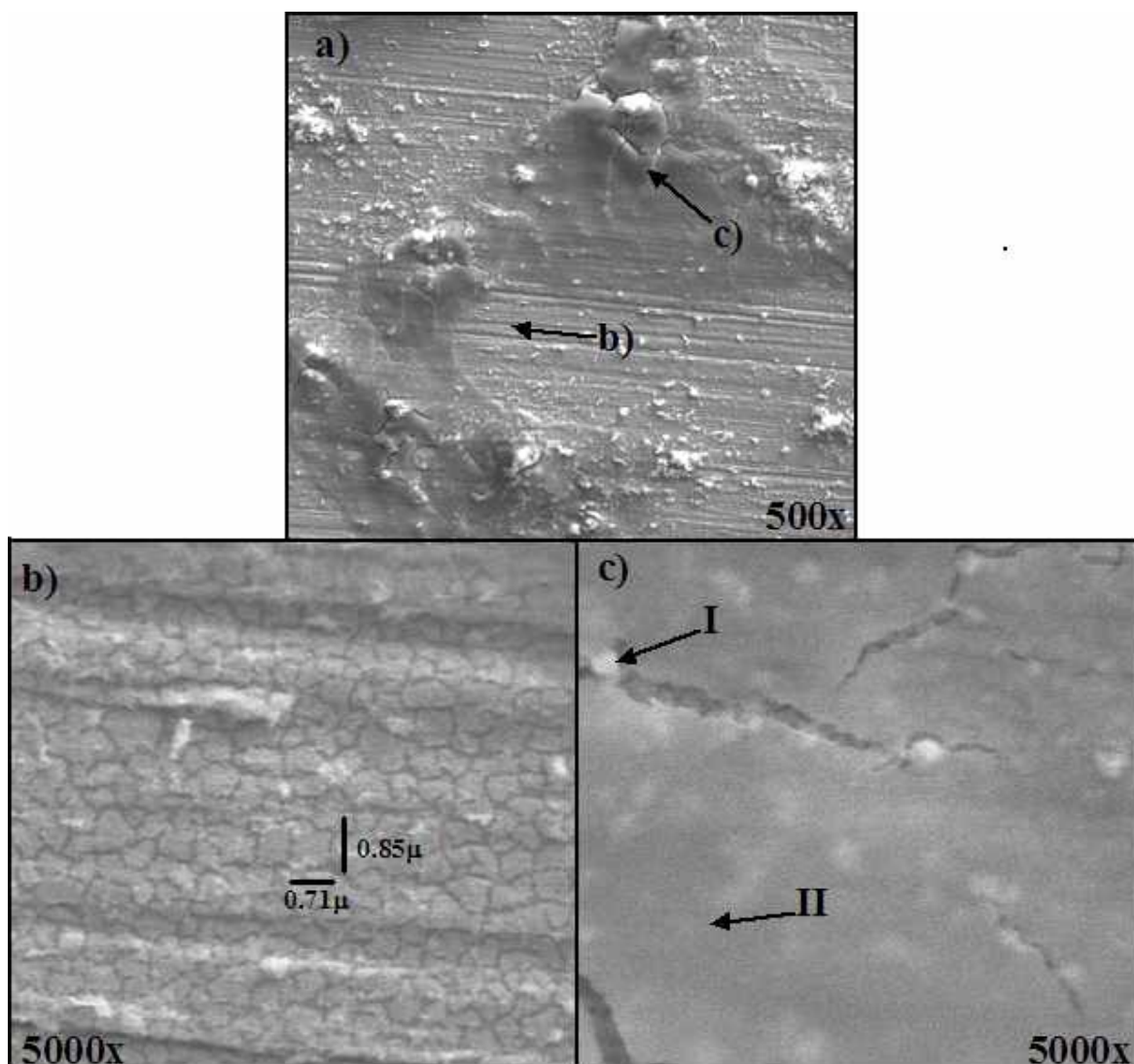


Figura 7.11.- Micrografía de SEM (electrones secundarios), de las distintas superficies presentes en la película de corrosión, formada con el programa cíclico de pulsos de potencial, en presencia de 4 ppm de AE. estas imágenes corresponden a una magnificación de (a) 500, (b y C) 5000x.

En la película formada con la **FIH** (fig. 7.12), se distinguen las líneas del pulido mecánico, así como también algunas imperfecciones; de manera que la película formada, es de una naturaleza más compacta que las anteriores (y de menor grosor); como se esperaría de su valor del % *INH(FIH)* (tabla 7.1). Aparentemente esta estructura no parece guardar relación alguna con la **IH** ó el **AE**.

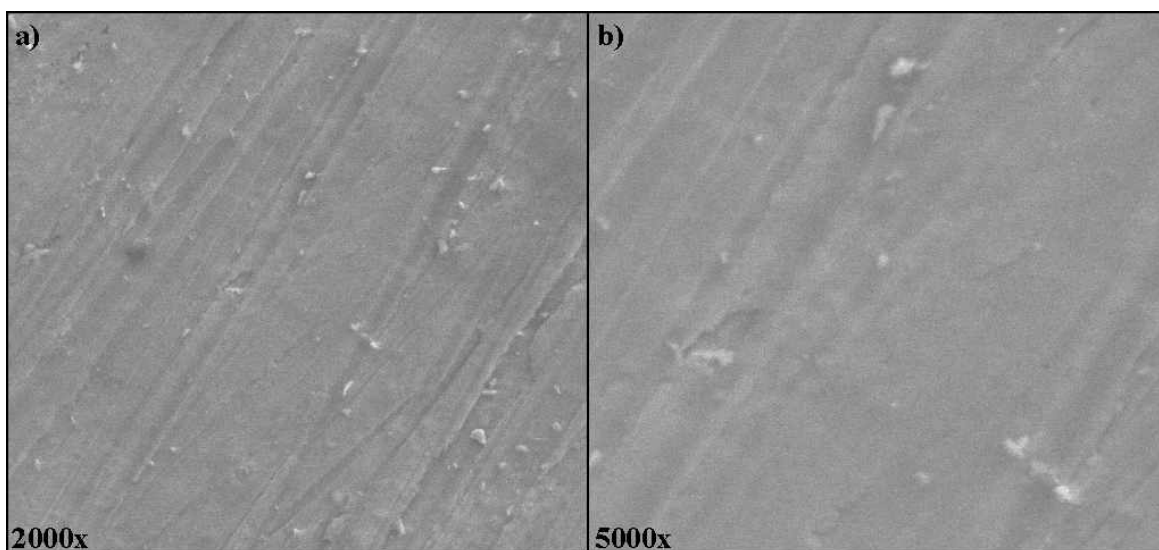


Figura 7.12.- Micrografía de SEM (electrones secundarios), de la película de corrosión formada con el programa cíclico de pulsos de potencial, en presencia de 16 ppm de FIH; , con un aumento de (a) 5000 y (b) 10000x.

La homogeneidad de esta película, sugiere que los problemas de dispersión que se observaron con el **AE**, así como la aparición de daños localizados, han desaparecido por la presencia de la **IH**. Este comportamiento es indicativo de que la **IH** actúa de manera sinérgica con el **AE**, en la formación de la película de productos de corrosión.

7.3 ANÁLISIS DE EIS DE LAS PELÍCULAS FORMADAS EN PRESENCIA DE LOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN

A continuación se presentan los espectros de caracterización de EIS (realizados en el MAA), correspondientes a las películas formadas con el programa cíclico de pulsos de

potencial en el MAAC, en presencia de la concentración óptima del inhibidor correspondiente (fig. 7.13).

