

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL**

Unidad Mérida
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**Estudio de la eficiencia pasivante del glutarato de sodio
sobre acero al bajo carbono en medio acuoso**

TESIS

Que presenta

Gualberto Chan Rosado

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

En

Fisicoquímica

Director de Tesis:

Dr. Máximo Antonio Pech Canul

Mérida, Yucatán, México

Noviembre de 2019

Dedicatoria

A Silvia María Rosado Sánchez, mi santa madre, por su incansable, impredecible y valiosa ayuda en todo momento. A mi padre Claudio Chan Chan.

A mis hermanos Cinthia Guadalupe Chan Rosado, Lizbet Aremi Chan Rosado y Manuel Alejandro Chan Rosado, que siempre me ayudan incondicionalmente y comprenden anímicamente.

A mi sobrina Regina Alejandra Chan Peraza y cuñada Lilia Guadalupe Peraza Xool, por su comprensión y alegría que siempre me blindan.

A mi abuela Esperanza Sánchez Medina, por enseñarme siempre a luchar para alcanzar los objetivos de manera honrada y humilde. Y en memoria de mi abuelo Juan de la Cruz Rivero por sus enseñanzas.

Agradecimientos

Un agradecimiento de manera muy especial y sincera, para mi director de Tesis, Dr. Máximo A. Pech Canul, por su valiosa y oportuna ayuda, asimismo su orientación brindada que ha sido siempre un aporte invaluable. Su experiencia, responsabilidad y paciencia son clave importante de este trabajo.

A los sinodales: Dr. Luis Alfonso Maldonado López, Dr. Luis Felipe de Jesús Díaz Ballote, Dr. Rodrigo Tarkus Patiño Díaz y Dr. Manuel Alejandro Estrella Gutiérrez, por su valiosa colaboración en la evaluación de mi Tesis.

A la Ing. Marbella Echeverría por el apoyo que continuamente me brindó durante mi estancia en el laboratorio de Electroquímica y Corrosión. Así mismo, al Ing. Wilian Cauich Ruiz por el apoyo técnico durante con las mediciones de XPS.

A mis amigos Ana Gabriela González Gutiérrez, Dallely Melissa Herrera Zamora, Malinalli Ramírez Martínez, Susana M. Estrada Espinosa, María Viviana Puc Oxté, Elsy Yazmín Cobá Tec, Rocío Martínez Flores, Juan Carlos Guía Tello, su ayuda y consejos de alguna manera influyeron positivamente en mis decisiones.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV), Unidad Mérida, por el uso de sus instalaciones y por el apoyo brindado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por la beca que recibí durante mis estudios de doctorado.

Resumen

En este trabajo se propone utilizar el glutarato de sodio por sus propiedades de inhibición a la corrosión y biodegradabilidad al ser extraído de aceites vegetales.

Se estudió y analizó la formación de las películas protectoras sobre acero al bajo carbono recién lijado en solución neutra aireada de glutarato de sodio con 20 mM de NaCl mediante técnicas electroquímicas como el potencial de circuito abierto, la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y las curvas de polarización. Los resultados de las mediciones electroquímicas revelaron que a concentraciones bajas de 1 mM a 5 mM hay una escasa inhibición y una notable mejora de la eficiencia para concentraciones altas de entre 32 mM y 100 mM. Asimismo, la película protectora formada con una concentración de 100 mM exhibió una excelente estabilidad en un rango de temperaturas 22 °C y 55 °C, determinándose que el proceso de adsorción del glutarato de sodio sobre la superficie del óxido nativo corresponde a la isoterma de Langmuir. Del análisis de los espectros de EIS para la concentración de 100 mM de glutarato de sodio, es demostrado que los carboxilatos ayudan a la pasivación del acero al bajo carbono mediante el bloqueo de los sitios activos donde el óxido nativo es defectuoso. El análisis de superficie de la capa pasiva formada a partir de una solución conteniendo 100 mM de glutarato de sodio, utilizando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X de ángulo de haz rasante (ARXPS) mostró una contribución importante de Fe(III) en el óxido protector y la presencia de un carboxilato quimisorbido.

Se estudió también el efecto del óxido nativo formado por exposición en aire sobre la pasivación de los electrodos de acero al bajo carbono en solución neutra aireada de glutarato de sodio con 20 mM de NaCl. Las mediciones electroquímicas demuestran que los óxidos nativos desarrollados entre 4 h y 120 h, ayudan a la formación de las películas pasivas (pasivación química con glutarato) cada vez más protectoras. El análisis en ARXPS, reveló que la estructura bicapa de la película pasiva, consiste en una parte interna rica en Fe(II) y la otra externa en oxihidróxido de Fe, con valores crecientes del cociente de intensidad Fe(III)/Fe(II), y dio evidencia de que la pasivación es favorecida

por la presencia de películas de óxido nativo progresivamente hidroxiladas. La respuesta de impedancia electroquímica de las capas pasivas fue analizada con un modelo que permitió determinar parámetros cinéticos de las reacciones interfaciales involucradas en la formación de la capa. De igual manera, se evaluó la resistencia a la corrosión en solución de 20 mM de NaCl simulando un medio corrosivo de las películas formadas previamente y determinándose que el proceso de pasivación del acero al bajo carbono es dinámico (pasivación – corrosión), por tal razón es necesario que esté presente el inhibidor de manera continua.

Abstract

In this work it is proposed to use sodium glutarate for its properties of corrosion inhibition and biodegradability when extracted from vegetable oils.

The formation of the protective films on freshly polished carbon steel in aerated neutral solution of sodium glutarate with 20 mM NaCl was studied analyzed by electrochemical techniques (open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curves). The results of electrochemical measurements revealed that at low concentrations (1 mM and 5 mM) there is little inhibition while a marked improvement in efficiency was observed at high concentrations (32 mM - 100 mM). Likewise, the protective film formed in a 100 mM glutarate solution exhibited excellent stability in a temperature range 22 °C - 55 °C and it was determined that the adsorption process of sodium glutarate is of the Langmuir type. From the analysis of the electrochemical impedance spectra for the concentration of 100 mM glutarate, it is suggested that carboxylates help passivation of carbon steel by sealing the sites with defects in the native oxide film. The surface analysis of passive film formed in a 100 mM glutarate solution with angle-resolved X-ray Spectroscopy (AR-XPS) revealed an important contribution of Fe(III) in the protective oxide and the presence of adsorbed carboxylate.

The effect of native oxide films (formed by air exposure) on the passivation of carbon steel electrodes in aerated neutral solution of sodium glutarate with 20 mM NaCl was also investigated. Electrochemical measurements show that native oxide films formed between 4h and 120h, allowed the formation of passive films (chemical passivation with glutarate) that are increasingly protective. The ARXPS analysis reveals that the bilayer structure of the passive film consists of an Fe(II)-rich internal part and an external part with Fe-oxyhydroxide, with increasing values of the Fe(III) / Fe(II) ratio, and gave evidence that passivation was favored by progressively hydroxylated native oxide films. The electrochemical impedance response of passive films was analyzed with a model which

allowed to obtain kinetic parameters for the interfacial reactions involved in the formation of the passive film. The corrosion resistance in NaCl (corrosive medium) of the previously formed films was evaluated and it was determined that the process of passivation of carbon steel is dynamic (passivation - corrosion), and that the inhibitor must always be present.

Índice general

Dedicatoria	i
Agradecimientos	ii
Resumen	iii
Abstract	v
Índice general	vii
Introducción	xvii
Objetivos	xx
CAPÍTULO 1	1
Antecedentes	1
1.1. Corrosión y Pasividad del Hierro	2
1.2. Modelo de formación de la película pasiva en Hierro	7
1.3. Inhibidores de Corrosión	11
1.4. Inhibidores de la Corrosión del acero con ácidos carboxílicos	13
1.5. Inhibidores de la Corrosión del acero con dicarboxilatos de cadena corta.....	15
1.6. Glutarato de sodio	16
1.7. Degradación de la película pasiva.....	19
1.8. Isotermas de adsorción	20
1.9. Ángulo de contacto (Mojabilidad)	23
CAPÍTULO 2.....	25
Metodología Experimental	25
2.1. Preparación de los electrodos de trabajo	25
2.2. Celda electroquímica y solución de trabajo	26
2.3. Caracterización electroquímica	27
2.3.1. Potencial de circuito abierto (E_{oc}).....	28
2.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	28
2.3.3. Curvas de polarización potenciodinámica	28
2.4. Desarrollo experimental	29

2.4.1.	Formación de capa protectora para muestras recién lijadas, en solución acuosa aireada con varias concentraciones de glutarato de sodio.	29
2.4.2.	Formación de capa protectora para muestras con diferentes tiempos de oxidación en aire, en una solución aireada con concentración fija de glutarato de sodio.	30
2.4.3.	Estabilidad de las capas protectoras formadas con glutarato de sodio.....	31
2.5.	Procedimiento de caracterización con técnicas no electroquímicas	32
CAPITULO 3.....		35
Efecto de inhibición de glutarato de sodio en la corrosión del acero al bajo carbono en solución acuosa.....		35
3.1.	Efecto de la concentración del inhibidor a temperatura ambiente	35
3.1.1.	Técnicas electroquímicas.....	35
3.1.1.1.	Evolución del potencial a circuito abierto	35
3.1.1.2.	Impedancia electroquímica	37
3.1.1.3.	Curvas de polarización potenciodinámicas	44
3.2.	Efecto de la temperatura	47
3.3.	Isotermas de adsorción	49
3.4.	Análisis XPS de la película protectora.....	53
3.5.	Estimación del espesor de la capa de óxido	60
CAPITULO 4.....		61
Influencia del tiempo de formación del óxido nativo para la pasivación espontánea del acero en solución de glutarato		61
Introducción.....		61
Resultados		61
4.1	Análisis de las películas de óxido nativo con XPS.....	61
4.1.1.	Composición de superficie	61
4.2	Análisis con XPS de las películas pasivas formadas sobre el acero al bajo carbono por inmersión en solución de glutarato	67
4.2.1.	Evolución de la composición superficial, utilizando datos para un ángulo de emisión de 0°.....	67

4.2.2. Análisis con ARXPS de la película pasiva formada en solución de glutarato sobre una muestra de acero con óxido nativo de 24h.	75
4.3. Comportamiento electroquímico de las capas pasivas	79
4.3.1. Evolución del potencial de corrosión.....	79
4.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica	81
4.4. Ángulo de contacto.....	96
CAPITULO 5.....	99
Estabilidad de las capas protectoras	99
Introducción	99
5.1 Mediciones de potencial a circuito abierto	99
5.2 Mediciones de impedancia electroquímica	101
5.3 Curva de polarización	107
Conclusiones	111
Trabajos futuros	114
Artículos publicados.....	115
Bibliografía.....	116

Índice de tablas

Tabla 1. 1. Estudios históricos de los costos de corrosión.....	2
Tabla 1. 2. Ácidos dicarboxílicos más comunes.	15
Tabla 1. 3. Isotermas utilizadas para analizar la adsorción de glutarato de sodio en acero al bajo carbono.	21
Tabla 2.1. Composición química de acero al bajo carbono (1018).....	25
Tabla 2.2. Especificaciones para la neutralización de ácido glutarico.	30
Tabla 2.3. Especificaciones de los experimentos para cada una de las muestras.	33
Tabla 3.1. Parámetros obtenidos del análisis de circuito equivalente de los datos típicos de impedancia en el blanco y en las soluciones conteniendo glutarato de sodio a concentraciones bajas (1 mM y 5 mM).....	40

Tabla 3.2. Parámetros obtenidos del análisis de circuito equivalente de los datos típicos de impedancia en las soluciones conteniendo glutarato de sodio a concentraciones ≥ 32 mM.	41
Tabla 3.3. Eficiencia de inhibición media a 22 °C estimada de los valores medios de R_p y R_{ox}	43
Tabla 3. 4. Valores de los parámetros cinéticos E_{corr} , i_{corr} y las pendientes anódica y catódica de Tafel, para el acero al bajo carbono en solución aireada de 20 mM de NaCl con y sin adiciones de glutarato de sodio a 22°C.	46
Tabla 3. 5. Densidad de corriente de corrosión para el acero al bajo carbono en solución aireada 20 mM NaCl sin y con adiciones de glutarato de sodio. Los valores medios de la eficiencia a 22 °C están incluidos.	46
Tabla 3. 6. Parámetros de activación para el acero al bajo carbono en solución de 20 mM de NaCl en ausencia y presencia de 100 mM glutarato de sodio.	48
Tabla 3. 7. Resultado de los ajustes de las diferentes isothermas aplicadas a acero al bajo carbono.	50
Tabla 4.1. Energías de enlace, anchura a media altura y área relativa de sub-picos obtenidas de la deconvolución de los espectros de alta resolución de Fe 2p _{3/2} y O 1s (ver Figura 4.1) para las películas de óxido nativo de acero al bajo carbono a $\theta = 0^\circ$	63
Tabla 4.2. Energías de enlace (E.E.), FWHM y áreas relativas de picos obtenidas de la deconvolución de los espectros de alta resolución de Fe 2p _{3/2} y O 1s (ver Figura 4.4) para las películas pasivas formadas en solución de glutarato después de exponer a tres periodos en aire. $\theta = 0^\circ$	69
Tabla 4.3. Energías de enlace (E.E.), FWHM y las áreas relativas de los picos obtenidas de las deconvoluciones de los espectros de alta resolución Fe 2p _{3/2} y O 1s (Figura 4.8) para las películas pasivas formadas en la solución de glutarato de sodio después de un periodo de preexposición en aire de 24 h. Los datos para $\theta = 0^\circ$ son presentados en la Tabla 4.2.	77
Tabla 4.4. Valores preliminares de los parámetros del análisis del circuito equivalente con dos constantes de tiempo.	84

Tabla 4.5. Valores de los parámetros obtenidos de la optimización del modelo cinético en el espectro de impedancia experimental para el acero al bajo carbono pasivado durante 2 horas en solución aireada de 20 mM NaCl + 100 mM glutarato de sodio. Las películas de óxido se expusieron en aire a 45% HR.	88
Tabla 4.6. Parámetros relacionados con el comportamiento en estado estacionario, calculados de la optimización del modelo cinético en la Tabla 4.5 y ecuaciones dadas anteriormente.	93
Tabla 5.1. Parámetros obtenidos del análisis del CE de los datos de impedancia en la solución de 20 mM NaCl a una hora de exposición.	106
Tabla 5.2. Parámetros obtenidos del análisis del CE de los datos de impedancia en la solución de 20 mM NaCl a tres horas de exposición.	106
Tabla 5.3. Parámetros de ajuste de la extrapolación de Tafel de las mediciones de polarización potenciodinámicas obtenidas después de 3 h en solución corrosiva.	108

Índice de figuras

Figura 1.1. Reacciones electroquímicas acopladas en diferentes sitios en la misma superficie metálica para el hierro en solución neutra o básica.	3
Figura 1.2. a) La precipitación del hidróxido ferroso en la superficie del hierro. b) la conversión del hidróxido ferroso a óxido férrico hidratado.	4
Figura 1.3. Diagrama de Pourbaix para el sistema Agua-Hierro a 25 °C.	5
Figura 1.4. Mecanismo y modelo en la formación de la doble película pasiva de hierro. .	9
Figura 1.5. Diagrama de clasificación de los inhibidores de la corrosión.	12
Figura 1.6. Diagrama de la composición fraccional para el ácido glutárico.	18
Figura 1.7. Mecanismo propuesto de la despasivación anódica en presencia de cloruro.	20
Figura 1.8. Esquema del ángulo de contacto de una gota sésil en una superficie mojada y no mojada.	24
Figura 2.1. Microestructura de acero al bajo carbono: la región clara (ferrita) y la región oscura (perlita).	26

Figura 2.2. Celda electroquímica de tres electrodos. Electrodo de trabajo (ET), electrodo de referencia (ER) y electrodo auxiliar o contraelectrodo (EA).	27
Figura 3.1. Variación con el tiempo del potencial a circuito abierto para el acero al bajo carbono en soluciones aireadas de 20 mM de NaCl con y sin adición de glutarato de sodio.	36
Figura 3.2. Diagramas típicos de Nyquist para el acero al bajo carbono en solución 20 mM NaCl sin (Blanco) y con adición de glutarato de sodio.	38
Figura 3.3. Modelos del circuito equivalente utilizados para ajustar los datos experimentales (a) en el blanco y soluciones con concentraciones de glutarato de sodio < 32 mM y (b) para concentraciones de glutarato de sodio ≥ 32 mM.....	39
Figura 3.4. Gráficos de Bode para el acero al bajo carbono en solución aireada de 20 mM de NaCl sin y con adiciones bajas de glutarato sodio (1 mM y 5 mM). Los símbolos son los datos experimentales y las líneas sólidas corresponden a las curvas de ajuste con el CE.	40
Figura 3.5. Gráficos de Bode para el acero al bajo carbono en solución aireada de 20 mM de NaCl con adiciones de glutarato sodio ≥ 32 mM. Los símbolos son los datos experimentales y líneas sólidas corresponden a las curvas de ajuste con el CE.	41
Figura 3.6. Evolución de la resistencia de transferencia de carga R_{ct} y la capacitancia de la doble capa Y_0 con respecto a la concentración de glutarato de sodio.....	44
Figura 3.7. Curvas de polarización típicas de acero al bajo carbono en solución aireada de 20 mM de NaCl en ausencia (blanco) y en presencia de diferentes concentraciones de glutarato de sodio.	45
Figura 3.8. Gráfica de Arrhenius de la corrosión de acero al bajo carbono en una solución aireada 20 mM NaCl en ausencia y presencia de 100 mM glutarato.	47
Figura 3.9. Isotermas de (a) Frumkin, (b) Temkin, (c) Langmuir-Freundlich y (d) Dhar-Flory-Huggins para la adsorción de glutarato de sodio sobre la superficie de acero al bajo carbono en solución neutra de 20 mM de NaCl.	51
Figura 3.10. Isotermas de (e) Freundlich y (f) Flory-Huggins para la adsorción de glutarato de sodio sobre la superficie de acero al bajo carbono en solución neutra de 20 mM NaCl.	52

Figura 3.11. Isotherma de Langmuir para la adsorción de glutarato de sodio sobre la superficie de acero al bajo carbono en solución neutra de 20 mM NaCl.....	52
Figura 3.12. Espectro de alta resolución C 1s para la película de óxido nativo en acero al bajo carbono (a, b) y para la muestra de acero al bajo carbono después de dos horas de inmersión en solución 20 mM NaCl conteniendo 100 mM de glutarato de sodio (c, d). En cada caso, se presenta los resultados para dos diferentes ángulos de despegue (0° y 50°).....	54
Figura 3.13. Representación esquemática de los posibles modos de enlace de glutarato de sodio con la película pasiva: (a) quelato bidentado en ambos extremos, (b) puente bidentado en ambos extremos y (c) quelato bidentado-monodentado.	56
Figura 3.14. Espectro de alta resolución Fe 2p _{3/2} y O 1s para la película de óxido nativo en acero al bajo carbono, obtenida a un ángulo de emisión de 0° (a, b) y de 50° (c, d).57	
Figura 3.15. Espectro de alta resolución Fe 2p _{3/2} y O 1s para acero al bajo carbono después de dos horas de inmersión en 20 mM NaCl conteniendo 100 mM de glutarato de sodio; espectros obtenidos a un ángulo de emisión de 0° (a, b) y 50° (c, d).....	59
Figura 4.1. Espectros de alta resolución de las regiones Fe 2p (a) y O 1s (b), obtenidas para las películas de óxido nativo formado en acero al bajo carbono en aire a 45% HR (4h, 24h y 120h) en ángulo de emisión $\theta = 0^\circ$. En (a) se incluye la deconvolución de los picos de Fe 2p _{3/2} en tres componentes. De manera similar para los picos O 1s en (b)..	62
Figura 4.2. Relación de área de los picos Fe(III) a Fe(II) y (O ²⁻) _{red} a (OH ⁻) _{red} obtenido de los espectros XPS de la Figura 4.1 para las películas de oxido nativo en función del tiempo de exposición en aire.	65
Figura 4.3. Valores estimados del espesor de la película de óxido nativo (después de tres tiempos de exposición en aire) y la relación de intensidades Fe(III)/Fe ⁰ obtenidos a los tres ángulos de emisión.....	67
Figura 4.4. Espectros de alta resolución de las regiones (a) Fe 2p y (b) O 1s, para acero con óxidos nativos formados a diferentes tiempos (4, 24 y 120 horas en aire) y pasivado mediante dos horas de inmersión en solución 20 mM NaCl con 100 mM glutarato de sodio. obtenidos a un ángulo de emisión $\theta = 0^\circ$	68

Figura 4.5. Relación de áreas de los picos Fe(III) a Fe(II) y $(O^{2-})_{red}$ a $(OH^-)_{red}$ obtenido de los espectros XPS de la Figura 4.4 para las película pasivadas en función del tiempo de exposición en aire, antes de la pasivación.....70

Figura 4.6. Espectros de alta resolución C 1s para (a) la película de óxido nativo sobre acero al bajo carbono expuesto 4 h en aire, y (b) película pasiva formada espontáneamente sobre acero al bajo carbono en solución aireada de glutarato después de estar expuesta 4 h en aire. Se presenta la deconvolución de cada uno en cuatro componentes. Ángulo de emisión $\theta = 0^\circ$73

Figura 4.7. Dos estructuras plausibles de enlaces Fe(III) en la superficie del acero al bajo carbono. (a) Fe(III) combinado con el ion hidróxido y (b) Fe(III) hidratado.74

Figura 4.8. Espectros obtenidos por AR-XPS (a) Fe 2p_{3/2} y (b) O 1s a 4 ángulos para películas pasivas formadas espontáneamente sobre acero al bajo carbono en solución aireada de glutarato después de exponerse en aire durante 24 h. Las deconvoluciones que se muestran para $\theta = 0^\circ$ se hicieron también para los otros ángulos usando los mismos subpicos.76

Figura 4.9. Cocientes de áreas de Fe(III) a Fe(II) y $(OH^-)_{red}$ a $(O^{2-})_{red}$ derivados de los espectros en la Figura 4.8, para películas pasivas, como función del ángulo de emisión.78

Figura 4.10. Variación del potencial a circuito abierto vs. tiempo para el acero al bajo carbono con película de óxido nativo formada y posteriormente inmerso en 20 mM de NaCl con y sin 100 mM glutarato de sodio.....80

Figura 4.11. Diagramas de Nyquist para acero al bajo carbono en 20 mM de NaCl conteniendo 100 mM de glutarato de sodio con formación de óxido nativo en aire a (a) 4, (b) 24 y (c) 120 horas.....81

Figura 4.12. Espectros de impedancia (gráficos de Bode) para los electrodos de acero al bajo carbono pasivados durante 2 h en solución aireada de glutarato después de ser expuestas en aire 4 h, 24 h y 120, respectivamente. En cada caso, los símbolos solidos son los datos experimentales y las líneas solidas ajuste óptimos con el circuito equivalente de la Figura 10(d).....82

Figura 4.13. Comparación entre el espectro de impedancia experimental, el de ajuste y el simulado para el electrodo de acero al bajo carbono pasivado durante 2 h en solución

aireada de glutarato de sodio después de ser expuesta en el aire 4 h, los datos se representan como: graficas de (a) Nyquist y (b) Bode.....	90
Figura 4.14. Comparación entre el espectro de impedancia experimental, el de ajuste y el simulado para el electrodo de acero al bajo carbono pasivado durante 2 h en solución aireada de glutarato de sodio después de ser expuesta en el aire 24 h, los datos se representan como: graficas de (a) Nyquist y (b) Bode.....	91
Figura 4.15. Comparación entre el espectro de impedancia experimental, el de ajuste y el simulado para el electrodo de acero al bajo carbono pasivado durante 2 h en solución aireada de glutarato de sodio después de ser expuesta en el aire 120 h, los datos se representan como: graficas de (a) Nyquist y (b) Bode.....	92
Figura 4.16. Ángulos de contacto de los tratamientos de superficie de acero al bajo carbono para los tiempos de 4 h (a), 24 h (b) y 120 h (c).....	96
Figura 4.17. Ángulos de contacto promedio a diferentes tiempos de exposición.....	97
Figura 5.1. Evolución con el tiempo del potencial a circuito abierto para tres muestras que fueron pre-expuestas en aire (4 h, 24 h y 120 h): el registro de E_{oc} se hizo primero durante 2 h de inmersión en solución de 20 mM NaCl + glutarato y luego durante tres horas en una solución sólo de NaCl 20 mM. Por comparación se incluye la evolución del E_{oc} para una muestra blanco en solución corrosiva durante el período total de 5 h.	101
Figura 5.2. Diagramas de Nyquist del acero al bajo carbono preoxidado en aire (por 4 h, 24 h y 120 h), pasivado en solución de glutarato y posteriormente sumergido en solución corrosiva de 20 mM NaCl. Datos obtenidos después de: a) una hora y b) tres horas. Por comparación se incluye el espectro de B24h que es la muestra blanco (sumergida directamente en la solución de cloruros, sin ser pasivada).....	103
Figura 5.3. Espectros de impedancia (gráficos de Bode (a) módulo y (b) fase) para el acero al bajo carbono pasivado en solución aireada de glutarato (después de exposición en aire a 4 h, 24 h, y 120 h) y posteriormente sumergido en solución 20 mM NaCl durante 1h. Se incluye, para comparación el blanco.	104
Figura 5.4. Espectros de impedancia (gráficos de Bode (a) módulo y (b) fase) para el acero al bajo carbono pasivado en solución aireada de glutarato (después de exposición en aire a 4 h, 24 h, y 120 h), y posteriormente sumergido en solución 20 mM NaCl durante 3 h. Se incluye para comparación el blanco.	105

Figura 5.5. Curvas de polarización de acero al bajo carbono después de 3 h en solución de 20 mM NaCl. Las curvas con líneas discontinuas en color corresponden a muestras que antes de sumergirse en la solución corrosiva se pre-oxidaron en aire (4 h, 24 h y 120 h) y se pasivaron en solución de glutarato de sodio. La curva en línea sólida negra corresponde a una muestra blanco (que no fue pasivada).109

Introducción

Para prevenir la corrosión de hierro o acero han surgido varias alternativas que suministran una protección de pasivación de la superficie metálica a través de su incorporación en la capa de óxido [1]. Una de las alternativas es la de utilizar inhibidores orgánicos entre los que destacan compuestos con grupos carboxílicos que presentan una inhibición efectiva en la ruptura de la capa pasiva, y por lo que se considera que los aniones del inhibidor deben ser bases fuertes como los aniones agresivos, debido a que deben enlazarse preferentemente a los iones metálicos altamente oxidados en la superficie de la capa pasiva por medio de la sustitución del óxido o hidróxido [2].

La aplicación de los carboxilatos para la inhibición de la corrosión del hierro o acero al bajo carbono en soluciones acuosas neutras ha sido sugerida por varios autores, principalmente por ser ecológicamente aceptables debido a que tienen una baja toxicidad y son fácilmente biodegradables [3]. Una característica importante que los distingue es la de ser inhibidores no oxidantes, es decir, la efectividad del inhibidor depende de la presencia de oxígeno en la solución para proceder en el reforzamiento la capa de óxido nativo haciéndola protectora [2-4]. Por óxido nativo entendemos la capa de óxido inicial que se forma al estar en contacto el metal con el aire, previo a la inmersión en la solución aireada que contiene al inhibidor.

Estudios previos con sales de ácidos dicarboxílicos $[\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-]$ mostraron que éstos tienen la habilidad de formar complejos con iones de hierro en soluciones neutras aireadas [3,5,6]. Las sales de los ácidos dicarboxílicos contribuyen a la pasivación del acero al bajo carbono pero depende fuertemente de la longitud de la cadena n (número de grupos metilo, $-\text{CH}_2-$) [7]. En un estudio con acero en solución neutra con cloruros Hefter *et al.* [8] encontraron que los dicarboxilatos con valores de n menores a 3 o mayores a 12, estos no son inhibidores, pero con valores de n entre 3 y 12, estos son excelentes con eficiencias cercanas al 99%.

En estudios recientes Deng *et al.* [9-11] han demostrado que dicho óxido nativo sufre de cambios en composición y estructura en función del tiempo de exposición en aire y han comparado su comportamiento electroquímico con el de capas pasivas anódicas formadas en solución de boratos a pH igual a 8.4 [12,13]. Es de esperarse que los carboxilatos tengan diferente eficiencia y modo de acción si se trabaja con muestras de acero con capas de óxido nativo de diferente composición o estructura, sin embargo, es un aspecto que no ha sido abordado en la literatura. La inhibición de la corrosión del hierro o acero por medio de ácidos mono- y di-carboxílicos ha sido ampliamente estudiada [6-8,14]. Rammelt, concluye que la eficiencia depende fuertemente de la presencia de aire [3]. Pyror y Cohen postulan que el oxígeno disuelto en la solución es el principal responsable de la pasividad del hierro, formando (al formar) una película delgada de γ -Fe₂O₃, de manera similar a las películas de óxido formadas en aire [15]. Konno *et al.* [16], proponen que a diferentes tiempos de oxidación en aire se forma una película de óxido en la superficie del acero al bajo carbono que consiste en una capa porosa externa de lepidocrecita (γ -FeOOH) y una capa compacta interna de magnetita (Fe₃O₄). Nelson estableció que la película formada en aire es un óxido cubico en forma de Fe₃O₄ o γ -Fe₂O₃ [17].

A diferencia de otros inhibidores como el imidazol o las sales del ácido flufenámico de sodio, o-[3-(CF₃)C₆H₄NH]C₆H₄COOH, que proporcionan una mejor inhibición en el hierro en ausencia de óxido nativo [18, 19], el glutarato de sodio mejora sus propiedades de inhibición con la existencia de óxido nativo en la superficie metálica. De hecho, un estudio previo de nuestro grupo de investigación ha concluido que el glutarato de sodio es un buen inhibidor orgánico a la corrosión y su efectividad de inhibición en medios acuosos neutros depende de la presencia de oxígeno en la solución para reforzar la capa de óxido nativo [20].

En relación con el mecanismo de inhibición con carboxilatos, se ha mostrado en la literatura que el anión carboxilato (-COO⁻) se adsorbe sobre la delgada película de óxido que cubre la superficie metálica en forma de estructura de anillo bidentada y fuertemente quimisorbida [21-23]. Probablemente, la formación de la capa protectora en la superficie

de acero al bajo carbono ocurre espontáneamente, como un autoensamble, de la misma manera que los compuestos derivados de los ácidos monofosfónicos ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$; $n = 6, 7, 8, 10$) y los ácidos bifosfónicos ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PO}_3\text{H}_2$; $n = 7, 8, 9$) [24] y la adsorción de carboxilatos en la superficie del metal ocurre a través de la carga eléctrica deslocalizada en los dos átomos de oxígeno del grupo carboxílico [25]. Las características como espesor y composición del óxido formado en aire sobre hierro o acero han sido ampliamente estudiado en la literatura [9-11]. Estudios recientes con hierro expuesto en aire húmedo de entre 40 y 50% de humedad relativa (HR) a temperatura ambiente muestran un espesor promedio de orden de 1-3 nm durante las primeras 24 h de exposición y el aumento para tiempos posteriores es poco significativo [26-28]. El mismo orden de magnitud para el espesor en cortos períodos de exposición fue observado más tarde por otros autores [29-32]. La mayoría de los autores están de acuerdo en que la película de óxido nativo sobre hierro consiste en una estructura bicapa de óxidos y oxihidróxidos. Nagayama *et al.* [16] reportaron para hierro puro, que la película de óxido formada en aire en un periodo de entre 3 y 14 días, consiste en una película externa $\gamma\text{-FeOOH}$ con una capa interna de Fe_3O_4 . Grosvenor *et al.* [33] informaron que la película para hierro puro después de dos minutos de exposición en aire consistía en Fe_3O_4 con una capa superior mixta ($\text{Fe}_3\text{O}_4, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) con Fe_2O_3 en la parte superior. Suzuki *et al.* [34] informaron que, para el hierro puro expuesto al aire a temperatura ambiente y tiempo prolongado, la capa de óxido nativo consistía en una capa interna de Fe_2O_3 y una capa externa de FeOOH . Elsener *et al.* [35] observaron para hierro puro en aire con 15% de HR durante 11 días, que en la parte más externa de la película solo estaba presente la contaminación de hidrocarburos con una pequeña cantidad de agua adsorbida, mientras que en la parte interior de la película había una región de óxido hidroxilada y una región interna de óxido. El mismo grupo de investigación realizó experimentos en aire a 35% de HR hasta por 20 días y reportó [36] que el espesor de la capa de oxihidróxido aumenta con la exposición al aire y también que se produce una oxidación progresiva en la superficie de la película, con un cambio gradual de Fe (II) a Fe (III).

Objetivos

Objetivo general

Investigar la eficiencia de inhibición un dicarboxilato de cadena corta (glutarato de sodio $\text{NaCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Na}$) sobre la corrosión de acero al bajo carbono en un medio acuoso con NaCl y aireado, tomando en cuenta dos factores importantes: la concentración del inhibidor y el tratamiento superficial al acero.

Objetivos particulares

- a) Investigar el efecto de inhibición del glutarato de sodio para acero al bajo carbono recién lijado en un rango de concentraciones de entre 1 mM a 100 mM en una solución neutra aireada con 20 mM de NaCl.
- b) Determinar la isoterma de adsorción a temperatura ambiente.
- c) Investigar el efecto de la temperatura en la eficiencia de inhibición de corrosión del acero al bajo carbono recién lijado, para una concentración fija de glutarato de sodio y determinar la entalpia y entropía de activación del proceso de corrosión.
- d) Investigar mediante la técnica XPS la composición química superficial de la película protectora formada por inmersión de acero al bajo carbono recién lijado en una solución neutra aireada de 100 mM glutarato de sodio y 20 mM NaCl, durante dos horas. Incluye discutir la naturaleza de la capa pasiva y el mecanismo de inhibición.
- e) Investigar por medio de las técnicas electroquímicas y XPS la formación sistemática el efecto benéfico de la presencia del óxido nativo sobre acero al bajo carbono en un ambiente de aire con humedad relativa de 45% a diferentes tiempos (4h, 24h, 120 h) y la posterior formación de capas pasivas altamente protectoras por inmersión en solución neutra aireada de 100 mM glutarato de sodio y 20 mM NaCl durante dos horas.
- f) Investigar la estabilidad de la película protectora formada en el inciso (e) en inmersión en una solución 20 mM NaCl durante tres horas.

CAPÍTULO 1

Antecedentes

La corrosión es la degradación de un material por reacción química o electroquímica con su medio ambiente [37]. Se considera como el deterioro natural y espontáneo de un material por ataque químico o electroquímico, debido a la inherente metaestabilidad de los metales [38]. La corrosión se caracteriza por la transferencia simultánea de masa y carga a través de una interfase metal/solución [39].

Como resultado de la corrosión dependiente del tiempo, al transcurrir los años todo material metálico pierde o altera sus propiedades que han servido como criterio de selección para diferentes aplicaciones específicas. Debido al envejecimiento de plataformas tales como aviones, barcos, puentes, tanques de almacenamiento, tuberías, plantas de procesamiento, maquinarias, etc., la selección correcta del material es de primordial importancia para evitar o reducir este problema tecnológico, no solo por lo económico sino también por la seguridad humana, operatividad, confiabilidad e impacto ambiental [38,40].

Desde el punto de vista económico, se han hecho estudios históricos sobre el costo de la corrosión en varios países, entre los que destacan Japón, Reino Unido y EE. UU., y se estimaron pérdidas en la economía nacional debido a la corrosión de hasta el 5% del producto interno bruto (PIB). Se presenta en la Tabla 1.1, el costo total anual de estos países [41]. De acuerdo con el estudio en EE. UU., el costo directo total de la corrosión estimado es de \$276 billones por año.

Tabla 1. 1. Estudios históricos de los costos de corrosión [41].

País	Costo anual total de corrosión	% PIB	Año
Reino Unido	£1.365 billones*	3.5	1970
Japón	\$9.2 billones	1.8	1974
EE. UU.	\$276 billones	3.1	2002

* 1 billón = millón de millones

La producción de casi todos los metales implica agregar energía al sistema. Como resultado de este proceso termodinámico, el metal tiene una gran energía (fuerza electromotriz) para regresar a su estado de óxido nativo de más baja energía. Este retorno al estado de óxido nativo es lo que se conoce como corrosión y, aunque es inevitable, se pueden utilizar métodos de control de la corrosión para desacelerar su progreso hacia el estado de equilibrio. Los recubrimientos orgánicos son la primera línea de defensa contra la corrosión, se utilizan para aislar el metal del medio ambiente y sus propiedades son de interés específico [42].

La demanda del conocimiento sobre la corrosión va en aumento, con el creciente uso de materiales avanzados (dispositivos médicos, biosensores, pilas de combustible, baterías, paneles solares y microelectrónica). La corrosión es la principal restricción en muchas aplicaciones de nanotecnología [43].

1.1. Corrosión y Pasividad del Hierro

La corrosión comúnmente no ocurre por reacción química directa de un metal con el medio ambiente sino a través del proceso de dos reacciones electroquímicas de semicelda acopladas. En la primera el metal se disuelve generando iones metálicos y electrones (reacción anódica del hierro: $Fe_{(s)} \rightarrow Fe_{(ac)}^{2+} + 2e^{-}$) y en la segunda dichos electrones son consumidos por alguna especie en la solución electrolítica (reacción catódica - la reducción de oxígeno disuelto en agua: $O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^{-} \rightarrow 4OH_{(ac)}^{-}$). Sobre una superficie metálica con corrosión en una solución neutra o básica, las reacciones anódicas y catódicas ocurren de modo acoplado en diferentes lugares de la

superficie metálica, se ilustra el proceso de las reacciones electroquímicas en la Figura 1.1.

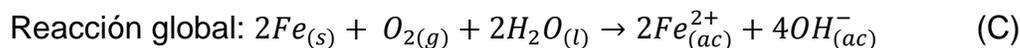
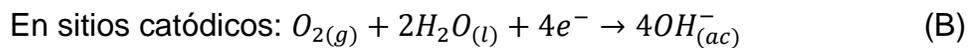
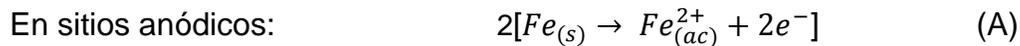
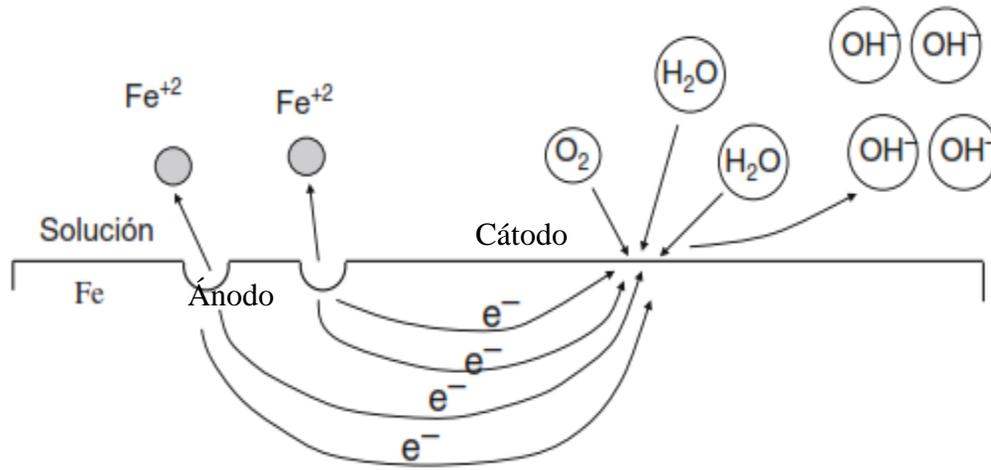


Figura 1.1. Reacciones electroquímicas acopladas en diferentes sitios en la misma superficie metálica para el hierro en solución neutra o básica.

En la Figura 1.2, se muestra esquemáticamente la continuación de estas reacciones en camino a la formación de óxido férrico hidratado. En la Figura 1.2(a) los iones ferrosos reaccionan químicamente con los iones OH⁻ para precipitar como un hidróxido. Ahora bien, el hierro tiene valencia +3. Esto significa que el catión en Fe(OH)₂ puede sufrir una posterior oxidación para dar un Fe(OH)₃; y a su vez este hidróxido férrico puede sufrir una deshidratación para dar lugar a un óxido, como el Fe₂O₃ que resulta ser un óxido protector. Este proceso se ilustra en la Figura 1.2(b).