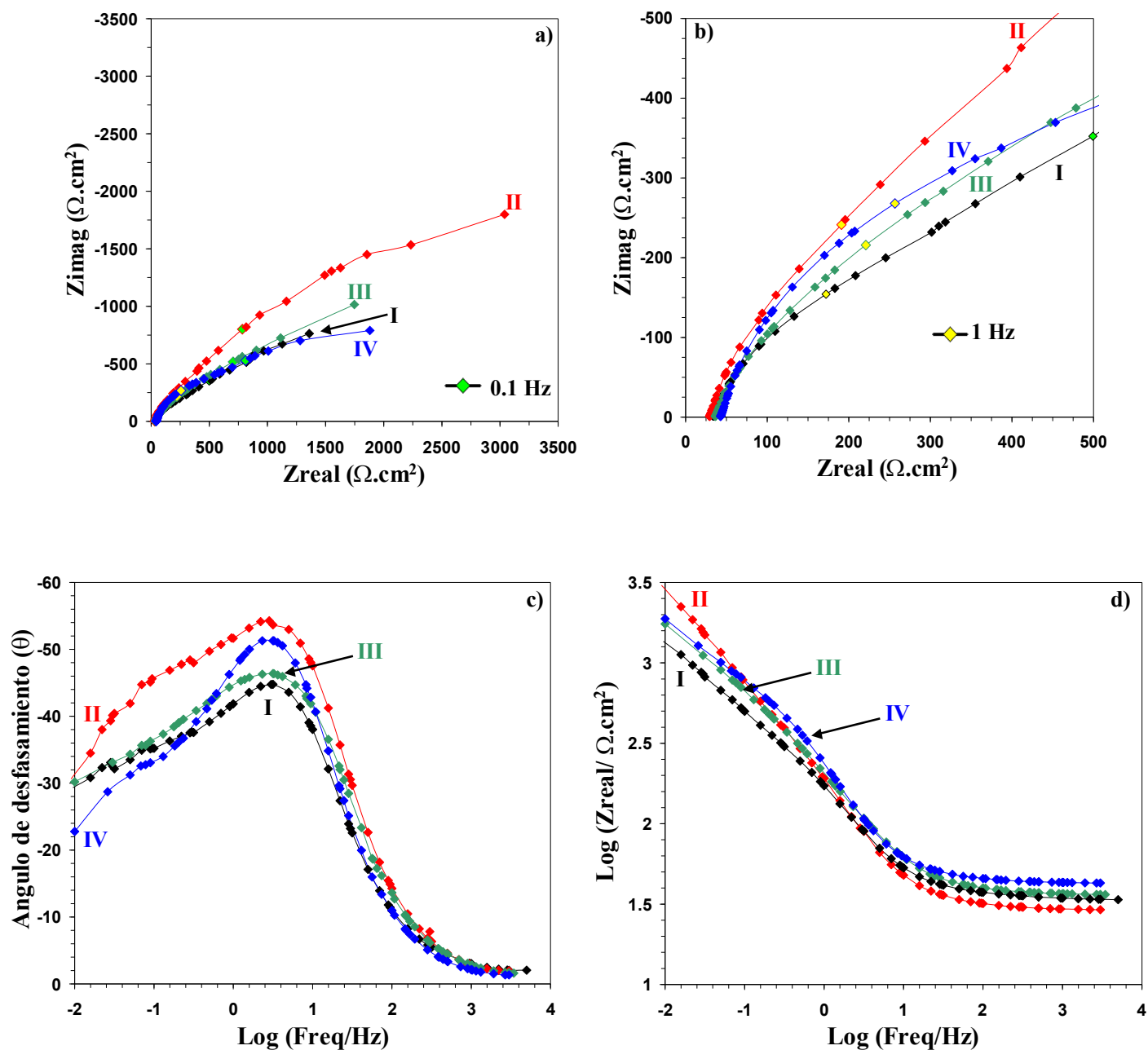


Figura 7.13.- Diagramas de caracterización de impedancia electroquímica, tipo (a, b) Nyquist, (c) Bode módulo, y (d) Bode ángulo de desfase. Correspondientes a las películas de corrosión formadas electroquímicamente en el MAAC, (I) sin inhibidor, y en presencia de (II) 16 ppm de FIH, (III) 2 ppm de IH y (IV) ppm de AE.

En el diagrama complejo se observa que la película formada con la **FIH** (fig. 7.13 a y b **II**), aumenta las magnitudes de la parte real e imaginaria en 800 y 1500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$; en comparación con la película libre de inhibidor (fig. 7.13 a y b **I**). En el caso de la película crecida con la **IH** (fig. 7.13 a y b **III**), se presenta un comportamiento similar, pero más discreto; mientras que en el **AE** (fig. 7.13 a y b **IV**), la parte imaginaria se mantiene prácticamente constante, observándose solamente un aumento en la parte real.

En el diagrama de ángulo se observa que la película formada con la **FIH** (fig. 7.13c **II**), presenta el mayor desfase de corriente, en tanto que las películas formadas con la **IH** y el **AE** (fig. 7.13c **III** y **IV**), presentan comportamientos similares a frecuencias menores a los 0.1 Hz. Sin embargo, en la película formada en presencia del **AE** (fig. 7.13c **IV**), se observa un mayor atraso en la corriente a frecuencias cercanas a los 8 Hz. Nuevamente en este tipo de gráficos, no se distinguen con claridad las constantes de tiempo involucradas en el atraso de la corriente; sin embargo, en el diagrama del módulo se observan tres diferentes pendientes, en cada película. Esto permite simular dichos espectros con el modelo de circuitos equivalentes de 3 constantes de tiempo, para su análisis e interpretación.

En la tabla 7.2 se presentan los valores de los componentes eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los espectros de EIS de la figura 7.13. Para este ajuste se utilizó el circuito de tres constantes de tiempo (sección 2.5.1).

Tabla 7.2.- Componentes eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los espectros de EIS de caracterización de las películas formadas electroquímicamente en el MAAC, en presencia de las concentraciones óptimas de los diferentes químicos inhibidores.

Tipo de inhibidor	Rs (Ω)	Q1				Q2			Q3		
		R1 (Ω)	Y ₀₁ x10 ⁻⁴ (mho.s ⁿ)	n1	C _{HF} (μ f)	R2 (Ω)	Y ₀₂ x10 ⁻⁴ (mho.s ⁿ)	n2	R3 (Ω)	Y ₀₃ x10 ⁻⁴ (mho.s ⁿ)	n3
Libre de inhibidor	33	89	5.4	0.74	180	352	2.3	0.88	3534	24	0.56
FIH	29	688	5.8	0.82	470	3400	10	0.73	1580	78	1
IH	36	29	4.3	0.81	150	155	0.42	1	8535	13	0.41
AE	43	779	5.2	0.83	431	389	16	1	1753	33	0.71

7.3.1 Análisis de las altas frecuencias

En el caso de los valores de la R_s , se observa un pequeño incremento en las películas formadas en presencia de algún inhibidor, en comparación con la película libre de ellos, siendo el de mayor magnitud el correspondiente al **AE**. Al parecer, la presencia de esta especie durante la formación de la película, da como resultado un producto de corrosión más resistivo en comparación con las otras películas. En consecuencia, en esta misma película se observa el valor más grande de la R_f , indicando que la oxidación del *Fe* también está más impedida ($779 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

En las películas formadas en presencia de la **IH** y la **FIH**, también presenta un ligero incremento de la R_s , la resistencia a la transferencia de carga R_f , es un orden de magnitud menor que en el **AE**. Aparentemente las películas crecidas con ayuda de la **IH** y la **FIH**, son menos resistivas que en el **AE**, y la misma película libre de inhibidor; de manera que su mecanismo de inhibición (**IH**, **FIH**), es totalmente diferente y no parece ser tan dependiente de la conducción electrónica.

En la figura **7.14a** se presenta el intervalo de frecuencias correspondiente a la parte capacitiva, de las películas formadas con el programa de pulsos en presencia de algún inhibidor. En esta figura se observa que la película formada en presencia de la **IH** (fig. **7.14a III**), la capacitancia se manifiesta en el intervalo de frecuencias más alto, y con el menor atraso de la corriente, en comparación con la película crecida sin inhibidor (fig. **7.13a I**); de manera que se asemeja más a un estado de *adsorción activa*, y no a un estado de *adsorción pasiva*, como en la película sin inhibidor. La capacitancia de las películas correspondientes al **AE** y la **FIH**, se manifiesta a frecuencias más bajas, junto con un mayor atraso de la corriente; inclusive, se manifiesta a valores de la frecuencia y del ángulo de fase, menores a los definidos en la *adsorción pasiva* (sección **5.2.2.5**). Este comportamiento es un indicativo de que se presenta un mecanismo de inhibición similar para ambas especies (**AE** y **FIH**), cuya manifestación podría estar relacionada con el segundo tipo de película que se observa en las micrografías de SEM del **AE** (fig. **7.11 b** y **c**); donde la superficie lisa y compacta, se asemeja a la observada en la **FIH** (fig. **7.12**).

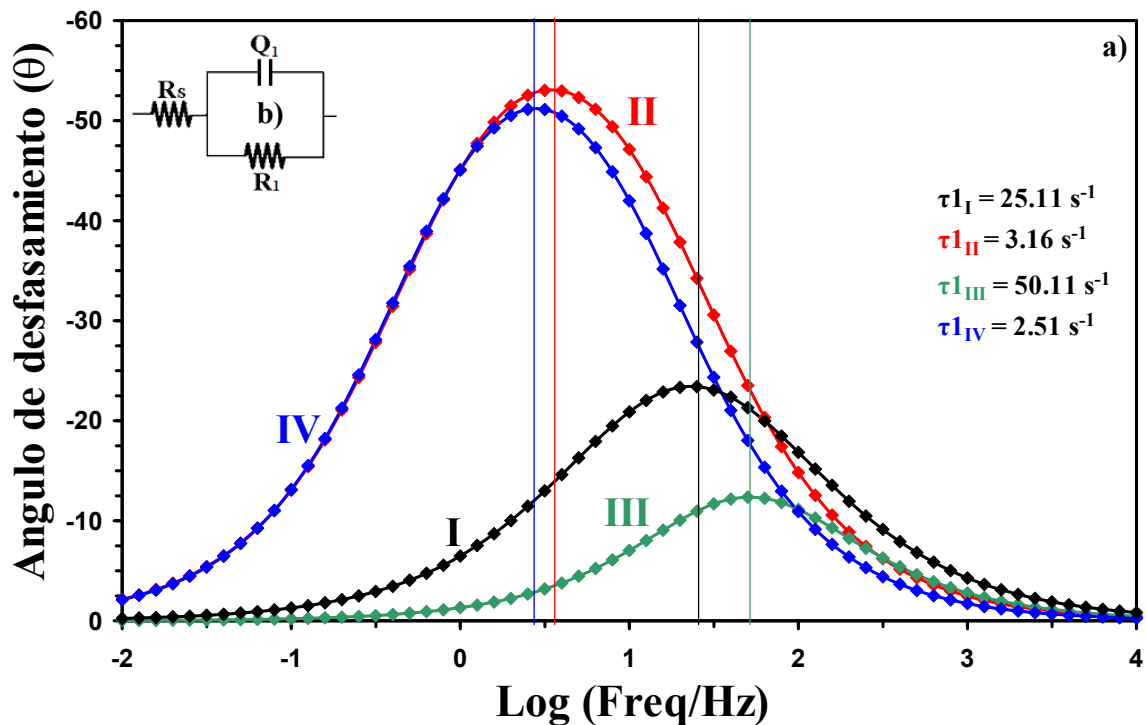


Figura 7.14.- (a) Diagrama del ángulo de desfaseamiento construido con el circuito equivalente mostrado en (b), utilizando los valores de R_1 - Q_1 y n_1 de la tabla #, con el fin de determinar las constantes de tiempo asociadas a la capacitancias de las películas formadas electroquímicamente en el MAAC, (I) sin inhibidor y en presencia de (II) 16 ppm de FIH, (III) 2 ppm de IH y (IV) 4 ppm de AE.

7.3.2 Análisis de las frecuencias medias

Continuando con la estrategia del análisis gráfico de cada constante de tiempo, a continuación se presenta la zona de dominio correspondiente a la difusión química de Fe (fig. 7.14a). Se observa que en el caso de la película formada con la **IH** (fig. 7.14a **III**), se manifiesta a un valor de la frecuencia demasiado alto en comparación con las demás películas, inclusive se traslapa con la constante capacitiva.

Este comportamiento indica que la **IH** modificó las propiedades químicas de los productos de corrosión, provocando que la difusión química de Fe sea más rápida; muy probablemente por la presencia de las especies intermediarias ricas en Fe^{2+} , mencionadas en el análisis del RRP de la segunda etapa del pulso de reducción (sección 7.1.1.2.2). Así

mismo, este comportamiento también sugiere, que las reacciones subsiguientes a la difusión de *Fe*, deberían presentarse a una velocidad más alta de lo normal.

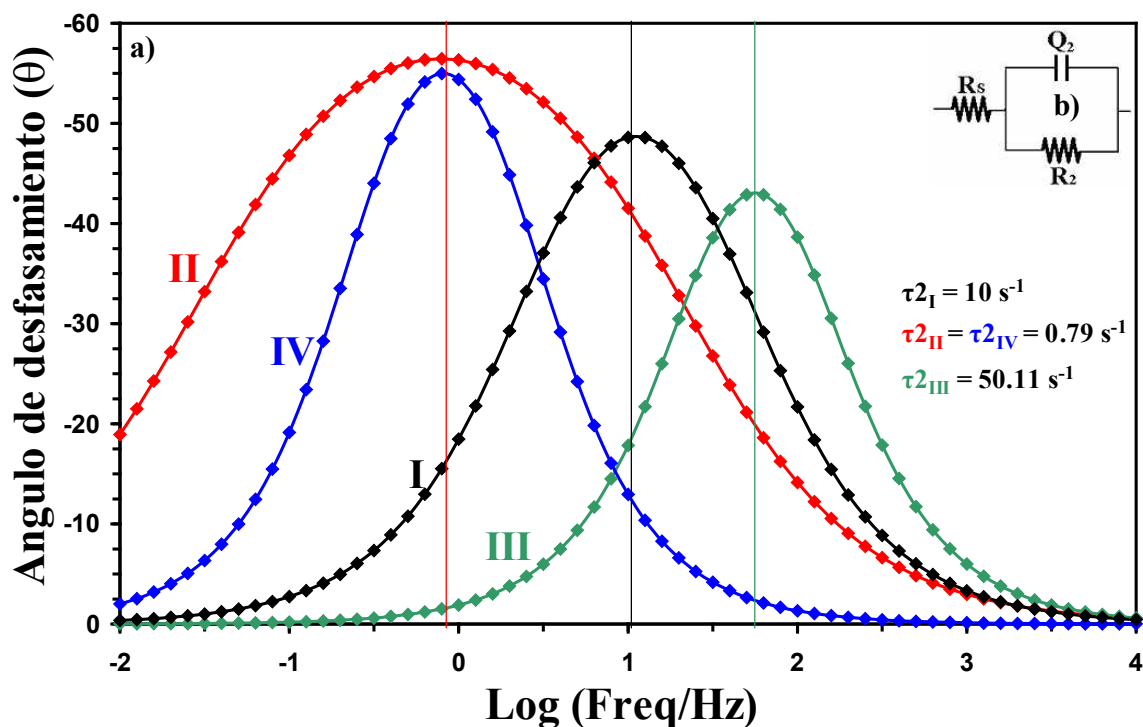


Figura 7.15.- (a) Diagrama del ángulo de desfaseamiento construido con el circuito equivalente mostrado en (b), utilizando los valores de R_2 - Q_2 y n_2 de la tabla #, con el fin de determinar las constantes de tiempo asociadas a la capacitancias de las películas formadas electroquímicamente en el MAAC, (I) sin inhibidor y en presencia de (II) 16 ppm de FIH, (III) 2 ppm de IH y (IV) 4 ppm de AE.

La película crecida en presencia de AE (7.15a IV), muestra una difusión típica de *Fe* para un estado de *adsorción pasiva*, con la peculiaridad de que se manifiesta a frecuencias más bajas de lo normal (casi media década de frecuencia), que las observadas a lo largo de este trabajo; de manera que las reacciones de finidas en la sección 5.3.2, se llevan a cabo más lentamente, muy probablemente por que la relación *Fe/O* y/o *Fe/S*, es mucho más pequeña que en comparación con película formada con la **III**.

Adicionalmente, al comparar las imágenes de SEM de las películas formadas en presencia del AE y la **III**, existe una marcada diferencia entre la segunda y tercera superficies del AE (daños localizados, fig. 7.11 a y b), con respecto a la superficie homogénea de la **III**

(fig. 7.10). De manera que el comportamiento difusional de Fe en el **AE**, muy probablemente se encuentra relacionado con estas diferencias superficiales.

En el caso de la película formada con ayuda de la **FIH**, se observa una difusión de Fe que abarca poco más de 4 décadas de frecuencia (fig. 7.15a II), sobrepasando los límites asociados al estado de *adsorción pasiva* (3 décadas de frecuencia); además, se manifiesta a una frecuencia similar a la observada en el **AE**. Este hecho sugiere que la difusión de Fe que se observa en la **FIH**, depende mayormente de la transformación de las especies formadas por el **AE**; por ser las reacciones más lentas (fig. 7.15a IV).