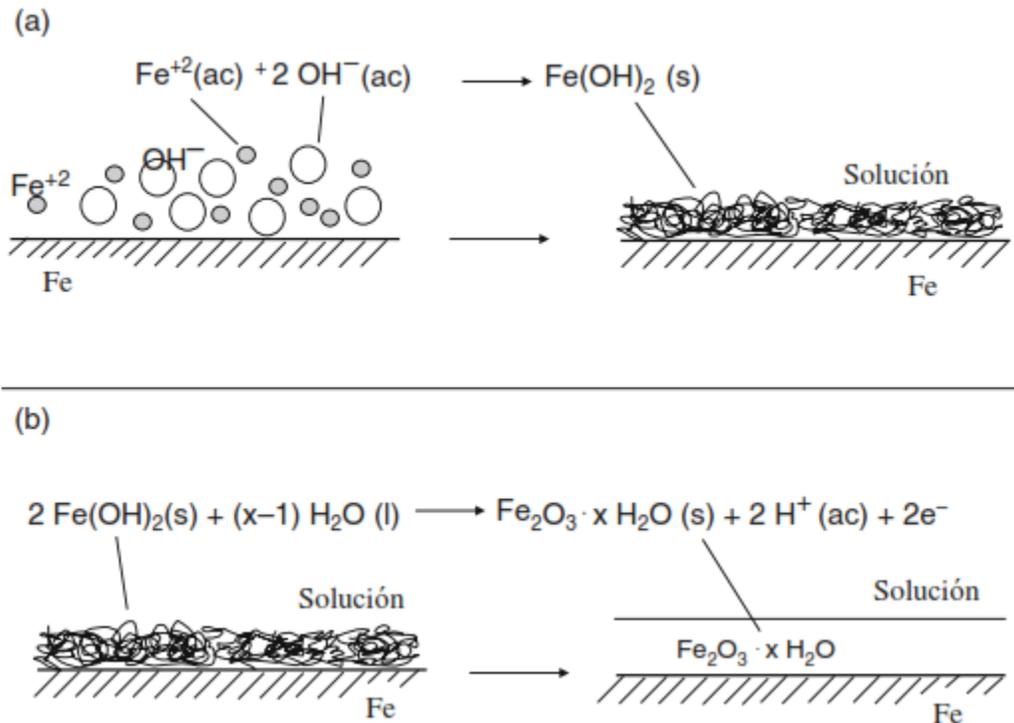


Figura 1.2. a) La precipitación del hidróxido ferroso en la superficie del hierro. b) la conversión del hidróxido ferroso a óxido férrico hidratado.

Se ha visto termodinámicamente que los metales de transición (Fe, Ni, Cr, Al, Ti, Zr, etc.) tienden a reaccionar espontáneamente con oxígeno o agua, y por lo tanto su *estado estable* es en forma de óxido, no como metal. El comportamiento del hierro cambia en el agua que contiene oxígeno disuelto y depende del pH. En agua neutra, la reacción anódica produce un ion soluble (Fe^{2+}) como producto intermedio y, aunque el producto final es un sólido, se precipita de la solución y no protege al metal; sin embargo, en agua alcalina, la reacción anódica convierte la superficie del hierro directamente en una fina capa protectora sólida [44].

La termodinámica proporciona información sobre la espontaneidad y equilibrio de las reacciones asociadas al proceso de corrosión. Su valor principal es obtener información sobre los productos intermedios de las reacciones parciales anódicas y catódicas que juntas constituyen un proceso completo y permite conocer los alcances de la corrosión antes de llevar a cabo un experimento.

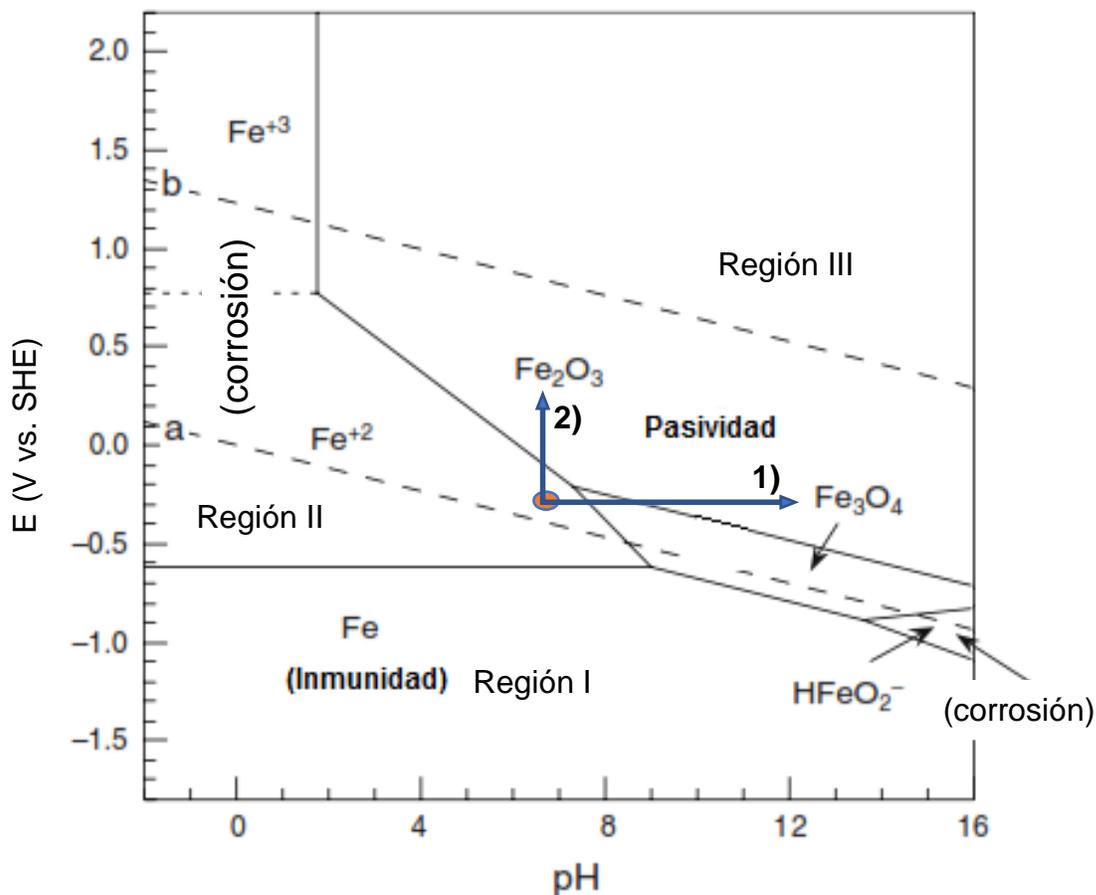
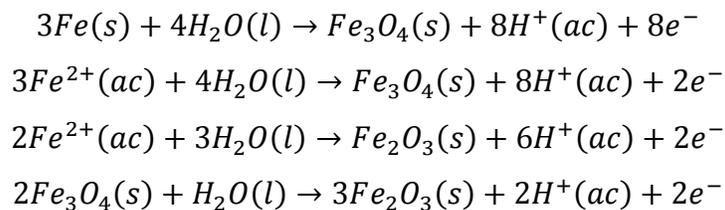


Figura 1.3. Diagrama de Pourbaix para el sistema Agua-Hierro a 25 °C [45].

Una guía muy útil para predecir la tendencia de los metales a la corrosión es el diagrama de Pourbaix o E-pH. Este diagrama indica ciertas regiones de potencial y pH donde el metal sufre corrosión y otras regiones de potencial y pH donde el metal está protegido de la corrosión. Su aplicación principal es el establecimiento de los dominios teóricos o condiciones (regiones) de corrosión, inmunidad y pasividad. La región en el diagrama de Pourbaix donde son estables los óxidos u oxihidróxidos se le conoce como “región de pasividad”, mientras que la región donde se favorece la disolución del metal (formación del catión metálico) es conocida como la “región de corrosión”. Cuando el metal está en la región de corrosión se le identifica como “metal en estado activo” y cuando está en la región de pasividad se le identifica como “metal en estado pasivo” [45]. La pasividad se define como la reducción de la actividad química o electroquímica de un metal debido a

la reacción del metal con su entorno para formar una película protectora sobre la superficie del metal [39].

El hierro sufre corrosión en soluciones ácidas o neutras en dos estados de oxidación diferente, Fe^{2+} o Fe^{3+} . La pasividad es proporcionada por películas de óxido de Fe_3O_4 o Fe_2O_3 . El diagrama de Pourbaix se construye a partir de un conjunto de reacciones en equilibrio dadas como:



Si se tiene hierro en estado activo, el diagrama de Pourbaix sugiere que habría dos maneras de *trasladarlo al estado pasivo*:

- Aumentando el pH de la solución (pasivación espontánea),
- Por un método electroquímico, desplazando el potencial hacia valores menos negativos (pasivación anódica).

La película de pasivación consiste en una delgada película de óxido de unos cuantos nanómetros de espesor y puede descender la corriente de disolución en varios ordenes de magnitud debido a un ligero aumento del potencial, desde el potencial activo al potencial pasivo [46].

Para establecer un modelo del crecimiento de películas pasivas en metales, es necesario tener un conocimiento previo sobre la composición y estructura de estas. Las películas pasivas están formadas por óxidos metálicos cuya composición depende de las condiciones experimentales durante la pasivación (potencial de pasivación, tiempo, composición de electrolito y temperatura). No debe considerarse una capa rígida, sino como un sistema en equilibrio dinámico entre la disolución y el crecimiento de la película [47, 48]. Los métodos de análisis superficial son de gran utilidad para el estudio de la concentración y del estado de oxidación de los cationes que están presentes en las películas pasivas. Los espectros de XPS, muestran la presencia de enlaces del grupo

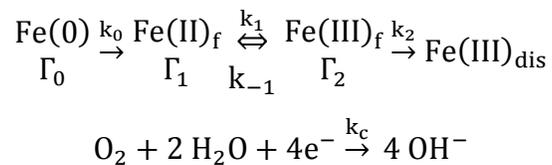
oxhidrilo en la superficie externa de la película. Dicha presencia es debido al hecho de que la superficie de óxido está hidratada [49]. Técnicas como dispersión de rayos-X, difracción de rayos X, espectroscopía Mossbauer, microscopía de efecto túnel (STM) y espectroscopía de estructura fina de la absorción de rayos-X (EXAFS), se utilizan para determinar la estructura de las películas pasivas de hierro, las cuales son cristalinas y están compuestas principalmente de Fe_2O_3 [47-51].

Aunque generalmente se acepta que la pasivación del hierro es causada por la formación de una fase de óxido tridimensional en la superficie del metal, un desacuerdo clásico sobre la naturaleza de la película pasiva es el asunto de la estructura: si es monocapa o multicapa. Estudios anteriores de la película pasiva sobre hierro a menudo describen la película como una estructura de doble capa que consiste en una capa externa de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y una capa interna de magnetita (Fe_3O_4). Otros investigadores concluyen que la película pasiva consiste en una sola capa de Fe_2O_3 . Otro enfoque para una estructura bicapa de la película pasiva sobre hierro, describe que la película está compuesta en una película de óxido interno y una película externa hidratada [47,52]. Generalmente, se ha discutido el grado de hidratación en la película pasiva que varía entre una película fuertemente hidratada y una anhidra. Recientemente se ha demostrado que la presencia o ausencia de un depósito tipo FeOOH depende en gran medida de las condiciones experimentales durante la pasivación. Es aceptado el modelo de la película bicapa, en la cual una capa interna contiene Fe(II) y Fe(III) , mientras que la capa externa contiene solo Fe(III) [53, 54].

1.2. Modelo de formación de la película pasiva en Hierro

Una descripción de la estructura dúplex de la película pasiva ha sido propuesta por otros autores para la pasivación del acero en medios alcalinos. Sánchez-Moreno *et al.* [55] consideran que la capa interna está compuesta en óxidos de hierro mixtos con una estequiometría cercana a la magnetita y la capa externa consiste principalmente por óxidos de Fe(III) . Asumiendo esta estructura, desarrollaron una función de impedancia teórica basada en un modelo de reacción que involucra dos intermediarios de hierro

[Fe(II) y Fe(III)] en una reacción de estado sólido en el volumen de la película y la disolución química de Fe(III)-óxido en la interfase película/solución. Dicho modelo se postuló para la pasivación espontánea del hierro, de modo que la corriente anódica neta asociada a la formación electroquímica de la película pasiva fue supuesta en equilibrio por la reducción de oxígeno disuelto. De acuerdo con el mecanismo del proceso de pasivación de hierro, se propone las siguientes reacciones:



En la Figura 1.4, el esquema de la estructura dúplex de la capa pasiva, incluye las reacciones correspondientes en las interfases que involucra cuatro reacciones electroquímicas y una química:

- Reacción electroquímica 1. El Fe⁰ se oxida a Fe²⁺, en la interfase metal/película, su constante de velocidad es k₀.
- Reacción electroquímica 2. El Fe²⁺ se oxida a Fe³⁺, en el volumen de la película, su constante de velocidad es k₁.
- Reacción electroquímica 3. El Fe³⁺ se reduce a Fe²⁺, en el volumen de la película, su constante de velocidad es k₋₁.
- Reacción electroquímica 4. Reducción de oxígeno que ocurre sobre toda la superficie externa del electrodo en la interfase película/electrolito, su constante de velocidad es k_c.
- La reacción química es aquella en la que los cationes de Fe³⁺ dentro del óxido se separan y se mueven hacia la solución, pero sin cambiar de valencia, su constante es k₂.

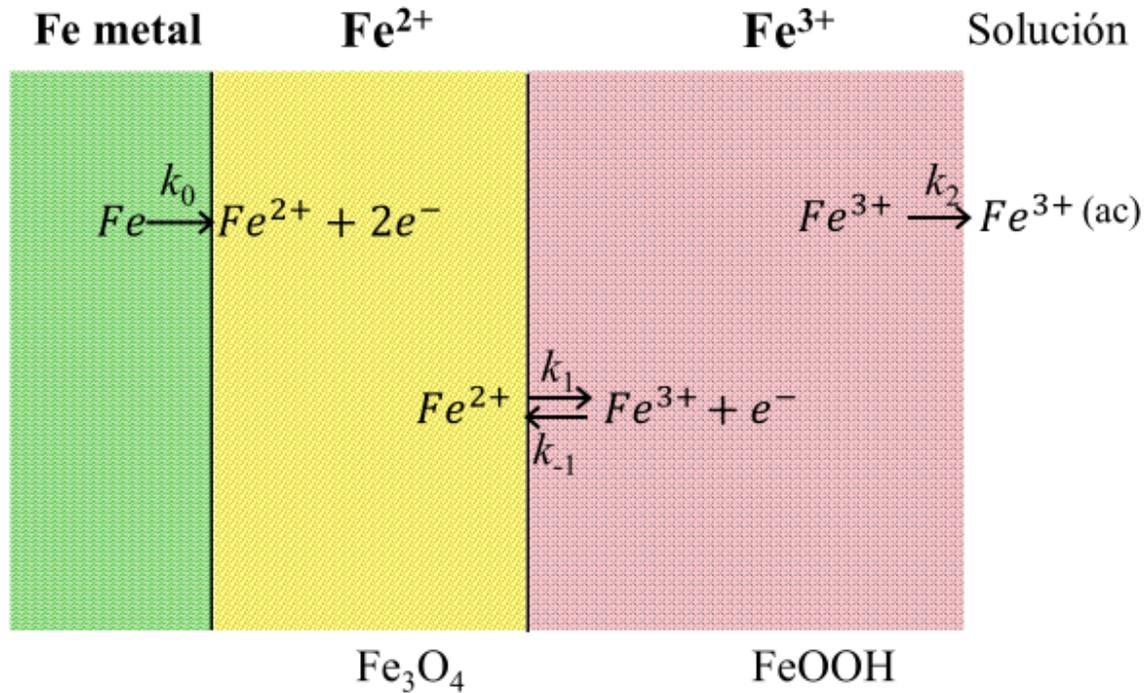


Figura 1.4. Mecanismo y modelo en la formación de la doble película pasiva de hierro.

La hipótesis en este trabajo es que la capa interna consiste en Fe₃O₄ y la externa de FeOOH, de manera simplificada la capa interna contiene predominantemente Fe(II) y la capa externa contiene predominantemente Fe(III). Según Sánchez-Moreno *et al.* [55], a partir de las cuatro reacciones electroquímicas, el balance de carga global conduce a la siguiente ecuación para la densidad de corriente j (A cm⁻²):

$$\frac{j}{F} = 2k_0\Gamma_0 + k_1\Gamma_1 - k_{-1}\Gamma_2 + 4k_c\Gamma_0 \quad (1)$$

donde F es la constante de Faraday (9.648×10^4 C mol⁻¹), Γ_0 , Γ_1 y Γ_2 (mol cm⁻²) son las concentraciones de hierro metálico, Fe(II) y Fe(III), respectivamente.

Las constantes de velocidad interfacial incluyen dependencia con la ley de Tafel:

$$k_i = k_{i,0} \exp(b_i E) \quad (2)$$

donde $k_{i,0}$ (s^{-1}) es la velocidad de reacción a potencial cero ($E = 0$ V vs Ag/AgCl), con las constantes de Tafel dadas por $b_i = \frac{\alpha_i z F}{RT}$, α_i es un coeficiente de 0 a 1, z es el número de electrones involucrados en la reacción, T y R , son la temperatura (K) y la constante de los gases (8.314 J K $^{-1}$ mol $^{-1}$), respectivamente.

Cuando se realiza una polarización al electrodo de trabajo (ET), se varía el potencial y se registra un paso de corriente neta i en la celda. En la interfase del ET con el electrolito ocurren dos tipos de procesos: faradaico (relacionado con las reacciones electroquímicas) y no faradaico (modificación en la carga acumulada en la doble capa eléctrica). Por lo tanto, la densidad de corriente neta medida tiene dos contribuciones: $i = i_F + i_C$, (densidad de corriente faradaica más densidad de corriente no faradaica).

En la medición de la impedancia electroquímica, una parte de la impedancia total Z corresponde al proceso faradaico, la impedancia faradaica (Z_F), cuya expresión correspondiente viene dada por la ecuación (3):

$$Z_F = \left[\frac{1}{R_{ct}} + F \left(k_1 \left(\frac{\Delta\Gamma_1}{\Delta E} \right) - k_{-1} \left(\frac{\Delta\Gamma_2}{\Delta E} \right) \right) \right]^{-1} \quad (3)$$

donde R_{ct} es la resistencia de la transferencia de carga.

Como lo demuestran Sánchez-Moreno *et al.* [55], las condiciones de estado estable permiten expresar las concentraciones de iones ferrosos y férricos en función de Γ_0 y las constantes de velocidad:

$$\Gamma_1 = \frac{(k_2 - k_{-1})k_0}{k_1 k_2} \Gamma_0 \quad (4)$$

$$\Gamma_2 = \frac{k_0}{k_2} \Gamma_0 \quad (5)$$

Tomando en cuenta el comportamiento no ideal de la capacitancia interfacial, la impedancia global del sistema puede ser calculada por la ecuación (6):

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{Z_F} + Q(j\omega)^n} \quad (6)$$

donde Q y n son parámetros característicos de un “Elemento de Fase Constante” CPE (por sus siglas en inglés).

La impedancia del capacitor está dada por: $Z_{cap} = \frac{1}{j\omega C_{dl}}$. El comportamiento no-ideal de una capacitancia se modela con un CPE y Z_{cap} viene dada por la expresión $Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega C_{dl})^n}$, donde ω es la frecuencia angular y α es un exponente ($0 \leq n \leq 1$) que mide la desviación del comportamiento capacitivo ideal.

1.3. Inhibidores de Corrosión

Un inhibidor de la corrosión es una sustancia química que cuando se añade a una solución (por lo general en pequeñas cantidades) incrementa la resistencia a la corrosión. Los inhibidores de la corrosión modifican las reacciones electroquímicas por su acción desde el lado de la solución de la interfase metal/solución, y el aumento de la resistencia a la corrosión se puede medir por diversas técnicas. En una corrosión uniforme, la velocidad de corrosión general disminuye desde un valor i_o (sin inhibidor) a un valor inhibido i , el porcentaje de inhibición (%) está dado por $\%I = [(i_o - i)/i_o] \times 100$ [39].

Los inhibidores de corrosión se utilizan en diversas aplicaciones industriales, incluyendo el agua potable, *sistemas de agua de enfriamiento*, refrigerantes de motores de automóviles, soluciones de decapado con ácido (limpieza), protección a las barras de refuerzo de acero en el hormigón, y en la recuperación y almacenamiento del petróleo, protección de la microelectrónica y equipo militar [39, 56]. Los inhibidores también se utilizan en el tratamiento de superficie de metales para mejorar la resistencia a la corrosión (cromatos en aleaciones de aluminio o de acero galvanizado) o para mejorar su adherencia de la pintura (fosfatos en láminas de acero de las carrocerías). Los

inhibidores de corrosión también se pueden incorporar en pinturas o recubrimientos orgánicos [39].

Se utilizan diversos métodos de clasificación de los inhibidores por tipo o grupo, pero ninguno de ellos es completamente satisfactorio, pues no se excluyen mutuamente y también porque no siempre existe un acuerdo general sobre la asignación de un inhibidor a un grupo en particular. Algunas de las principales clasificaciones (utilizado particularmente para inhibidores en sistemas acuosos a pH neutros) se presentan en la Figura 1.5.

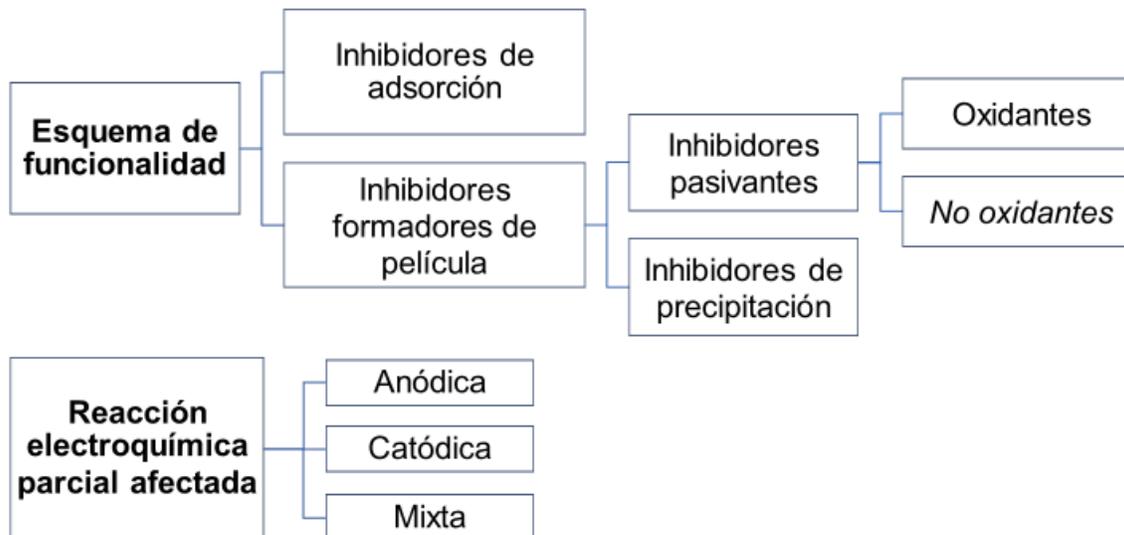


Figura 1.5. Diagrama de clasificación de los inhibidores de la corrosión.

Los inhibidores de adsorción forman un enlace quimisorcivo con la superficie del metal e impide que las reacciones electroquímicas continúen. Muchos inhibidores orgánicos actúan principalmente por un mecanismo de quimisorción. Los inhibidores de precipitación son compuestos que causan la formación de precipitados en la superficie del metal, proporcionando una película protectora. Los silicatos y fosfatos son los inhibidores más comunes de esta clasificación [39]. Los inhibidores pasivantes causan gran cambio anódico del potencial de corrosión, forzando la superficie metálica en el rango de pasivación [57].

Los agentes oxidantes se reducen en el proceso de oxidar otra molécula. Los cromatos son típicos inhibidores oxidantes del hierro o acero, el ion cromato se reduce a Cr_2O_3 o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en la superficie del metal para producir un óxido protector mixto de cromo y óxidos de hierro. La adsorción también es importante con los inhibidores oxidantes debido a que ellos usualmente se adsorben en la superficie de metal antes de su reducción y formación de la película pasiva. Algunas sustancias facilitan indirectamente la pasivación del hierro al hacer que las condiciones sean más favorables para la adsorción de oxígeno. Estas son todas las sustancias no oxidantes que requieren oxígeno disuelto para inhibir la corrosión; por tanto, el oxígeno se considera adecuadamente la sustancia pasivante. Los pasivadores no oxidantes como los benzoatos, azelatos y fosfatos también se adsorben antes de formar la película pasiva [37,39].

1.4. Inhibidores de la Corrosión del acero con ácidos carboxílicos

Los ácidos carboxílicos y sus sales son una de las clases de compuestos más estudiados. Es bien conocido que en presencia de algunas sales de ácidos carboxílicos débiles en soluciones acuosas neutras la velocidad de corrosión de hierro y aceros puede disminuir debido a un proceso de pasivación química [58].

La corrosión del acero al bajo carbono en soluciones neutras o ligeramente alcalinas conteniendo oxígeno es un problema común en sistemas de agua de enfriamiento y un camino efectivo para controlar la corrosión del acero es la adición de inhibidores de la corrosión. Aunque varios compuestos han sido reportados como buenos inhibidores de la corrosión para el acero en medio neutro (molibdatos, tungstatos, polifosfatos y fosfonatos), la aplicación de los derivados de los ácidos carboxílicos ha sido atractivo pues son amigables con el medio ambiente y pueden ser derivados de ácidos grasos extraídos de aceites vegetales.

Las sales de sodio del ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$), son un clásico inhibidor que fue utilizado desde 1960 para la protección del acero en soluciones neutras. Varios autores han reportado que los carboxilatos alifáticos de cadena lineal son inhibidores eficaces.

Mrowczynski y Szklaeska-Smialowska [59] reportaron que el comportamiento electroquímico del acero en soluciones de sulfatos conteniendo ácidos mono-carboxílicos entre 6 a 10 átomos de carbono, demostraron una eficiencia al aumentar la longitud de la cadena de hidrocarburos, siempre y cuando la concentración supere un valor crítico, asimismo, le atribuyen a la disminución de la velocidad de corrosión de hierro a la acción sinérgica de estos carboxilatos alifáticos con el oxígeno disuelto.

Reinhard y Rammelt [3, 6, 60] también investigaron el efecto de pasivación de algunos carboxilatos, incluyendo los mono- y dicarboxilatos de cadena corta; reportaron que el oxígeno disuelto forma una película de óxido pasivo en el hierro y acero en presencia del carboxilato arriba de la concentración mínima crítica. Hefter [8] realizó un estudio sistemático de las habilidades de los ácidos monocarboxílicos ($C_nH_{2n+1}COO^-$) y dicarboxílicos ($^-OOC[CH_2]_nCOO^-$) de cadena recta (donde n es el número del grupo metileno) para inhibir la corrosión de acero, cobre y aluminio en soluciones neutras. Para el acero, los monocarboxilatos de cadena corta ($n \leq 5$) se encontró que tienen un comportamiento corrosivo o son inhibidores débiles; de $n = 6$ a $n = 10$, la eficiencia aumenta rápidamente, pero disminuye abruptamente a $n = 11$ y declina hasta $n = 17$. En el caso de los dicarboxilatos de longitudes de cadena corta son corrosivas o inhibidores débiles; también, la eficiencia del inhibidor aumenta con $n = 4$ y hasta $n = 12$. A partir de $n = 14$ disminuye bruscamente.

La Tabla 1.2, presenta una lista de los ácidos dicarboxílicos más comunes, que se utilizan para la producción de numerosos productos como Nylon y otras poliamidas, resinas, adhesivos termofusibles, inhibidores de corrosión, perfumes, lubricantes, grasas entre otros.

Tabla 1. 2. Ácidos dicarboxílicos más comunes.

Total de carbonos		Nombre común
2	HOOC(CH ₂) ₀ COOH	Oxálico
3	HOOC(CH ₂) ₁ COOH	Malónico
4	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	Succínico
5	HOOC(CH ₂) ₃ COOH	Glutarico
6	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	Adípico
7	HOOC(CH ₂) ₅ COOH	Pimélico
8	HOOC(CH ₂) ₇ COOH	Azelaico
9	HOOC(CH ₂) ₈ COOH	Sebácico

Lahem *et al.* [7] utilizaron métodos electroquímicos para investigar la eficiencia de algunos dicarboxilatos ($n = 1, 2, 4$ y 8) como inhibidores del acero en soluciones neutras de cloruros. Sus resultados muestran que los dicarboxilatos con $n \geq 4$ tienen buena eficiencia (mejor eficiencia con un incremento en la longitud de la cadena de carbonos) y un comportamiento predominante como inhibidor anódico. El mecanismo propuesto de la inhibición involucra la formación de un compuesto férrico insoluble (complejo de hierro-dicarboxilato) en la superficie del metal después de una oxidación inicial de hierro en iones ferrosos.

1.5. Inhibidores de la Corrosión del acero con dicarboxilatos de cadena corta

Los estudios más recientes en los que se investigaron los dicarboxilatos para inhibir la corrosión del acero en medios acuosos neutros son los realizados por Hefter *et al.* [8] y Lahem *et al.* [7].

En el estudio de Hefter *et al.* [8] se investigó el efecto de la longitud de la cadena, pero se manejó una concentración constante de 5 mM para cada inhibidor. La conclusión fue que los ácidos dicarboxílicos de cadena corta $1 \leq n \leq 3$ actúan como inhibidores muy débiles.

Quizás debido a este resultado casi no hubo interés en los años siguientes en el uso de los ácidos dicarboxílicos de cadena corta como inhibidores de corrosión del acero en medio acuoso neutro. No se tuvo en cuenta que las conclusiones de Hefter *et al.* [8] son para un caso en el que se emplee una concentración baja de 5 mM. Posteriormente, el estudio reportado por Lahem *et al.* [7] mostró que el malonato ($n = 1$) y el succinato ($n = 2$) actúan como inhibidores débiles si se utilizan en una concentración de 10 mM, pero logran pasivar perfectamente al acero si se utiliza en una concentración de 100 mM. Es decir, la concentración del inhibidor es un factor importante que se debe tomar en cuenta a la hora de seleccionar un ácido dicarboxílico de cadena corta. En esta tesis se decidió hacer una contribución en esta área, tomando un dicarboxilato de cadena corta (el glutarato de sodio) y estudiando cómo mejorar las eficiencias de inhibición, ya sea variando la concentración o con una preparación superficial adecuada de la muestra metálica.

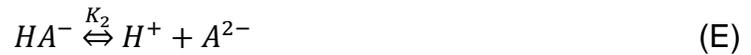
Es interesante mencionar que entre los pocos estudios con ácidos dicarboxílicos de cadena corta se encuentra un trabajo reportado por Taheri *et al.* [61] que no está orientado al uso de estas moléculas como inhibidores, sino como parte de recubrimientos poliméricos sobre acero al bajo carbono galvanizado. Utilizaron el ácido succínico y mediante XPS estudiaron en detalle las características de adsorción sobre la superficie de hierro y zinc. Un aspecto importante que se encontró en dicho estudio es que la adsorción se da sobre el óxido hidratado, y que es mejor mientras mayor sea el grado de hidroxilación de la superficie.

1.6. **Glutarato de sodio**

En la actualidad, una gran mayoría de investigadores están utilizando las sales de sodio de los ácidos mono- y di-carboxílicos (carboxilatos) para la inhibición de metales como Al, Fe, Cu [8, 12, 62]. Algunos trabajos se han enfocado especialmente en los carboxilatos con el grupo metilo $-(CH_2)_n-$ mayor de 3 ($n > 3$), demostrando que tienen buenas características de inhibición en el acero al bajo carbono y hierro en un medio acuoso neutro [7, 11, 13, 14].

La función de los aniones no oxidantes como inhibidores en la prevención de la corrosión de hierro en medio acuosos es un tema controversial. Sin embargo, se llegó a un acuerdo general en el cual el proceso depende del mantenimiento previo de una película superficial de óxido formada durante la exposición previa del metal al aire que actúa como una barrera para la disolución de iones ferrosos [63].

En la disociación de un ácido diprótico (ácido glutámico), se pueden escribir dos reacciones con su correspondiente constante de equilibrio y que involucran tres especies.



Las constantes de disociación son:

$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \Rightarrow [HA^-] = [H_2A] \frac{K_1}{[H^+]} \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \Rightarrow [A^{2-}] = [HA^-] \frac{K_2}{[H^+]} = [H_2A] \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \quad (9)$$

El balance de materia: $C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (10)$

$$C = [H_2A] + \frac{K_1}{[H^+]} [H_2A] + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} [H_2A]$$

$$C = [H_2A] \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right) = [H_2A] \frac{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1 K_2}{[H^+]^2} \quad (11)$$

C es la concentración total del ácido, $[H_2A]$ representa la parte sin disociar, $[A^{2-}]$ la parte disociada que es la base conjugada y $[HA^-]$ la especie intermedia.

Para un sistema diprótico, se designa la fracción en la forma H_2A como α_{H_2A} , la fracción en la forma HA^- como α_{HA^-} y la fracción en la forma A^{2-} como $\alpha_{A^{2-}}$. De la definición de α_{H_2A} , se puede escribir:

$$\text{Fracción en la forma } H_2A: \quad \alpha_{H_2A} = \frac{[H_2A]}{C} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \quad (12)$$

De una manera similar, se puede derivar las siguientes ecuaciones:

$$\text{Fracción en la forma } HA^-: \quad \alpha_{HA^-} = \frac{[HA^-]}{C} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \quad (13)$$

$$\text{Fracción en la forma } A^{2-}: \quad \alpha_{A^{2-}} = \frac{[A^{2-}]}{C} = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \quad (14)$$

La Figura 1.7, muestran las fracciones α_{H_2A} , α_{HA^-} y $\alpha_{A^{2-}}$ para el ácido glutámico, cuyos dos valores de pKa están a solo 1.09 unidades de distancia. α_{HA^-} se eleva solo a 0.64, debido a que los dos valores de pKa están muy cerca.

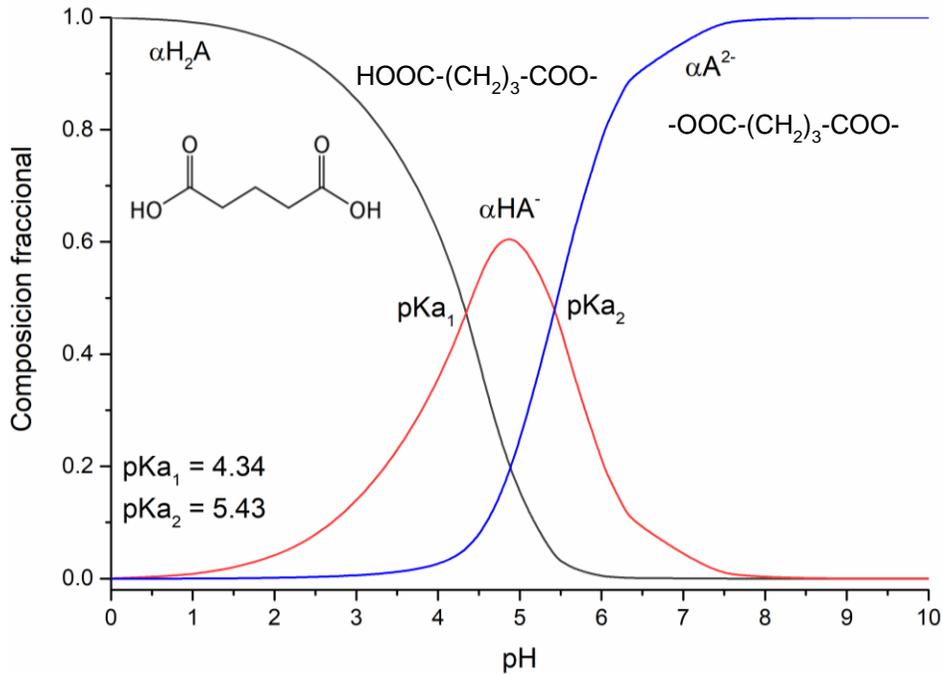


Figura 1.6. Diagrama de la composición fraccional para el ácido glutámico.

Los pKa de ácido glutárico son $pK_{a1} = 4.34$ y $pK_{a2} = 5.43$. A bajo pH, H_2A es dominante. A pH intermedio, HA^- es dominante; y a pH alto, A^{2-} es el que domina. En este caso, el $pH > pK_{a2}$, por lo que la especie dominante es A^{2-} ($-OOC-(CH_2)_3-COO^-$) [64].

1.7. Degradación de la película pasiva

La degradación de la pasividad trae consigo a las formas de corrosión más dañinas: corrosión por picaduras, corrosión en grietas, ataque intergranular y corrosión por estrés [51]. Desafortunadamente, a pesar de una considerable cantidad de investigación realizada, todavía no son comprensibles por completo los mecanismos involucrados en la destrucción o degradación de la película e iniciación de la picadura. Para explicar este comportamiento, en la Figura 1.7 se presenta un mecanismo con tres etapas propuestas [49]:

- a. Introducción del anión (Cl^-) en la película pasiva por intercambio con O^{2-}
- b. Defectos en la pasivación de la película
- c. Disolución de película causada por adsorción del anión.

De acuerdo con este mecanismo, el cloruro entra en la película pasiva, bajo la influencia del campo eléctrico, donde intercambia posiciones en la red cristalina con iones O^{2-} , modificando las propiedades de la película, como aumentar su conductividad y facilitar su disolución. Se atribuye la presencia de defectos en la película pasiva (poros o grietas) durante su formación. En tales defectos, el electrolito puede entrar en contacto directo con la superficie del metal, lo que lleva a una rápida disolución y formación de una picadura. La disolución acelerada de la película pasiva es el resultado de la adsorción de aniones agresivos (Cl^-) en la superficie de la película externa, reemplazando los grupos hidroxilo. Se postula que la adsorción del anión no es uniforme, sino que ocurre solo en ciertos sitios. En estos sitios, los aniones adsorbidos aumentan localmente la velocidad de disolución, causando el adelgazamiento local de la película. Esto aumenta el campo eléctrico local, por tanto, se acelera aún más la velocidad de disolución de la película hasta que se forma una picadura y el metal entra en contacto directo con el electrolito.

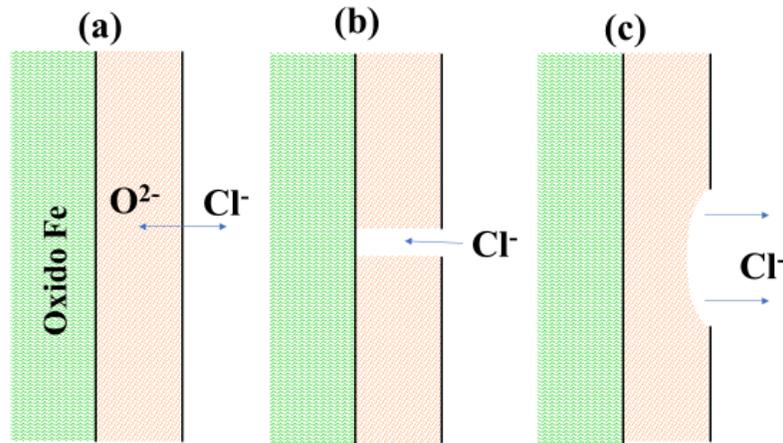


Figura 1.7. Mecanismo propuesto de la despasivación anódica en presencia de cloruro.

La esencia de la corrosión localizada es que los distintos sitios anódicos en la superficie pueden ser identificados donde domina la reacción de disolución del metal activo (reacción (A)), rodeado por una zona catódica pasivada donde se da lugar la reacción de reducción (reacción (B)) [47].