El amplio intervalo de frecuencias donde se manifiesta la difusión de Fe , muy probablemente se encuentra relacionado con el efecto dispersante que tiene la **IH** sobre el **AE** (véanse las fig. 7.10 y 7.11). Este fenómeno da como resultado, distintos grados de interacción (ó de contacto físico), entre las reacciones de transformación debidas a cada componente, que a su vez modifican la frecuencia a la que se presentan dichas reacciones.

7.3.3 Análisis de las bajas frecuencias

La representación gráfica de la parte difusional de H^0 , de las películas formadas en presencia de inhibidor, se presenta en la figura 7.16. En el caso de la **IH**, se observa un comportamiento totalmente distinto al definido para una difusión de H^0 (fig. 7.16a III). El valor de 0.41 del factor de regresión del elemento de fase constante n_3 , sugiere que el atraso en la corriente que se observa en este intervalo de frecuencias, más bien corresponde a una difusión del tipo Warburg desde el seno de la solución (obsérvese la pendiente cercana a los 45° en el espectro complejo de la fig. 7.13a III).

Este comportamiento sustenta que la **IH**, ha inhibido las reacciones relacionadas con la formación de H_2 , como se ha planteado en las secciones anteriores; corroborando de manera cuantitativa, las suposiciones empíricas a nivel de campo, acerca de que la **IH** inhibe la formación de ampollas en los cupones de acero.

El **AE** por el contrario, presenta un comportamiento mucho más cercano a una difusión de H^0 . de manera que el producto de corrosión debido a esta especie no inhibe por completo la formación de H_2 , como lo hace la **IH**. Esto querría decir que el comportamiento del RRP del segundo pulso de reducción debido al **AE** (fig. 7.9 IV), se encuentra relacionado con un favorecimiento en la formación de especies intermediarias de Fe^{2+} , así como también, con la generación de H_2 .

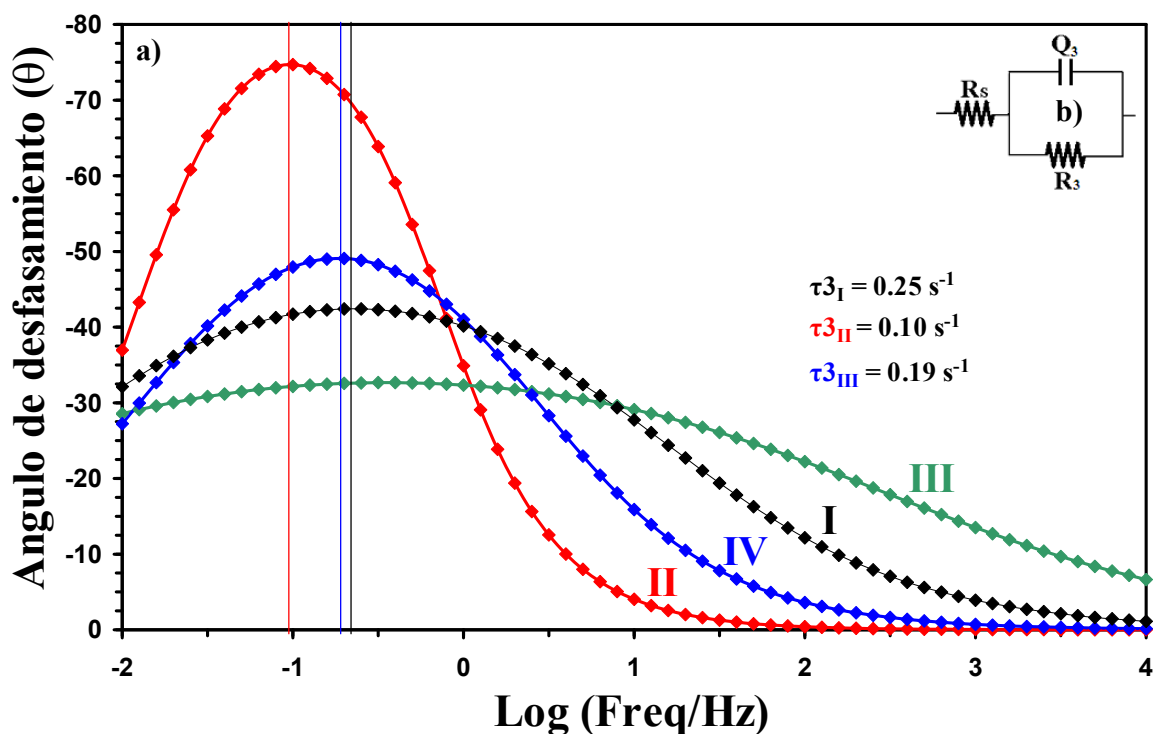


Figura 7.16.- (a) Diagrama del ángulo de desfasamiento construido con el circuito equivalente mostrado en (b), utilizado los valores de R_3 - Q_3 y n_3 de la tabla #, con el fin de determinar las constantes de tiempo asociadas a la capacitancias de las películas formadas electroquímicamente en el MAAC, (I) sin inhibidor y en presencia de (II) 16 ppm de FIH, (III) 2 ppm de IH y (IV) 4 ppm de AE.

En el caso de la **FIH** se observa una difusión de H^0 típica de un recubrimiento compacto homogéneo (fig. 7.16 II); además, demuestra que la presencia del **AE** dentro de la formulación, favorece las reacciones de transferencia de carga que tienen que ver con la formación de H_2 (ver los RRP de la figura 7.9 IV). Este comportamiento evidencia la existencia de una sinergismo entre los componentes de la formulación.

7.4 MECANISMOS DE INHIBICIÓN

7.4.1 Imidazolina Hidroxiléica (IH)

A continuación se resumen las propiedades de los productos de corrosión formados con el programa cíclico de pulsos de potencial, en presencia de los diferentes químicos inhibidores (**FIH**, **IH** y **AE**). Para este propósito se retomará la ecuación “5” que define la Q_t de formación de película, como la suma de las cargas debidas a cada reacción de transferencia de carga; pero ahora, en presencia de cualquier inhibidor. En el caso de la **IH**, la $Q_t(IH)$ se define como:

$$Q_t(IH) = Q(A)_{IH} + Q(B) + Q(C) + .. \quad (7.8)$$

donde $Q(A)_{IH}$ representa la carga debida a la modificación de la reacción de transferencia de carga “A”, debido a la presencia de la **IH**. Así mismo, de acuerdo a la ecuación “7.6”, la $Q_t(IH)$ puede escribirse como la sumatoria de cargas de cada pulso de oxidación y de reducción, que a su vez se dividen en tres y dos etapas respectivamente.

$$Q_{IH} = \sum_{n=1}^{\infty} [Q_{T1_{ox}} + ETP2_{ox} + ETP3_{ox}] + \sum_{n=1}^{\infty} [Q_{T1_{red}} + ETP2_{red}] \quad (7.9)$$

Donde el ETP_{ox} y ETP_{red} son las cargas debidas a cada etapa de los pulsos de oxidación y de reducción, respectivamente.

De la información de los transientes de carga de la película crecida en presencia de la **IH**, se determinó que esta especie favorece la aparición de dos cargas adicionales que no se encuentran presentes en la película libre de inhibidor, estas son: la $Q(Fe^{2+})_{IH}$ que representa la aparición de especies intermediarias de Fe^{2+} (segunda etapa del pulso de reducción, fig. 7.9), y la $Q(Fe^{2+ \rightarrow 3+})_{IH}$, que corresponde a la oxidación de las especies intermediarias, durante la primera etapa del pulso de oxidación (fig. 7.4). Este comportamiento se sustenta en el enriquecimiento de Fe^{2+} que sufre la película, como lo

sugiere el correspondiente valor de R_I de la tabla 7.2 (recuérdese que este parámetro simboliza la reacción de oxidación de Fe^0 a Fe^{2+}); así como también, la rápida difusión química de Fe , que se describió en la sección 7.3.2.

También hay que tomar en cuenta, que la **IH** inhibe las reacciones que tienen que ver con la formación del H_2 , de tal forma que la $Q(A)_{IH}$ ó $Q(H_2)_{IH}$, prácticamente toma un valor de cero (ver el comportamiento difusional de H^0 , de la figura 7.16 III). Es así como la $Q_i(IH)$ se puede representar como:

$$Q_i(IH) = Q(Fe^{2+})_{IH} + Q(Fe^{2+ \rightarrow 3+})_{IH} + Q(B) + Q(C) + .. \quad (7.10)$$

Donde las reacciones B , C , ..., podrían mantenerse inalteradas por la difusión constante de especie electroactiva (ver la difusión tipo Warburg en la fig. 7.13 a y b). Este comportamiento implícitamente muestra que la constante de velocidad formación de los intermediarios de Fe^{2+} , es más grande, que su velocidad de oxidación, Así como también, que las propiedades eléctricas de estas especies, tienen un efecto dominante sobre la reactividad de toda la interfase.

7.4.2 AMINOÉTER (AE).

Por analogía con la ecuación “7.9”, la siguiente ecuación describe la relación existente entre las diversas reacciones de transferencia de carga debidas a la presencia del **AE**, y la carga resultante del programa cíclico de pulsos de potencial óxido-reducción.

$$Q = Q_{AE} + \sum_{n=1}^{\infty} [ETP1_{ox} + ETP2_{ox} + ETP3_{ox}] + [ETP1_{red} + ETP2_{red}] \quad (7.11)$$

Donde la $Q(B)_{AE}$, representa la carga de la reacción “B”, que ha sido disminuida por la presencia del **AE**. En este caso, $Q(B)_{AE}$ se asocia con la reacción de oxidación del acero, puesto que es la reacción de transferencia de carga más impedida en la película formada

en presencia del **AE** (ver valor correspondiente de R_I de la tabla 7.2, y el % $INH(AE)$ de la tabla 7.1).

De acuerdo al análisis de la segunda etapa del transiente de reducción, el **AE** también fomenta la aparición de cargas adicionales, que pueden provenir de la formación de especies intermedias de Fe^{2+} ($Q(Fe^{2+})_{AE}$), cuyo origen es totalmente distinto a su contraparte en la **IH**. Recuérdese que en el caso de la **IH**, se presenta un enriquecimiento de Fe (ver el valor de la R_I en la tabla 7.2), mientras que el **AE**, no ocurre este fenómeno. Así mismo, en este mismo pulso de reducción, también se presenta una carga adicional proveniente de la formación de H_2 ($Q(H_2)_{AE}$), como lo demuestra el comportamiento difusional de H^0 debido al **AE** (fig. 7.16 IV).

En el caso del primer transiente de oxidación, los RCP muestran la existencia de una carga adicional, con respecto a la película libre de inhibidor. Esta carga $Q(Fe^{2+ \rightarrow 3+})_{AE}$, tiene su origen en la oxidación de las especies intermediarias que se generaron durante el pulso de reducción; así como también, por la misma oxidación de la película, que se encuentra en estado de *adsorción pasiva*. De manera que la $Q(Fe^{2+ \rightarrow 3+})_{AE}$, depende del estado de adsorción de la película, y no del un enriquecimiento de Fe debido a la **IH**.

Es así como la carga de formación de película en presencia de **AE**, puede expresarse como:

$$Q_i(AE) = Q(Fe^{2+})_{AE} + Q(Fe^{2+ \rightarrow 3+})_{AE} + Q(H_2)_{AE} + Q(C)_{AE} + .. \quad (7.12)$$

Donde la $Q(C)_{AE}$ debida a la reacción “C”, debe de sufrir alguna disminución por el estado de *adsorción pasiva* en el que se encuentra la película formada con ayuda del **AE**.

7.4.3 FORMULACIÓN DEL INHIBIDOR (IH + AE).

Para el caso de la película formada en presencia de la **FIH**, se considerara a la carga de formación $Q_t(FIH)$, como la suma de las cargas correspondientes a la **IH** y el **AE**, con el objetivo de identificar las distintas interacciones entre ambos componentes de la **FIH**.

$$Q(FIH)_t = Q(IH)_t + Q(AE)_t \quad (7.13)$$

Sustituyendo $Q(IH)_t$ y $Q(AE)_t$, por las ecuaciones 10 y 12:

$$Q(FIH)_t = [Q(Fe^{2+})_{IH} + Q(Fe^{2+ \rightarrow 3+})_{IH} + Q(B) + Q(C)] + \\ + [Q(Fe^{2+})_{AE} + Q(Fe^{2+ \rightarrow 3+})_{AE} + Q(H_2)_{AE} + Q(C)_{AE}] + .. \quad (7.14)$$

La primer interacción entre la **IH** y el **AE**, se presenta en la carga debida a la formación de las especies intermedias ($Q(Fe^{2+})$). De acuerdo al valor de la R_I de la película formada con la **FIH** (tabla 7.2), la reacción de oxidación del acero se ve más impedida en esta película; con respecto a la película formada con la **IH**. Este comportamiento sugiere que dentro de la formulación, el **AE** interfiere con la **IH** “*inhibiendo la reacción de oxidación de acero, que en principio es favorecida por la IH*” (sección 6.2.1.1 y 6.2.1.2).

De manera que en la película formada con la **FIH**, la $Q(Fe^{2+})_{FIH}$ mayormente depende del mecanismo asociado al **AE**:

$$Q(Fe^{2+})_{FIH} \approx Q(Fe^{2+})_{AE} \quad (7.15)$$

La segunda interacción entre los componentes de la formulación, corresponde a la oxidación de los intermediarios de Fe^{2+} ($Q(Fe^{2+ \rightarrow 3+})_{AE}$). Como las especies intermediarias provienen en su mayoría de la presencia del **AE** (ec. 7.15), cabría esperar que su oxidación siguiera el mismo mecanismo del **AE**. Este comportamiento se sustenta en el estado de *adsorción pasiva* en el que se encuentra la película formada en presencia de la **FIH**.

$$Q(Fe^{2+ \rightarrow 3+})_{FIH} \approx Q(Fe^{2+ \rightarrow 3+})_{AE} \quad (7.16)$$

Otra interferencia que se suscita entre el **AE** y la **IH**, tiene que ver con la difusión de H^0 , que se observa en la película formada con la **FIH** (fig. 7.16 II). Como la **IH** inhibe casi en su totalidad las reacciones asociadas a la formación de H_2 , las propiedades debidas al **AE**, de nuevo dominan sobre el mecanismo asociado a la **IH**, de tal forma que la $Q(H_2)$ proviene en su mayoría de la $Q(H_2)_{AE}$.

$$Q(H_2)_{AEFIH} \approx Q(H_2)_{AE} \quad (7.17)$$

Con las aproximaciones anteriores se puede representar a la $Q_i(FIH)$ como:

$$Q_i(FIH) \approx Q(Fe^{2+})_{AE} + Q(Fe^{2+ \rightarrow 3+})_{AE} + Q(H_2)_{AE} + Q(C) + .. \quad (7.18)$$

Donde la $Q(C)$ debe de sufrir una modificación por el estado de adsorción pasiva de la película con **FIH**.

De acuerdo a esta última ecuación “*el mecanismo de inhibición debido al AE, tiene un efecto dominante sobre las reacciones de transferencia de carga (oxidación de Acero)*”, que se presentan en la interfase *Acero/Película/Solución*. Por el contrario, “*la IH es responsable de la formación de un recubrimiento homogéneo, donde se inhibe la formación de H_2* ”. De esta manera la interacción directa de ambos componentes, da como resultado simultáneamente, una disminución de la velocidad de la oxidación del acero, así como, la modificación de los procesos difusionales que tienen lugar dentro de la película de productos de corrosión.

Capítulo 8

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

8 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Los resultados obtenidos con las diferentes espectroscopias y microscopias aquí presentadas, aportaron información química y superficial, que da sustento a los estudios y modelos fenomenológicos utilizados con anterioridad, en la caracterización del mecanismo de corrosión del Acero 1018 en presencia del medio amargo alcalino, MAA. Se ha demostrado, en este trabajo, que el comportamiento electroquímico (por espectroscopia de impedancia electroquímica, EIS) de las películas de corrosión, depende directamente de las especies químicas que las forman, así como también de su naturaleza física (rugosidad).

Esta relación directa permitió plantear un modelo que describe aceptablemente el comportamiento fisicoquímico de las películas de corrosión, basándose en los fenómenos de adsorción que se llevan a cabo en la interfase *Película/Solución*, que determinan la evolución de toda la interfase mediante un ciclo repetitivo de conversión de especies químicas. Este ciclo comprende desde la adsorción de especie electroactiva, hasta la formación de óxidos, carbonatos y sulfatos de hierro (productos finales de más alto número de oxidación), dando lugar a una cadena de reacciones secuenciadas, cuya aparición modifica el entorno químico del catión de *Fe* (hierro oxidado), traduciéndose como una “*difusión química de los cationes de hierro*”.