Gilroy y Mayne [65], concluyen que la degradación de la película de hierro no procede por un proceso de solución directa, sino por disolución reductiva; después de la inmersión, los iones férricos en la película de óxido se reducen y luego pasan a la solución como iones ferrosos hidratados. Townsend *et al.* [66], observaron cambios en el hierro o acero cuando se coloca en un entorno agresivo (solución acuosa de cloruro de sodio), estudiaron tres componentes en el sistema; el ambiente, el sustrato y la película de óxido, y concluyen (en términos de un mecanismo de descomposición de la película) que la disolución del sustrato comienza en los defectos y las deformaciones de la película. De acuerdo con este modelo, la capacidad de sustrato para reformar espontáneamente un óxido estable y reparar la película determina la resistencia a la ruptura de la película.

1.8. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción describen el equilibrio entre la interfase electrodo-electrolito y determinan el mecanismo electroquímico-orgánico. Se examinaron varias isotermas de adsorción con el propósito de describir el mecanismo de adsorción de glutarato de sodio

sobre la superficie de acero al bajo carbono, las cuales son frecuentemente utilizadas en estudios de corrosión son: Langmuir, Frumkin, Temkin, Flory-Huggins, Dhar-Flory-Huggins [67]. En la Tabla 1.3 se presenta las isoterms más comunes para evaluar el estudio del mecanismo de adsorción de glutarato de sodio sobre la superficie de acero al bajo carbono.

Tabla 1. 3. Isotherms utilizadas para analizar la adsorción de glutarato de sodio en acero al bajo carbono.

Autor	Isotherma	Linealizada
a. Langmuir	$kc = \frac{\theta}{1 - \theta}$	$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$
b. Frumkin	$kc = \left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) \exp(-f\theta)$	$\log \left[\frac{\theta}{(1 - \theta) \cdot C_{inh}} \right] = \log(K_{ads}) + f \cdot \theta$
c. Temkin	$kc = \frac{\theta}{\exp(f\theta)}$	$\log \left(\frac{\theta}{C_{inh}} \right) = \log(K_{ads}) + f \cdot \theta$
d. Flory-Huggins	$kc = \frac{\theta}{(1 - \theta)^\chi}$	$\log \left(\frac{\theta}{C_{inh}} \right) = \log(K_{ads}) + \chi \cdot \log(1 - \theta)$
e. Dhar-Flory-Huggins	$kc = \frac{\theta}{(1 - \theta)^\chi \exp(\chi - 1)}$	$\ln \left(\frac{1 - \theta}{\theta} \right) = \frac{\chi - 1 - \ln K_{ads}}{\chi} - \frac{1}{\chi} \cdot \ln(C_{inh})$
f. Freundlich	$\theta = kC^n$	$\log \theta = n \cdot \log(K_{ads}) + n \cdot \log(C_{inh})$
g. Langmuir-Freundlich	$kc = \left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)^{\frac{1}{h}}$	$\log \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) = h \cdot \log(C_{inh}) - h \cdot \log \left(\frac{1}{K_{ads}} \right)$

Donde θ es el grado de recubrimiento de la superficie de acero al bajo carbono; K es la constante de equilibrio de adsorción-desorción; C es la concentración del inhibidor; f es un parámetro de interacción del adsorbato ($f > 0$ es una atracción lateral entre las moléculas orgánicas que se adsorben y $f < 0$ es una repulsión entre las moléculas adsorbidas); χ es el número de moléculas de agua reemplazadas por una molécula

orgánica del inhibidor o parámetro de razón de tamaño [67], h ($0 \leq h \leq 1$) es el parámetro de heterogeneidad, es una medida de la distribución de las energías de adsorción de los diferentes sitios de adsorción en una superficie no ideal.

La isoterma de Langmuir (a) es derivada para la adsorción de una monocapa sin tomar en consideración las interacciones entre las especies adsorbidas [68, 69]. Es caracterizada en forma lineal, tal y como se presenta en Tabla 1.3. Si la isoterma de Langmuir describe el proceso de adsorción, al graficar los datos experimentales como C/θ vs C , debe dar una línea recta con pendiente de uno. También, se debe notar que el proceso de adsorción es reversible.

La isoterma de Langmuir-Freundlich (LF) es derivada de la isoterma empírica de Freundlich, para adsorción en superficies heterogéneas, la cual postula que a concentraciones infinitas el recubrimiento de adsorción tiende alcanzar la unidad, a diferencia de la isoterma de Freundlich. La isoterma LF describe la adsorción en superficies heterogéneas despreciando las interacciones entre las especies adsorbidas.

Suponiendo que la resistencia de transferencia de carga está relacionada con la velocidad de corrosión por medio de la ecuación de Stern-Geary, los parámetros estimados a partir de la impedancia electroquímica se pueden utilizar para calcular el grado de recubrimiento de adsorción del inhibidor (θ), el cual es proporcional a la eficiencia del inhibidor:

$$\theta = 1 - \frac{i_{inh}}{i_0} = 1 - \frac{R_{ct,0}}{R_{ct,inh}} \times 100 \quad (15)$$

donde i_0 e i_{inh} son las velocidades de corrosión para el acero al bajo carbono en solución de blanco y con inhibidor, respectivamente; $R_{ct,0}$ y $R_{ct,inh}$ son las resistencias de transferencia de carga para el acero al bajo carbono en solución de blanco y con inhibidor, respectivamente.

La ecuación de la isoterma Langmuir en términos de θ queda determinada por:

$$K_{ads} \cdot C = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (16)$$

Al linealizar la ecuación (16), se obtiene la siguiente relación [69]:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (17)$$

donde θ es el grado de recubrimiento de adsorción, K_{ads} es la constante de equilibrio de adsorción y se relaciona con la energía libre estándar de adsorción ($-\Delta G_{ads}^{\circ}$) [70], de acuerdo con la siguiente ecuación (18):

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{H_2O}} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (18)$$

donde $C_{H_2O} = 55.5 \text{ mol l}^{-1}$ es la concentración del agua en la solución, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ es la constante ideal de los gases y T (K) es la temperatura [71].

1.9. Ángulo de contacto (Mojabilidad)

La mojabilidad de una superficie indica la facilidad con que una gota de líquido se extiende sobre una superficie sólida. Tiene un papel importante en la corrosión atmosférica, y en la aplicación de recubrimientos orgánicos. La mojabilidad se caracteriza por el ángulo de contacto Θ (Figura 1.8) [49]. El ángulo de contacto de una gota de líquido en la superficie de un sólido se define por el equilibrio mecánico de fuerzas de la gota bajo la acción de tres tensiones superficiales: sólido-gas, γ_{sg} , líquido-gas, γ_{lg} y sólido-líquido, γ_{sl} . Esta relación de equilibrio (suma de las fuerzas horizontales a la superficie del sólido es igual a cero), se conoce como la ecuación de Young (19) [72]:

$$\cos \Theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (19)$$

Cassie *et al.* [73] estudiaron el equilibrio termodinámico de los ángulos en superficies rugosas y heterogéneas, y determinaron diferencias en la ecuación de Young, debido a que la rugosidad de la superficie tiene un efecto en el ángulo de contacto. Por lo tanto, es muy importante preparar las superficies sólidas.

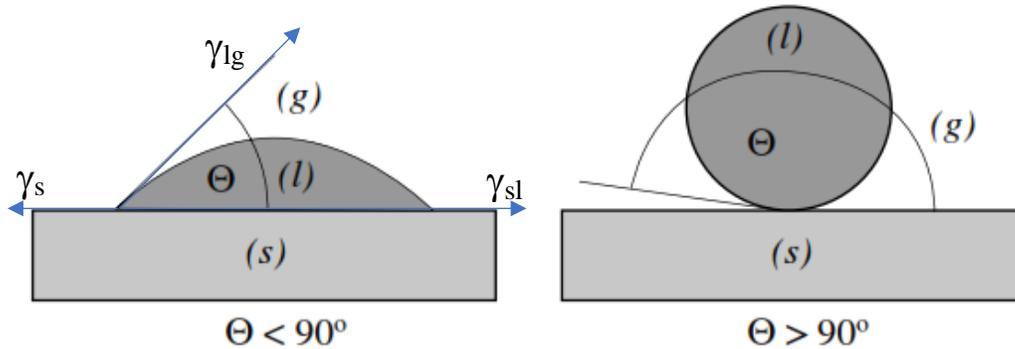


Figura 1.8. Esquema del ángulo de contacto de una gota sésil en una superficie mojada y no mojada.

Si un líquido “moja” la superficie de un sólido, le corresponde un ángulo $\Theta < 90$. Este proceso se debe a que las fuerzas de adhesión en la superficie límite entre líquido y sólido son mayores que las fuerzas de cohesión que actúan en el interior del líquido [74].

La investigación de superficies superhidrofóbicas causa interés principalmente porque disminuye los costos ocasionados por mantenimiento. Un recubrimiento orgánico con una superficie superhidrofóbica, es decir, un ángulo de contacto $\Theta > 150$ tiene como función prolongar la vida útil del metal por su resistencia a la corrosión que la superficie del metal presenta. El objetivo es demostrar el ángulo de contacto y determinar la hidrofobicidad de la película expuesta en aire.

CAPÍTULO 2

Metodología Experimental

2.1. Preparación de los electrodos de trabajo

El electrodo de trabajo es una lámina de acero al bajo carbono (1018)* embebida en resina epóxica, con un área expuesta de 1.0 cm². La composición química del acero al bajo carbono se presenta en la Tabla 2.1. La preparación de la superficie del electrodo de trabajo antes de cada experimento se llevó a cabo con papel abrasivo de SiC de diferentes grados (220 a 2500) hasta obtener un acabado espejo, enjuagado con agua destilada y secado con aire caliente.

La Figura 2.1, presenta la microestructura ferrito-perlítica obtenida a partir del ataque químico con Nital al 2% para el acero al bajo carbono con tratamiento de pulido a 0.3 μm.

Tabla 2.1. Composición química de acero al bajo carbono (1018).

Elementos	Fe	C	Mn	Cu	Si	P	Ni, Cr, Al, S y Nb
% (peso)	98.703	0.177	0.636	0.197	0.0578	0.041	Trazas

* Composición química determinada por las técnicas: espectrometría de emisión óptica por chispa y combustión con detección infrarroja en el laboratorio de análisis químico – CINVESTAV Unidad Saltillo.



Figura 2.1. Microestructura de acero al bajo carbono: la región clara (ferrita) y la región oscura (perlita).

2.2. Celda electroquímica y solución de trabajo

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos que consistió en un electrodo de trabajo (ET), una placa pequeña de platino como contra electrodo (EA) y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia (ER). En la Figura 2.2, se muestra un esquema de la celda electroquímica utilizada en los experimentos. El medio corrosivo fue una solución 20 mM NaCl, que antes de cada experimento fue burbujeada con aire durante 15 minutos. La solución de trabajo con inhibidor (NaCl más glutarato de sodio), se obtuvo a partir de la neutralización de ácido glutárico (reactivo de grado analítico, Sigma Aldrich) con hidróxido de sodio en agua destilada a temperatura de 22 °C.

Para el primer conjunto de experimentos (a temperatura ambiente, 22 °C), las concentraciones fueron preparadas en un rango de 1 mM a 100 mM. Para el segundo conjunto de experimentos, se investigó el efecto de temperatura en la eficiencia de inhibición para una solución de 100 mM glutarato de sodio realizando experimentos a tres

temperaturas (35 °C, 45 °C y 55 °C), utilizando un baño de agua a temperatura controlada para cada una. El tercer conjunto de experimentos consistió en variar el tiempo de exposición del electrodo de trabajo a 4, 24 y 120 horas en una cámara de aire controlada a 45% de humedad relativa (HR) y se utilizó una solución de trabajo (100 mM glutarato de sodio más 20 mM NaCl) a temperatura ambiente. El cuarto conjunto de experimentos fue determinar la resistencia de las películas de óxido formadas en la cámara de aire en una solución de 20 mM NaCl.

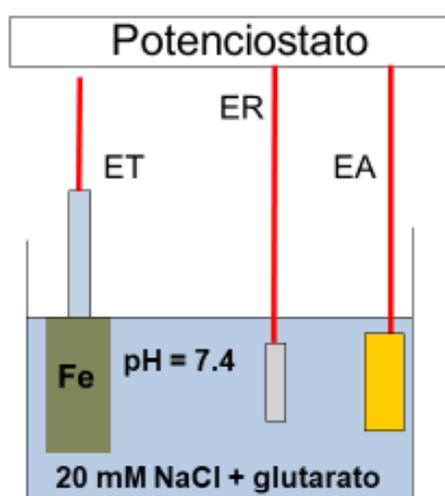


Figura 2.2. Celda electroquímica de tres electrodos. Electrodo de trabajo (ET), electrodo de referencia (ER) y electrodo auxiliar o contraelectrodo (EA).

2.3. Caracterización electroquímica

Los métodos electroquímicos utilizados fueron: registro del potencial de circuito abierto (E_{oc}) en función del tiempo, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) y curvas de polarización potenciodinámicas.

2.3.1. Potencial de circuito abierto (E_{oc})

Consiste simplemente en registrar el E_{oc} con respecto a un electrodo de referencia de Ag/AgCl en función del tiempo, comúnmente en un periodo de dos horas.

2.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La técnica de impedancia a corriente alterna o espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) consiste en la aplicación de una perturbación en forma de voltaje sinusoidal de pequeña amplitud (± 10 mV) fija y variando la frecuencia en un rango de 10 kHz a 10 mHz con 5 puntos por década y la respuesta es medida en corriente alterna. Así, el potencióstato-galvanostato marca Gamry procesa las mediciones de potencial (E)-tiempo y corriente (I)-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia compleja correspondientes a cada frecuencia estudiada.

2.3.3. Curvas de polarización potenciodinámica

Las curvas de polarización se obtienen al aplicar un barrido lineal (técnica potenciodinámica, que consiste en polarizar el electrodo de trabajo), a una velocidad de polarización estándar (1 mV/s). El electrodo se sumerge en la solución de trabajo y se registra el E_{oc} hasta que se estabiliza. El barrido se inició en $E_{oc} - 300$ mV y terminó en $E_{oc} + 300$ mV.

Las curvas obtenidas fueron analizadas con el programa Origin, usando una hoja de cálculo que ajusta la curva con el método de extrapolación de Tafel para determinar los valores de la corriente de corrosión i_{corr} , potencial de corrosión E_{corr} y las pendientes de Tafel anódica (b_a) y catódica (b_c).

2.4. Desarrollo experimental

El procedimiento experimental se describe a continuación en tres partes, correspondientes a diferentes secciones de la tesis. Es importante mencionar que para asegurar reproducibilidad de los resultados, cada experimento se repitió al menos tres veces en condiciones idénticas (típicamente unas 6 repeticiones). Sin embargo aquí no se presentan los resultados de todas las mediciones. Los resultados experimentales que se presentan en los capítulos 3 al 5 (por ejemplo, curvas de polarización y espectros de impedancia) corresponden a un resultado representativo de cada condición experimental, y se hace referencia a ellos como “una curva de polarización típica” o “espectro de impedancia típico”. Los análisis cuantitativos realizados con la intención de obtener parámetros característicos del proceso de corrosión (ej. la densidad de corriente de corrosión, la resistencia de polarización, etc.) se hicieron mayormente sólo para el resultado representativo. Sólo hubo una sección del capítulo 3 (efecto de la concentración del inhibidor), donde el análisis se llevó a cabo para todas las repeticiones y por lo tanto se incluyó el dato del promedio y la incertidumbre en el valor del parámetro obtenido (ej. densidad de corriente de corrosión).

2.4.1. Formación de capa protectora para muestras recién lijadas, en solución acuosa aireada con varias concentraciones de glutarato de sodio.

El acero al bajo carbono (ET) fue desbastado con papel de lija de SiC hasta el acabado de grano 2500. Posteriormente, el ET se enjuagó con agua destilada, se secó con aire caliente y se sumergió durante un lapso de dos horas en la solución acuosa aireada a pH 7.4 con 20 mM de NaCl, variando las concentraciones del inhibidor en un rango (1 mM, 5 mM, 32 mM, 55 mM y 100 mM), para el primer conjunto de experimentos, y con una concentración de 100 mM de glutarato de sodio para el segundo conjunto de experimentos. Al terminar las dos horas de inmersión se realizó la medición de impedancia electroquímica, e inmediatamente después la curva de polarización. La solución fue burbujeada con aire 15 minutos antes de cada experimento.

Preparación de glutarato de sodio

La neutralización de la solución de ácido glutárico, se llevó a cabo por medio de una titulación a diferentes concentraciones de una solución de NaOH, en la Tabla 2.2, se presenta, las concentraciones del glutarato de sodio, asimismo la concentración y el volumen del NaOH y el pH de la solución pasivante. El volumen total de la solución quedo compuesta de la siguiente manera, 70 ml de ácido glutárico más el volumen del NaOH.

Tabla 2.2. Especificaciones para la neutralización de ácido glutarico.

[inhibidor] mM	[NaOH] M	V NaOH ml	pH
1	0.01	19.37 ± 0.40	7.37 ± 0.12
5	0.05	22.37 ± 0.42	7.41 ± 0.06
32	0.30	22.10 ± 0.56	7.43 ± 0.01
55	0.50	23.33 ± 0.15	7.43 ± 0.05
100	1.00	20.23 ± 0.81	7.44 ± 0.08

En principio se debió pasivar la superficie metálica y además debe estar presente un carboxilato de hierro como parte de la capa protectora. Para conocer la composición de dicha capa protectora sobre la superficie de hierro, se analizó y realizó la caracterización de superficie mediante la técnica ARXPS.

2.4.2. Formación de capa protectora para muestras con diferentes tiempos de oxidación en aire, en una solución aireada con concentración fija de glutarato de sodio.

- Tratamiento del electrodo de trabajo (ET), lijado hasta 2500 a grado espejo y almacenado en una cámara cerrada a humedad relativa de 45% durante diferentes tiempos (4, 24 y 120 horas).

- b) Inmersión del electrodo de trabajo en las soluciones de glutarato por dos horas a circuito abierto. Esta solución fue burbujeada con aire 15 minutos antes de cada experimento.
- c) Al terminar el tiempo de inmersión de dos horas, se procede a realizar la medición de EIS en la misma solución de trabajo.
- d) Finalmente, después de la medición EIS, se enjuaga el electrodo con agua destilada y se seca con aire caliente.

En principio, la permanencia de las muestras en la cámara de humedad constante ocasiona una modificación en la química de la superficie del óxido nativo (de acuerdo con la revisión bibliográfica, no se espera que cambie mucho su espesor, pero si su composición). Dichos cambios en el óxido nativo tienen efecto sobre la protección de las capas formadas durante la inmersión en la solución de glutarato de sodio. Para investigar este efecto, se realizó la caracterización de superficie del acero con XPS en la modalidad de ángulo de haz rasante (ARXPS). Los espectros resultantes fueron comparados con los correspondientes a muestras de acero con óxido nativo formado a diferentes tiempos de exposición al aire (no sumergidas en la solución de trabajo).

2.4.3. Estabilidad de las capas protectoras formadas con glutarato de sodio

La parte final del trabajo consistió en determinar la resistencia y la estabilidad de las capas protectoras formadas método de la sección 2.4.2. En cada caso, el electrodo fue sacado de la solución de trabajo, enjuagado con agua destilada e inmediatamente después, se le sumergió en la solución de 20 mM de NaCl. Después de una y tres horas en la solución corrosiva, fueron realizadas para cada tiempo, mediciones de EIS y por último curvas de polarización potenciodinámica. Se compararon con las mediciones realizadas para un electrodo sin capa protectora de carboxilato (blanco).

2.5. Procedimiento de caracterización con técnicas no electroquímicas

En esta sección se incluyen dos técnicas:

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, se utilizó para analizar la composición química de la capa protectora formada en la superficie de acero al bajo carbono después de dos horas de inmersión en la solución de 20 mM de NaCl conteniendo 100 mM de glutarato de sodio. Como una comparación, también se llevó a cabo el análisis para una muestra de referencia de acero al bajo carbono que no fue inmersa en la solución (cubierto con película de óxido nativo). Las mediciones de XPS fueron llevadas a cabo en un espectrofotómetro Thermo Scientific K-Alpha XPS. Se utilizó una alimentación de rayos X monocromática Al K α , con un área puntual de 400 μm . Los espectros de nivel de núcleo de alta resolución para Fe 2p, C 1s y O 1s fueron obtenidos variando el ángulo de salida de los electrones (técnica ARXPS). Los resultados son presentados para tres ángulos de emisión 0°, 30° y 50°, con respecto a la normal.

Para el análisis de superficie en XPS, los electrodos analizados fueron placas de acero al bajo carbono de 0.5x0.5 cm², fueron analizadas con las siguientes especificaciones de tratamiento de superficie:

1. Electrodo sin inhibidor (20 mM NaCl - Blanco)
 - Con película de óxido nativo.
 - Con crecimiento de la película de óxido nativo a 45% HR a diferentes tiempos de exposición (4, 24 y 120 horas).

2. Electrodo con inhibidor (100 mM glutarato de sodio y 20 mM NaCl a pH 7.4)
 - Con película de óxido nativo.
 - Con crecimiento de la película de óxido nativo a 45% HR a diferentes tiempos de exposición (4, 24 y 120 horas).

Ángulo de contacto

En las mediciones de ángulo de contacto, se utilizó una micro jeringa #701 Halmilton de 10 μ l y 0.13 mm de diámetro. El procedimiento fue el siguiente: se deja caer una gota de agua destilada de 5 μ l sobre la superficie del acero al bajo carbono, previamente tratada. La imagen es capturada con el microscopio digital Dino-lite AD413ZT, se procesan las imágenes y el ángulo de contacto es calculado con medio del software ImageJ, de libre acceso.

En resumen, todas las muestras fueron lijadas a grado espejo (220, 320, 400, 600, 1000, 1200, 1500, 2000 y 2500), la solución de trabajo fue pre-aireada 15 min, y las muestras analizadas en XPS son aquellas a concentración de 100 mM de glutarato de sodio con 20 mM de NaCl para los cuatro tiempos de exposición en aire. En la Tabla 2.3, se resume las especificaciones para cada una de las muestras.

Tabla 2.3. Especificaciones de los experimentos para cada una de las muestras.

Muestra Acero al bajo carbono	[Inhibidor] (mM)	Temperatura (°C)	Tiempo en la cámara (h)
1	1, 5, 32, 55 y 100	22	0
2	100	35, 45 y 55	4, 24 y 120

CAPITULO 3

Efecto de inhibición de glutarato de sodio en la corrosión del acero al bajo carbono en solución acuosa

3.1. Efecto de la concentración del inhibidor a temperatura ambiente

3.1.1. Técnicas electroquímicas

3.1.1.1. Evolución del potencial a circuito abierto

En la Figura 3.1 se observa la evolución con el tiempo del potencial a circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) del acero en solución 20 mM NaCl con o sin adición de glutarato de sodio a diferentes concentraciones. En la solución de cloruros (blanco, B = 20 mM NaCl), el potencial a circuito abierto (E_{oc}) comienza en aproximadamente -430 mV y gradualmente cambia hacia valores más negativos registrando un valor de -590 mV (Ag/AgCl) después de 120 minutos de inmersión. Este decaimiento de E_{oc} es atribuido al rompimiento de la película de óxido formada en aire. Dicho potencial es representativo de una corrosión activa [7, 8].

Este proceso fue estudiado a detalle por Gilroy y Mayne [65] y Konno *et al.* [16] para películas de óxido de hierro formadas en aire. Ambos grupos de investigación llevaron a cabo sus mediciones de E_{oc} en soluciones corrosivas y observaron que, debido a la disolución de la película de óxido, el E_{oc} inicial disminuye gradualmente con tiempo de inmersión y luego cae rápidamente a -760 mV (Ag/AgCl) el potencial libre de corrosión

de hierro. No se observa una disminución repentina a -760 mV; por lo que, al parecer durante los 120 minutos de inmersión, la película de óxido formado en aire no fue completamente disuelta.

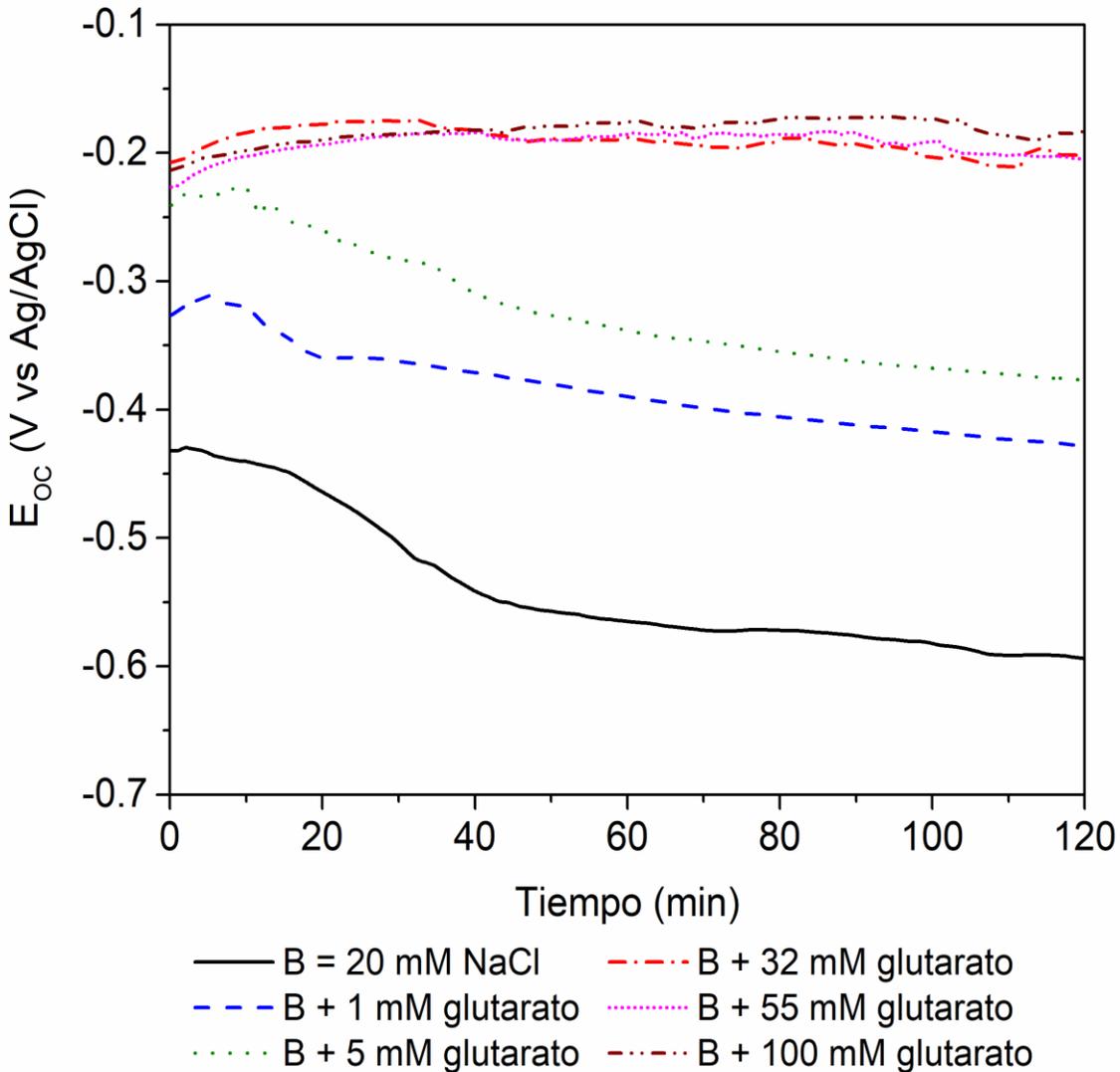


Figura 3.1. Variación con el tiempo del potencial a circuito abierto para el acero al bajo carbono en soluciones aireadas de 20 mM de NaCl con y sin adición de glutarato de sodio.

Al agregar el glutarato de sodio se produce un cambio positivo en el valor inicial de E_{oc} . Sin embargo, para las dos concentraciones bajas (1 mM y 5 mM), el E_{oc} se estabiliza en la región de entre -300 y -400 mV, lo cual muestra que el glutarato de sodio ayuda en la reparación de los defectos de la película de óxido formado en aire, pero no es suficiente

para garantizar una protección completa. Para concentraciones de glutarato ≥ 32 mM, el valor de E_{oc} (Ag/AgCl) permaneció alrededor de -200 mV durante el período de inmersión. Este potencial se considera noble debido al proceso de pasivación, que ocurre en presencia de oxígeno y el anión del inhibidor no oxidante, como ha sido reportado en la literatura [75, 76]. Según lo discutido por Brasher [76], el anión se adsorbe en la superficie del metal. Rammelt *et al.* [3, 60] observaron este efecto de pasivación para el acero al bajo carbono con los carboxilatos y sugirieron que la película protectora consiste principalmente de óxido de Fe(III) con una inclusión de carboxilato de Fe(III) insoluble. Entonces, los resultados de la Figura 3.1 muestran que las soluciones que contienen glutarato de sodio con una concentración ≥ 32 mM, proveen mejores condiciones para una eficiente inhibición comparada con las soluciones a baja concentración de glutarato (1 mM y 5 mM).

3.1.1.2. Impedancia electroquímica

Se presentan en la Figura 3.2, como gráficas del plano complejo (gráfica de Nyquist), las respuestas típicas de impedancia obtenidas del electrodo de acero al bajo carbono después de 120 minutos de inmersión en soluciones con y sin inhibidor. En el recuadro se hizo un acercamiento en la región $0-4$ $k\Omega \cdot cm^2$ para una mejor visión de los espectros con baja magnitud de impedancia. Aunque los diagramas de impedancia en apariencia tienen la forma de un semicírculo capacitivo ligeramente achatado, el gráfico de Bode y el análisis del circuito equivalente muestran, en todos los casos, que los diagramas de Nyquist se componen de dos constantes de tiempo estrechamente juntas.

Como se indicó anteriormente, la superficie del acero al bajo carbono en la solución de 20 mM de NaCl (blanco) fue inicialmente cubierta con una película de óxido formado en aire que sufre una ruptura con el incremento de tiempo de inmersión; cuando el carboxilato se agrega a la solución de cloruro, actúa en los defectos locales de la delgada capa de óxido cubriéndolas de acuerdo con el concepto de bloqueo de poros [39]. Sin embargo, para las concentraciones bajas de glutarato de sodio (1 mM y 5 mM), no pudo registrarse una protección de toda la superficie.

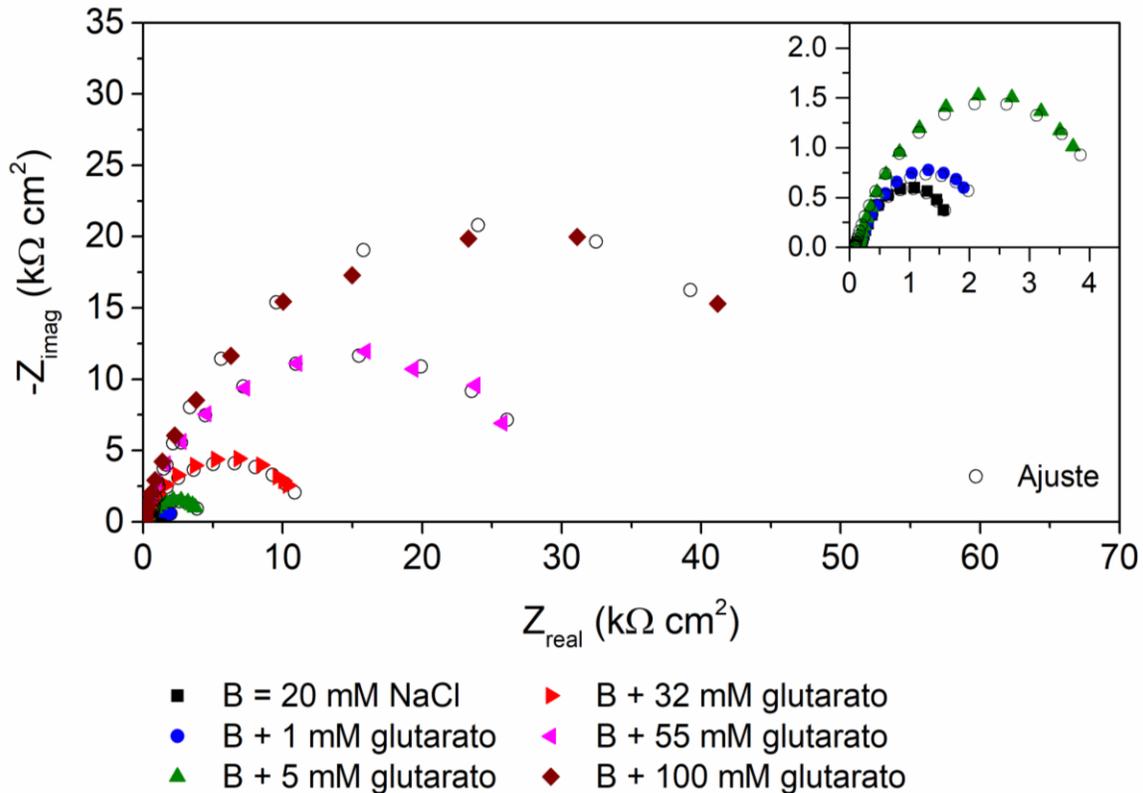


Figura 3.2. Diagramas típicos de Nyquist para el acero al bajo carbono en solución 20 mM NaCl sin (Blanco) y con adición de glutarato de sodio.

Por tanto, los datos de impedancia obtenidos para esas muestras se modelaron con el circuito equivalente para un electrodo parcialmente cubierto con una capa (Figura 3.3(a)) donde R_s es la resistencia de la solución, R_f y C_f corresponde a la resistencia y capacitancia relativa a la película en superficie y C_{int} es la capacitancia interfacial en paralelo con la resistencia de polarización R_p , en los sitios defectuosos (donde se lleva a cabo el proceso de transferencia de carga).

Por otro lado, los valores E_{oc} de la Figura 3.1, indican que en las soluciones que contienen ≥ 32 mM de glutarato de sodio, el electrodo de acero al bajo carbono está pasivado. El proceso de pasivación fue mejorando por la adsorción de los carboxilatos en la superficie cubierta de óxido, como se discute en la literatura relacionada [3, 6, 76]. En consecuencia, los datos obtenidos de impedancia en solución con glutarato de sodio a concentraciones ≥ 32 mM, fueron modelados con el circuito equivalente (Figura 3.3b) para un sistema de

doble capa, con una capa de óxido en la superficie del metal y una capa (de carboxilato) adsorbida en ella [6]; R_s es la resistencia de la solución, R_{ads} y C_{ads} corresponde a la resistencia y capacitancia de adsorción de una especie electroquímicamente activa; C_{ox} y R_{ox} son la resistencia y capacitancia asociada con la capa de óxido.

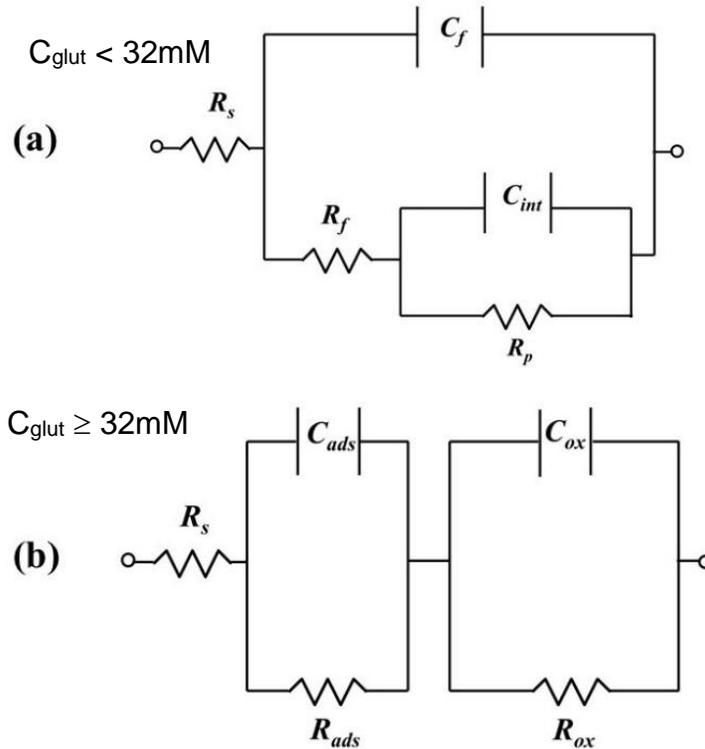


Figura 3.3. Modelos del circuito equivalente utilizados para ajustar los datos experimentales (a) en el blanco y soluciones con concentraciones de glutarato de sodio $< 32 \text{ mM}$ y (b) para concentraciones de glutarato de sodio $\geq 32 \text{ mM}$.

Una vez seleccionados los circuitos equivalentes para cada caso, se procedió a hacer un ajuste de curvas no-lineal de mínimos cuadrados empleando el programa EIS Spectrum Analyzer [77]. Los parámetros de ajuste óptimos se presentan en las Tablas 3.1 y 3.2. La comparación gráfica entre los datos experimentales con los datos obtenidos por el ajuste del circuito equivalente para el acero al bajo carbono en la solución de 20 mM NaCl a diferentes concentraciones de glutarato de sodio se presenta en formato de Bode en las Figuras 3.4 y 3.5 (los símbolos negro, azul, verde, rojo, rosa y café, representan las concentraciones de 0 mM , 1 mM , 5mM , 32mM , 55 mM y 100 mM respectivamente). Se observa que se logró una excelente calidad de ajuste en todos los casos.

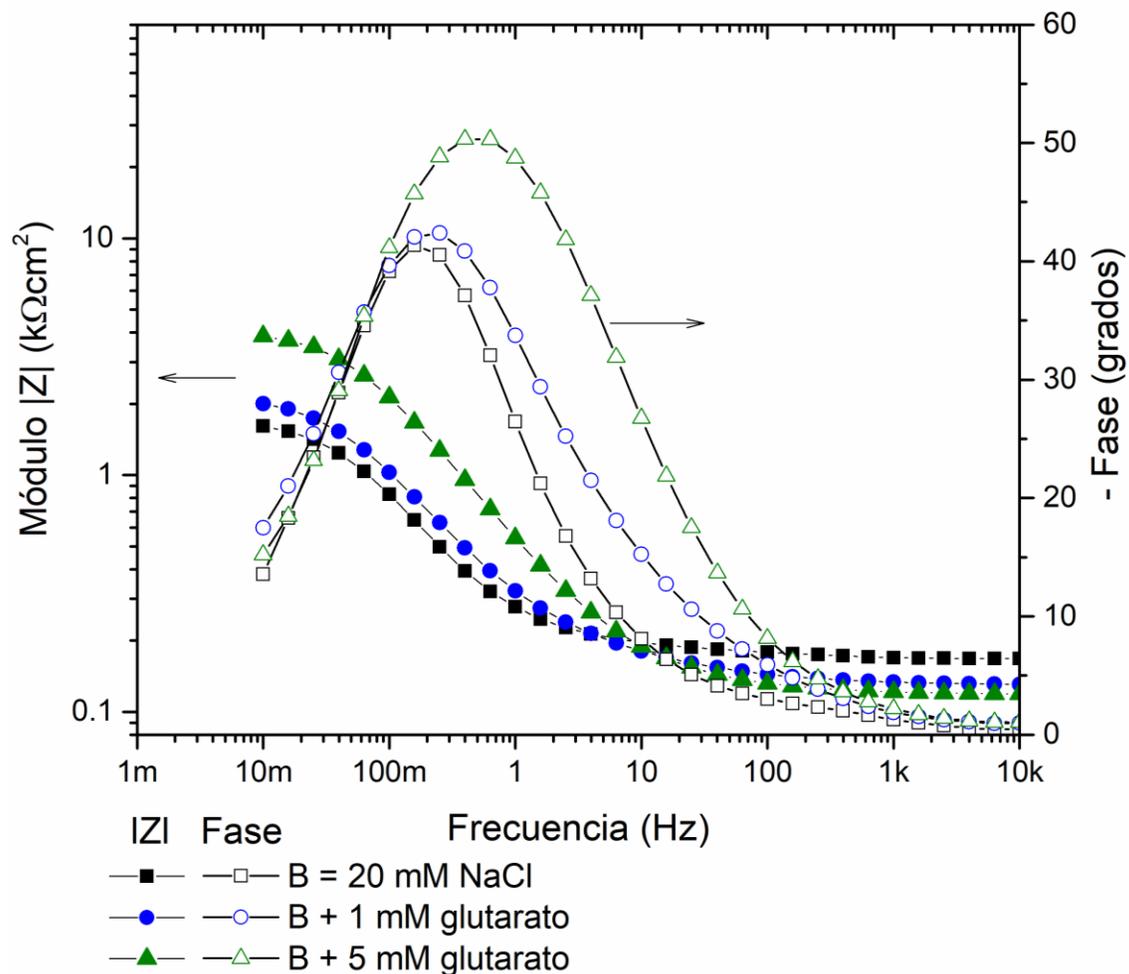


Figura 3.4. Gráficos de Bode para el acero al bajo carbono en solución aireada de 20 mM de NaCl sin y con adiciones bajas de glutarato sodio (1 mM y 5 mM). Los símbolos son los datos experimentales y las líneas sólidas corresponden a las curvas de ajuste con el CE.