Dentro de la cadena de reacciones antes mencionada, se presenta la descomposición de hidróxidos, ácido sulfhídrico y la misma agua, que generan en algún punto de la reacción “ H^0 ”, el cual puede perderse en la solución, ó difundir hacia el interior de la película, en cuyo caso se genera la llamada difusión de H^0 , generadora de ampollas y picaduras.

Ambos comportamientos difusionales se mantienen hasta que se la interfase *Película/Solución* se satura de carga negativa por la adsorción de especie electroactiva; en este punto, la difusión de H^0 disminuye hasta desaparecer por la falta de hidrógeno; mientras que la difusión de iones hierro, se ve disminuida, ya que ocurre un enriquecimiento de cationes de *Fe* en la interfase *Acero/Película*. De esta manera la

oxidación nunca se detiene, sólo disminuye en intensidad, hasta se vuelve a activar la absorción de especie electroactiva.

Este modelo complementario de estados de adsorción, fue lo suficientemente sólido como para describir la aparición de daños relacionados con el H , de una magnitud pequeña (micropicaduras); no así con daños de mayor escala como los presentados en el capítulo 6, donde el mismo espectro de EIS, y el Modelo de circuitos equivalentes, pierden su significado físico original, para describir aparentemente un estado de corrosión limitado por difusión. Sin embargo la presencia de una película adyacente al daño por H , sugiere un la presencia de otro tipos de fenómenos que quizá se manifiestan más lentamente. Cualitativamente, el espectro de EIS y su interpretación con circuitos equivalentes, promete ser una herramienta útil para identificar la presencia de ampollas y picaduras por H , típicas de las industrias de procesamiento de petróleo.

Así mismo, al utilizar el modelo de estados de adsorción en películas de corrosión, crecidas en presencia de la formulación de inhibidor, y sus componentes por separado, se observó que estos agentes modifican el estado de adsorción de película, y en consecuencia, toda la secuencia de reacciones químicas que forman los productos de corrosión. La prueba más importante de este hecho, son las micrográficas de SEM de las películas crecidas en presencia de cada inhibidor, donde cada especie (incluyendo la formulación), forma una superficie totalmente distinta.

Además fue posible plantear que el agente químico “1-(hidroxietano)-2-(8-Heptaceno)imidazolina“, impide las reacciones de transferencia de carga que tienen que ver con la formación de H_2 , aparentemente “sin interrumpir la oxidación del acero”. Corroborando el conocimiento mayormente empírico de que este tipo de especies químicas, eliminan la aparición de daños por acumulación de H_2 . En el caso del agente secundario de la formulación “(N-metilfenil-N-hidroxietano)dimetileter” (utilizado como un agente solubilizante), se encontró que esta especie “sí disminuye en intensidad la reacción de oxidación del acero, “*sin la formación en exceso de H* ” (en comparación con la película formada sin ningún inhibidor).

La acción de ambos componentes en conjunto, conlleva a la formación de una película de productos de corrosión donde se encuentran presentes las principales características protectoras debidas a cada componente (efecto sinérgico), confiriéndole un mayor carácter protector de la corrosión, con respecto a cualquier componente por sí solo.

Esta metodología de análisis permite plantear su posible escalamiento a nivel de campo, para caracterizar electro y espectroscópicamente, los diferentes tipos de corrosión que se presentan en las plantas de procesamiento, de las cuales se conocen sus consecuencias, pero no en su totalidad, sus orígenes. Además, esta herramienta permite evaluar directamente las acciones consecuentes a la adsorción de inhibidores como las reacciones de transferencia de carga, que en muchas ocasiones son omitidas por el aparente poder de adsorción de los inhibidores para formar una película aislante.

BIBLIOGRAFIA:

- [1] American Petroleum Institute, *Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry*, document #571, first edition, december 2003.
- [2] Baboian, Robert, Editor, *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*, ASTM, 1995.
- [3] Annual book of ASTM standards, vol. 03.02, 1990.
- [4] A. Edwards, C. Osborne, S. Webster, D. Klenerman, M. Joseph, P. Ostovar, M. Doyle, *Corrosion Science*. 36 (1994) 315.
- [5] C-O. A. Olsson, P. Agerwal, M. Frey, D. Landolt, *Corrosion Science* 42 (2000) 1197.
- [6] Lj. M. Vračar, D. M. Dražić, *Corrosion Science*. 44 (2002) 1669.
- [7] G. Bertrand, E. Rocca, C. Savall, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 489 (2000) 38.
- [8] P. A. Brooksby, W. R. Fawcett, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 807.
- [9] N. Nacayama, A. Obuchi, *Corrosion Science* 45 (2003) 2075.
- [10] Lj. M. Vracar, D. M. Drazic, *Corrosion Science* 44 (2002) 1669).
- [11] *Surface Analysis - The principal techniques*. Edited by John C. Vickerman, John Wiley & Sons. 1997.
- [12] Y. C. Lee, P. A. Montano. *Surface Science*. 143 (1984) 442.
- [13] V. S. Sastri, M. Elboudjaini, J. R. Brown, J. R. Perumareddi. *Corrosion Science* 52 (6) (1996) 447.
- [14] W. S. Li, J. L. Luo, *Corrosion Science*. 44 (2002) 1695.
- [15] F. Mansfeld, M. W. Kending. *Journal of Electrochemical Soc.* 132 (2) (1985) 290.
- [16] *Corrosion and Corrosion Control*. Herbert H. Uhlig, R. Winston Revie. 2nd ed. John Wiley & Sons. 1985.
- [17] F. F. Marzo, A. Altube, A. R. Pierna, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2265.
- [18] U. Rammelt, P. T. Nguyen, W. Plieth, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1257.
- [19] R. Cabrera-Sierra, I. García, E. Sosa, T. Oropeza, I. González, *Electrochimica. Acta* 46 (2000) 487.
- [20] E. Sosa, R. Cabrera-Sierra, Marina E. Rincon, M. T. Oropeza, I. González, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1197.
- [21] E. Sosa, R. Cabrera-Sierra, I. García, E. Sosa, M. T. Oropeza, I. González, *Corrosion Science* 44 (2002) 1515.
- [22] R. Cabrera-Sierra, M. Miranda-Hernández, E. Sosa, T. Oropeza, I. González, *Corrosion Science* 43 (2001) 2305.
- [23] A. G. B. Williams, M. M. Scheder, *Environmental Science & Technology*. 38 (2004) 4782.

- [24] J. Bisquert, V. Halpern, F. Henn, *The Journal of Chemical Physics* 122 (2005) 122.
- [25] A. N. Kuzuykov, Y. Y. Nikhayanenko, V. A. Levchenko, *International Journal of Hydrogen Energy* 27, (2002) 813.
- [26] R. Cabrera-Sierra, E. Sosa, M. T. Oropeza, I. González, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2149.
- [27] *Impedance Spectroscopy*, Edited J. by Ross Macdonald, John Wiley & Sons. 1987.
- [28] J. Weissenrieder, M. Göthelid, M. Mansson, *Surf. Sci.* 527 (2003) 163.
- [29] H. W. Nesbitt, M. Scaini, H. Höchst, *American Mineralogist* 85 (2000) 850.
- [30] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, N. S. McIntyre, *Surf. Sci.* (2004) artículo en prensa.
- [31] V. S. Sastri, M. Elboujdaini, J. R. Brown, *Corros. Sci.* 52 (1996) 447.
- [32] I. Olefjord, B. Brox, U. Jelvestam, *Electrochem. Sci. and Technology* 133 (1985) 2854.
- [33] <http://srdata.nist.gov/xps>
- [34] S. J. Roosendaal, B. Van Asselen, J. W. Elsenaar, *Surf. Sci.* 442 (1999) 329.
- [35] J. K. Heuer, J. F. Stubbins, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1231.
- [36] D. Brion, *Appl. Surface Sci.* 5 (1980) 133.
- [37] R. K. Rath, S. Subramanian, T. Pradeep, *J. Colloid Interface Sci.* 229 (2000) 82.
- [38] M. Ishida, N. Akao, N. Hara, *Electrochemical Society Proceedings* 42 (1999) 305.
- [39] A. Oszkó, J. Kiss, I. Kiricsi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 2565.
- [40] Th. Mayer, *Appl. Surface Sci.* 179 (2001) 257.
- [41] P. Li, J. Y. Lin, L. Tan, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 605.
- [42] N. Ochoa, G. Baril, F. Moran, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 497.
- [43] cita incompleta
- [44] K. L. Smith, J. S. Hammond, *Appl. Surface Sci.* 22/23 (1985) 288.
- [45] A. N. Buckley, *Appl. Surface Sci.* 20 (1985) 472.
- [46] A. Parker, C. Klauber, A. Kougianos, *Hydrometallurgy* 71 (2003) 265.
- [47] J. A. Leiro, S. Mattila, *Surf. Sci.* 547 (2003) 157.
- [48] G. Panzner, B. Egert, *Surf. Sci.* 144 (1984) 651.
- [49] P. Velásquez, J. R. Ramos-Barrado, R. Cordova, *Surf. Interface Anal.* 30 (2002) 149.
- [50] E. Godočiková, P. Baláž, Z. Bastl, *Appl. Surface Sci.* 200 (2002) 36.
- [51] cita incompleta