Tabla 3.1. Parámetros obtenidos del análisis de circuito equivalente de los datos típicos de impedancia en el blanco y en las soluciones conteniendo glutarato de sodio a concentraciones bajas (1 mM y 5 mM).

[inhibidor] mM	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{0,f} \times 10^4$ $\Omega^{-1} \text{ s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α_f	R_f $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{0,int} \times 10^4$ $\Omega^{-1} \text{ s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α_{int}	R_p $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$
0	168	4.84	0.75	44	12.01	0.81	1.64
1	131	7.08	0.67	160	5.52	0.80	2.27
5	120	3.66	0.74	209	1.66	0.77	4.27

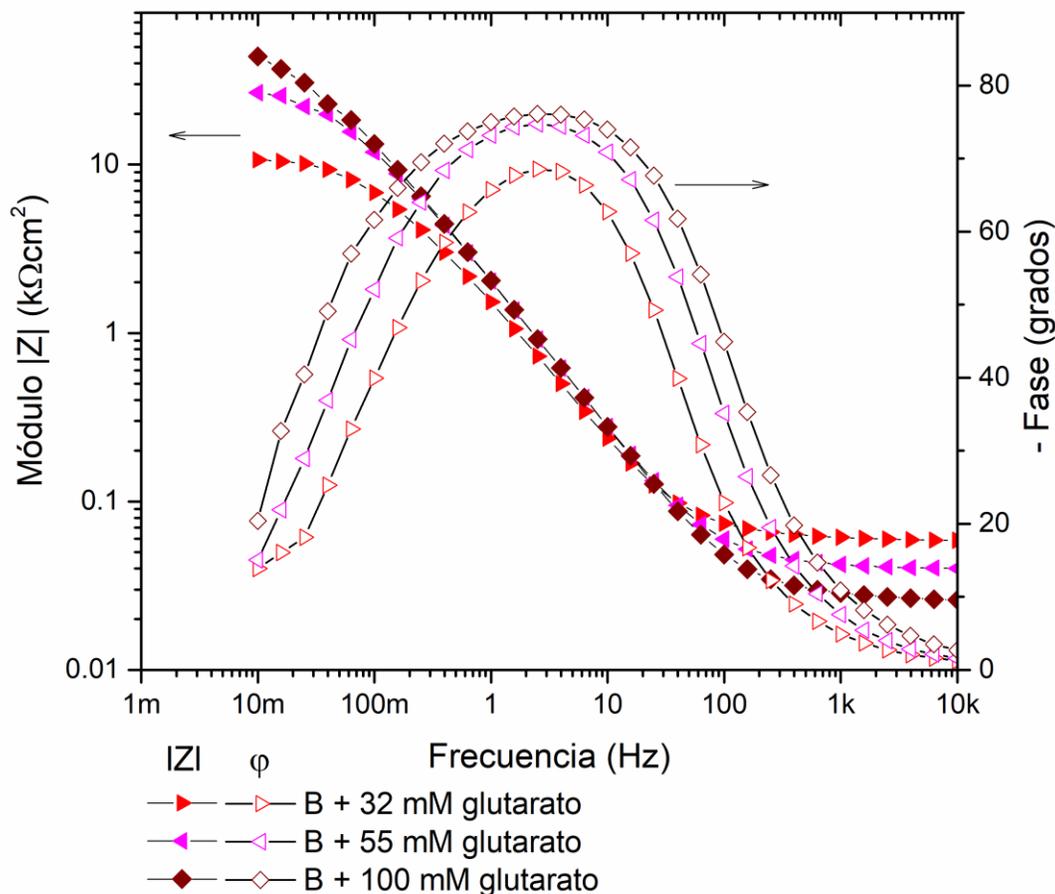


Figura 3.5. Gráficos de Bode para el acero al bajo carbono en solución aireada de 20 mM de NaCl con adiciones de glutarato sodio ≥ 32 mM. Los símbolos son los datos experimentales y líneas sólidas corresponden a las curvas de ajuste con el CE.

Tabla 3.2. Parámetros obtenidos del análisis de circuito equivalente de los datos típicos de impedancia en las soluciones conteniendo glutarato de sodio a concentraciones ≥ 32 mM.

[inhibidor] mM	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{0, ads} \times 10^4$ $\Omega^{-1} \text{ s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α_{ads}	R_{ads} $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{0, ox} \times 10^4$ $\Omega^{-1} \text{ s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α_{ox}	R_{ox} $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$
32	60	4.38	0.95	0.97	1.80	0.83	10.75
55	41	5.48	0.95	1.24	1.16	0.86	28.50
100	28	1.63	0.85	11.01	2.07	0.97	37.15

Cabe mencionar que típicamente en los circuitos equivalentes se utilizan resistores y capacitores (y en algunos casos elementos relacionados al proceso de difusión o de adsorción). Aunque en la Figura 3.3 se indica que se utilizó capacitores (C_f , C_{ox} , C_{ads} , C_{int}),

de hecho, en vez de cada capacitancia, se empleó un elemento de fase constante (CPE), el cual se introduce para considerar el comportamiento capacitivo no ideal debido a la no-homogeneidad de la superficie por efectos de rugosidad y porosidad [78, 79]. La admitancia de este elemento está dada por $Y_{CPE} = Y_0(j\omega)^\alpha$, donde ω es la frecuencia angular de modulación de la onda sinusoidal, Y_0 es la admitancia base (con dimensiones $\Omega^{-1}s^\alpha cm^{-2}$), y α es un exponente empírico que mide la desviación del comportamiento capacitivo ideal ($0 \leq \alpha \leq 1$). Una característica del CPE es que cuando $\alpha \approx 1$, entonces la admitancia base se convierte en la capacitancia ($Y_0 = C$) con dimensión $\mu F \cdot cm^{-2}$.

En la Tabla 3.1, el parámetro α_f asociado con la capacitancia de la película (C_f) es menor de 0.8 y representa una gran desviación de la idealidad. Esto es atribuido a la rugosidad de la superficie y naturaleza porosa de la capa con presencia de productos de corrosión.

Sin embargo, es interesante notar que la tendencia en el incremento de la resistencia de la película (R_f) es consistente con la suposición de que los carboxilatos actúan tapando o sellando los poros, de modo que producen una película más resistente. El análisis de los parámetros en la Tabla 3.2 muestra que los valores de α son muy cercanos a 1, lo cual implica que ambos semicírculos capacitivos exhiben un comportamiento cuasi-ideal y por tanto $Y_0 \approx C$. Esto sugiere que tanto la capacitancia de adsorción (C_{ads}) como la capacitancia de óxido (C_{ox}) deben tener valores en el orden de algunos cientos de $\mu F cm^2$, aún dentro de una magnitud aceptable. La resistencia de adsorción (R_{ads}) se incrementa con la concentración del inhibidor, por tanto, nos indica que la capa de adsorción se vuelve cada vez más densamente empaquetada [3]. Asimismo, la resistencia de óxido (R_{ox}) se incrementa al aumentar la concentración del inhibidor. Rammelt [6] asoció la mejor propiedad protectora de mezclas del inhibidor con un incremento en R_{ox} , argumentando que el *bloqueo de los poros* en combinación con la fuerte adsorción da como resultado una película de óxido cada vez más impermeable a la disolución de los iones ferrosos. Entonces estos resultados demuestran que, aunque el electrodo de acero al bajo carbono tenga un similar E_{oc} en las soluciones con 32 mM, 55 mM o 100 mM de glutarato de sodio, la inhibición va incrementándose con respecto a la concentración de inhibidor.

Teniendo en cuenta que de acuerdo a la ecuación de Stern-Geary, la densidad de corriente de corrosión i_{corr} varía de forma inversamente proporcional a la resistencia de polarización R_p , entonces se concluye que la eficiencia de inhibición η puede ser evaluada directamente a partir de los valores de R_p de la Tabla 3.1 (sin necesidad de calcular i_{corr}) de acuerdo con la fórmula $\eta^{ac} = (1 - R_p^B/R_p^I) \times 100$, donde los superíndices B e I corresponden a datos obtenidos en las soluciones de cloruro (blanco) y con inhibidor, respectivamente. Asimismo, para los ajustes de los espectros de impedancia con el circuito equivalente de la Figura 3.3(b); el parámetro (R_{ox}) de la Tabla 3.2 es proporcional a la resistencia de la corrosión. Entonces, en este caso, la fórmula para calcular la eficiencia es $\eta^{ac} = (1 - R_p^B/R_{ox}^I) \times 100$. Cada experimento se repitió un mínimo de tres veces para garantizar una reproducibilidad.

Los parámetros de las Tablas 3.1 y 3.2 corresponde al espectro típico representado en la Figura 3.2 y los ajustes se hicieron para los datos experimentales de cada concentración. Por tanto, los valores promedio de la eficiencia de inhibición a temperatura ambiente fueron estimados de los valores promedios de R_p y R_{ox} presentados en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Eficiencia de inhibición media a 22 °C estimada de los valores medios de R_p y R_{ox} .

[inhibidor] mM	R_p $k\Omega cm^2$	R_{ox} $k\Omega cm^2$	$(\eta^{ac})_{avg}$
0	1.52 ± 0.21	--	--
1	2.29 ± 0.31	--	33.4
5	4.24 ± 0.17	--	64.1
32	--	12.13 ± 2.30	87.4
55	--	24.60 ± 3.90	93.8
100	--	35.70 ± 2.10	95.7

En la Figura 3.6 se observa la variación de R_{ct} y Y_0 con respecto a la concentración de glutarato de sodio. La resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) va incrementándose a medida que aumenta la concentración de glutarato de sodio indicando una disminución de la velocidad de corrosión y la admitancia (Y_0) disminuye a medida que aumenta la concentración, debido a la formación de una película homogénea.

Con la adición de 5 mM de glutarato, se logró obtener una eficiencia modesta de 64% (un resultado similar al trabajo de Hefter [8]). Sin embargo, una notable protección se fue registrando al incrementarse la concentración de 5 mM a 32 mM o mejor aún con 55 mM o 100 mM.

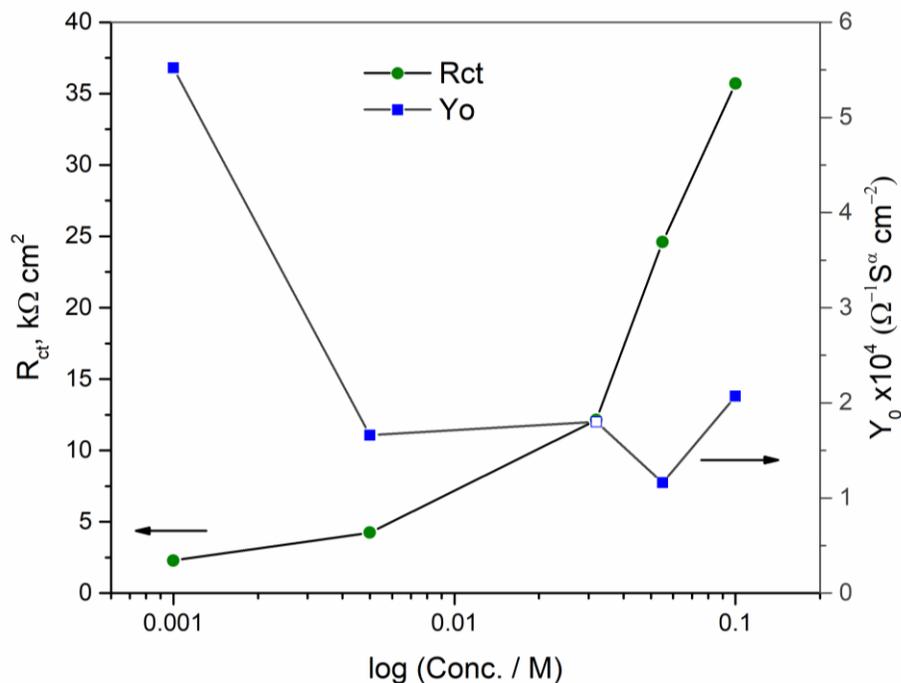


Figura 3.6. Evolución de la resistencia de transferencia de carga R_{ct} y la capacitancia de la doble capa Y_0 con respecto a la concentración de glutarato de sodio.

3.1.1.3. Curvas de polarización potenciodinámicas

La Figura 3.7 muestra las curvas de polarización típicas, obtenidas después de 120 minutos de inmersión de acero al bajo carbono a 22 °C en solución aireada de 20 mM NaCl, con y sin adición de glutarato de sodio. Además del corrimiento en E_{corr} hacia

valores menos negativos, se tiene algunas características importantes en las curvas de polarización:

- La densidad de corriente anódica en un rango de potencial de aproximadamente 100 mV arriba del E_{corr} para cada curva de polarización disminuye con un incremento de la concentración del inhibidor.
- Hay una tendencia decreciente en la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}).
- Una meseta de pasivación comienza a desarrollarse a concentraciones ≥ 32 mM.
- Hay una modificación en la cinética de la reducción de oxígeno para concentraciones ≥ 32 mM.

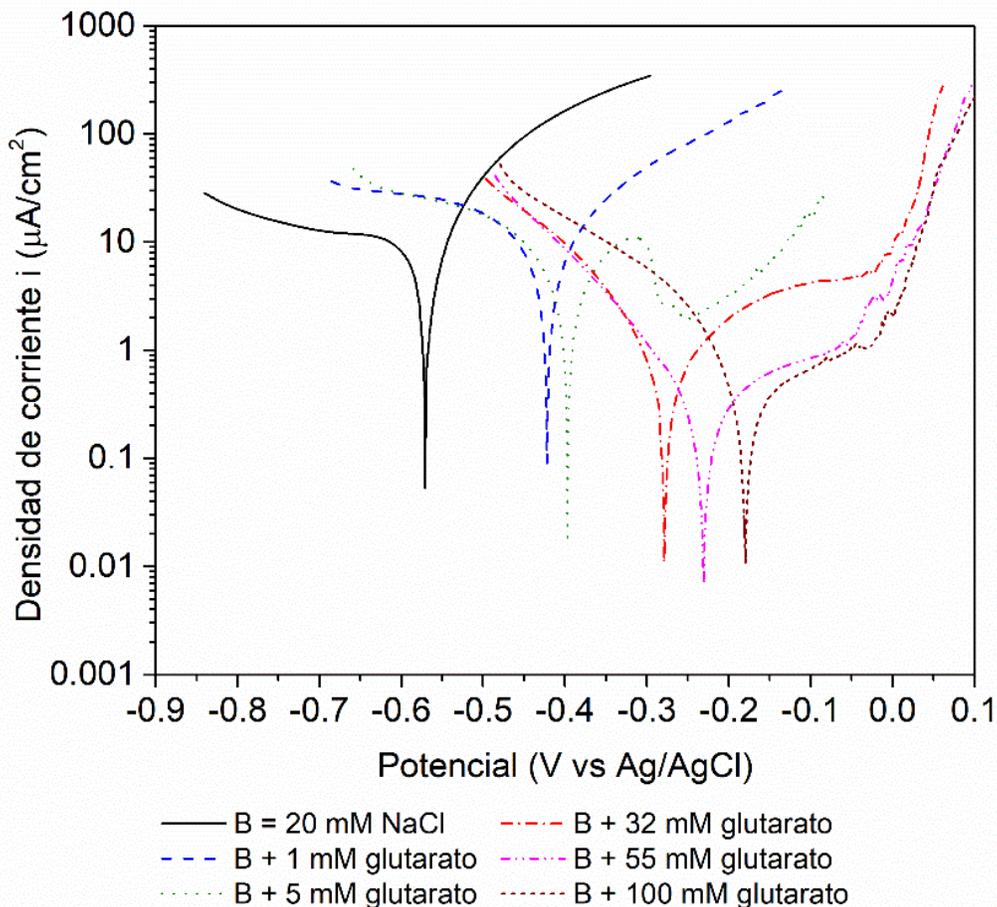


Figura 3.7. Curvas de polarización típicas de acero al bajo carbono en solución aireada de 20 mM de NaCl en ausencia (blanco) y en presencia de diferentes concentraciones de glutarato de sodio.

En la Tabla 3.5 se presentan los resultados de los valores promedio de i_{corr} para las curvas de polarización, teniendo en cuenta que cada experimento se repitió al menos tres veces para asegurar una reproducibilidad. A partir de estos datos se calcularon también valores promedios de la eficiencia de inhibición, usando la fórmula $\eta^{dc} = (1 - i_{corr}^I / i_{corr}^B) \times 100$. Hay un buen acuerdo de las eficiencias con los valores obtenidos de las mediciones de impedancia (Tabla 3.3).

Tabla 3. 4. Valores de los parámetros cinéticos E_{corr} , i_{corr} y las pendientes anódica y catódica de Tafel, para el acero al bajo carbono en solución aireada de 20 mM de NaCl con y sin adiciones de glutarato de sodio a 22°C.

[inhibidor]	E_{corr}	$\log(i)$	i_{corr}	b_a	b_c
mM	V vs Ag/AgCl	A	$\mu A/cm^2$	(mV/década)	(mV/década)
0	-571	-5.18	6.59	89.00	234.00
1	-421	-5.34	4.59	90.00	107.00
5	-398	-5.55	2.84	111.00	92.00
32	-279	-6.08	0.84	210.04	109.00
55	-230	-6.62	0.24	183.02	101.14
100	-180	-6.72	0.19	105.01	50.00

Tabla 3. 5. Densidad de corriente de corrosión para el acero al bajo carbono en solución aireada 20 mM NaCl sin y con adiciones de glutarato de sodio. Los valores medios de la eficiencia a 22 °C están incluidos.

[inhibidor]	i_{corr}	$(\eta^{dc})_{avg}$
mM	μAcm^{-2}	
0	6.61 ± 0.39	--
1	5.00 ± 0.40	24.4
5	2.34 ± 0.50	64.6
32	0.75 ± 0.09	88.7
55	0.29 ± 0.07	95.6
100	0.26 ± 0.09	96.1

3.2. Efecto de la temperatura

Teniendo en cuenta que la inhibición de la corrosión del acero en medios acuosos neutros y aireados tiene aplicación práctica en sistemas de enfriamiento por agua en recirculación, es necesario considerar que en tales sistemas la temperatura promedio es mayor que la temperatura ambiente. Es decir, es importante evaluar que eficiencia tendría el inhibidor a temperaturas mayores a 22 °C. Así que se obtuvieron las curvas de polarización potenciodinámicas a tres temperaturas (35 °C, 45 °C y 55 °C) para la solución 20 mM NaCl (blanco) y para las que contienen 100 mM de glutarato de sodio. Para cada curva de polarización se determinó la i_{corr} por el método de extrapolación de Tafel. Los resultados se presentan en la Figura 3.8 en función de la temperatura (incluyendo el dato de temperatura ambiente) como una gráfica de Arrhenius.

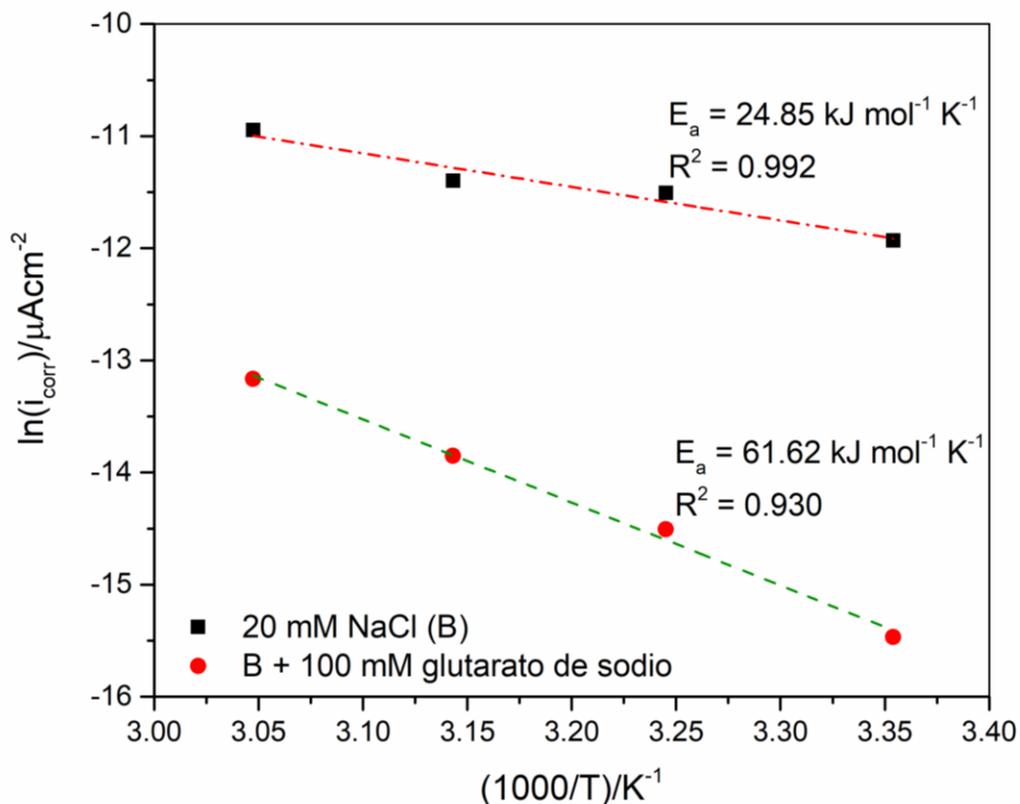


Figura 3.8. Gráfica de Arrhenius de la corrosión de acero al bajo carbono en una solución aireada 20 mM NaCl en ausencia y presencia de 100 mM glutarato de sodio.

Es evidente que cuando la temperatura va incrementándose, también lo hace la velocidad de corrosión tanto en la solución de cloruros como en la solución con inhibidor. Por ejemplo, a 55 °C, los valores de i_{corr} son 17.62 y 1.91 μAcm^{-2} , en la solución de cloruros y la solución con inhibidor, respectivamente. Por lo tanto, la eficiencia de inhibición disminuye un 7.3%, es decir, pasó de 96.1% en 22 °C a 89.1% en 55 °C. Al incrementar la temperatura se esperaba una alta disolución anódica de acero al bajo carbono y una desorción parcial del inhibidor a la superficie del metal. Sin embargo, estos resultados indican que el glutarato de sodio a una concentración de 100 mM forma una película muy estable y protectora, incluso a 55 °C.

Los parámetros de activación del proceso de corrosión (energía de activación E_a , entalpía de activación ΔH_a , y entropía de activación ΔS_a) fueron obtenidos de la ecuación de Arrhenius (20) y la ecuación de estado de transición (21) para la densidad de corriente de corrosión:

$$i_{corr} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (20)$$

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (21)$$

donde R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura en K, A es el factor preexponencial, N es el número de Avogadro ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) y h es la constante de Planck ($6.63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ Kg s}^{-1}$). La E_a es obtenida de la pendiente ($-E_a/R$) de la gráfica $\ln(i_{corr})$ vs. $1/T$; ΔH_a y ΔS_a son obtenidas de la pendiente e intercepto, respectivamente de la gráfica $\ln(i_{corr}/T)$ vs. $1/T$. Los resultados son presentados en la Tabla 3.6.

Tabla 3. 6. Parámetros de activación para el acero al bajo carbono en solución de 20 mM de NaCl en ausencia y presencia de 100 mM glutarato de sodio.

Muestra/Solución	E_a	ΔH_a	$-\Delta S_a$
	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
20 mM NaCl (B)	24.85	22.24	0.269
B + 100 mM glutarato de sodio	61.62	59.02	0.175

Se observa en la Tabla 3.6 que la E_a del acero en la solución con 100 mM glutarato de sodio es casi tres veces mayor en comparación con la obtenida en solución de cloruros. La fuerte adsorción de glutarato de sodio funciona para bloquear sitios activos de la disolución del metal en la superficie de acero al bajo carbono, creando así una barrera de energía para la transferencia de carga, lo que lleva a una disminución en la velocidad de corrosión. Los valores de ΔH_a son positivos (el proceso de disolución es endotérmico) y sigue la misma tendencia que la energía de activación; de hecho, la diferencia entre E_a y ΔH_a es 2.6 kJ mol^{-1} lo cual indica que la cinética de la corrosión satisface la siguiente ecuación para la teoría de complejo activado:

$$E_a = \Delta H_a + RT \quad (22)$$

La entropía de activación es negativa y grande. Esto implica que el complejo activado representa la asociación en lugar de la disolución, lo cual indica una disminución en el desorden, pasando de reactivos a complejo activado. Además, los valores de ΔS_a son menos negativos en la solución 100 mM glutarato de sodio que la obtenida en 20 mM de NaCl. Este comportamiento explica el proceso de reemplazamiento de las moléculas de agua durante la adsorción de glutarato de sodio en la superficie de acero [80].

3.3. Isotermas de adsorción

Los datos de eficiencia de inhibición en función de la concentración de glutarato de sodio (obtenidos a temperatura ambiente) se examinaron por medio de los modelos de las isotermas de adsorción con el fin de determinar qué tipo de adsorción se cumple para el inhibidor sobre la superficie de acero al bajo carbono. Se consideró que la eficiencia de inhibición (determinada a partir de las mediciones de impedancia) es proporcional a la superficie cubierta por el inhibidor ($\theta = \eta^{ac}/100$). Así, por ejemplo, de acuerdo con la Tabla 3.3, el valor de θ para una concentración 32 mM es 0.87. Por lo tanto, las isotermas se analizan graficando los valores de θ en función de la concentración de glutarato de sodio.

Las Figuras 3.9-3.12, muestra los ajustes lineales de las isothermas para la adsorción de glutarato de sodio sobre la superficie de acero al bajo carbono en solución neutra 20 mM NaCl con y sin inhibidor. Los datos experimentales están representados por símbolo de cuadros (■) y los calculados por una línea (—). Los resultados de todos los ajustes con las isothermas se presentan en la Tabla 3.7, incluyendo el correspondiente índice de correlación, R².

Tabla 3. 7. Resultado de los ajustes de las diferentes isothermas aplicadas a acero al bajo carbono.

Isotherma	Parámetro característico					K _{ads} l mol ⁻¹	ΔG_{ads}° kJ mol ⁻¹	R ²
	h	f	χ	n	m			
Langmuir	--	--	--	--	1.02	369.00	-24.36	0.999
Temkin	--	-2.36	--	--	--	2.65x10 ³	-29.20	0.926
Frumkin	--	-0.55	--	--	--	767.82	-26.16	0.856
Flory- Huggins	--	--	1.26	--	--	134.02	-21.88	0.992
Dhar-Flory- Huggins	--	--	1.21	--	--	333.93	-24.12	0.992
Freundlich	--	--	--	0.22	--	13.27	-16.20	0.902
Langmuir- Freundlich	0.83	--	--	--	--	412.33	-24.64	0.992

En las Figuras 3.9 y 3. 10 se compararon los datos experimentales con los ajustes lineales de las isothermas de (a) Frumkin, (b) Temkin, (c) Langmuir-Freundlich, (d) Dhar-Flory-Huggins, (e) Freundlich y (f) Flory-Huggins respectivamente. Los valores del parámetro de interacción lateral “f” resultaron tener pendientes negativas indicando la presencia de interacción lateral repulsiva entre las moléculas en la capa de adsorción [68, 81].

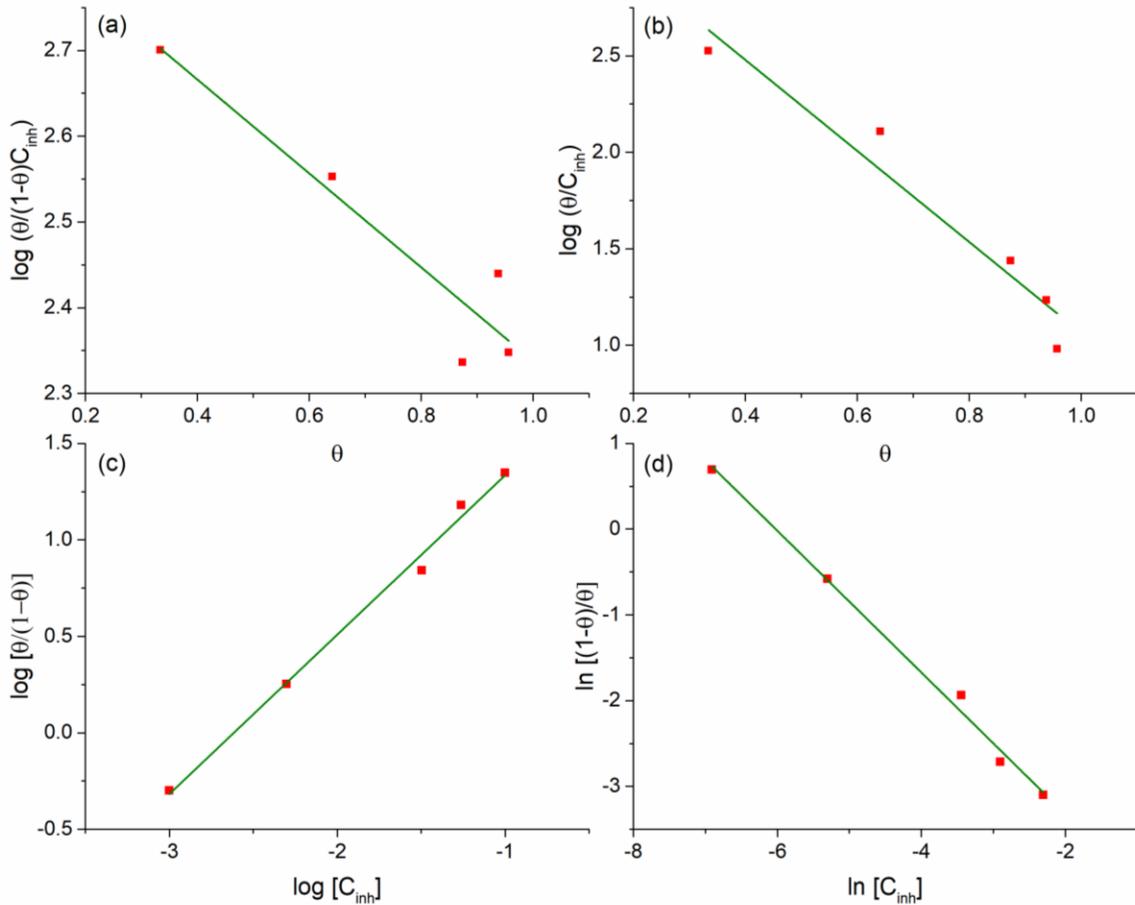


Figura 3.9. Isotermas de (a) Frumkin, (b) Temkin, (c) Langmuir-Freundlich y (d) Dhar-Flory-Huggins para la adsorción de glutarato de sodio sobre la superficie de acero al bajo carbono en solución neutra de 20 mM de NaCl.

Para la isoterma Flory-Huggins el número de moléculas de agua reemplazadas por una molécula de inhibidor $\chi > 1$, lo que indica que cada molécula del inhibidor está unido a un sitio activo sobre la superficie de acero al bajo carbono [82]. En la isoterma de Freundlich el parámetro $n = 0.225$.

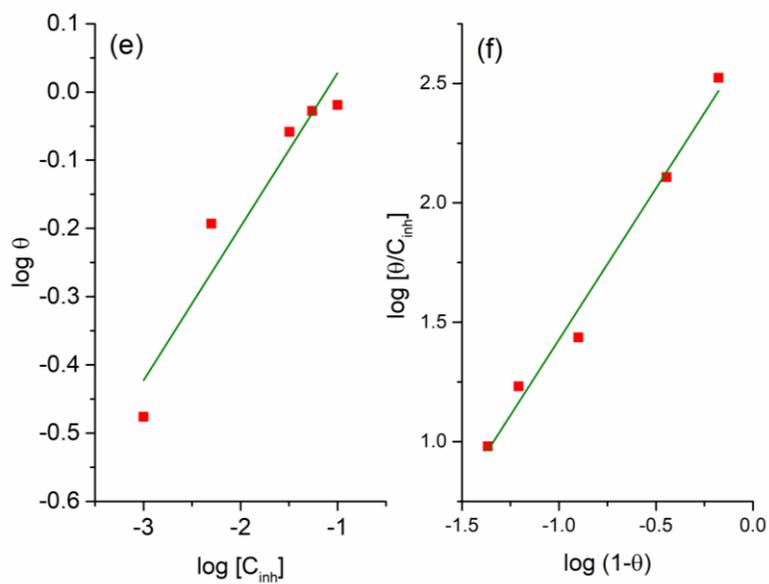


Figura 3.10. Isothermas de (e) Freundlich y (f) Flory-Huggins para la adsorción de glutarato de sodio sobre la superficie de acero al bajo carbono en solución neutra de 20 mM NaCl.

El mejor ajuste de los datos experimentales es para la isoterma de Langmuir (Figura 3.11.) con una pendiente aproximada al valor teórico de uno, estos resultados son muy similares a lo obtenido por Torres *et al.* [83] con extractos de café molido que se adsorben sobre la superficie de acero al bajo carbono, indicando la ausencia de fuerzas de interacción entre las moléculas adsorbidas.

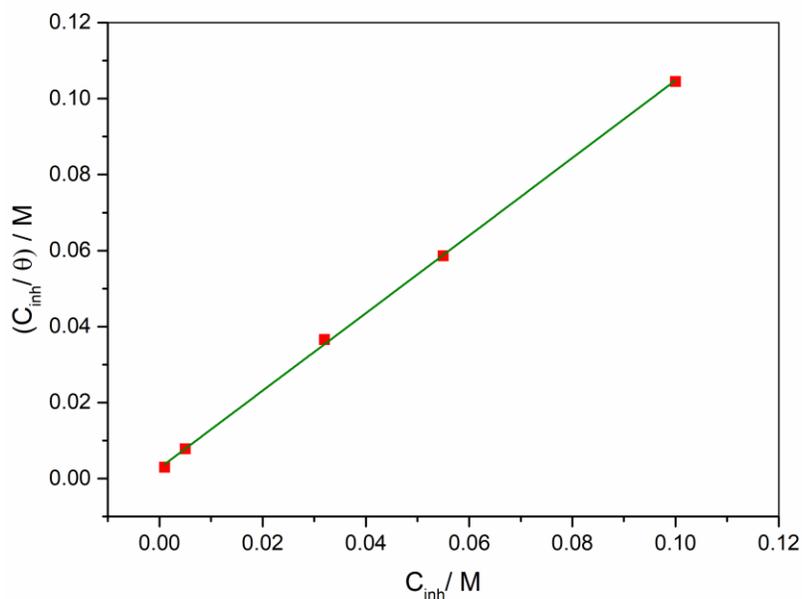


Figura 3.11. Isotherma de Langmuir para la adsorción de glutarato de sodio sobre la superficie de acero al bajo carbono en solución neutra de 20 mM NaCl.

Se halló un valor de ΔG_{ads}^0 con signo negativo lo que confirma una adsorción espontánea de las moléculas del inhibidor y por lo general determina su fuerza de interacción con la superficie del metal. Comúnmente es aceptado en la literatura que los valores de ΔG_{ads}^0 arriba de -20 kJ mol^{-1} corresponden a un proceso de fisisorción, mientras que a valores más negativos están asociados a la quimisorción [82, 84, 85]. En este caso, el valor obtenido de ΔG_{ads}^0 esta entre el rango de -40 y -20 kJ mol^{-1} y se concluye que el mecanismo de adsorción de estas moléculas en el acero al bajo carbono presenta los dos tipos de interacciones (quimisorción y fisisorción) [86, 87].

3.4. Análisis XPS de la película protectora

En la Figura 3.12(a), se presenta el espectro de alta resolución C 1s para la película de óxido nativo obtenida en ángulo de 0° (emisión normal). Puesto que la muestra de acero al bajo carbono con la película de óxido nativo no estuvo inmersa en la solución que contiene carboxilato, toda la señal C 1s se asignó a la contaminación de carbono. De acuerdo con los resultados que están reportados en la literatura para las capas de óxido en acero [88, 89], el pico se resolvió en tres contribuciones diferentes, siendo las especies características de C-C/C-H, C-O y O-C=O. La contribución de hidrocarburo (C-C/C-H) predomina sobre las dos especies oxidadas de carbón. Las mediciones de ángulo resuelto (ARXPS) son útiles para obtener información no destructiva a diferentes profundidades de la película. La profundidad de donde se obtiene la información disminuye al incrementar el ángulo de emisión.

Es decir, con un ángulo de 0° la información proviene del volumen de la película (Figura 3.12(a)) mientras que con un ángulo grande (ej. de 50°), la información proviene principalmente de la superficie (parte externa de la película). Como se muestra en la Figura 3.12(b), se obtiene el espectro C 1s del óxido nativo de hierro a un ángulo de emisión de 50° muy similar al que está a 0° , con una sola diferencia en la contribución relativa de la estructura C-O, la cual se incrementa en la superficie externa.

Cuando las moléculas orgánicas se adsorben sobre la superficie oxidada de acero al bajo carbono o hierro, es de esperarse un incremento en la intensidad de carbono de las mediciones de XPS, al hacer la comparación con la muestra no tratada. Esto no es posible observarlo en la Figura 3.12; sin embargo, una indicación indirecta de que la intensidad de la señal de C 1s, se ve incrementada en las muestras tratadas está en la relación señal/ruido, la cual es menor en las Figuras 3.12(c) y 3.12(d) (tratadas) que en las Figuras 3.12(a) y 3.12(b) (no tratadas). Una evidencia más de que las señales de C 1s en las Figuras 3.12(c) y 3.12(d) es debida a la adsorción de la molécula orgánica y no a la contaminación de carbono, es un hecho de que la contribución relativa de los subpicos de carbono oxidado es mayor en comparación con la película de óxido nativo.

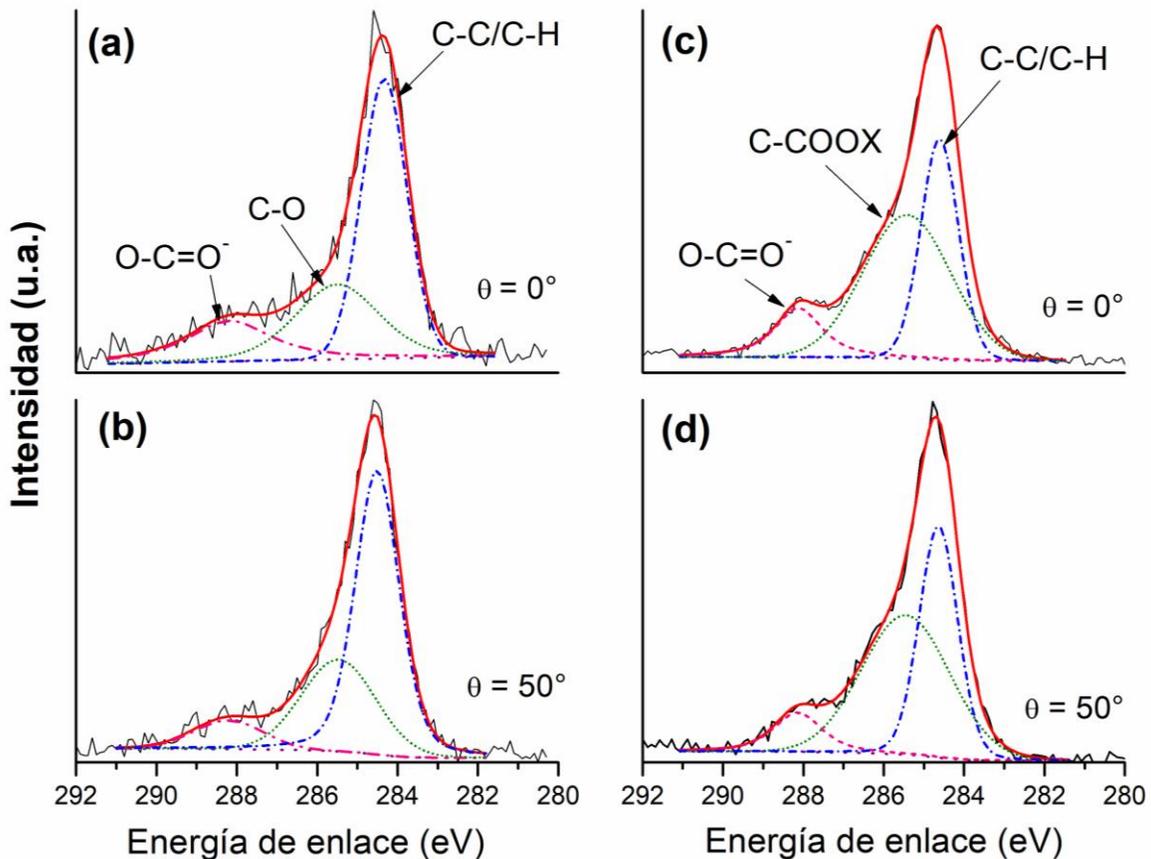


Figura 3.12. Espectro de alta resolución C 1s para la película de óxido nativo en acero al bajo carbono (a, b) y para la muestra de acero al bajo carbono después de dos horas de inmersión en solución 20 mM NaCl conteniendo 100 mM de glutarato de sodio (c, d). En cada caso, se presenta los resultados para dos diferentes ángulos de despegue (0° y 50°).

Efectivamente, la deconvolución del pico C 1s en la Figura 3.12(c), resultó en tres subpicos: el subpico a una energía de enlace (E.E) 284.7 eV que puede ser asignada a los átomos de carbono de las cadenas saturadas del ácido carboxílico, el otro subpico está alrededor de 285.4 eV y se le asigna al átomo de carbono adjunto al carbono del carboxílico (C-COOX), y el subpico a 288.3 eV es asignado al carboxilato (C-C=O⁻), que está en acuerdo con los resultados publicados en la literatura [61, 90, 91].

Una característica común de la técnica ARXPS es que a medida que aumenta el ángulo de emisión, la intensidad del espectro de alta resolución disminuye, porque el análisis se vuelve más sensible a la superficie. Por tanto, aunque no se muestre, la intensidad del espectro C 1s en la Figura 3.12(d) es menor en comparación a la de la Figura 3.12(c).

Sin embargo, es interesante notar que la señal C 1s obtenida a 50° (Figura 3.12(d)) tiene la misma forma en comparación con el de 0° (Figura 3.12(c)) y también que el proceso de ajuste conduce a los mismos subpicos. De acuerdo con Taheri *et al.* [61], si el grupo de ácido carboxílico no disociado (C-COOH) está presente en la superficie, se tendría un subpico a una E.E de 289.1 eV. No se detectó ese pico en la región más cerca de la superficie (Figura 3.12(d)), por lo que parece que ambos grupos de ácido carboxílico están desprotonados y el subpico O-C=O⁻ da evidencia de la formación de especies de carboxilato enlazados de forma coordinada en ambos extremos.

Como se discutió arriba, las mediciones de electroquímica dan evidencia de la pasivación de acero al bajo carbono y el análisis de los espectros de impedancia en soluciones con glutarato de sodio a concentraciones ≥ 32 mM sugiere que los carboxilatos están adsorbidos en la superficie cubierta de óxido. En otras palabras, el ion carboxilato se espera que esté fuertemente quimisorbido en la película de óxido pasivo.

Varios experimentos y estudios teóricos en la adsorción de ácidos alifáticos mono- y dicarboxílicos sobre la superficie de óxido metálico han sido reportados en la literatura [21-23, 92, 93]. Comúnmente la quimisorción puede ocurrir en diferentes modos, en nuestro estudio posiblemente estén adsorbidas como estructura monodentada, puente bidentado

utilidad de la técnica de XPS en la identificación de diferentes tipos de especies de hierro oxidados es muy complicado porque la región de núcleo Fe 2p muestra pequeñas diferencias entre los distintos compuestos de hierro.

Considerando los resultados de la deconvolución del espectro en las Figuras 3.14(a) y 3.14(b), se propone de que la película de óxido nativo está compuesta por un óxido de hierro hidratado FeOOH (difícil distinguir cuál de ellos) y Fe(OH)₂, con una pequeña cantidad posiblemente de Fe₃O₄. Los espectros Fe 2p_{3/2} y O 1s, a un ángulo de emisión de 50°, se representan en la Figura 3.14(c) y 3.14(d).

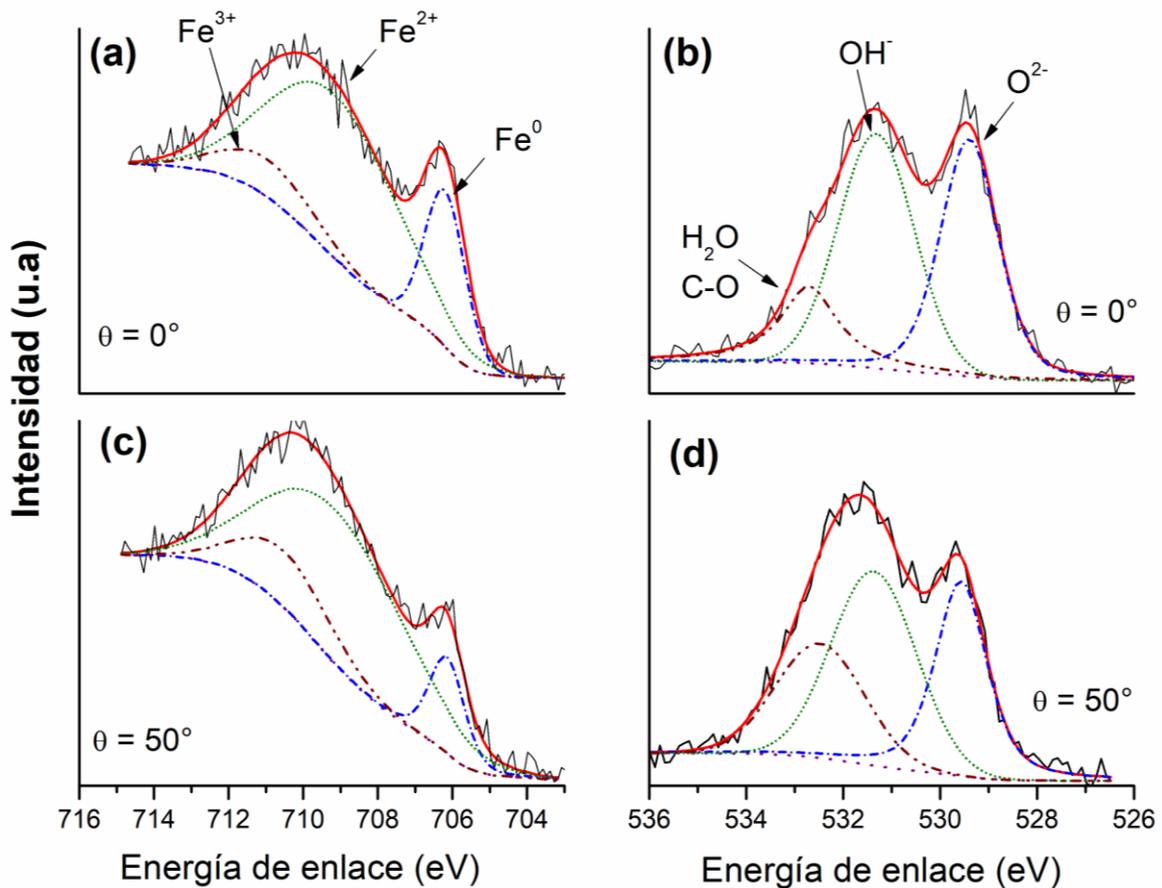


Figura 3.14. Espectro de alta resolución Fe 2p_{3/2} y O 1s para la película de óxido nativo en acero al bajo carbono, obtenida a un ángulo de emisión de 0° (a, b) y de 50° (c, d).

La deconvolución de estos espectros conduce a los mismos subpicos observados en ángulo de emisión de 0° , pero con diferencias en las contribuciones relativas de cada subpico. Para la señal Fe $2p_{3/2}$, la intensidad del subpico correspondiente a Fe^0 disminuye debido a que con este ángulo se obtiene información sólo de la parte exterior de la película. La Figura 3.14(d) muestra la comparación con la Figura 3.14(b) que la contribución de OH^- y $H_2O/C-O$ va incrementándose. Este comportamiento es consistente con la observación común que la parte más externa de la película de óxido es más hidratada [98, 99].

La Figura 3.15(a) muestra el espectro de alta resolución Fe $2p_{3/2}$ obtenido a un ángulo de emisión de 0° para la muestra de acero al bajo carbono inmersa en una solución conteniendo 100 mM glutarato de sodio. También se resolvió en tres subpicos correspondientes a Fe^0 , $Fe(II)$ y $Fe(III)$. La presencia del subpico de hierro metálico sugiere que la película pasiva es muy delgada (con un espesor < 10 nm). Es interesante notar que el subpico correspondiente a las especies férricas exhibe una mayor contribución en comparación con lo observado en la película de óxido nativo (Figura 3.15(a)).

La deconvolución del pico O 1s (también obtenida a un ángulo de emisión de 0°) se muestra en la Figura 3.15(b) y consiste en tres subpicos: el oxígeno correspondiente en la forma de óxido (O^{2-}), el segundo subpico correspondiente a óxidos de hierro hidratado (OH^-), y un tercer subpico (a 532.7 eV), debido al oxígeno en el ion carboxilato y al agua adsorbida. El estado químico dominante es O^{2-} ; esta observación, junto con la contribución importante de $Fe(III)$ en el espectro Fe $2p_{3/2}$, confirma que la película pasiva desarrollada en la superficie de acero al bajo carbono en presencia de 100 mM de glutarato de sodio es lo suficientemente protectora. La película en si misma pudiera ser una bicapa, con una región externa de $FeOOH$ y una región de óxido interno (Fe_3O_4 o posiblemente Fe_2O_3). Además, como se discutió anteriormente, esta película pasiva está cubierta por una capa orgánica (carboxilato quimisorbido).

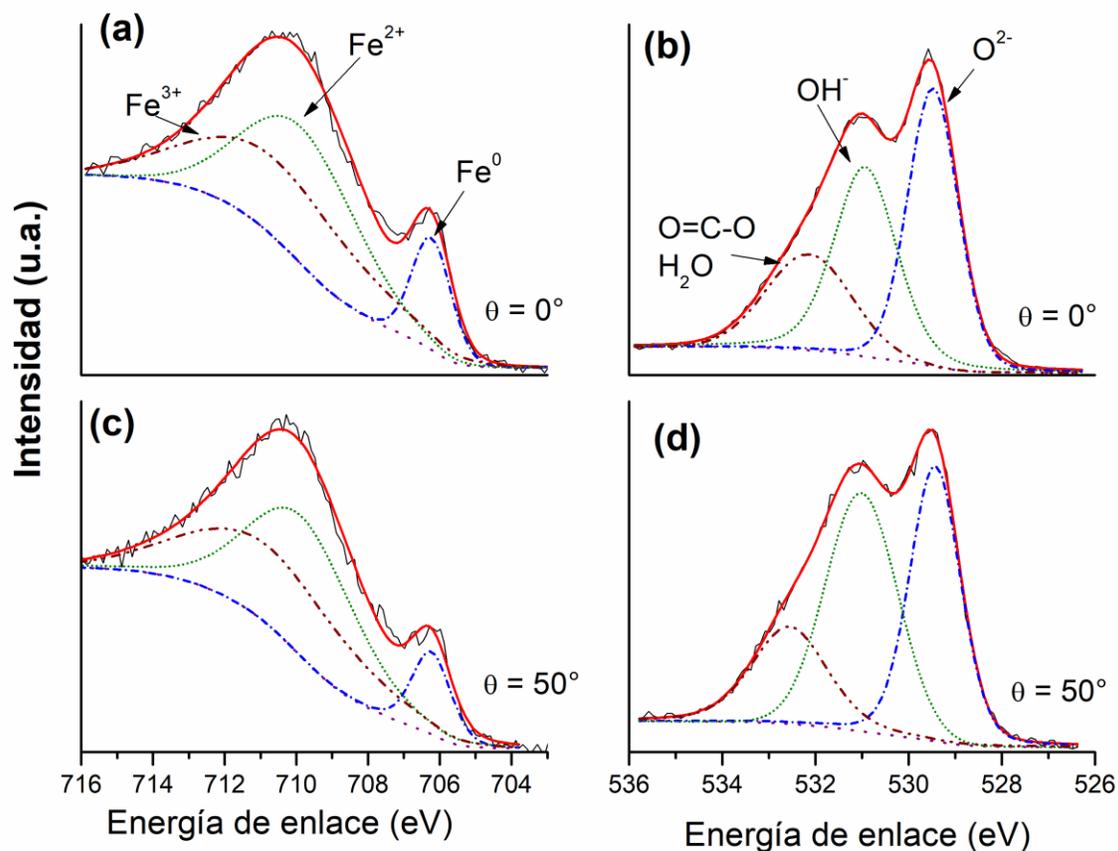


Figura 3.15. Espectro de alta resolución Fe $2p_{3/2}$ y O $1s$ para acero al bajo carbono después de dos horas de inmersión en 20 mM NaCl conteniendo 100 mM de glutarato de sodio; espectros obtenidos a un ángulo de emisión de 0° (a, b) y 50° (c, d).

Esta estructura es consistente con las representaciones esquemáticas de la Figura 3.13. La deconvolución de los espectros Fe $2p_{3/2}$ y O $1s$, también se obtienen a un ángulo de emisión de 50° y se presentan en las Figuras 3.15(c) y 3.15(d), en donde los ajustes óptimos conducen a los mismos subpicos observados a ángulo de emisión de 0° . Sin embargo, se observan las siguientes diferencias en la contribución relativa de los subpicos: el subpico Fe 0 en el espectro Fe $2p_{3/2}$ y el subpico OH $^-$ en el espectro O $1s$, se incrementan. Estas observaciones son consistentes con el hecho de que a un ángulo de emisión de 50° la región externa de la película está siendo examinada. Esta región es más hidratada y la respuesta es principalmente de oxihidróxido/óxido, con poca contribución del sustrato.

3.5. Estimación del espesor de la capa de óxido

Los ajustes de los espectros de alta resolución de XPS se pueden utilizar para estimar el espesor de la película de óxido nativo, mediante las intensidades de los picos fotoelectrónicos de Fe 2p_{3/2} de metal y óxido (ARXPS) asumiendo que el acero al bajo carbono es cubierto por una capa de óxido homogéneo, de acuerdo con la ecuación de Strohmeier [100, 101]:

$$d = \lambda_{ox} \cos(\theta) \ln \left(1 + \frac{N_m \lambda_m I_{ox}}{N_{ox} \lambda_{ox} I_m} \right) \quad (23)$$

Donde λ_{ox} y λ_m son las longitudes de atenuación de los fotoelectrones emitidos por Fe 2p_{3/2} a nivel de núcleo en el óxido y en la matriz de metal, respectivamente. N_m y N_{ox} representan la densidad de volumen atómica del hierro metal y del óxido, respectivamente. I_m representa la intensidad del pico fotoelectrónico Fe 2p_{3/2} de metal (área de Fe⁰). La correspondiente intensidad para el óxido, I_{ox} , fue tomada en relación a la suma de las áreas del pico de Fe(II) y Fe(III). El parámetro θ es el ángulo de emisión de los fotoelectrones respecto a la normal. Se consideraron los siguientes valores para λ y N para el hierro metálico y Fe₃O₄ (ox) ($\lambda_m = 12.46 \text{ \AA}$, $N_m = 0.141 \text{ mol cm}^{-3}$, $\lambda_{ox} = 15.38 \text{ \AA}$ y $N_{ox} = 0.066 \text{ mol cm}^{-3}$) [102, 103]. Se calculó el espesor de la película de óxido en presencia del glutarato de sodio a $\theta = 0^\circ$. El óxido nativo fue expuesto al aire en un tiempo muy corto, es decir, en menos de un minuto (cero horas). El valor obtenido es de 3.39 nm, que está de acuerdo con lo reportado [104], aunque d presenta un ligero incremento con la presencia del inhibidor en comparación con solo el óxido nativo.

Influencia del tiempo de formación del óxido nativo para la pasivación espontánea del acero en solución de glutarato

Introducción

En el capítulo anterior se demostró que la eficiencia de inhibición para el acero de bajo carbono, recién lijado y sumergido inmediatamente en la solución pasivante, aumentaba con respecto a la concentración siendo el mejor caso el que corresponde a una concentración de 100 mM de glutarato de sodio. Teniendo en cuenta que el inhibidor se adsorbe sobre la capa de óxido nativo, en este capítulo se reportan resultados que muestran que la eficiencia puede aumentar aún más, variando el tiempo de formación del óxido nativo en una cámara con humedad relativa controlada. Se presentan primero las características de las películas de óxido nativo y luego las capas pasivas formadas espontáneamente por inmersión de dos horas en la solución aireada de glutarato de sodio.

Resultados

4.1 Análisis de las películas de óxido nativo con XPS

4.1.1. Composición de superficie

Se presenta en la Figura 4.1(a) los espectros de alta resolución del Fe 2p, obtenidos en ángulo de emisión ($\theta = 0^\circ$) para las muestras de acero al bajo carbono expuestas en aire a 45% HR durante 4, 24 y 120 horas. La forma de estos espectros es consistente con la obtenida por otros autores para películas de óxido formadas de manera natural en aire sobre hierro [16, 30, 32, 34]. Se observan algunas características comunes (división del multiplete y la presencia de un pico satélite para Fe 2p_{3/2}) de los espectros XPS de referencia reportados en la literatura para la magnetita y los óxidos/oxihidróxidos conteniendo Fe(III) [95,105-107], junto con un pico debido al hierro metálico visible para una energía de enlace de ~706 eV. La presencia de este pico indica que la capa de óxido recubre la superficie metálica con un espesor comparable al recorrido libre medio elástico de los fotoelectrones de rayos X (IMFP o λ , por sus siglas en inglés).

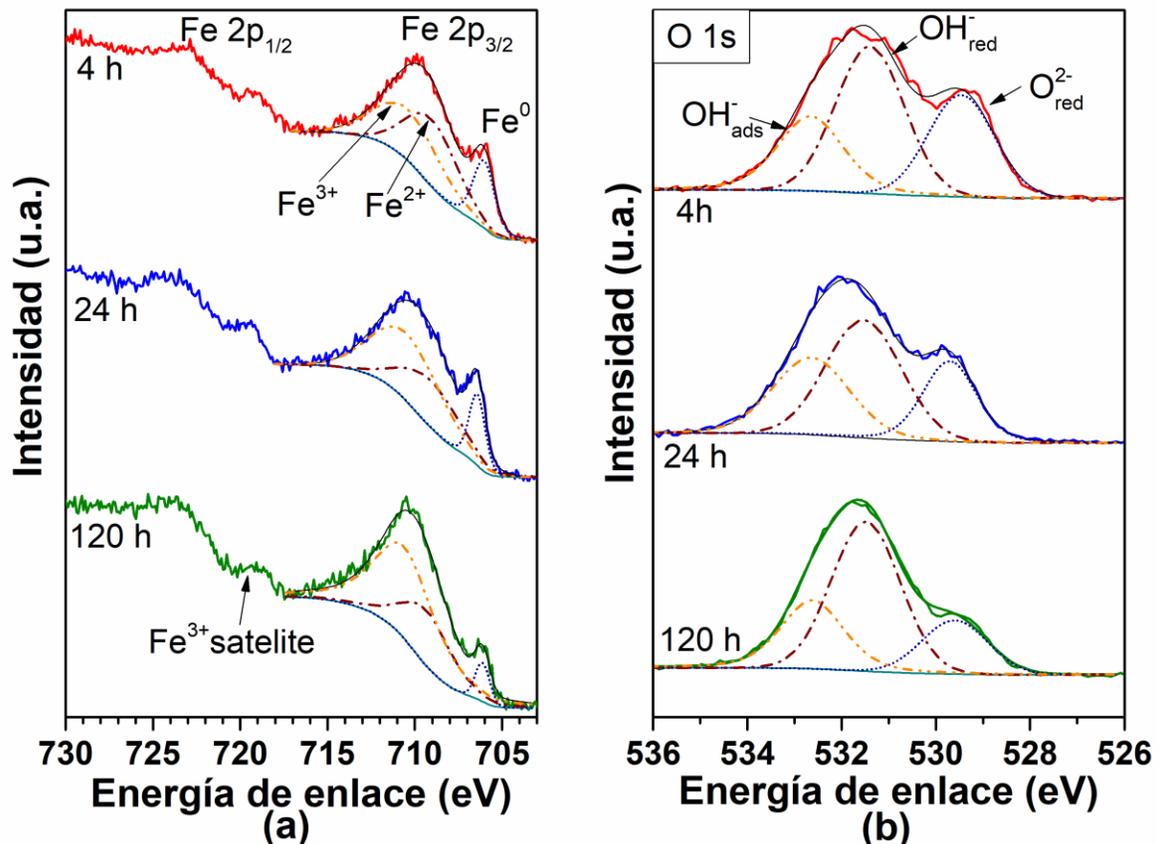


Figura 4.1. Espectros de alta resolución de las regiones Fe 2p (a) y O 1s (b), obtenidas para las películas de óxido nativo formado en acero al bajo carbono en aire a 45% HR (4h, 24h y 120h) en ángulo de emisión $\theta = 0^\circ$. En (a) se incluye la deconvolución de los picos de Fe 2p_{3/2} en tres componentes. De manera similar para los picos O 1s en (b).

Se llevó a cabo la deconvolución del pico Fe 2p_{3/2} para los tres espectros y en cada caso los resultados muestran la presencia de tres subpicos, correspondientes a Fe⁰, Fe(II) y Fe(III). En la Tabla 4.1 se presentan, para cada sub-pico: la energía de enlace (E.E.), la anchura de media altura (FWHM, por sus siglas en inglés) y el área relativa (cociente de áreas del sub-pico a pico total). Sus energías de enlace están de acuerdo con los valores de la literatura [35,106,108].

Tabla 4.1. Energías de enlace, anchura a media altura y área relativa de sub-picos obtenidas de la deconvolución de los espectros de alta resolución de Fe 2p_{3/2} y O 1s (ver Figura 4.1) para las películas de óxido nativo de acero al bajo carbono a $\theta = 0^\circ$.

Pico	Sub-pico	Características	Tiempo de exposición en el aire		
			4 h	24 h	120 h
Fe 2p _{3/2}	Fe ⁰	E.E. [FWHM], eV	706.0 [1.5]	706.4 [1.1]	706.1 [1.0]
		área (%)	18.9	14.2	5.1
	Fe ²⁺	E.E. [FWHM], eV	709.0 [3.5]	709.1 [4.0]	709.3 [3.4]
		área (%)	41.1	32.0	29.6
	Fe ³⁺	E.E. [FWHM], eV	710.4 [4.5]	710.4 [4.7]	710.6 [4.1]
		área (%)	39.8	53.8	65.3
O 1s	O ²⁻ _{red}	E.E. [FWHM], eV	529.5 [1.7]	529.7 [1.3]	529.6 [1.7]
		área (%)	30.0	23.7	18.8
	OH ⁻ _{red}	E.E. [FWHM], eV	531.4 [1.7]	531.5 [1.9]	531.5 [1.7]
		área (%)	44.8	44.7	54.5
	OH ⁻ _{ads}	E.E. [FWHM], eV	532.7 [1.7]	532.6 [1.9]	532.6 [1.6]
		área (%)	25.2	31.6	26.7

La Tabla 4.1 presenta una clara tendencia en las áreas relativas de estos sub-picos. Es destacable que el cociente de áreas de los picos Fe(III) a Fe(II) aumenta con el tiempo de exposición en el aire (ver la Figura 4.2). Este comportamiento es consistente con la observación de Elsener *et al.* [36], en el que un aumento del tiempo de exposición en aire conduce a una oxidación progresiva de la película en la superficie, con un cambio gradual de Fe(II) a Fe(III).

La presencia de un satélite $2p_{3/2}$ característico de Fe(III) en γ -Fe₂O₃ [95,109] proporciona información cualitativa sobre las concentraciones Fe(III)/Fe(II) en la película de óxido nativo obtenidas a partir de los picos principales, por tanto, las tres muestras presentan una película de óxido rica en Fe(III) [110]. Los espectros de alta resolución para el O 1s, correspondientes también al ángulo de emisión 0°, se presentan en la Figura 4.1(b). La deconvolución de estos espectros muestra que consiste en tres sub-picos amplios, característicos de O²⁻ en la red óxido-hierro, OH⁻ en una red de oxihidróxido de hierro (hidróxido férrico) y OH⁻ adsorbido, respectivamente [111-113]. Los valores correspondientes E.E., FWHM y áreas relativas, se presentan en la Tabla 4.1.

La presencia iones O²⁻ podría indicar tres posibles óxidos de hierro (FeO, Fe₂O₃ y Fe₃O₄), mientras que OH⁻_{red} puede estar asociado a FeOOH o Fe(OH)₃. Basados en la termodinámica, la presencia de FeO en las películas de óxido nativo puede ser descartado (ya que es inestable a temperatura y presión ambiente). Un diagrama de energía libre de formación de Gibbs de los óxidos de hierro vs. temperatura (como aparece típicamente en libros de corrosión) muestra que a temperaturas inferiores de 570 °C, la oxidación de FeO a Fe₃O₄ se favorece. Por otro lado, es muy conocido que la oxidación del hierro en el aire de ambiente conduce a una bicapa de óxidos estables en una secuencia de aumento de la actividad del oxígeno desde la superficie del metal hasta la atmósfera. De acuerdo con la literatura revisada, muchos autores [16, 111, 114] concluyen que la capa interna consiste en Fe₃O₄. Para este óxido el cociente de las áreas de los picos Fe(III) a Fe(II) debería ser del orden 2:1; los resultados en la Figura 4.2 muestran que este cociente va aumentando con el tiempo de formación del óxido nativo y sugieren para este sistema investigado dicha composición se va alcanzando gradualmente.

En cuanto a la composición de la capa externa, Grosvenor [111] la identificó como Fe₂O₃, mientras que otros autores [16, 35, 36, 114] sugieren que es FeOOH. En este trabajo, el cociente del área de los picos O²⁻_{red} a OH⁻_{red} disminuye con el tiempo de inmersión (como se muestra en la Figura 4.2). Por tanto, nuestros resultados son más consistentes con la hipótesis de que la capa externa se compone de un oxihidróxido de hierro (FeOOH). La

presencia de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ puede descartarse ya que frecuentemente aparece en capas de herrumbre formadas en atmósferas con ciclos de humedad y secado (lo cual no es el caso en este sistema). El tercer sub-pico, adscrito a la adsorción de OH^- (originada por la adsorción disociativa de H_2O) muestra una pequeña variación por el aumento en el tiempo de exposición al aire (el área del pico permanece casi constante).

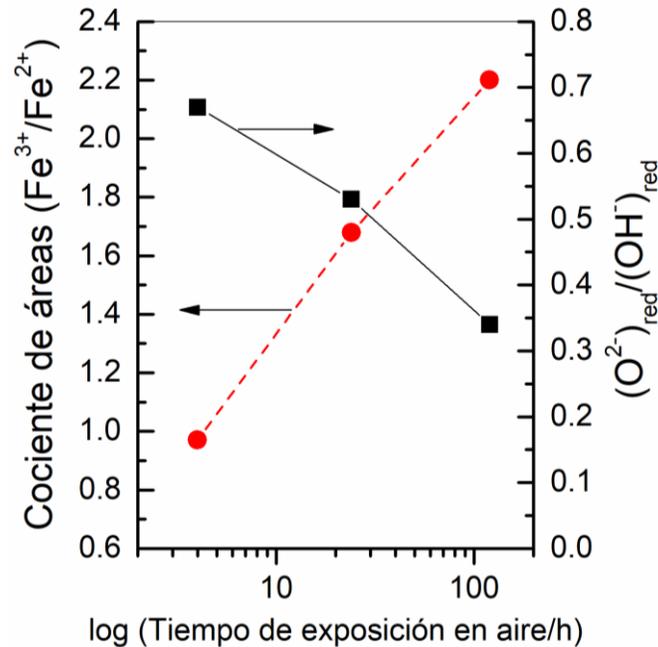


Figura 4.2. Relación de área de los picos Fe(III) a Fe(II) y $(\text{O}^{2-})_{\text{red}}$ a $(\text{OH}^-)_{\text{red}}$ obtenido de los espectros XPS de la Figura 4.1 para las películas de óxido nativo en función del tiempo de exposición en aire.

Los resultados en la Figura 4.2 dan evidencia de una clara evolución en la composición con un aumento en el tiempo de exposición en aire: hay una marcada disminución del componente Fe(II) y un aumento significativo en la concentración de FeOOH . En consecuencia, es de esperarse que estos cambios en la composición de la película de óxido nativo (y en particular del aumento de la hidroxilación en la superficie) tengan un efecto directo en la pasivación del electrodo por inmersión en la solución que contiene glutarato.

4.1.2. Estimación del espesor de los óxidos nativos

Se puede hacer una estimación del espesor del óxido nativo mediante la ecuación (23) descrita en el capítulo anterior. Sólo que hay que tener en cuenta que dicha ecuación es válida para una capa de óxido de composición aproximadamente homogénea. El análisis con XPS presentado en la sección 4.1.1 sugiere que el óxido nativo formado en la superficie del acero tiene una estructura bicapa (en concordancia con lo reportado por otros autores). Por lo tanto, para tener una estimación del espesor haremos la suposición (como una primera aproximación) que el óxido nativo consiste primordialmente de una capa de óxido homogénea de Fe_3O_4 [101].

Utilizando los datos de intensidades de los picos fotoelectrónicos de Fe $2p_{3/2}$ de metal y de óxido reportados en la Tabla 4.1 (para un ángulo de emisión de 0°) se calcularon valores del espesor (d) de la película de óxido nativo en función del tiempo de exposición en el aire. Luego se repitió lo mismo usando espectros XPS obtenidos a otros ángulos (30° y 50°). Dichos espectros no se presentan aquí, pero tienen forma similar a los de la Figura 4.1(a).

Los resultados se presentan en la Figura 4.3, y concuerdan razonablemente bien con los reportados en la literatura [29, 30, 32]. Se obtuvo un espesor promedio de 3.2 nm para un período de exposición de 4 h. De acuerdo con las observaciones de otros autores [29, 32, 36], el espesor d mostró un ligero aumento con el tiempo de exposición, alcanzando un valor promedio de 4.5 nm después de 5 días de exposición al aire.

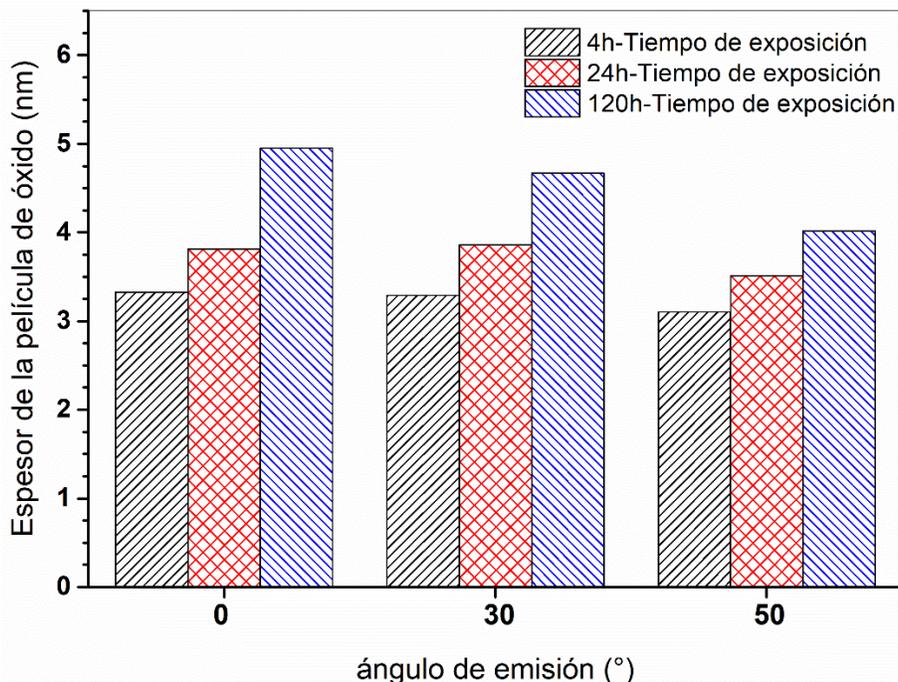


Figura 4.3. Valores estimados del espesor de la película de óxido nativo (después de tres tiempos de exposición en aire) y la relación de intensidades Fe(III)/Fe⁰ obtenidos a los tres ángulos de emisión.

4.2 Análisis con XPS de las películas pasivas formadas sobre el acero al bajo carbono por inmersión en solución de glutarato

4.2.1. Evolución de la composición superficial, utilizando datos para un ángulo de emisión de 0°

En la Figura 4.4(a), se presentan los espectros de alta resolución Fe 2p obtenidos en ángulo de emisión ($\theta = 0^\circ$) para el acero al bajo carbono inmerso durante 2 horas en solución de 20 mM NaCl con 100 mM glutarato de sodio después de exponerse en aire a 45% HR durante 4, 24 y 120 horas. La deconvolución de Fe 2p_{3/2} fue llevado a cabo para los tres espectros utilizando los mismos sub-picos (Fe⁰, Fe(II) y Fe(III)) previamente observados en las películas de óxido nativo.

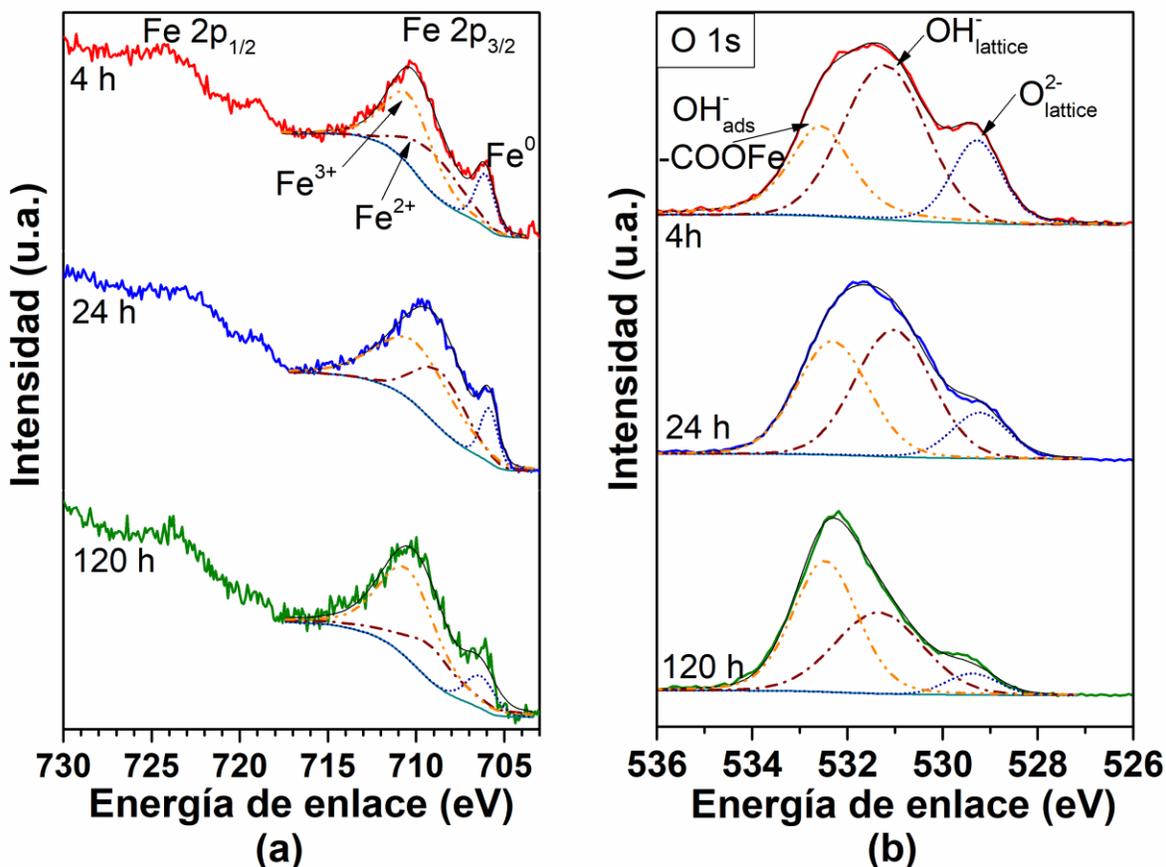


Figura 4.4. Espectros de alta resolución de las regiones (a) Fe 2p y (b) O 1s, para acero con óxidos nativos formados a diferentes tiempos (4, 24 y 120 horas en aire) y pasivado mediante dos horas de inmersión en solución 20 mM NaCl con 100 mM glutarato de sodio. obtenidos a un ángulo de emisión $\theta = 0^\circ$.

Los valores de E.E. y FWHM así como las áreas relativas (cociente de áreas sub-pico a pico total) se presentan en la Tabla 4.2 para cada sub-pico. Utilizando la información en esta tabla, se calculó el cociente de las áreas de los picos Fe(III) a Fe(II) para las tres muestras, y como se observa en la Figura 4.5, este se incrementa con el tiempo de exposición en el aire previo a la pasivación (siguiendo la misma tendencia de la películas de óxido nativo, mostradas en la Figura 4.2). El incremento en la cantidad del ión férrico conforme aumenta el tiempo de exposición en el aire sugiere que las películas pasivas desarrolladas por inmersión en la solución aireada de glutarato de sodio se vuelven cada vez más protectoras; lo cual indica que la pre-exposición en aire es beneficiosa para reducir la corrosión.

Además, la intensidad del pico Fe^0 disminuye a medida que aumenta el tiempo de exposición en aire, y el satélite $2p_{3/2}$ sugiere una creciente intensidad en las contribuciones de los óxidos e hidróxidos.

Tabla 4.2. Energías de enlace (E.E.), FWHM y áreas relativas de picos obtenidas de la deconvolución de los espectros de alta resolución de $\text{Fe } 2p_{3/2}$ y $\text{O } 1s$ (ver Figura 4.4) para las películas pasivas formadas en solución de glutarato después de exponer a tres periodos en aire. $\theta = 0^\circ$.

Pico	Sub-pico	Características	Tiempo de exposición en el aire		
			4 h	24 h	120 h
$\text{Fe } 2p_{3/2}$	Fe^0	E.E. [FWHM], eV	706.1 [1.3]	705.9 [1.2]	706.3 [2.0]
		área (%)	15.5	10.9	9.6
	Fe^{2+}	E.E. [FWHM], eV	709.0 [3.7]	708.6 [3.4]	709.2 [3.6]
		área (%)	30.6	31.8	28.2
	Fe^{3+}	E.E. [FWHM], eV	710.4 [3.2]	710.0 [5.1]	710.5 [3.9]
		área (%)	53.9	57.3	62.2
$\text{O } 1s$	$\text{O}^{2-}_{\text{red}}$	E.E. [FWHM], eV	529.3 [1.2]	529.2 [1.4]	529.4 [1.3]
		área (%)	19.1	13.2	6.2
	OH^-_{red}	E.E. [FWHM], eV	531.2 [2.0]	531.0 [1.9]	531.3 [2.2]
		área (%)	51.9	46.4	41.4
	$\text{OH}^-_{\text{ads, -COOFe}}$	E.E. [FWHM], eV	532.6 [1.5]	532.3 [1.8]	532.5 [1.6]
		área (%)	29.0	40.4	52.4

La deconvolución de los espectros $\text{O } 1s$ correspondientes a las películas pasivas (obtenidos también en ángulo de emisión de $\theta = 0^\circ$) mostró que consiste en tres picos amplios con aproximadamente las mismas energías de enlace observadas para las películas de óxido nativo (ver la Figura 4.4(b)). Los valores de E.E. y FWHM, así como las áreas relativas (cociente de áreas sub-pico a pico total) son presentados en la Tabla 4.2. Los dos picos con energía de enlace, baja y media tienen la misma asignación dada para las películas de óxido nativo (correspondientes a oxígeno en forma de óxido (O^{2-}) y óxidos de hierro hidratados (OH^-), respectivamente).