- [52] N. Sato, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1525
- [53] N. Sato, *Electrochemical Proceedings* 99-42, 281.
- [54] M. Datta, D. Landolt, *Electrochim. Acta* 25 (1980) 1255.
- [55] M. Sakashita, N. Sato, *Electrochem, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 62 (1975) 127.
- [56] K. Deshpande, M. Nersesyan, A. Mukasyan, A. Varma. American Chemical Society. Artículo en prensa.
- [57] G. Magnacca, G. Cerrato, C. Morterra, M. Signortto. *Chem. Mater.* 15 (2003) 675.
- [58] E. M. Moreno, M. Zayar, M. P. Morales, J. Serna. *Langmuir* 18 (2002) 4978.
- [59] D. K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang, M. Muhammed. *Chem. Mater.* 15 (2003) 1617.
- [60] F. S. Yen, W. Ch. Chen, J. M. Yang, Ch. T. Hong. *Nano Letters* 2 (2002) 245.
- [61] C. R. Usher, C. A. Cleveland Jr., D. R. Strongin, M. A. Schoonen. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5604.
- [62] L. Zang, M. Zhou, L. shao, W. Wang. *J. Phys. Chem.* 105 (2001) 6998.
- [63] S. Music', G. P. Santana, G. Šmit, V. K. Garg. *Croatica Chemica Acta* 72 (1999) 87.
- [64] X. Zhang, M. J. Borda, M. A. Schoonen, D. R. Strongin. *Langmuir* 19 (2003) 8787.
- [65] X. Chen, Z. Wang, X. Wang, J. Wan. *Inorg. Chem.* 44 (2005) 951.
- [66] R. Cabrera-Sierra, N. Batina, I. González, *Mat. Chem. And Phys.* 96 (2006) 343.
- [67] R. Cabrera-Sierra, E. Sosa, M. T. Oropeza, I. González, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2149.

LISTA DE FIGURAS

- 1.1 Esquema generalizado de una planta de coquización.
- 2.1 Daños por corrosión, típicos de la presencia del MAA.
- 2.2 Representación de las principales características de un inhibidor de corrosión del tipo filmico.
- 2.3 Circuito Eléctrico empleado en la interpretación de los espectros de EIS.
- 4.1 Disposición del dispositivo de montaje del electrodo de acero 1018.
- 4.2 Inhibidores de corrosión de prueba.
- 5.1 Monitoreo del E_{corr} de la interfase primaria Acero/Película/Solución.
- 5.2 Espectros de EIS correspondientes a los productos de corrosión formados por tiempos de inmersión menores a 72 horas.
- 5.3 Espectros de EIS correspondientes a los productos de corrosión formados por tiempos de inmersión durante el intervalo de tiempo de 3 a 15 días.
- 5.4 Espectro representativo de XPS, de la película formada después de 15 días de inmersión en el MAA.
- 5.5 Espectro de XPS de $Fe\ 2p$.
- 5.6 Espectro de XPS de $O\ 1s$.
- 5.7 Espectro de XPS de $N\ 1s$.
- 5.8 Espectro de XPS de $C\ 1s$.
- 5.9 Espectro de XPS de $S\ 2p$.
- 5.10 Emisión total de fotoelectrones, en función del tiempo de inmersión del acero en el MAA.
- 5.11 Emisión total de fotoelectrones, en función del tiempo de inmersión del acero en el MAAC.
- 5.12 Representación gráfica de los fenómenos de adsorción de especies portadoras de carga negativa, que controlan el mecanismo de corrosión del acero 1018 inmerso en el MAA.
- 5.13 Espectros de NIRS de las películas formadas en el MAA controlando el tiempo de inmersión.
- 5.14 Micrografías de STM y SEM de la superficie del Acero 1018 libre de productos de corrosión.
- 5.15 Micrografías de STM y SEM de la superficie de la película formada después de tres días de inmersión en el MAA.
- 5.16 Micrografías de STM de la superficie de la película formada después de cinco días de inmersión en el MAA.
- 5.17 Micrografías de STM de la superficie de la película formada después de diez días de inmersión en el MAA.
- 5.18 Micrografías de STM de la superficie de la película formada después de quince días de inmersión en el MAA.
- 5.19 Diagrama del ángulo de fase correspondiente al circuito R_s en serie con el arreglo R_1-Q_1 , que representa el intervalo de frecuencias donde se manifiesta el comportamiento capacitivo de los productos de corrosión.
- 5.20 Diagrama del ángulo de fase correspondiente al circuito R_s en serie con el arreglo R_2-Q_2 , que representa el intervalo de frecuencias donde se manifiesta la difusión química de los cationes de Fe .
- 5.21 Diagrama del ángulo de fase correspondiente al circuito R_s en serie con el arreglo R_3-Q_3 , que representa el intervalo de frecuencias donde se manifiesta la difusión del H^0 .
- 6.1 Transientes de carga de oxidación correspondientes a las películas formadas con los sobrepotenciales de oxidación.
- 6.2 Micrografía de SEM de la película de corrosión formada con el sobrepotenciales de +100 mV.
- 6.3 Micrografía de SEM de la película de corrosión formada con el sobrepotencial de +200 mV en presencia de picaduras.
- 6.4 Micrografía de SEM de la película de corrosión formada con el sobrepotencial de +300 mV en presencia de picaduras, daños granulares y película.
- 6.5 Micrografía de SEM de la película de corrosión formada con el sobrepotencial de +400 mV en presencia de granos huecos y daños extremos.