El cociente de intensidad $(O^{2-})_{red}/(OH^-)_{red}$, fue calculado con las áreas de los picos obtenidas de las deconvoluciones y tal como se muestra en la Figura 4.5, disminuye con el aumento de tiempo de exposición previo a la pasivación (misma tendencia a la películas de óxido nativo, mostradas en la Figura 4.2). Los resultados de XPS presentados anteriormente para las películas de óxido nativo muestran que, con un incremento de la exposición en aire, la película se vuelve más hidroxilada. Este comportamiento se conserva en las películas pasivas desarrolladas por inmersión en la solución de glutarato de sodio aireada.

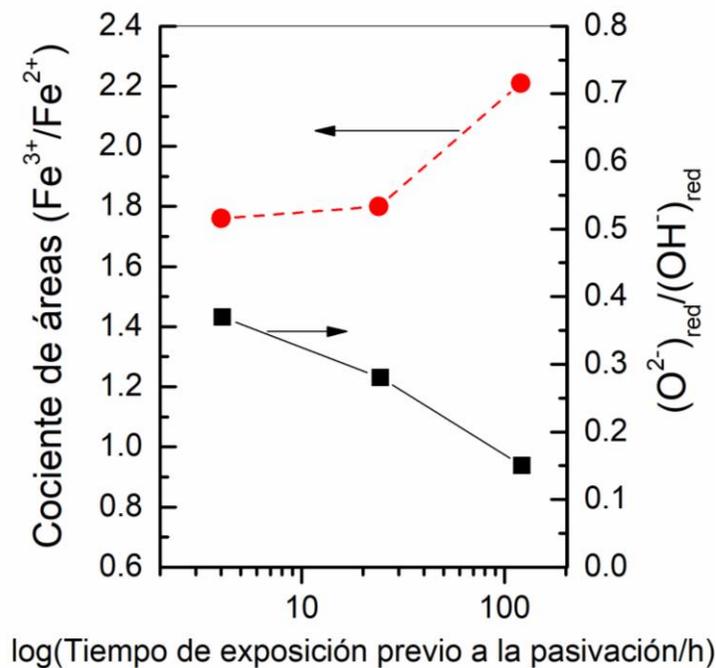


Figura 4.5. Relación de áreas de los picos Fe(III) a Fe(II) y $(O^{2-})_{red}$ a $(OH^-)_{red}$ obtenido de los espectros XPS de la Figura 4.4 para las película pasivadas en función del tiempo de exposición en aire, antes de la pasivación.

De acuerdo con la extensa literatura, la película pasiva formada sobre acero al bajo carbono en soluciones neutras o ligeramente alcalinas (sin inhibidores) consiste en una capa protectora formada por Fe_3O_4 , cubierta por una capa externa que consiste en Fe_2O_3 o por su forma hidratada $FeOOH$, con sus proporciones en función de las condiciones de preparación [47, 54, 115-117]. La Figura 4.5 muestra que el cociente de las áreas de los picos Fe(III) a Fe(II) presenta un incremento de 1.8 a 2.2 y esto puede considerarse

como una evidencia de la presencia de Fe_3O_4 . Siguiendo un razonamiento similar al de las películas de óxido nativo, el subpico OH^-_{red} puede ser atribuido a un oxihidróxido de hierro en lugar de un hidróxido férrico. Por lo tanto, se puede proponer que las películas pasivas formadas en este trabajo por inmersión en las soluciones aireadas de glutarato son descritas mediante una estructura bicapa con una capa interna de Fe_3O_4 cubierta por una capa externa de FeOOH . Teniendo en cuenta la evolución en los cocientes del área de los picos Fe(III)/Fe(II) y $(\text{O}^{2-})_{\text{red}}/(\text{OH}^-)_{\text{red}}$ debido al efecto del tiempo de exposición en el aire (antes de la pasivación), nos indica entonces que hay un incremento en el contenido de oxihidróxido en las películas pasivas, posiblemente relacionado a la introducción de FeOOH en la película [35, 118]. Los resultados (ver Figuras 4.2 y 4.5) muestran que la relación de intensidad Fe(III)/Fe(II) aumenta, mientras que la relación de intensidad $(\text{O}^{2-})_{\text{red}}/(\text{OH}^-)_{\text{red}}$ disminuye.

Como es bien sabido, la pasivación de hierro con los carboxilatos requiere la presencia de oxígeno para oxidar los iones ferrosos a férricos en las áreas anódicas locales de la película de óxido nativo. Sin embargo, también se ha propuesto que el carboxilato forma complejos superficiales débilmente solubles con Fe(III) sellando los defectos locales de acuerdo al concepto de *bloqueo de poros*. Por tanto, en este trabajo se intentó explorar si el glutarato se adsorbía y formaba un complejo superficial con los iones férricos, realizando un análisis del tercer subpico observado en los espectros O 1s (Figura 4.4(b)) y por medio de la deconvolución del pico C 1s.

Para las películas de óxido nativo, el tercer pico de los espectros O 1s, tiene la energía de enlace más alta (E.E. ~ 532.5 eV) atribuyéndose al OH^- adsorbido. Al observar las áreas relativas como una función del tiempo de exposición en el aire, dada en la Tabla 4.1 (25.2%, 31.6% y 26.7%) sugiere que tal sub-pico no presenta dependencia alguna con el tiempo de exposición en el aire. Sin embargo, para el sub-pico con la misma E.E. obtenida a partir de la deconvolución de los espectros O 1s para películas pasivas (Figura 4.4(b)), en la Tabla 4.2 se presenta un claro aumento en la intensidad con el periodo de preexposición del electrodo en el tiempo (áreas relativas: 29%, 40.5% y 52.4%). Por lo tanto, se propone que además del OH^- adsorbido, este sub-pico incluye una contribución

del átomo de oxígeno de los grupos carboxílicos combinados con el ion metálico (-COOFe).

Varios autores han discutido con las mediciones de XPS que los grupos del ácido carboxílico son capaces de enlazarse a la película de óxido nativo de los metales reactivos formando especies de manera coordinada con el carboxilato [61,119-125]. En particular, la presencia de una contribución debida al oxígeno en las especies -COOM a E.E. 532.5 eV, también fue observada por otros grupos de investigadores [121,122,125].

A continuación, se presenta la deconvolución del pico C 1s para las películas de óxido nativo y película pasiva correspondientes a un tiempo de exposición de 4 h en el aire. Las deconvoluciones de los espectros de C 1s obtenidas para las muestras expuestas a 24 h y 120 h en el aire no se presentan aquí pues dieron resultados similares. La Figura 4.6(a) muestra los espectros de C 1s de alta resolución obtenidos a un ángulo de emisión de 0° para la película de óxido nativo. Está bien establecido que la exposición de muestras metálicas al aire ambiental da como resultado la inevitable adsorción de material carbonoso contaminante sobre la superficie del óxido hidroxilado [61,126-129].

La deconvolución del pico de C 1s en la Figura 4.6(a) muestra que se puede descomponer en cuatro componentes diferentes: CC/CH, C-COOH, C-O y COO^- , dichas especies están ubicadas a 284.7 eV, 285.3 eV, 286.3 eV y 288 eV, respectivamente. Todos estos componentes surgen de la contaminación de carbón. El espectro correspondiente para el electrodo de acero sumergido durante 2 h en la solución de glutarato de sodio, después de un período de preexposición de 4 h en aire es presentado en la Figura 4.6(b).

Comparando con la Figura 4.5(a), se observan exactamente los mismos sub-picos. En principio, uno esperaría que si hay quimisorción del ácido carboxílico (inhibidor) y se forma una sal de carboxilato metálico, entonces la intensidad del pico de C 1s debería de aumentar con respecto a la que se observó en el óxido nativo. La comparación de las

Figuras 4.6(a) y 4.6(b) muestra que efectivamente hay un (ligero) aumento de la intensidad del pico, y esto podría considerarse como la única evidencia de adsorción del inhibidor.

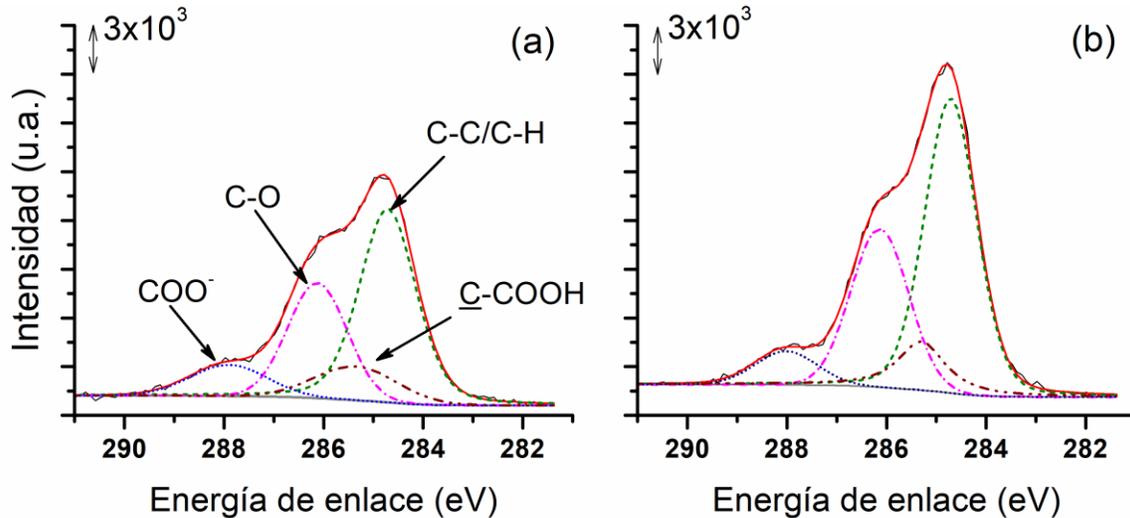


Figura 4.6. Espectros de alta resolución C 1s para (a) la película de óxido nativo sobre acero al bajo carbono expuesto 4 h en aire, y (b) película pasiva formada espontáneamente sobre acero al bajo carbono en solución aireada de glutarato después de estar expuesta 4 h en aire. Se presenta la deconvolución de cada uno en cuatro componentes. Ángulo de emisión $\theta = 0^\circ$.

Un comportamiento similar (interferencia de carbono contaminante) fue observado por Liakos *et al.* [128] en la adsorción de ácido undecanoico sobre aluminio pulverizado con magnetrón y también por Taheri *et al.* [61] en la adsorción de ácido succínico sobre hierro y zinc. En su estudio de auto-ensamble en un rango de moléculas alifáticas monofuncionales sobre aluminio pulverizado con magnetrón, Alexander *et al.* [126, 128] explicaron que los contaminantes carbonáceos pueden bloquear los sitios de adsorción de la superficie de óxido/hidróxido de aluminio en la que se adsorberían las moléculas orgánicas, y propuso que para tener un arreglo de moléculas muy compacto y, en consecuencia, un gran ángulo de contacto con el agua, las moléculas orgánicas deberían poder desplazar toda la contaminación carbonácea de la atmósfera. Siguiendo una explicación similar, Taheri *et al.* [61] concluyen que el ácido succínico no podía desplazar la contaminación existente de la superficie de hierro y zinc. En consecuencia, se puede proponer que el espectro C 1s de la Figura 4.6(b) está dominado por la contaminación de

Nuestros resultados de XPS muestran en la Figura 4.1(b) que las películas de óxido nativo estaban hidroxiladas, y dicho efecto aumentó de acuerdo con el período de exposición en el aire. Esto proporcionó las condiciones favorables para la adsorción de glutarato. Sin embargo, no fue posible verificar la presencia de las especies -COOFe por la deconvolución del pico C 1s. La única evidencia de su detección es el sub-pico a E.E. ~532.5 eV en la deconvolución del pico O 1s.

Los resultados de las mediciones de XPS presentadas hasta el momento para las películas protectoras desarrolladas en acero al bajo carbono después de estar inmersas dos horas en 20 mM NaCl con 100 mM glutarato de sodio, nos lleva a proponer que su efecto de pasivación se obtiene principalmente por medio de una capa barrera que consiste en Fe₃O₄ cubierta por una capa externa de FeOOH. El análisis se realizó con los datos obtenidos por XPS a un ángulo de 0° con respecto a la normal. Se puede proporcionar evidencia adicional de esta estructura en capas con los datos para otros ángulos. Esto se discutirá a continuación para la muestra que fue expuesta previamente 24 h al aire. Los resultados para las otras dos muestras (4 h y 120 h) son similares.

4.2.2. Análisis con ARXPS de la película pasiva formada en solución de glutarato sobre una muestra de acero con óxido nativo de 24h.

En la Figura 4.8(a) se presentan los espectros de alta resolución Fe2p_{3/2}, obtenido a cuatro ángulos de emisión ($\theta = 0^\circ, 30^\circ, 50^\circ$ y 60°) para las muestras de acero al bajo carbono inmersas durante dos horas en la solución con glutarato de sodio y previamente expuesto al aire a 45% de HR durante 24 h. Se llevó a cabo la deconvolución de los cuatro espectros utilizando otra vez los sub-picos de Fe⁰, Fe(II) y Fe(III). Los correspondientes parámetros se presentan en la Tabla 4.3.

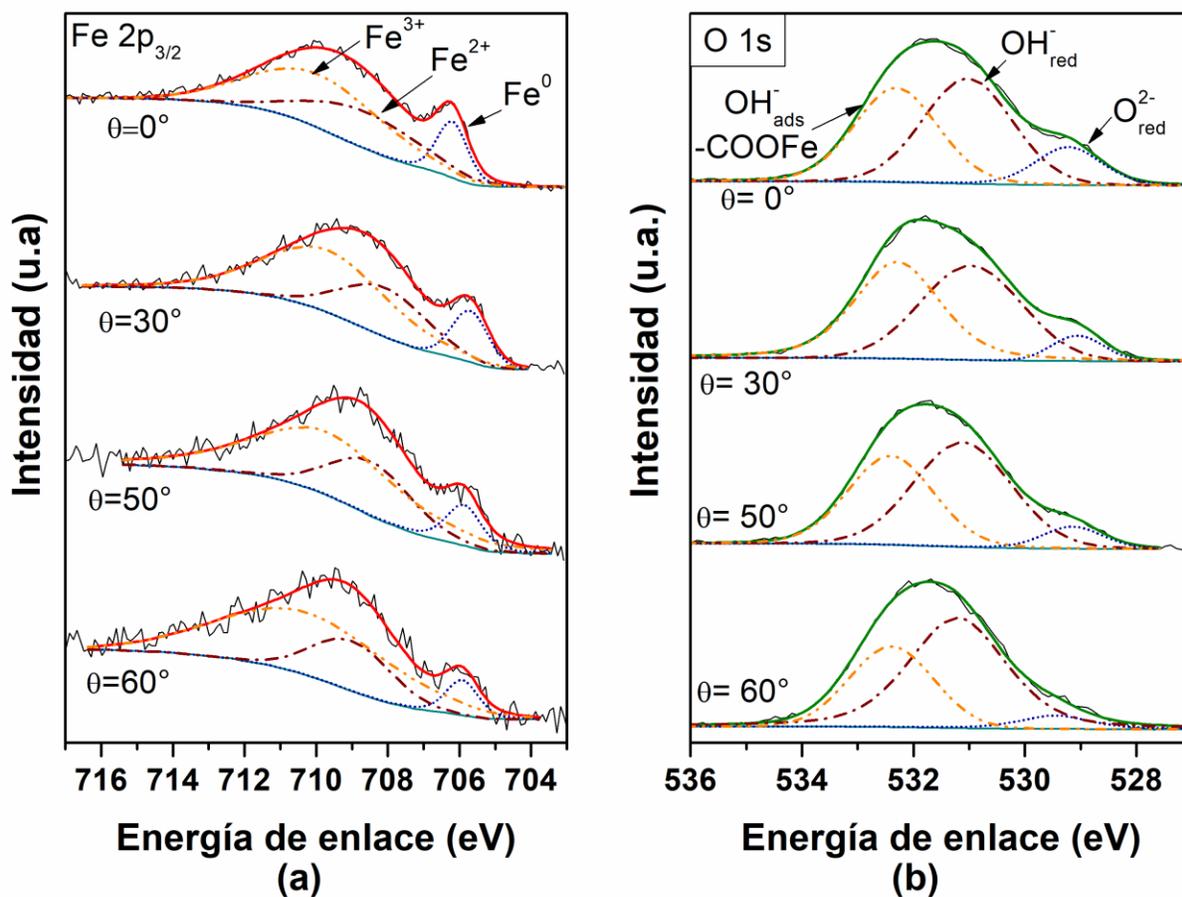


Figura 4.8. Espectros obtenidos por AR-XPS (a) Fe $2p_{3/2}$ y (b) O $1s$ a 4 ángulos para películas pasivas formadas espontáneamente sobre acero al bajo carbono en solución aireada de glutarato después de exponerse en aire durante 24 h. Las deconvoluciones que se muestran para $\theta = 0^\circ$ se hicieron también para los otros ángulos usando los mismos subpicos.

Tabla 4.3. Energías de enlace (E.E.), FWHM y las áreas relativas de los picos obtenidas de las deconvoluciones de los espectros de alta resolución Fe 2p_{3/2} y O 1s (Figura 4.8) para las películas pasivas formadas en la solución de glutarato de sodio después de un periodo de preexposición en aire de 24 h. Los datos para $\theta = 0^\circ$ son presentados en la Tabla 4.2.

Pico	Sub-pico	Características	Angulo de emisión		
			30°	50°	60°
Fe 2p _{3/2}	Fe°	E.E.[FWHM], eV	705.9 [1.3]	706.1 [1.3]	705.9 [1.1]
		área (%)	12.9	9.9	8.1
	Fe ²⁺	E.E.[FWHM], eV	708.9 [3.0]	708.9 [2.9]	709.0 [2.6]
		área (%)	28.7	26.7	24.8
	Fe ³⁺	E.E.[FWHM], eV	710.2[4.4]	710.2 [5.1]	710.3 [5.7]
		área (%)	58.4	63.4	67.1
O 1s	O ²⁻ _{red}	E.E.[FWHM], eV	529.1 [1.1]	529.1 [1.3]	529.5 [1.5]
		área (%)	6.4	7.3	5.7
	OH ⁻ _{red}	E.E.[FWHM], eV	531.0 [2.1]	531.1 [2.1]	531.2 [2.1]
		área (%)	46.2	52.8	61.2
	OH ⁻ _{ads}	E.E.[FWHM], eV	532.3 [1.8]	532.4 [1.8]	532.4 [1.8]
		área (%)	47.4	39.9	33.1

De particular interés es el cociente de áreas de los picos Fe(III) a Fe(II), que experimenta un incremento (ver la Figura 4.9) con el ángulo de emisión de los fotoelectrones. Considerando que a un ángulo de 0° la información proviene del volumen de la película, y que a ángulos mayores la cantidad de la señal de las especies localizadas en la parte externa de la película es alta: esto indica que la concentración de Fe(III) disminuye hacia la interfase película/substrato, mientras la concentración de Fe(II) se incrementa en la misma dirección.

Estos resultados están de acuerdo con la hipótesis de una estructura de doble capa (reportada por otros autores [132-134]), con una capa interna rica en Fe(II) y una capa externa de óxido Fe(III) (como se muestra esquemáticamente en el recuadro de la Figura 4.9). Haupt y Strehblow [132] sugieren que, para el acero pasivo en soluciones alcalinas,

las capas interna y externa consisten de $\text{FeO}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ y Fe_2O_3 , respectivamente. En este trabajo, se ha propuesto que la capa interna consiste en Fe_3O_4 y está cubierta por una capa de FeOOH . Una evidencia adicional de esta estructura se obtiene al considerar la dependencia angular del cociente de intensidad de $(\text{OH}^-)_{\text{red}}$ a $(\text{O}^{2-})_{\text{red}}$.

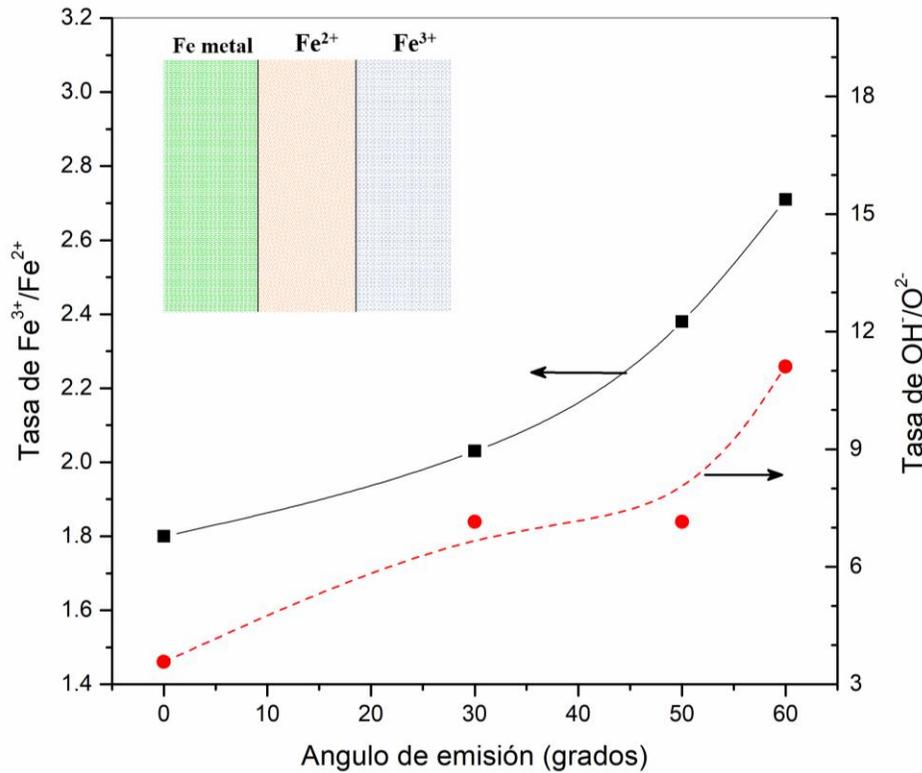


Figura 4.9. Cocientes de áreas de $\text{Fe}(\text{III})$ a $\text{Fe}(\text{II})$ y $(\text{OH}^-)_{\text{red}}$ a $(\text{O}^{2-})_{\text{red}}$ derivados de los espectros en la Figura 4.8, para películas pasivas, como función del ángulo de emisión.

Los correspondientes espectros O 1s, obtenidos para los cuatro ángulos de emisión, se presentan en la Figura 4.8(b). La deconvolución se llevó a cabo utilizando los mismos sub-picos de la Figura 4.4(b), y los valores E.E., FWHM y las áreas relativas se reportan en la Tabla 4.3. Como se muestra en Figura 4.9, el cociente de las áreas de los picos de $(\text{OH}^-)_{\text{red}}$ a $(\text{O}^{2-})_{\text{red}}$ se incrementa con el ángulo de emisión. Esto confirma que el oxihidróxido de hierro está ubicado en la parte externa de la película pasiva, mientras que la capa interna está compuesta de un óxido de hierro (en concordancia con lo observado por Sieber *et al.* [13]).

Los resultados de las deconvoluciones de los espectros O 1s de la Figura 4.8(b), también permitieron analizar la dependencia angular de la intensidad del sub-pico asignado a OH_{ads} y -COOFe. Su área relativa aumenta desde 40.4% (Tabla 4.2) a 47.4% (Tabla 4.3) para los ángulos de 0° y 30°, respectivamente. Sin embargo, disminuye para los ángulos de 50° y 60°. No se esperaba esto debido a que las especies -COOFe forman una capa externa sobre la capa de óxido/oxihidróxido de hierro, la intensidad del sub-pico a BE ~532.5 eV debió incrementarse con el ángulo. Una posible explicación para este comportamiento es que el carboxilato metálico no forma una densa capa orgánica. Es probable que una delgada capa cubra ciertas áreas de la superficie.

4.3. Comportamiento electroquímico de las capas pasivas

4.3.1. Evolución del potencial de corrosión

Como se explicó anteriormente, primero se prepararon muestras de acero con capas de óxido nativo de diferentes tiempos de formación en aire a 45% HR (4, 24 y 120 horas), que luego fueron sumergidas durante 120 min en la solución aireada conteniendo 20 mM NaCl + 100 mM glutarato de sodio. Durante ese tiempo ocurrió la pasivación. La Figura 4.10 presenta la variación con el tiempo del potencial a circuito abierto (E_{oc}) para dichas muestras de acero (líneas segmentadas en color verde, rojo y azul). También, se presenta para comparación la muestra expuesta en aire a 24 h que fue sumergida en la solución de 20 mM NaCl en ausencia de glutarato de sodio (blanco); su E_{oc} comenzó con un valor de -450 mV y gradualmente se desplazó hacia valores más negativos con E_{oc} final de -590 mV después de 120 minutos.

Este decaimiento de potencial es una clara indicación del rompimiento de la película de óxido formada en aire y en consecuencia de la corrosión del sustrato [65]. La adición de glutarato de sodio al medio corrosivo conduce a un corrimiento positivo de aproximadamente 300 mV en el valor inicial de E_{oc} seguido por una estabilización alrededor de -150 mV después de 120 minutos. Esta tendencia del potencial hacia valores nobles para el acero en presencia de oxígeno y del dicarboxilato ha sido ampliamente

estudiado [3, 7, 8] y es generalmente asociada con la formación una película pasiva protectora sobre la superficie del acero.

Lo anterior está en buen acuerdo con los resultados obtenidos de las mediciones de XPS descrita anteriormente. Los valores estables de E_{oc} muestran una tendencia a volverse más nobles al aumentar la duración de la exposición en el aire (previo a la inmersión en la solución de trabajo). Como se discutió antes con los resultados de las mediciones de XPS para las películas de óxido nativo, un aumento en el tiempo de exposición al aire conduce a una oxidación progresiva de la película en la superficie y una hidroxilación más alta. El sub-pico a una E.E. ~ 532.5 eV del espectro O 1s para las películas pasivas (Figura 4.4(b)) fue asignado a OH_{ads} y $-\text{COOFe}$. Un incremento en sus intensidades con el tiempo de exposición en aire sugiere que la presencia de las especies $-\text{COOFe}$ contribuye a la estabilización de la película de óxido formada en aire.

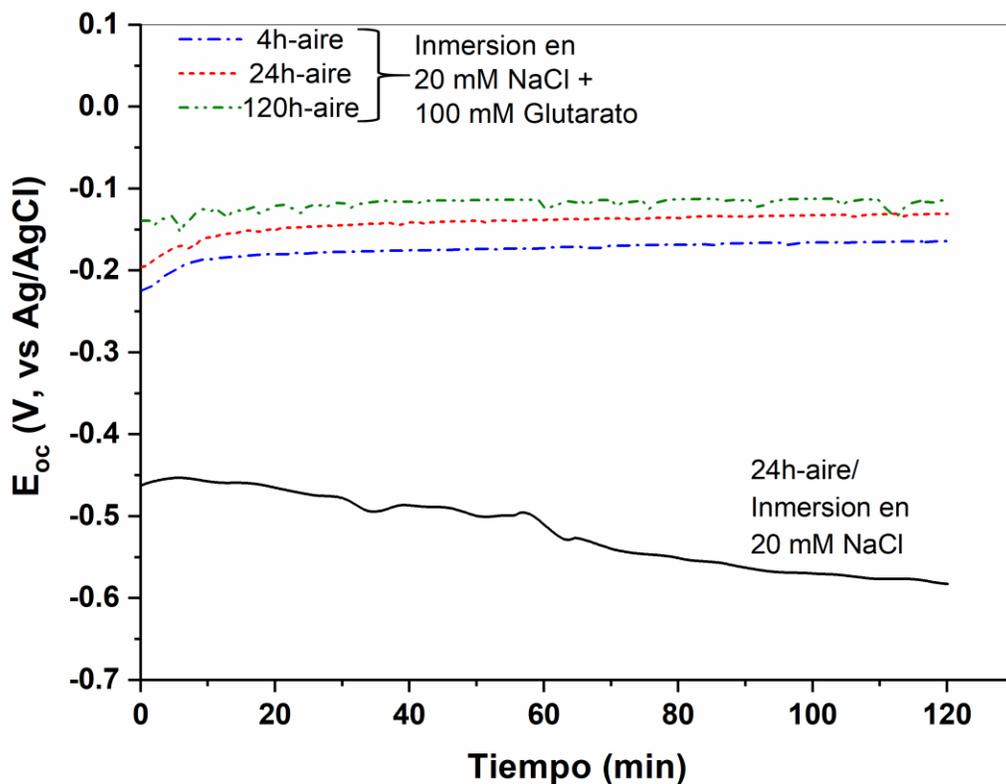


Figura 4.10. Variación del potencial a circuito abierto vs. tiempo para el acero al bajo carbono con película de óxido nativo formada y posteriormente inmerso en 20 mM de NaCl con y sin 100 mM glutarato de sodio.

4.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Con la finalidad de investigar mejor el efecto que tienen las características del óxido nativo sobre las propiedades protectoras de la película pasiva formada por inmersión en la solución de glutarato, se llevó a cabo las mediciones de EIS en el potencial de corrosión después de 2 h de inmersión. Los resultados se representan como graficas de Nyquist en la Figura 4.11 y como gráficos de Bode en la Figura 4.12.

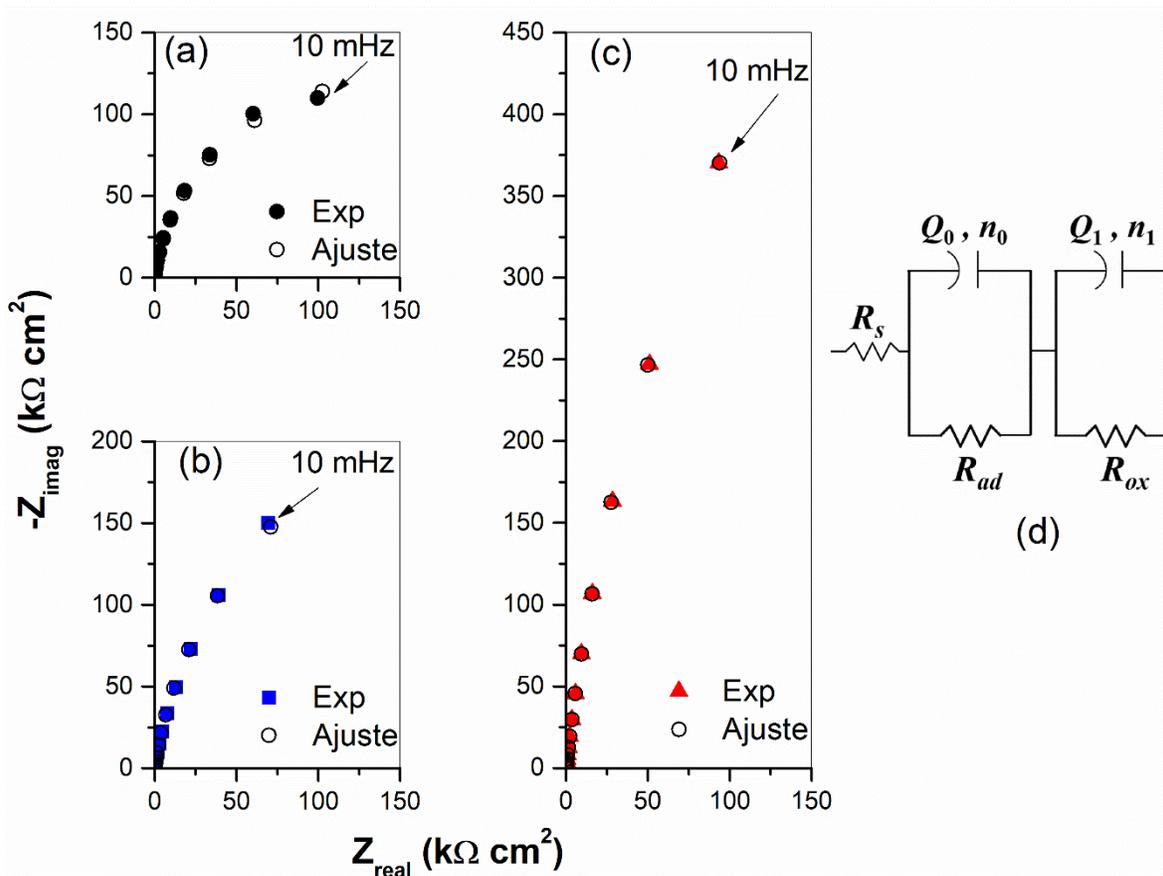


Figura 4.11. Diagramas de Nyquist para acero al bajo carbono en 20 mM de NaCl conteniendo 100 mM de glutarato de sodio con formación de óxido nativo en aire a (a) 4, (b) 24 y (c) 120 horas.

A partir de la observación de los gráficos de Bode, la respuesta de impedancia del acero pasivado está compuesta por dos constantes de tiempo ($\tau_i = C_{dl} \cdot R_{ct}$): τ_0 en la región de alta frecuencia (HF por sus siglas en inglés) (10 kHz–300 Hz) y τ_1 en el rango de frecuencias 300 Hz–10 mHz. Una respuesta similar fue obtenida por Azumi *et al.* [135] para un electrodo de acero pasivado en una solución de borato a pH 6.5 y por Rammelt

et al. [3] para la pasivación de acero en soluciones neutras aireadas con ácidos dicarboxílicos. Azumi *et al.* [135] modelaron sus resultados con una conexión en serie de dos circuitos R–C en paralelo y atribuyó la constante de tiempo (c.t., τ_0) en HF a un proceso iónico de adsorción/desorción que tiene lugar a través de la doble capa en la interfase óxido/solución, mientras que a bajas frecuencias LF (por sus siglas en inglés), la constante de tiempo (τ_1) lo asoció a la propiedad dieléctrica de la película pasiva.

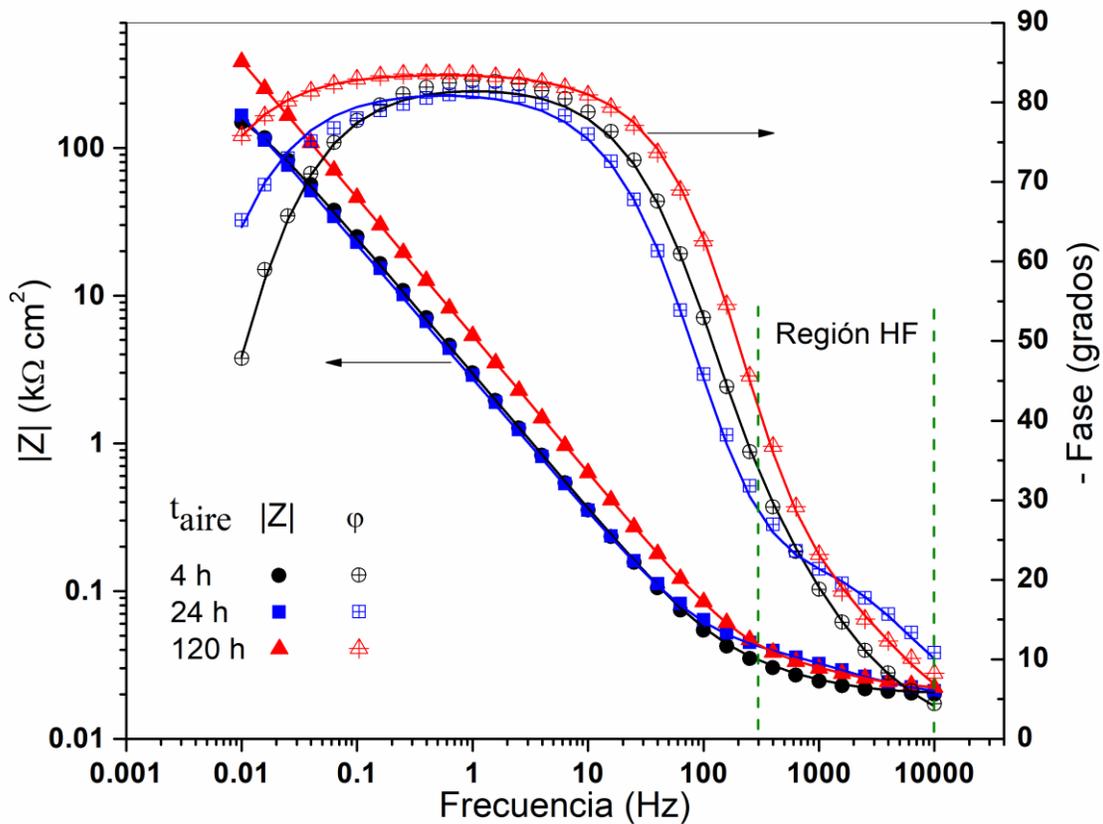


Figura 4.12. Espectros de impedancia (gráficos de Bode) para los electrodos de acero al bajo carbono pasivados durante 2 h en solución aireada de glutarato después de ser expuestas en aire 4 h, 24 h y 120, respectivamente. En cada caso, los símbolos solidos son los datos experimentales y las líneas solidas ajuste óptimos con el circuito equivalente de la Figura 10(d).

Una interpretación similar fue dada por Rammelt *et al.* [3], aunque utilizaron un circuito equivalente en paralelo que incluía las dos constantes de tiempo y reemplazó cada capacitancia con un elemento de fase constante (CPE), como se hace comúnmente para

tener en cuenta el comportamiento capacitivo no ideal asociado a algunas características del electrodo, como rugosidad, porosidad, etc. [136-138].

4.3.3. Análisis de espectros mediante un circuito equivalente

Como una primera parte del análisis, los espectros de impedancia experimentales fueron modelados con el circuito equivalente de la Figura 4.11(d), que consiste en una conexión en serie de dos circuitos R-CPE en paralelo y una resistencia de la solución R_s . Para ello se utilizó el programa comercial EIS-Analyzer. Cabe recordar que la admitancia de cada CPE está dada por $Y_{CPE} = Q(j\omega)^n$, donde ω es frecuencia angular de la modulación de onda sinusoidal, Q es el coeficiente de CPE (con dimensiones $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$) y n es un exponente empírico ($0 \leq n \leq 1$) que mide la desviación del comportamiento capacitivo ideal. La R_{ad} representa la resistencia al proceso de adsorción en la interfase óxido/solución y R_{ox} es la resistencia de la película pasiva.

El par de parámetros R_{ad} y Q_0 predomina en la región de HF, mientras que la constante de tiempo asociada al otro par (R_{ox} y Q_1), que caracteriza la propiedad dieléctrica de la película pasiva, aparece en el rango de frecuencias 300 Hz–10 mHz. En los gráficos de Nyquist (Figura 4.11(a)–(c)) los datos experimentales se representan con símbolos rellenos, mientras que los datos de impedancia que resultan del mejor ajuste con el circuito equivalente son representados con círculo vacíos.

Ahora bien, en los gráficos de Bode (Figura 4.12) los valores del módulo y ángulo de fase que resultan del mejor ajuste son representados con líneas sólidas. Ambos tipos de gráficos muestran una buena correspondencia entre los datos experimentales y los valores calculados con la función de transferencia para el circuito equivalente en la Figura 4.11(d). Los valores óptimos de los parámetros de ajuste son presentados en la Tabla 4.4. Es evidente que R_{ad} es extremadamente pequeña en comparación con R_{ox} . De hecho, la parte del espectro en HF es imperceptible en los gráficos de Nyquist. Esto significa que la contribución del proceso de adsorción a la respuesta de impedancia es muy pequeña, y es posible alternativamente ajustar los datos a un circuito equivalente

con una sola constante de tiempo (asociado a R_{ox} y Q_1). Para comparar, los parámetros obtenidos de tal proceso de ajuste también son presentados en Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Valores preliminares de los parámetros del análisis del circuito equivalente con dos constantes de tiempo.

τ_i	Parámetros	Tiempo de exposición en aire a 45% HR previo a la pasivación		
		4 h	24 h	120 h
Dos constantes de tiempo	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	20	19	21
	$Q_0 \times 10^5$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^{n_0} \text{ cm}^{-2}$)	11.00	7.37	7.03
	n_0	0.83	0.73	0.80
	R_{ad} ($\Omega \text{ cm}^2$)	8.30	20.66	9.47
	$Q_1 \times 10^5$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^{n_1} \text{ cm}^{-2}$)	6.12	6.88	3.36
	n_1	0.92	0.91	0.93
	R_{ox} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	262.30	539.17	2720.00
Una constante de tiempo	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	21	25	20
	$Q_1 \times 10^5$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^{n_1} \text{ cm}^{-2}$)	6.21	6.42	3.21
	n_1	0.91	0.90	0.92
	R_{ox} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	278.40	623.49	3443.00

Independientemente de cuál de los dos circuitos equivalentes sea utilizado, los valores de R_{ox} se incrementan con la duración de la exposición en el aire (previo a la inmersión en la solución pasivante). Este resultado sugiere, en acuerdo con los resultados de las mediciones de XPS, que la película pasiva se vuelve cada vez más protectora. El valor de R_{ox} para la muestra que fue pre-expuesta en aire durante 120 h es notablemente alto para la pasivación espontánea de hierro en soluciones neutras aireadas. Esto es una clara evidencia del efecto beneficioso de la hidroxilación para la pasivación del acero con un dicarboxilato en solución neutra aireada. Es interesante observar que los valores de R_{ox} obtenidos en este trabajo son superiores a los valores de la resistencia a la polarización R_p obtenidos por Rammelt *et al.* [3] para la pasivación de acero utilizando

dicarboxilatos de cadena larga (azelato y sebacato). Esto debido a que sumergieron sus electrodos en la solución inmediatamente después de lijar, mientras que en este trabajo se permitía la evolución de la película de óxido nativo durante varias horas en aire con un 45% HR.

Como se indicó anteriormente, la constante de tiempo que aparece en el rango de frecuencia 300 Hz–10 mHz, fue atribuido a la propiedad dieléctrica de la película pasiva. Por consiguiente, se realizó una estimación de la capacitancia de la película C_f con los parámetros de la Tabla 4.4 de acuerdo con [137]:

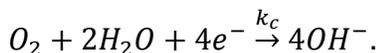
$$C_f = Q_1^{1/n_1} \left(\frac{R_s R_{ox}}{R_s + R_{ox}} \right)^{(1-n_1)/n_1} \quad (25)$$

Los valores de C_f obtenidos (utilizando los parámetros de ajuste para una constante de tiempo) correspondientes a las muestras pre-expuestas en aire 4, 24 y 120 horas antes de la inmersión en la solución de glutarato, son: 32.2 $\mu\text{F cm}^{-2}$, 31.5 $\mu\text{F cm}^{-2}$ y 16.9 $\mu\text{F cm}^{-2}$, respectivamente. Rammelt *et al.* [3] lograron obtener 24.4 $\mu\text{F cm}^{-2}$ para la película pasiva formada con azelato y 21.2 $\mu\text{F cm}^{-2}$ con el sebacato. Asumiendo que la película pasiva es dieléctrica, su capacitancia C_f por unidad de área está dada por $C_f = \epsilon\epsilon_0/\delta$, donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío, ϵ es la constante dieléctrica de la película pasiva [139] y δ es el espesor de la capa dieléctrica. Así, la disminución observada de C_f (de 32.2 $\mu\text{F cm}^{-2}$ a 16.9 $\mu\text{F cm}^{-2}$) es consistente con un aumento en el espesor para las películas más protectoras (suponiendo que, si d aumenta δ también aumenta) [140]. Al parecer δ aumenta casi el doble en acuerdo razonable con el aumento en d para las películas de óxido nativo (Figura 4.3). Se puede obtener más información de las mediciones de los espectros de impedancia analizando los datos con modelo de reacción para películas pasivas, como se demostrará a continuación.

4.3.4. Análisis de los datos de impedancia con modelo cinético para películas pasivas

A partir de los resultados de las mediciones de XPS, se ha propuesto que el efecto de la pasivación de las películas protectoras que se desarrollaron sobre el acero al bajo carbono después de 2 h de interacción en la solución de 20 mM de NaCl con 100 mM glutarato de sodio, se debe principalmente a una capa barrera que consiste en Fe₃O₄, cubierta por una capa externa de FeOOH. También se demostró que Fe(III) está más concentrado en la capa externa mientras que el Fe(II) está más concentrado hacia la interfaz metal/película. La dependencia angular del cociente de intensidad de XPS en Fe(III)/Fe(II) se incrementa con el ángulo de emisión de los fotoelectrones, y como sugieren Haupt y Strehblow [132] esto puede interpretarse como una evidencia de la estructura de la doble capa, con una capa interna rica en Fe (II) y un óxido externo conteniendo principalmente Fe (III). Esta descripción de la estructura doble de la película pasiva también fue propuesta por otros autores en la pasivación de acero en medio alcalino [55, 141].

Sánchez-Moreno *et al.* [55] consideraron que la capa interna consiste en una mezcla de óxidos de hierro con una estequiometría similar a la magnetita y una capa externa principalmente compuesta de óxidos de Fe(III). Con base en esta estructura, desarrollaron una función de impedancia teórica basada en un modelo de reacción que involucra dos intermediarios de hierro (Fe(II) y Fe(III)) en una reacción de estado sólido en el volumen de la película y disolución química de óxido de Fe(III) en la interfase película/solución. Dicho modelo fue postulado para la pasivación espontánea del hierro, de modo que supone que la corriente anódica neta asociada a la formación electroquímica de la película pasiva esta equilibrada por la reducción de oxígeno disuelto:



Teniendo en cuenta que dicho modelo es válido para la pasivación espontánea de acero y que se basa en la suposición de una estructura doble para la película pasiva (análogo al sistema estudiado en este trabajo), se decidió usarlo para el análisis de nuestros datos

de impedancia obtenidos en la pasivación espontánea del acero inmerso en solución neutra aireada de glutarato de sodio con NaCl. La hipótesis en este trabajo fue que la capa interna consiste de Fe_3O_4 y la externa de FeOOH , siendo la descripción simplificada: capa interna que contiene predominantemente Fe(II) y capa externa que contiene predominantemente Fe(III) . Un esquema de esta estructura de capa pasiva es presentado en la Figura 1.4, incluyendo las reacciones correspondientes en las interfases.

En este trabajo, se seleccionó una aproximación de ajuste de curvas para la optimización del modelo descrito en los datos experimentales de EIS correspondientes a la pasivación del acero al bajo carbono en soluciones aireadas de glutarato con exposiciones previas al aire con 45% HR (4h, 24h y 120h). Esto se llevó a cabo en una hoja de Mathcad 14 para encontrar la suma de cuadrados mínima residual entre los datos experimentales y los calculados con la Ecuación (6), utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquart (LM). Los valores de R_s , Q y α , fueron fijos (los mismos que aparecen en la Tabla 4.1 y que se determinaron por el ajuste con el circuito eléctrico equivalente R-CPE o Randles con una constante de tiempo, por medio del programa EIS-Analyzer). Por lo tanto, se utilizó una optimización no lineal del modelo de impedancia sobre los datos experimentales para obtener los valores de los nueve parámetros cinéticos (k_0 , k_1 , k_{-1} , k_2 , k_c , b_0 , b_1 , b_{-1} , b_c) y una concentración (Γ_0).

Los parámetros fundamentales que resultaron de la optimización se presentan en la Tabla 4.5 y las comparaciones entre los datos de mejor ajuste y experimentales, se muestran en las Figuras 4.13, 4.14 y 4.15 en forma de gráficas de Nyquist y Bode. Se utilizaron marcadores sólidos para datos experimentales y marcadores vacíos para los datos de mejor ajuste. La comparación de los diagramas de Nyquist (Figuras 4.13(a), 4.14(a), 4.15(a)) presentan una excelente concordancia entre lo experimental y el modelo para las tres muestras. Las gráficas de Bode (Figuras 4.13(b), 4.14(b), 4.15(b)) demuestran que, en realidad, este excelente acuerdo se aplica principalmente a los datos en el rango de frecuencia de 300 Hz a 10 mHz (asociado a la respuesta de impedancia de la película pasiva). El ajuste es menos eficiente en el rango HF (arriba de 300 Hz)

debido a la contribución del proceso de adsorción que tiene lugar a través de la doble capa en la interfase óxido/solución, el cual no fue considerado en la expresión de la impedancia total (Ecuación (1.6)).

Tabla 4.5. Valores de los parámetros obtenidos de la optimización del modelo cinético en el espectro de impedancia experimental para el acero al bajo carbono pasivado durante 2 horas en solución aireada de 20 mM NaCl + 100 mM glutarato de sodio. Las películas de óxido se expusieron en aire a 45% HR.

Parámetros	Tiempo de exposición en aire para pasivación		
	4h	24h	120h
k_0 (s^{-1})	7.84×10^{-4}	6.96×10^{-4}	1.17×10^{-4}
k_1 (s^{-1})	4.19×10^{-3}	0.39	0.8
k_{-1} (s^{-1})	-3.62×10^{-4}	-4.84×10^{-5}	-3.03×10^{-5}
k_2 (s^{-1})	6.41×10^{-4}	6.44×10^{-5}	4.14×10^{-6}
k_c (s^{-1})	-2.83×10^{-5}	-2.55×10^{-5}	-1.41×10^{-5}
b_0 (V^{-1})	14.84	16.10	23.28
b_1 (V^{-1})	15.29	23.59	14.86
b_{-1} (V^{-1})	-11.39	-21.66	-20.51
b_c (V^{-1})	-12.6	-12.59	-10.18
Γ_0 ($mol\ cm^{-2}$)	7.74×10^{-10}	4.99×10^{-10}	4.16×10^{-10}

Como evidencia adicional de que el proceso de optimización se considera aceptable, se deben analizar los parámetros de ajuste para ver que son consistentes con el modelo físico empleado. Por ejemplo, las constantes de Tafel deben ser positivas para reacción anódica y negativas para las catódicas. Además, su magnitud debe corresponder con un rango típico que predice la cinética electroquímica. Las constantes cinéticas deben caer en rangos típicos para sistemas similares reportados en la literatura. Este análisis se presenta a continuación. Todas las constantes cinéticas tienen órdenes de magnitud en rangos similares a los que obtuvieron Sánchez-Moreno *et al.* [55]. La constante de velocidad (k_0) para la incorporación de cationes de Fe (II) en la película a la interfase metal/película disminuye a medida que la película se vuelve más protectora (cuando aumenta la pre-exposición en el aire), como se esperaba. Con respecto a la reacción de

estado sólido Fe(II)/Fe(III) en el volumen de la película, las constantes de velocidad k_1 y k_{-1} satisfacen el requisito de promover la pasivación ($|k_1| > |k_{-1}|$) y eso es más evidente a medida que aumenta el tiempo de pre-exposición en el aire. Las otras dos constantes de velocidad (la disolución química de la película k_2 y la reducción de oxígeno k_c) mostraron una tendencia decreciente, como debería ser.

Las constantes de Tafel (b_0 , b_1 , b_{-1} y b_c) no presentaron alguna tendencia específica con respecto al tiempo de pre-exposición, pero en general tienen valores que están en buen acuerdo con los valores típicos reportados en la literatura de las pendientes de Tafel para la disolución anódica del hierro [142,143] y reducción de oxígeno [144]. El valor de ajuste para Γ_0 (entre 4×10^{-10} y 8×10^{-10}) fue menor en comparación con el valor utilizado por Sánchez-Moreno *et al.* [55] (20×10^{-10}), pero se puede considerar aceptable. Los valores de los parámetros obtenidos del ajuste de curvas (Tabla 4.5) se pueden utilizar para estimar los parámetros importantes que se relacionan con el comportamiento en estado estacionario, como son las concentraciones de iones ferrosos (Γ_1) y férricos (Γ_2) (calculados de las ecuaciones (4) y (5), respectivamente) y la densidad de corriente (j_{corr}) a partir de siguiente la ecuación [55]:

$$j_{\text{corr}} = 3Fk_2\Gamma_2 \quad (26)$$

Así como las resistencias de transferencia de carga R_t y a la polarización R_p de acuerdo con [55]:

$$\frac{1}{R_t} = F\{[k_2(2b_0 + b_1) + k_{-1}(b_1 - b_{-1})]\Gamma_2 + 4b_c k_c \Gamma_0\} \quad (27)$$

$$R_p = \frac{1}{F(3b_0 k_2 \Gamma_2 + 4b_c k_c \Gamma_0)} \quad (28)$$

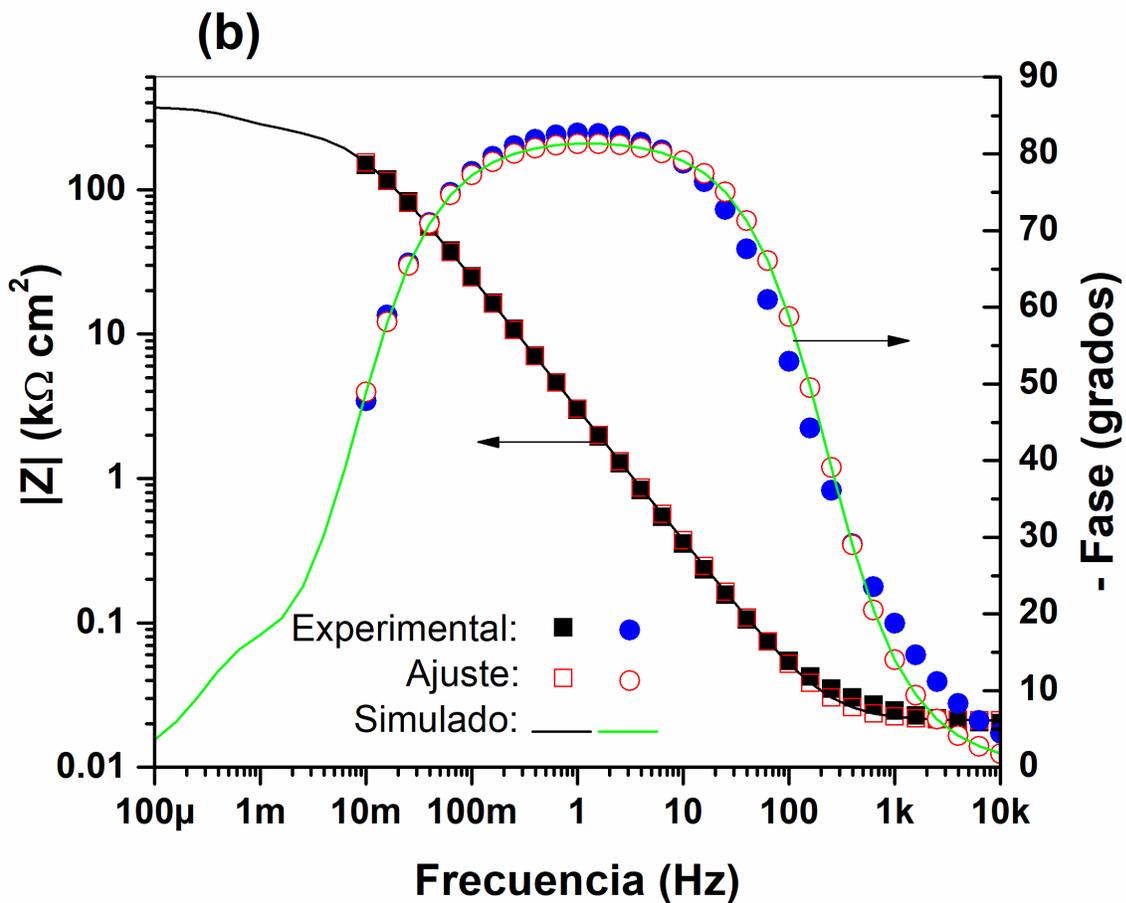
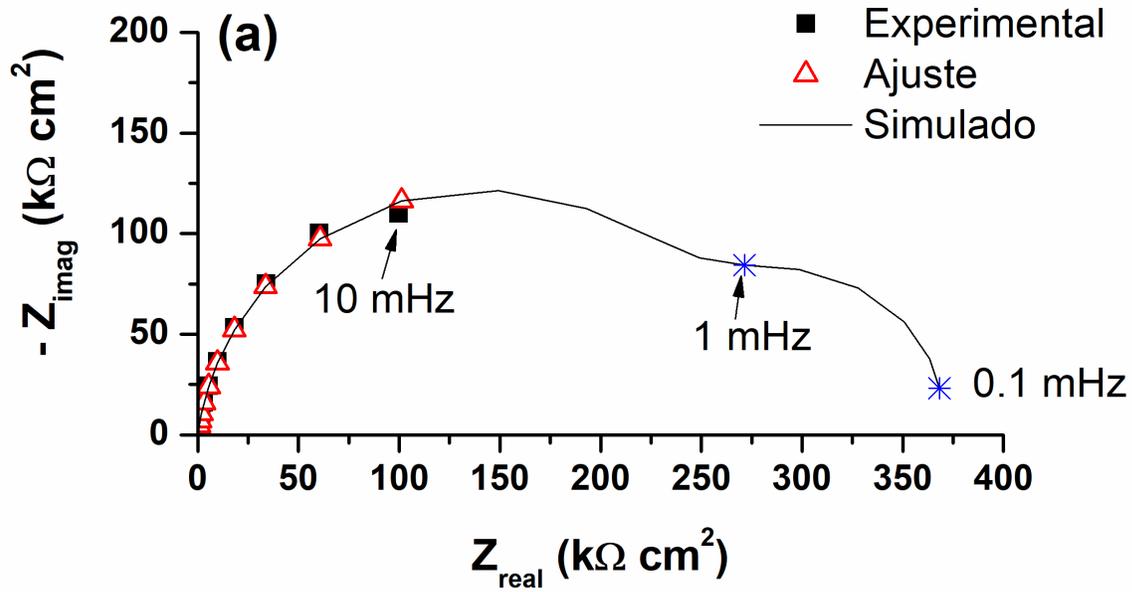


Figura 4.13. Comparación entre el espectro de impedancia experimental, el de ajuste y el simulado para el electrodo de acero al bajo carbono pasivado durante 2 h en solución aireada de glutarato de sodio después de ser expuesta en el aire 4 h, los datos se representan como: graficas de (a) Nyquist y (b) Bode.

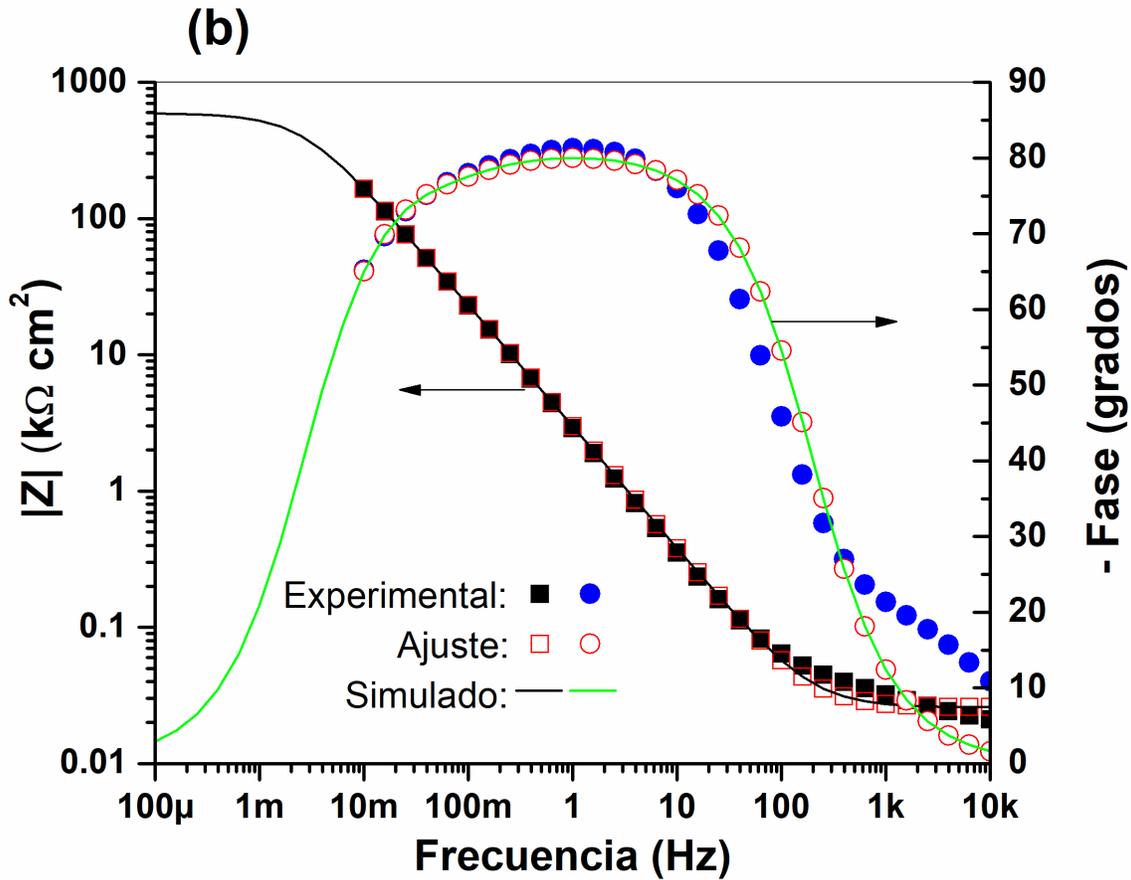
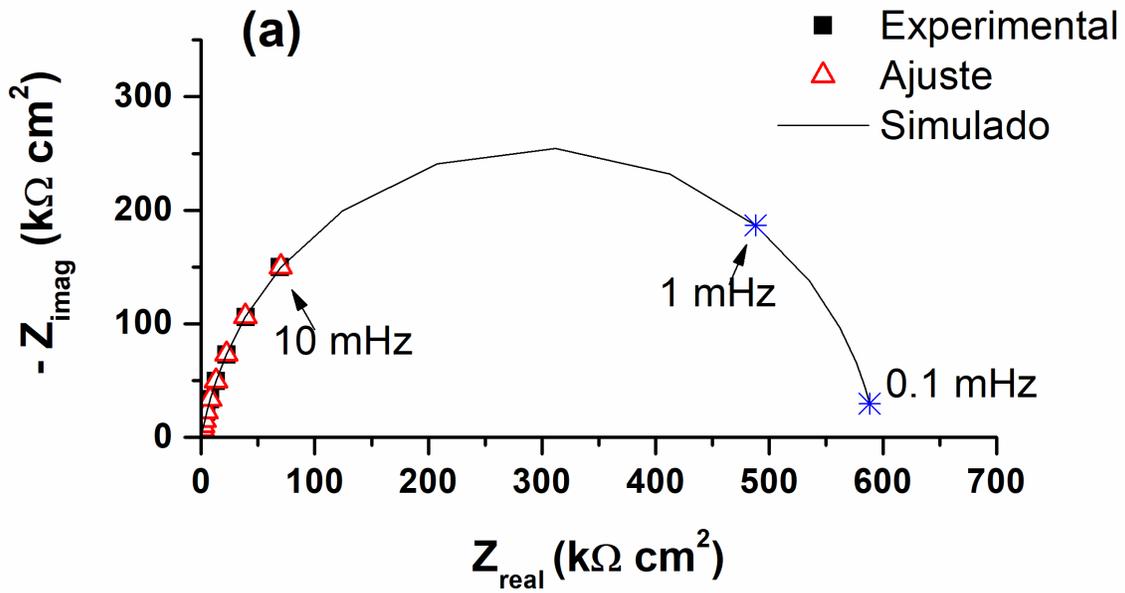


Figura 4.14. Comparación entre el espectro de impedancia experimental, el de ajuste y el simulado para el electrodo de acero al bajo carbono pasivado durante 2 h en solución aireada de glutarato de sodio después de ser expuesta en el aire 24 h, los datos se representan como: graficas de (a) Nyquist y (b) Bode.

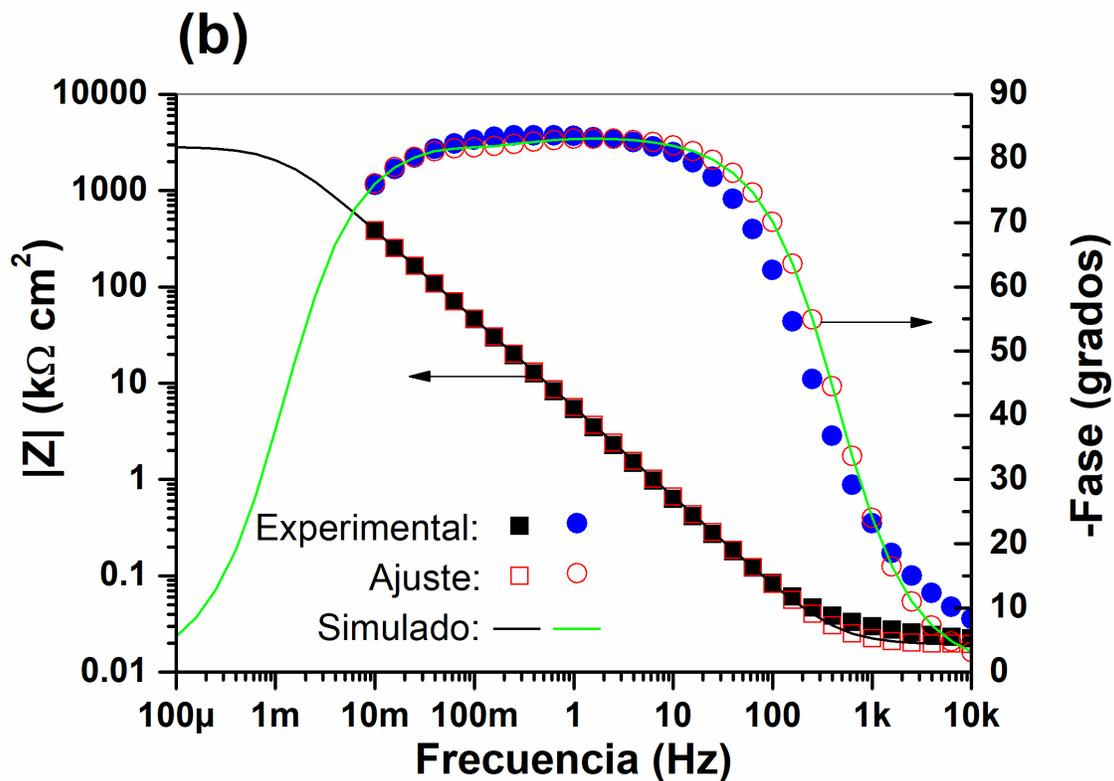
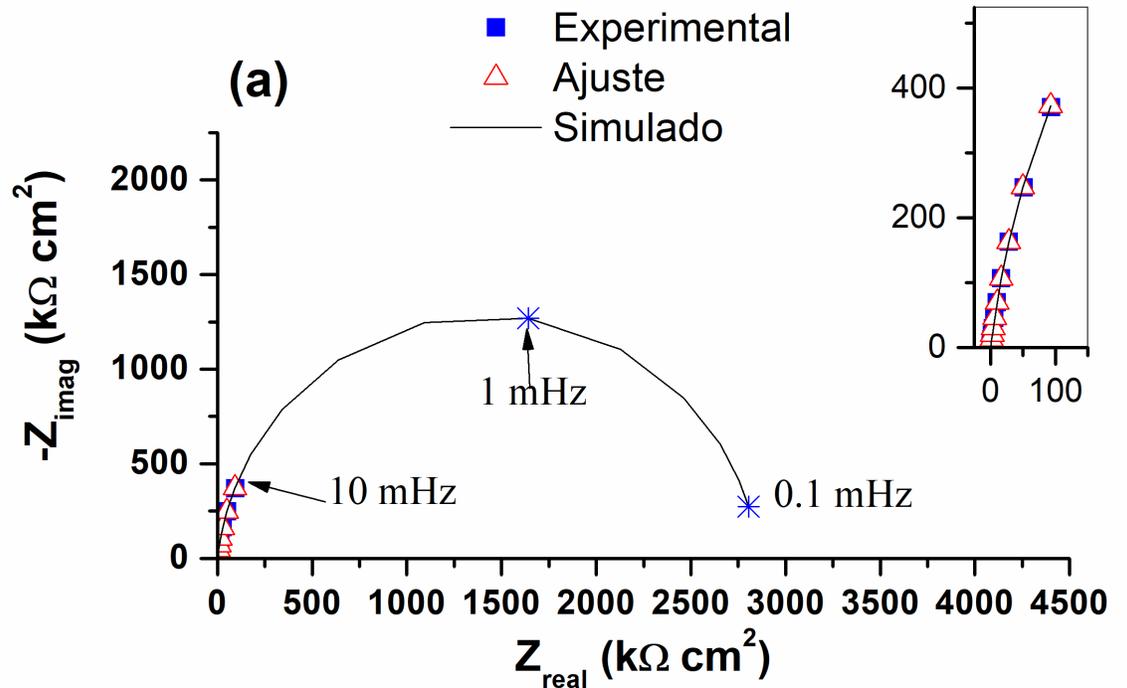


Figura 4.15. Comparación entre el espectro de impedancia experimental, el de ajuste y el simulado para el electrodo de acero al bajo carbono pasivado durante 2 h en solución aireada de glutarato de sodio después de ser expuesta en el aire 120 h, los datos se representan como: graficas de (a) Nyquist y (b) Bode.

En la Tabla 4.6, se reportan los valores calculados para este conjunto de parámetros. A continuación, se discutirá la relevancia de estos parámetros comenzando con las concentraciones.

Tabla 4.6. Parámetros relacionados con el comportamiento en estado estacionario, calculados de la optimización del modelo cinético en la Tabla 4.5 y ecuaciones dadas anteriormente.

Parámetros	Tiempo de exposición en aire para pasivación		
	4h	24h	120h
Γ_1 (mol cm ⁻²)	2.27×10^{-10}	1.56×10^{-12}	5.03×10^{-13}
Γ_2 (mol cm ⁻²)	0.95×10^{-9}	5.40×10^{-9}	11.7×10^{-9}
R_t (k Ω cm ²)	276.20	325.20	657.90
R_p (k Ω cm ²)	368.70	594.30	2861.00
j_{corr} (A cm ⁻²)	1.76×10^{-7}	1.00×10^{-7}	1.40×10^{-8}

La concentración de iones férricos Γ_2 varían entre 1×10^{-9} y 11×10^{-9} , y tienen una buena concordancia en comparación con los valores obtenidos por Sanchez-Moreno *et al.* [55] (entre 4.7×10^{-9} y 6.4×10^{-9}); además, sigue la tendencia esperada (aumenta con el período de exposición en el aire, a medida que la película se vuelve más protectora). En principio, se esperaría que la relación Γ_2/Γ_1 sea comparable con la relación del área del pico de Fe(III)/Fe(II) obtenida de la deconvolución del espectro XPS de Fe 2p_{3/2} para cada muestra.

La Tabla 4.6 muestra que la concentración Γ_2 es para la muestra que fue expuesta por 4 horas al aire antes de la inmersión en la solución de pasivación y representa ~4 veces la concentración correspondiente de iones Fe(II). Aunque la relación Γ_2/Γ_1 para esta muestra es aproximadamente el doble a la correspondiente relación de área de pico Fe(III)/Fe(II) (Figura 4.5), aún es realista [55]. Las relaciones Γ_2/Γ_1 para las otras dos muestras (24 y 120 horas de preexposición al aire) son irregularmente altas, en comparación con las relaciones de área pico de Fe(III)/Fe(II) obtenidas con XPS. Parece que las concentraciones de iones Fe (II) para estas dos muestras (orden de 10^{-12} y 10^{-13}

mol cm⁻²) están subestimadas. La explicación más plausible para este resultado es que hubo cierta incertidumbre en los valores de la constante de velocidad k_1 (para estas muestras) determinadas por la optimización, debido a la falta de datos experimentales a frecuencias suficientemente bajas. Para todos los espectros de impedancia experimental la frecuencia mínima (f_{min}) fue de 10 mHz. Como se muestra con el análisis del circuito equivalente, cada espectro en el rango de 300 Hz a 10 mHz fue modelado con la función de transferencia de un semicírculo capacitivo (asociado al CPE con los parámetros Q_1 , n_1).

Sin embargo, los diagramas de Nyquist (Figuras 4.11), muestran semicírculos incompletos, que significan una frecuencia característica (f^*) para cada semicírculo más baja que f_{min} . Es probable que, por este motivo, el parámetro k_1 sea muy sensible a la optimización en frecuencias en el orden de mHz para los espectros de impedancia correspondientes a las muestras con 24 h y 120 h pre-expuesta al aire. Se esperaría una mayor precisión en su determinación si la frecuencia experimental mínima (f_{min}) fuese inferior a 10 mHz (esta hipótesis se abordará en un trabajo futuro, adquiriendo más datos de impedancia con frecuencias entre 10 mHz y 1 mHz).

Los valores calculados de j_{corr} , R_t y R_p son consistentes con el efecto de la pasivación espontánea de las muestras de acero al bajo carbono inmersas en solución neutra aireada de glutarato y NaCl, corroborándose que la exposición en aire antes de la inmersión es favorable debido a que la película se vuelve más protectora cuando la edad de la película de óxido nativo aumenta. Es interesante observar que para las tres muestras $R_p > R_t$. esto se interpreta considerando la dependencia de la impedancia faradaica con la frecuencia (Ecuación (3)). En el límite de alta frecuencia Z_f se reduce a R_t , y en el límite de baja frecuencia ($\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_f$) a R_p .

La resistencia de polarización es más grande que la resistencia de transferencia de carga debido a que hay contribución de la modulación de la concentración de los cationes en la película. Como se discutió anteriormente, los espectros de impedancia en el rango de frecuencias de 300 Hz-10 mHz presentan la forma de un semicírculo capacitivo en el

gráfico de Nyquist. En base al análisis preliminar con el circuito equivalente de la Figura 4.11(d), el diámetro de dicho semicírculo fue identificado como “resistencia de la película pasiva” (R_{ox}). Sin embargo, el análisis llevado a cabo con el modelo cinético sugiere en realidad que se puede asociar a la resistencia de transferencia de carga R_t . Al parecer los espectros de impedancia medidos no permitieron observar las relajaciones en las concentraciones de Fe(II) y Fe(III) debido a que f_{min} no fue lo suficientemente baja. Aunque el ajuste de curva se hizo para los datos en el rango de frecuencias de 10 kHz a 10 mHz, los parámetros de mejor ajuste de la Tabla 4.5 pueden utilizarse para simular los espectros de impedancia en un rango de frecuencias diferentes.

Por tanto, se podría hacer una extrapolación para visualizar la respuesta de impedancia en frecuencias inferiores a 10 mHz. Aquí se llevaron a cabo simulaciones para las tres muestras en todo el rango de frecuencias, pero extendiendo el extremo de baja frecuencia a 0.1 mHz. Los resultados son presentados como líneas continuas en las Figuras 4.13, 4.14 y 4.15 (en Nyquist y Bode).

Como referencia, los puntos correspondientes a dos frecuencias seleccionadas (1 mHz y 0.1 mHz) fueron simbolizados como asteriscos en los gráficos de Nyquist. Es interesante observar que para la muestra expuesta 4 horas en aire antes de la inmersión en la solución de pasivación, tiene dos arcos claramente separados en el diagrama de Nyquist; el arco a HF corresponde al proceso de transferencia de carga (su diámetro es igual a R_t), mientras que el arco a LF incluye contribuciones de relajación de Γ_1 y Γ_2 debido a la perturbación de potencial. Para las otras dos muestras, ambos arcos parecen superponerse, dando la apariencia de un semicírculo capacitivo ligeramente achatado. El parámetro R_{ox} estimado con el análisis de circuito equivalente (utilizando el circuito equivalente en la Figura 4.11(d)) coincide con R_t para la muestra de 4 h y es aproximadamente igual a R_p para las otras dos muestras.

En resumen, el modelo cinético para la pasivación espontánea de acero al bajo carbono en soluciones alcalinas demostró ser muy útil para analizar los espectros de impedancia para los electrodos del acero pasivados espontáneamente en una solución aireada que

contiene glutarato. Los parámetros cinéticos optimizados y aquellos calculados con las expresiones para el comportamiento en estado estacionario mostraron valores y tendencias aceptables para el sistema estudiado.

4.4. Ángulo de contacto

Se midió el ángulo de contacto (usando el método de la gota estática) sólo para muestras de acero con capa de óxido nativo. Se deja caer una gota de agua destilada en varios puntos sobre la superficie del acero al bajo carbono, previamente tratada (por exposición en aire con 45% HR) durante 4 h, 24 h y 120 h. En la Figura 4.16 se presentan imágenes típicas de la gota para muestras con diferente tiempo de exposición en aire. Luego se usó un método geométrico para determinar el ángulo de contacto a partir de dichas imágenes, mediante el software libre ImageJ.



Figura 4.16. Ángulos de contacto de los tratamientos de superficie de acero al bajo carbono para los tiempos de 4 h (a), 24 h (b) y 120 h (c).

En la Figura 4.17, se presenta los ángulos de contacto promedio con sus respectivas barras de error. A medida que aumenta el tiempo de exposición, el ángulo de contacto va aumentando ligeramente. Esto implica que la mojabilidad de la superficie disminuye debido al tratamiento superficial. Es decir, esta es una indicación cualitativa que al aumentar el tiempo de exposición en aire ocurre una modificación en la química superficial. De hecho, a partir de las mediciones de XPS se vio que lo que ocurre es un proceso de hidroxilación de la superficie. Por lo tanto, este fenómeno hace que se modifique la mojabilidad.

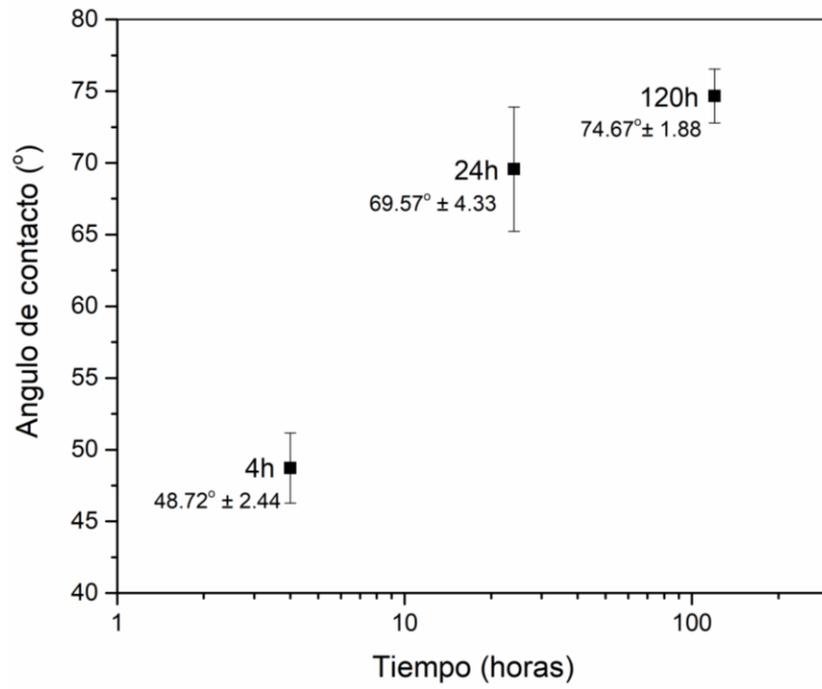


Figura 4.17. Ángulos de contacto promedio a diferentes tiempos de exposición.

CAPITULO 5

Estabilidad de las capas protectoras

Introducción

En esta tesis se investigó el glutarato de sodio, y en el capítulo 3 se encontró que a concentraciones entre 30 y 100 mM se logra un importante incremento en la eficiencia. Luego, en el capítulo 4 se mostró que se puede obtener una notable mejoría en la protección que brindan las capas cuando se forman sobre muestras de acero que tiene óxido nativo.

En este capítulo el interés fue investigar qué tan estables pueden ser las capas formadas con glutarato cuando se exponen a una solución corrosiva (20 mM NaCl). Esta condición experimental corresponde con una situación en la industria (por ejemplo, en sistemas de refrigeración con agua en circulación) con adición intermitente del inhibidor. Es decir, los resultados de este capítulo revelan cuál sería el comportamiento electroquímico del electrodo cuando se forma una capa protectora (como se describe en el capítulo 4) y luego se expone a una solución corrosiva durante unas horas.

5.1 Mediciones de potencial a circuito abierto

Tal como se describe en el capítulo 4, las muestras de acero primero fueron pre-expuestas al aire (durante 4 h, 24 h y 120 h) para formar la capa de óxido nativo y posteriormente fueron sumergidas en la solución de glutarato durante dos horas. Al

acabar el “período de formación de capa”, los electrodos se sumergieron en una solución de 20 mM NaCl durante 3 horas. La Figura 5.1, presenta la evolución típica del potencial a circuito abierto E_{oc} para las 3 muestras, durante los dos períodos de inmersión. A manera de comparación, se incluye también la evolución de E_{oc} para una muestra blanco que tuvo una pre-exposición en aire de 24 h. Se observa que para este blanco el E_{oc} tenía un valor inicial de aproximadamente -450 mV y después de las primeras dos horas de inmersión alcanzó un valor aproximadamente estable alrededor de -580 mV, característico de corrosión activa.