- 6.6 Espectros de infrarrojo de reflectancia difusa correspondiente a las películas formadas con los sobrepotenciales de oxidación.
- 6.7 Diagramas de caracterización de EIS de las películas formadas con los sobrepotenciales de oxidación.
- 6.8 Circuitos equivalentes de 3, 2 y 1 constante de tiempo, empleados en la simulación de los espectros de EIS de las películas formadas con los pulsos simples de oxidación.
- 6.9 Diagrama del ángulo de fase correspondiente al circuito R_s en serie con el arreglo R_1-Q_1 , que representa el intervalo de frecuencias donde se manifiesta la capacitancia de la película formada con el sobrepotencial de +100 mV.
- 6.10 Diagrama del ángulo de fase correspondiente al circuito R_s en serie con el arreglo R_2-Q_2 , que representa el intervalo de frecuencias donde se manifiesta la segunda constante de tiempo de la película formada con el sobrepotencial de +100 mV, +200 y +300 mV.
- 6.11 Diagrama del ángulo de fase correspondiente al circuito R_s en serie con el arreglo R_3-Q_3 , que representa el intervalo de frecuencias donde se manifiesta la tercer constante de tiempo de las películas formadas con el sobrepotencial de +100 mV, +200 y +300 y +400 mV.
- 6.12 Carga acumulada secuencial, correspondiente al programa cíclico de pulsos de potencial de óxido-reducción.
- 6.13 Transientes de carga correspondientes a los pulsos de oxidación del programa cíclico de formación de película.
- 6.14 Derivada de la carga de oxidación con respecto al tiempo ó Ritmo de crecimiento de Película (RCP), en función del número de pulso del programa cíclico de formación de película.
- 6.15 Transientes de carga correspondientes a los pulsos de reducción del programa cíclico de formación de película.
- 6.16 Derivada de la carga de reducción con respecto al tiempo ó Ritmo de reducción de Película (RRP), en función del número de pulso del programa cíclico de formación de película.
- 6.17 Micrografía de SEM de la película formada con el programa cíclico de pulsos de potencial de óxido-reducción.
- 6.18 Diagramas de caracterización de EIS del acero recién inmerso en el MAA, la película formada con el programa cíclico de pulsos de potencial, y las películas formadas naturalmente durante tres, y diez días de inmersión en el MAA.
- 6.19 Diagrama del ángulo de fase correspondiente al circuito R_s en serie con el arreglo R_1-Q_1 , que representa el intervalo de frecuencias donde se manifiesta la capacitancia de la película artificial.
- 6.20 Diagrama del ángulo de fase correspondiente al circuito R_s en serie con el arreglo R_2-Q_2 , que representa el intervalo de frecuencias donde se manifiesta la difusión de Fe de la película artificial.
- 6.21 Diagrama del ángulo de fase correspondiente al circuito R_s en serie con el arreglo R_3-Q_3 , que representa el intervalo de frecuencias donde se manifiesta la difusión de H^+ de la película artificial.
- 7.1 Carga acumulada durante los pulsos de potencial oxido-reducción, involucrados en la formación las películas de corrosión en el MAAC, en presencia de los diferentes inhibidores.
- 7.2 Carga total acumulada al finalizar el programa de pulsos de potencial utilizado en la formación de las películas de corrosión, en presencia de los diferentes inhibidores.
- 7.3 Transientes de carga de oxidación extraídos del programa cíclico de potenciales utilizado en la formación de las películas de corrosión en presencia de inhibidor.
- 7.4 Ritmo de Crecimiento de Película correspondiente a la primera etapa del pulso de oxidación, involucrado en la formación de las películas de corrosión en presencia de inhibidor.
- 7.5 Ritmo de Crecimiento de Película correspondiente a la segunda etapa del pulso de oxidación, involucrado en la formación de las películas de corrosión en presencia de inhibidor.
- 7.6 Ritmo de Crecimiento de Película correspondiente a la tercera etapa del pulso de oxidación, involucrado en la formación de las películas de corrosión en presencia de inhibidor.
- 7.7 Transientes de carga de reducción extraídos del programa cíclico de potenciales utilizado en la formación de las películas de corrosión en presencia de inhibidor.
- 7.8 Ritmo de Reducción de Película correspondiente a la primera etapa del pulso de reducción, involucrado en la formación de las películas de en presencia de inhibidor.
- 7.9 Ritmo de Reducción de Película correspondiente a la segunda etapa del pulso de reducción, involucrado en la formación de las películas de corrosión en presencia de inhibidor.
- 7.10 Micrografía de SEM de la película formada en presencia de 2 ppm de IH.

- 7.11 Micrografía de SEM de la película formada en presencia de 4 ppm de AE.
- 7.12 Micrografía de SEM de la película formada en presencia de 16 ppm de FIH.
- 7.13 Diagramas de caracterización de EIS de las películas formadas en presencia de 16 ppm de FIH, 2 ppm de IH y 4 ppm de AE.
- 7.14 Diagrama del ángulo de fase correspondiente al circuito R_s en serie con el arreglo R_1-Q_1 , que representa el intervalo de frecuencias donde se manifiesta la capacitancia de las películas formadas en presencia de inhibidor.
- 7.15 Diagrama del ángulo de fase correspondiente al circuito R_s en serie con el arreglo R_2-Q_2 , que representa el intervalo de frecuencias donde se manifiesta la difusión de Fe de las películas formadas en presencia de inhibidor.
- 7.16 Diagrama del ángulo de fase correspondiente al circuito R_s en serie con el arreglo R_3-Q_3 , que representa el intervalo de frecuencias donde se manifiesta la difusión de H^+ de las películas formadas en presencia de inhibidor.

LISTA DE TABLAS

- 5.1 Composición química elemental de las películas formadas por tiempos de inmersión en el MAA.
- 5.2 Porcentaje de distribución de especies, correspondiente a las películas formadas por tiempos de inmersión en el MAA.
- 5.3 Composición química elemental de las películas formadas por tiempos de inmersión en el MAAC.
- 5.4 Porcentaje de distribución de especies, correspondiente a las películas formadas por tiempos de inmersión en el MAAC.
- 5.5 Valores de los componentes eléctricos que simulan los espectros de EIS, de las películas crecidas por tiempos de inmersión.
- 6.1 Componentes eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los espectros de EIS de caracterización de las películas formadas con los diferentes sobrepotenciales de oxidación, utilizando los distintos circuitos eléctricos de la figura 6.8.
- 6.2 Componentes eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los espectros de EIS de caracterización de las películas formadas naturalmente por tiempos de inmersión, y artificialmente con ayuda del programa cíclico de pulsos de potencial.
- 7.1 Porcentaje de inhibición correspondiente a las concentraciones óptimas de inhibidor.
- 7.2 Componentes eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los espectros de EIS de caracterización de las películas formadas en presencia de las concentraciones óptimas de los diferentes químicos inhibidores.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de estudios de posgrado

Al Instituto Mexicano del Petróleo por los recursos aportados por el proyecto FIES-98-100-I

A los sinodales

Dr. RAMOS BARRADO Dr. HALLEN LÓPEZ
Dr. ROMERO ROMO Dr. LORENZO MARTÍNEZ

A mis maestros y amigos sin los que no hubiera podido realizar este trabajo:

Dr. IGNACIO GONZALÉZ Dr. ROMAN CABRERA Dr. ELICEO SOSA

Así como a las siguientes personas por su apoyo y contribuciones a mi trabajo:

Dra. TERESITA OROPESA
Dr. JESÚS MARIN
M. en C. ISAURA GARCÍA
Q. JUAN PADILLA

Dr. NIKOLA BATINA
Dr. NORBERTO CASILLAS
Ing. JORGE AVALOS

A mis compañeros y amigos:

Dr. RUÉN A., Dr. ALBERTO R., GERARDO, MARTHA, DORA, Dra. MARGARITA
M., MANUEL, M. en C. MARIO F., M. en C. ALBERTO, Dr. JOSÉ LUIS N., Dr.
CARLOS F., ARISTEO, TODOS LOS INTEGRANTES DEL CUCEI DE LA U. de G.
YA TODA EL AREA DE ELECTROQUÍMICA.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00031

INFLUENCIA DE LOS INHIBIDORES FILMICOS EN EL MECANISMO DE CORROSION DEL ACERO AL CARBONO 1018, EN PRESENCIA DEL MEDIO AMARGO ALCALINO.

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día 3 del mes de diciembre del año 2007 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ

DR. LORENZO MARTINEZ GOMEZ

DR. JOSE MANUEL HALLEN LOPEZ

DR. JOSE RAMON RAMOS BARRADO

DR. MARIO ALBERTO ROMERO ROMO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, en el momento de la defensa del grado de:



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
DIRECCIÓN DE SISTEMAS ESCOLARES



Casa abierta al tiempo

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

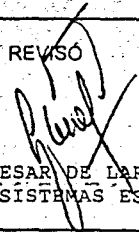
DE: POLICARPO GALICIA GOMEZ

de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:


POLICARPO GALICIA GOMEZ
FIRMA DEL ALUMNO

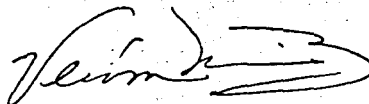
APROBAR

REVISÓ


LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

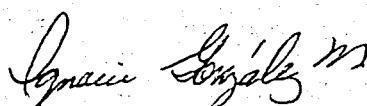
Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI



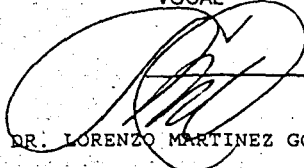
DRA. VERONICA MEDINA BAÑUELOS

PRESIDENTE



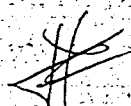
DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ

VOCAL



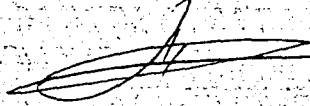
DR. LORENZO MARTINEZ GOMEZ

VOCAL



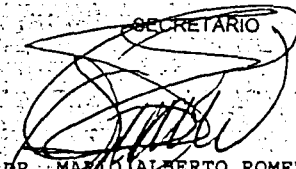
DR. JOSE MANUEL HALLEN LOPEZ

VOCAL



DR. JOSE RAMON RAMOS BARRADO

SECRETARIO



DR. MARIO ALBERTO ROMERO ROMO