Las muestras con tratamiento en solución de glutarato, E_{oc} , después de 2 h de formación de capa, alcanzaron valores entre -150 y -200 mV (característicos de la zona de pasivación). Posteriormente, al cambiar los electrodos de la solución con glutarato a la solución corrosiva hubo un corrimiento abrupto del E_{oc} hacia valores más negativos y una posterior evolución hacia valores cada vez más negativos durante las siguientes 3 h de inmersión. Dicha tendencia hacia potenciales más negativos está asociada a la degradación (rompimiento) de la capa pasiva en la solución de cloruros. La Fig. 5.1 muestra que los especímenes con tiempos de pre-exposición en aire de 4 h y 120 h sufrieron mayor degradación que la de 24 h en aire, debido a que alcanzaron valores de E_{oc} cercanos a la zona activa.

La muestra de 24 h alcanzó un potencial intermedio entre la zona de pasividad y de corrosión activa (cerca a -360 mV) indicando que aún conservaba cierta resistencia a la corrosión, pero con una tendencia a la degradación.

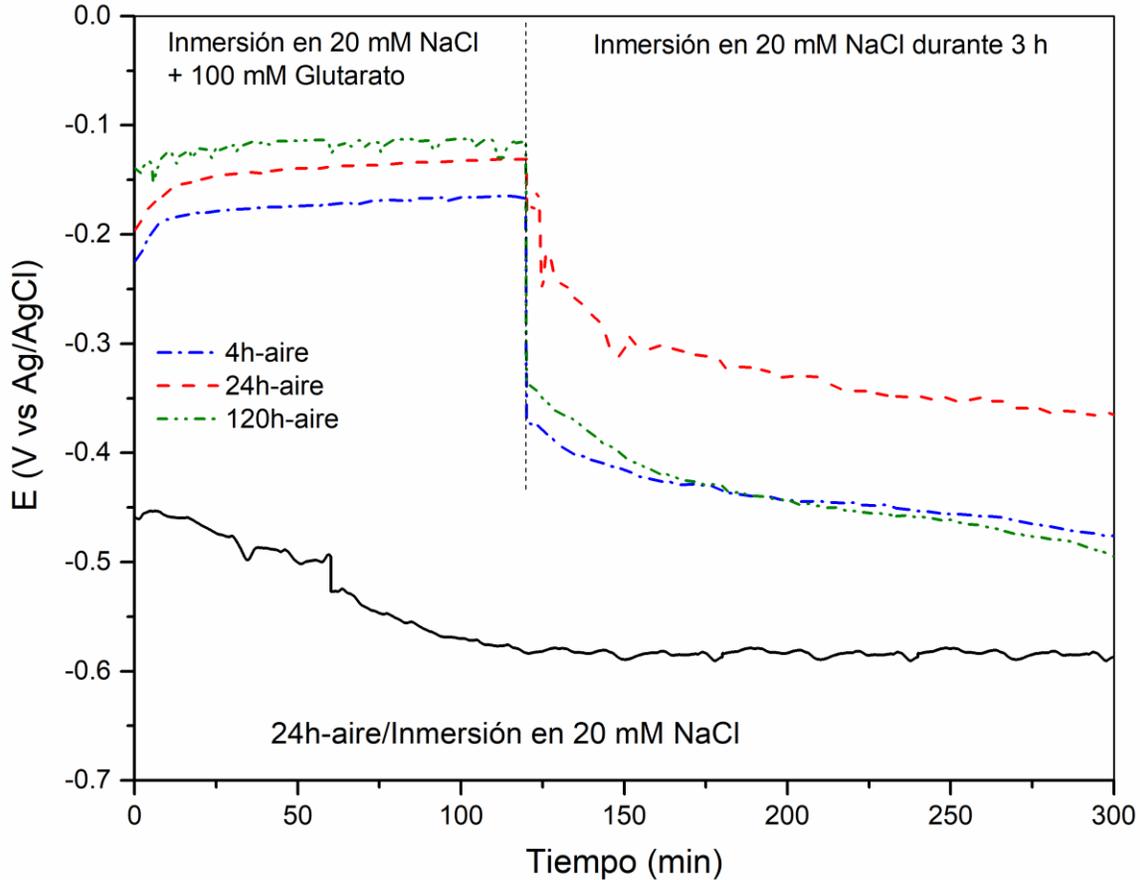


Figura 5.1. Evolución con el tiempo del potencial a circuito abierto para tres muestras que fueron pre-expuestas en aire (4 h, 24 h y 120 h): el registro de E_{oc} se hizo primero durante 2 h de inmersión en solución de 20 mM NaCl + glutarato y luego durante tres horas en una solución sólo de NaCl 20 mM. Por comparación se incluye la evolución del E_{oc} para una muestra blanco en solución corrosiva durante el período total de 5 h.

5.2 Mediciones de impedancia electroquímica

Las Figuras 5.2(a) y 5.2(b) muestran las gráficas de Nyquist, del acero obtenidas después de permanecer a circuito abierto en la solución de 20 mM NaCl durante una hora y tres horas, respectivamente. En el recuadro se hizo un acercamiento para poder distinguir los espectros con baja magnitud de impedancia: el blanco y las muestras pasivadas con glutarato de sodio después de tiempos de pre-exposición en aire de 4 h y 120 h. El diagrama de Nyquist de la muestra correspondiente a un tiempo de 24 h en aire se ve más grande (mayor magnitud de impedancia).

Al analizar dichos gráficos de Nyquist, la forma que tienen como primera aproximación es la de un semicírculo capacitivo achatado (y si fuera el caso, se relacionaría a un proceso con una constante de tiempo debido a la doble capa C_{dl} en paralelo con la resistencia de transferencia de carga R_{ct} , de acuerdo con lo reportado en el análisis de acero para soluciones neutras [75, 150, 151]). Sin embargo, al graficar los datos experimentales de impedancia en el formato de Bode, este revela que en realidad están presentes dos constantes de tiempo estrechamente juntas.

Los datos de impedancia se analizaron con uno de los dos circuitos equivalentes de la Figura 3.3. El circuito equivalente (CE) seleccionado es el que representa al electrodo cubierto por una película de óxido, pero con defectos (donde ha iniciado la corrosión). Es decir, uno que corresponde a la respuesta de impedancia electroquímica de un electrodo parcialmente cubierto, caracterizado por tener dos constantes de tiempo. Anteriormente se mencionó que cada elemento del CE tiene su respectivo significado físico: R_s es la resistencia de la solución, R_f y C_f corresponde a la resistencia y capacitancia relativa a la película en superficie y C_{int} es la capacitancia interfacial en paralelo con la resistencia de polarización R_p , en los sitios defectuosos. Y_0 es la admitancia del elemento de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés) que sustituye la capacitancia interfacial C_{if} . El empleo de CPE es debido a las desviaciones del comportamiento capacitivo ideal, relacionado con la no-homogeneidad de la superficie (rugosidad, porosidad). El análisis de los datos experimentales se llevó a cabo mediante un ajuste de curvas no-lineal de mínimos cuadrados, aplicando el CE (Figura 3.3 (a)) con el algoritmo Levenberg-Marquardt en el programa EIS Spectrum Analyser.

Los parámetros de ajuste óptimos se presentan en las Tablas 5.1 y 5.2, y la comparación gráfica entre los datos experimentales con los datos obtenidos por el ajuste del CE se presenta en la forma de Bode en las Figuras 5.3 y 5.4, para las muestras expuestas una hora y tres horas en solución de 20 mM NaCl.

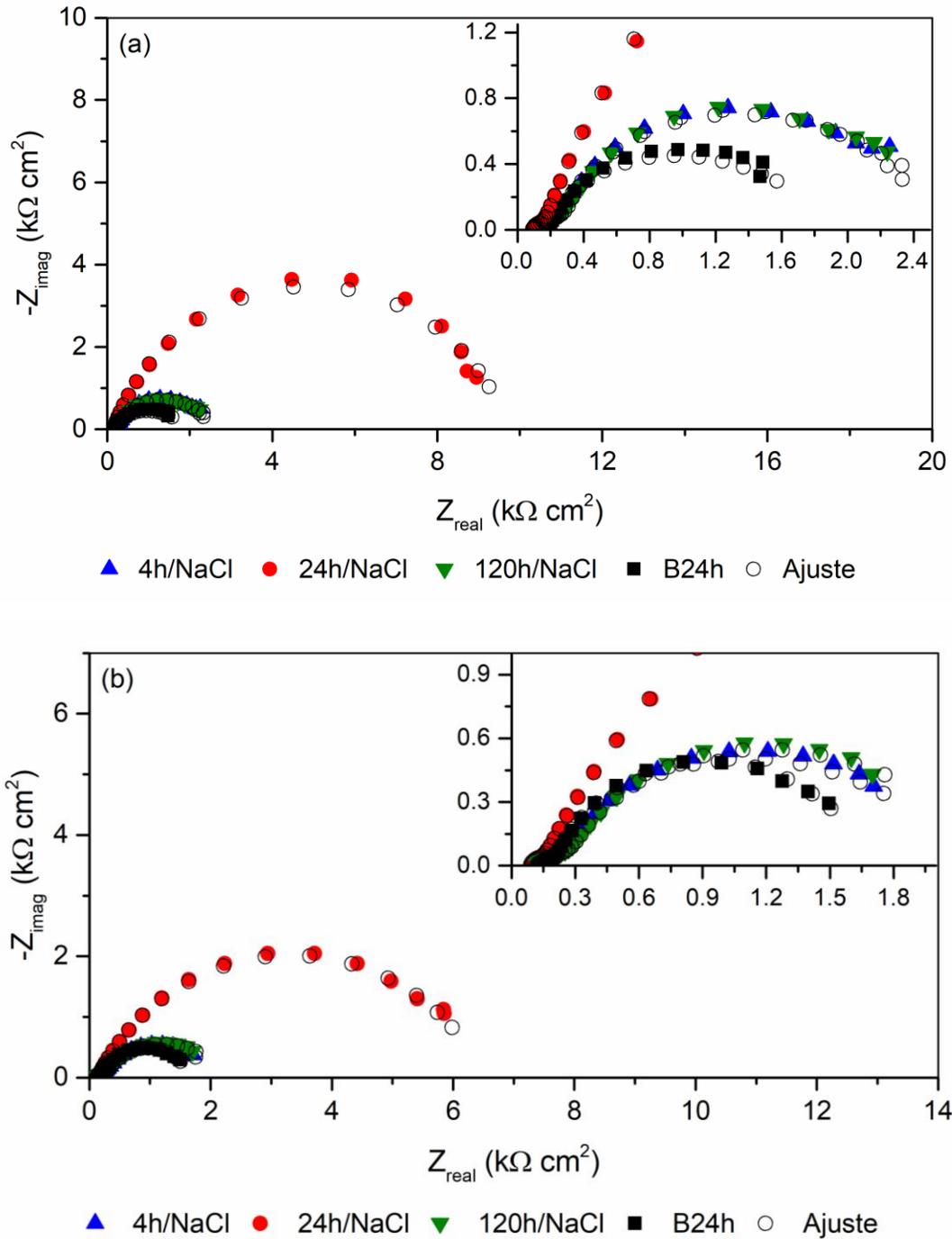


Figura 5.2. Diagramas de Nyquist del acero al bajo carbono preoxidado en aire (por 4 h, 24 h y 120 h), pasivado en solución de glutarato y posteriormente sumergido en solución corrosiva de 20 mM NaCl. Datos obtenidos después de: a) una hora y b) tres horas. Por comparación se incluye el espectro de B24h que es la muestra blanco (sumergida directamente en la solución de cloruros, sin ser pasivada).

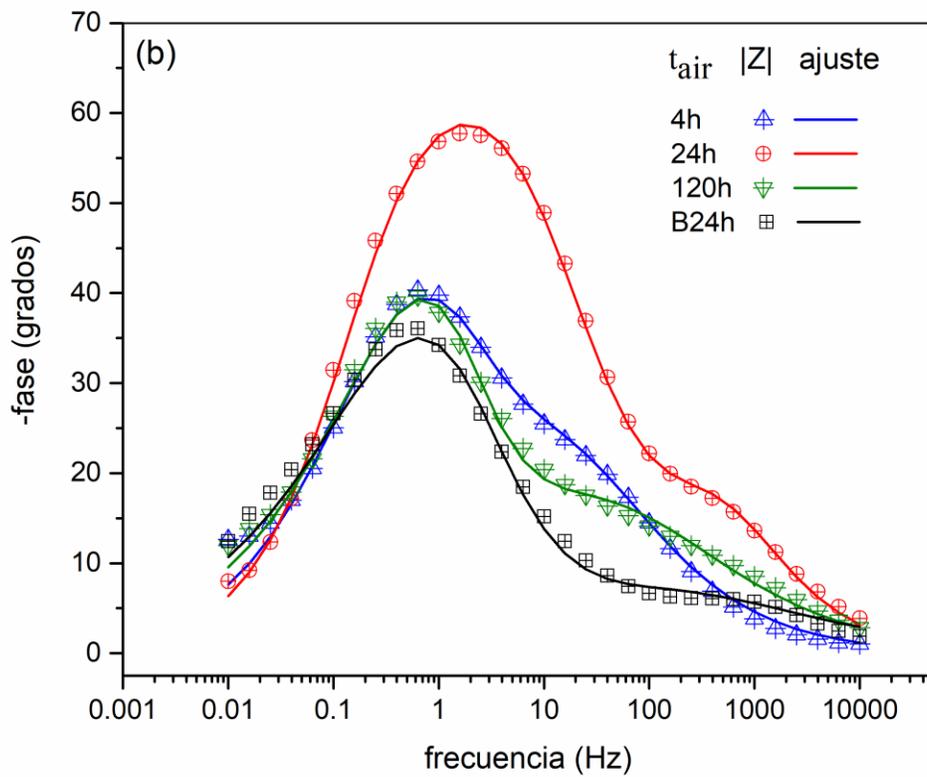
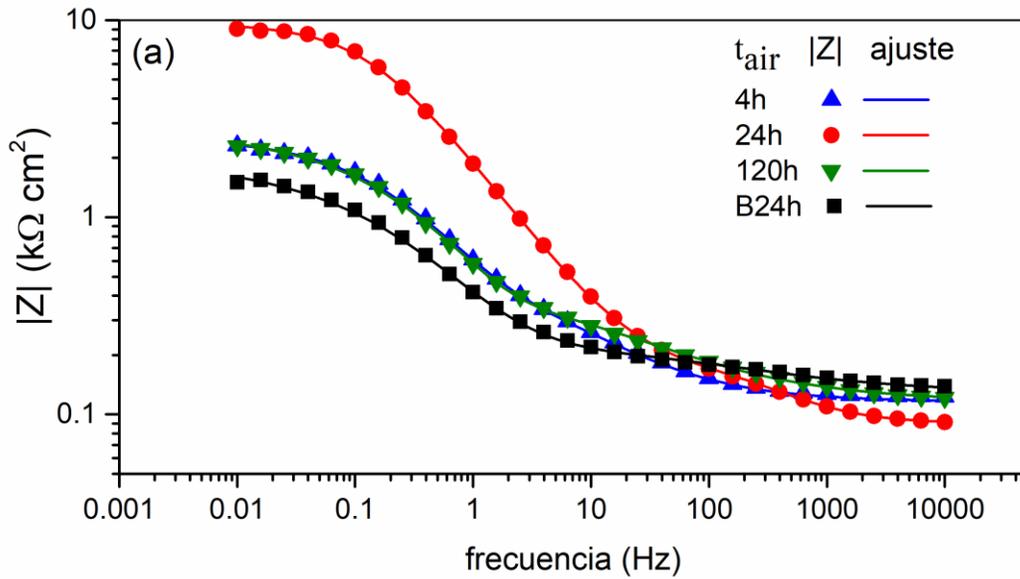


Figura 5.3. Espectros de impedancia (gráficos de Bode (a) módulo y (b) fase) para el acero al bajo carbono pasivado en solución aireada de glutarato (después de exposición en aire a 4 h, 24 h, y 120 h) y posteriormente sumergido en solución 20 mM NaCl durante 1h. Se incluye, para comparación el blanco.

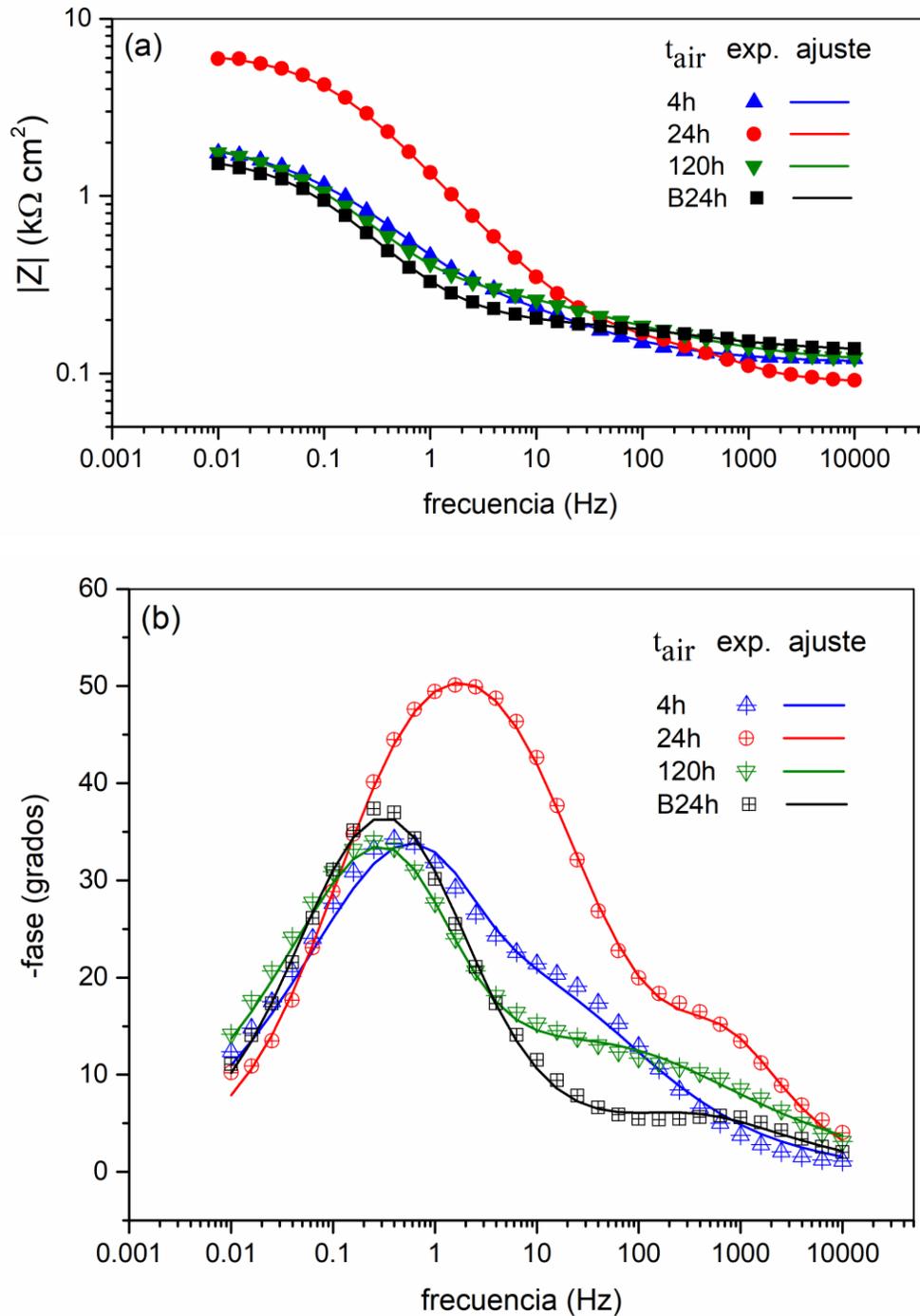


Figura 5.4. Espectros de impedancia (gráficos de Bode (a) módulo y (b) fase) para el acero al bajo carbono pasivado en solución aireada de glutarato (después de exposición en aire a 4 h, 24 h, y 120 h), y posteriormente sumergido en solución 20 mM NaCl durante 3 h. Se incluye para comparación el blanco.

Es notable la buena calidad de ajuste obtenida en todos los casos. Sin embargo, hay casos en los que el valor de α_f es muy pequeña (alrededor de 0.5 o inclusive menor), lo cual ya no se puede atribuir a un efecto de rugosidad. Esto sugiere que el CE no es completamente adecuado para modelar la respuesta de impedancia en todo el rango de frecuencias. Al parecer, requeriría una modificación para el rango de frecuencias altas, sin embargo, la parte que no ajusta bien es sólo un arco pequeñito en el rango de frecuencias altas. No es un objetivo de este trabajo de tesis llegar a una descripción detallada del fenómeno observado (se dejará para un trabajo futuro). Puesto que todo lo demás del espectro (rango de frecuencias medio y bajo) se modela muy bien con el CE, se concluye que los parámetros en las Tablas 5.1 y 5.2 que corresponden al arco de frecuencias bajas (C_{int} , R_p) tienen valores correctos.

Tabla 5.1. Parámetros obtenidos del análisis del CE de los datos de impedancia en la solución de 20 mM NaCl a una hora de exposición.

Muestra	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{0,f} \times 10^4$ $\Omega^{-1} \text{ s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α_f	R_f $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{0,int} \times 10^4$ $\Omega^{-1} \text{ s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α_{int}	R_p $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$
Blanco	127.28	5.70	0.44	116.86	3.76	0.87	1.76
4h-aire	115.69	3.59	0.62	497.4	1.82	0.90	1.94
24h-aire	89.71	0.24	0.80	108.67	0.94	0.79	9.53
120h-aire	116.35	3.90	0.51	375.15	1.92	0.98	2.30

Tabla 5.2. Parámetros obtenidos del análisis del CE de los datos de impedancia en la solución de 20 mM NaCl a tres horas de exposición.

Muestra	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{0,f} \times 10^4$ $\Omega^{-1} \text{ s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α_f	R_f $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{0,int} \times 10^4$ $\Omega^{-1} \text{ s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α_{int}	R_p $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$
Blanco	133.31	2.09	0.58	68.04	10.24	0.76	1.50
4h-aire	114.76	6.38	0.53	452.97	2.46	0.88	1.61
24h-aire	89.81	0.12	0.87	72.40	1.80	0.71	6.37
120h-aire	112.52	5.52	0.44	291.32	6.12	0.83	2.01

De las Tablas 5.1 y 5.2 se observa que la R_p para las muestras de 4 h y 120 h de pre-oxidación en aire tiene valores muy cercanos a los del blanco y decrecen con el tiempo.

Es decir, da una indicación que después de una hora en solución corrosiva la capa pasiva ha sido atacada por los iones cloruro y la degradación progresa de 1 a 3 horas de inmersión. La muestra que estuvo 24 h de exposición en aire antes de ser pasivada en la solución de glutarato de sodio presentó mayores valores de R_p , pero decaen de 9.5 a 6.4 $k\Omega\text{ cm}^2$ en el período de 1 a 3 horas de inmersión. Es decir, también sufrió una degradación gradual.

5.3 Curva de polarización

Las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas en la solución corrosiva (20 mM NaCl) para muestras de acero al bajo carbono previamente pasivadas (en solución de glutarato de sodio), se presentan en la Figura 5.5. Se observa que las curvas correspondientes a muestras con capas pasivas en proceso de degradación están a la derecha de la curva del blanco (es decir, tienen potenciales de corrosión menos negativos). Sin embargo, no hay un desplazamiento significativo en el eje Y. Es decir, al parecer las densidades de corriente son similares en todas las curvas. Los resultados derivados se utilizaron para determinar los parámetros cinéticos (E_{corr} , i_{corr} y pendientes de Tafel b_i), a partir del método de extrapolación de Tafel [152]. A partir de las densidades de corriente de corrosión calculadas para los electrodos de acero al bajo carbono, se determinó la velocidad de corrosión CR (por sus siglas en inglés), utilizando la ley de Faraday [39] de la siguiente manera:

$$CR = 3.27 \times 10^{-3} \cdot \frac{i_{corr} \cdot W}{d \cdot n} \quad (29)$$

donde i_{corr} es la densidad de corriente en $\mu\text{A cm}^{-2}$, 3.27×10^{-3} es una constante con unidades $\mu\text{m g } \mu\text{A}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ año}^{-1}$, d es la densidad en g cm^{-3} , W es el peso atómico, n es número de electrones intercambiados o número de electrones requeridos para oxidar un átomo y CR es la velocidad de corrosión en mm/año . Para el hierro, el peso atómico y la densidad son $W = 55.845 \text{ g mol}^{-1}$ y $d = 7.88 \text{ g cm}^{-3}$, respectivamente.

Los valores obtenidos de E_{corr} , i_{corr} , b_a , b_c y CR se presentan en la Tabla 5.3. Se observa que las velocidades de corrosión de las muestras pasivadas están del orden de la obtenida para una muestra blanco, indicando claramente que las capas pasivas se degradaron drásticamente en la solución corrosiva. Es interesante recordar que de acuerdo con la aproximación de Stern-Geary [32], $i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p}$, la densidad de corriente de corrosión es inversamente proporcional a la R_p , siendo B una constante (típicamente igual a 0.017 V). Por lo tanto, los valores de i_{corr} obtenidos de las curvas de polarización pueden usarse para estimar valores de R_p . El resultado se presenta en la última columna de la Tabla 5.3. Aunque no son iguales a los obtenidos con la técnica de impedancia (Tablas 5.1 y 5.2), son del mismo orden y siguen la misma secuencia.

Tabla 5.3. Parámetros de ajuste de la extrapolación de Tafel de las mediciones de polarización potenciodinámicas obtenidas después de 3 h en solución corrosiva.

Muestra	$-E_{\text{corr}}$ (mV vs Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	b_a (mV dec ⁻¹)	$-b_c$ (mV dec ⁻¹)	CR (mm/año)	R_p ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)
Blanco	583	6.012	72	225	0.070	2.828
4h-aire	456	4.027	71	103	0.047	4.221
24h-aire	364	3.365	124	174	0.039	5.052
120h-aire	404	3.673	77	144	0.043	4.629

5.2. Resumen

En las gráficas de potencial a circuito abierto, se observa que cuando es eliminado el glutarato de sodio para cada una de las tres muestras (pre-oxidadas en aire: tiempos de 4 h, 24 h y 120 h) el E_{corr} , se desplaza hacia valores más negativos, indicando la disolución de la capa protectora. Es decir, el efecto de la inhibición del acero se lleva a cabo por la presencia de dos importantes componentes: el glutarato del sodio y oxígeno. Al “eliminar” el inhibidor, claramente se observa la disolución del acero al bajo carbono. En el capítulo 4 se usó un modelo cinético para el análisis de los espectros de impedancia de capas pasivas, que toma en cuenta que hay reacciones interfaciales que favorecen la formación de la capa y una reacción que favorece la disolución. Es decir, que una capa pasiva “protectora” permanece debido a un proceso dinámico en el que hay un balance de las

dos reacciones (formación/disolución). Los resultados de este capítulo muestran que para mantener una capa altamente protectora tanto el inhibidor como el oxígeno deben estar presentes. Si se elimina el glutarato, se favorece la reacción de disolución de la capa.

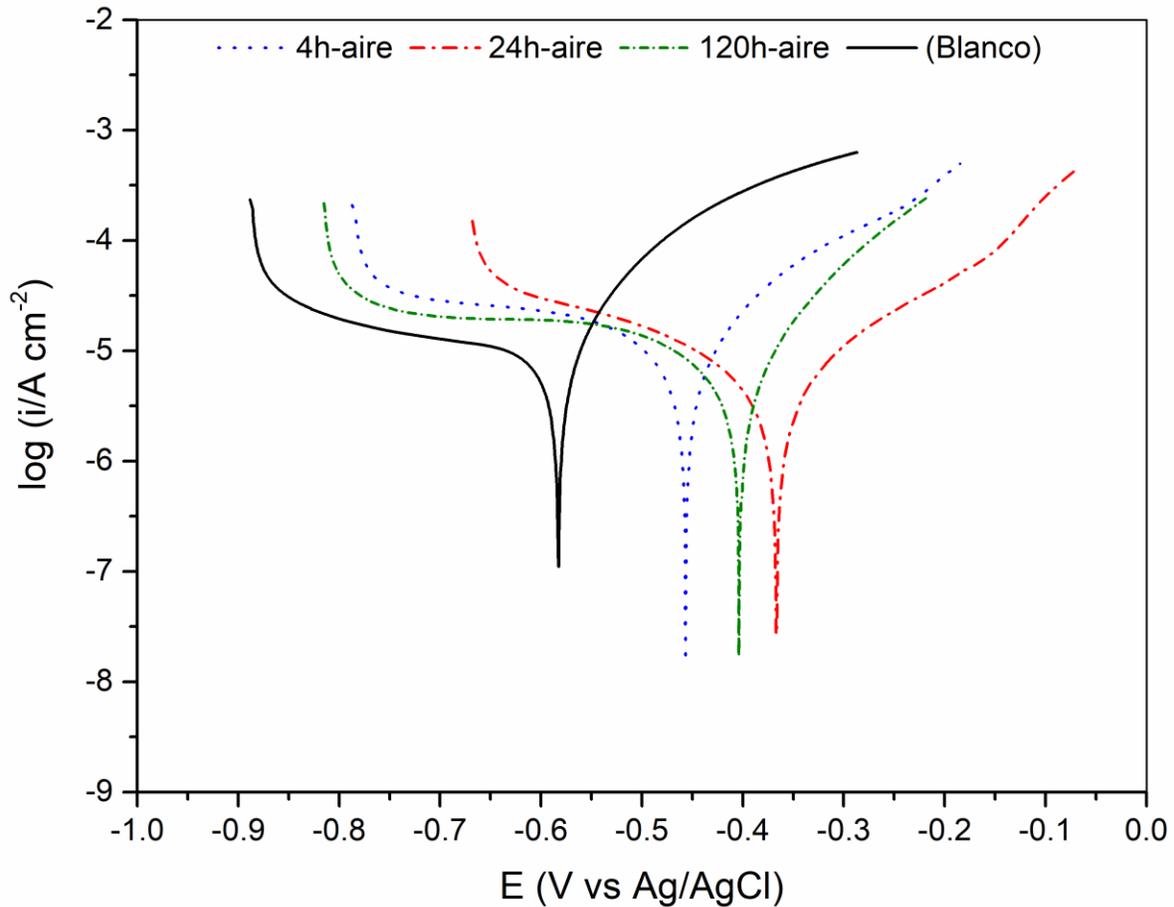


Figura 5.5. Curvas de polarización de acero al bajo carbono después de 3 h en solución de 20 mM NaCl. Las curvas con líneas discontinuas en color corresponden a muestras que antes de sumergirse en la solución corrosiva se pre-oxidaron en aire (4 h, 24 h y 120 h) y se pasivaron en solución de glutarato de sodio. La curva en línea sólida negra corresponde a una muestra blanco (que no fue pasivada).

Conclusiones

1. El glutarato de sodio muestra una escasa acción de inhibición para la corrosión del acero al bajo carbono en una solución 20 mM NaCl cuando es utilizado a concentraciones de 1 mM y 5 mM. Sin embargo, las mediciones electroquímicas dan evidencia que la pasivación química completa se logra en el rango de concentraciones de 32 mM a 100 mM; se alcanza una mejora significativa en la protección. Los datos de grado de recubrimiento de la superficie (obtenidos a partir de las eficiencias de inhibición) fueron graficados en función de la concentración, y con ello se determinó que se sigue una isoterma tipo Langmuir para la adsorción del glutarato, y que esta adsorción no es sólo de naturaleza física, sino también química.
2. La investigación del efecto de la temperatura muestra que en una solución con 100 mM de glutarato de sodio, el incremento de la temperatura de 22°C a 55°C disminuye la eficiencia de inhibición de 96% a 89%, indicando una buena estabilidad de la película protectora en este rango de temperatura. Se obtuvieron además los parámetros de activación (entalpía y entropía) del proceso de corrosión.
3. El análisis de los espectros de impedancia mediante circuitos equivalentes mostró los datos obtenidos con concentraciones bajas se describen correctamente con un modelo de "electrodo parcialmente cubierto", mientras que para los datos obtenidos con altas concentraciones de glutarato el modelo corresponde a una bi-capa que involucra un óxido protector cubierto con una capa de adsorción del inhibidor.
4. Las mediciones electroquímicas mostraron (en la primera parte del trabajo) que las capas formadas sobre el acero al bajo carbono recién lijado en solución acuosa aireada de carboxilatos son protectoras aún con solo dos horas de inmersión en la solución de glutarato de sodio 100 mM en NaCl. Sin embargo, se observó que las capas se vuelven mucho más protectoras si antes de meter a la solución las muestras

de acero se dejan un tiempo expuestas en aire con humedad relativa controlada. Es decir, la pasivación es mejor si el electrodo está cubierto con una capa de óxido nativo.

5. Los análisis de XPS para las películas de óxido nativo, muestran que: a) Con el aumento del tiempo de exposición en el aire, hay una oxidación progresiva de la película con un cambio gradual de Fe(II) a Fe(III), b) La película consiste de una región interna de óxido y una región externa hidroxilada y c) El Fe(II) fue principalmente localizado en la capa interna y sus concentraciones disminuyen con el aumento de exposición en el aire, mientras que el contenido de FeOOH aumenta.
6. Los resultados de las mediciones del potencial a circuito abierto e impedancia electroquímica muestran que el envejecimiento de las películas de óxido nativo fue beneficioso para la pasivación del acero al bajo carbono en solución neutra aireada conteniendo 100 mM de glutarato. Con el aumento de la exposición en el aire antes de la inmersión en la solución, el OCP se volvió más noble y la magnitud de impedancia aumentó sustancialmente.
7. La caracterización con ARXPS demostró que las películas pasivas también tienen una estructura bicapa, con una capa interna rica en Fe(II) y una capa externa de FeOOH.
8. Las deconvoluciones de los picos de O 1s y C 1s dan una evidencia que el anión carboxilato fue absorbido y formó un carboxilato metálico en la superficie.
9. El análisis de composición superficial y en profundidad permite describir el mecanismo de inhibición a la corrosión por el ácido glutárico (en buen acuerdo con la literatura) en dos partes: a) la formación de complejos en la superficie con Fe(III), tapando los poros de la película de óxido nativo, y b) la estabilización de la película de óxido formada en aire, estimulando la oxidación de los iones Fe(II) (producido en áreas anódicas locales) por oxígeno disuelto.
10. Una clara indicación de este último efecto de promover un óxido protector es que el cociente del área de los picos Fe(III)/Fe(II) fue generalmente más grande en las películas pasivas que en las películas de óxido nativo. Sin embargo, este aumento del cociente con el tiempo de exposición en aire antes de la inmersión en la solución

explica por qué la edad de las películas de óxido nativo ayudó a obtener películas pasivas más protectoras. Este comportamiento fue explicado considerando que la quimisorción del anión glutarato de sodio se facilita sobre una superficie hidroxilada. Dado que la exposición en el aire condujo a las películas de óxido nativo ser más hidroxiladas, las condiciones, tras la inmersión en la solución aireada de glutarato, fueron favorables para formar una película pasiva más protectora.

11. Se ha propuesto que el efecto pasivante es principalmente proporcionado por una estructura bicapa, donde la capa interna consiste en Fe_3O_4 y la externa de FeOOH . Es decir, la capa interna contiene predominantemente Fe(II) y la capa externa contiene predominantemente Fe(III) . Esto permitió analizar los datos de impedancia con un modelo cinético desarrollado para la pasivación espontánea del acero al bajo carbono en soluciones alcalinas. La calidad del ajuste fue excelente para todas las muestras y se obtuvieron parámetros cinéticos de las reacciones interfaciales que dieron lugar a la formación de la capa. Dichos parámetros mostraron consistencia física y predicen parámetros de corrosión como R_p e i_{corr} que tienen las tendencias correctas.
12. La prueba de estabilidad de corrosión para el acero al bajo carbono con capa protectora (óxido nativo más glutarato de sodio) mostró que después de un lapso de tres horas de inmersión en solución 20 mM NaCl, la capa protectora sufre una degradación por ataque de los iones de cloruro. Se demuestra que las capas pueden ser altamente protectoras, pero sólo en presencia del glutarato y del oxígeno. Aunque ya esté formada la capa pasiva, si se quita el glutarato y se deja en la solución corrosiva, la capa se degrada.

Trabajos futuros

- Espectroscopia infrarroja (FTIR) para obtener una mejor comprensión de las características de adsorción del glutarato.
- Mediciones de FTIR de ángulo de haz rasante para determinar el modo de adsorción del ion carboxilato.
- Investigación de la eficiencia de inhibición del glutarato de sodio cuando el medio corrosivo es agua con una composición típica de sistemas de enfriamiento.
- Investigación del efecto de inhibición de otros dicarboxilatos de cadena corta.

Artículos publicados

Como producto de trabajo de esta Tesis, se publicaron dos artículos en revistas internacionales con arbitraje estricto y tres trabajos en extenso de congresos nacionales.

- Chan-Rosado, G., & Pech-Canul, M. A. (2019). Influence of native oxide film age on the passivation of carbon steel in neutral aqueous solutions with a dicarboxylic acid. *Corrosion Science*, 153, 19-31.
- Chan-Rosado, G., & Pech-Canul, M. A. (2016). The Inhibition Effect of Sodium Glutarate towards Carbon Steel Corrosion in Neutral Aqueous Solutions. *International Journal of Corrosion*, 2016.
- Análisis de la respuesta de impedancia electroquímica de capas pasivas formadas sobre acero en solución neutra aireada con adición de un dicarboxilato. G. Chan Rosado, M.A. Pech Canul. XXXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. 12th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society ECS. Querétaro, Qro, 2019.
- Efecto del óxido nativo sobre la inhibición de la corrosión de acero al carbón en medio acuoso neutro mediante una solución de glutarato. G. Chan Rosado, M.A. Pech Canul. XXXI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. 9th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society ECS. Monterrey, Nuevo León, 2016.
- Inhibición de la corrosión del acero al carbón en medio acuoso neutro utilizando una sal del ácido glutárico. G. Chan Rosado, M.A. Pech Canul. XXX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. 8th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical ECS. Boca del Rio, Veracruz, 2015.

Bibliografía

- [1] O. Olivares-Xometl, N. V. Likhanova, M. A. Domínguez-Aguilar, E. Arce, H. Dorantes, and P. Arellanes-Lozada, "Synthesis and corrosion inhibition of α -amino acids alkylamides for mild steel in acidic environment," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 2–3, pp. 344–351, 2008.
- [2] S. Martinez, L. Valek, and I. S. Oslaković, "Adsorption of Organic Anions on Low-Carbon Steel in Saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and the HSAB Principle," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 11, p. C671, 2007.
- [3] U. Rammelt, S. Koehler, and G. Reinhard, Electrochemical characterisation of the ability of dicarboxylic acid salts to the corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 3515–3520.
- [4] P. Kern and D. Landolt, "Adsorption of a bromine labeled carboxylic acid corrosion inhibitor on iron measured with EQCM, EIS and XPS," *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 8, pp. 1809–1824, 2002.
- [5] N. Y. Bashkirceva, O. Y. Sladovskya, Y. S. Ovchinnikova, and B. R. Vagapov, "Anti-Corrosion Properties of Carboxylic Acid in Water-Glycol Solutions," *World Appl. Sci. J.*, vol. 20, no. 9, pp. 1317–1321, 2012.
- [6] U. Rammelt, S. Köhler, and G. Reinhard, "EIS characterization of the inhibition of mild steel corrosion with carboxylates in neutral aqueous solution," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 23, pp. 6968–6972, 2008.
- [7] D. Lahem, M. Poelman, F. Atmani, and M.-G. Olivier, "Synergistic improvement of inhibitive activity of dicarboxylates in preventing mild steel corrosion in neutral aqueous solution," *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 6, pp. 463–471, 2012.
- [8] G. T. Hefter, N. A. North, and S. H. Tan, "Organic corrosion inhibitors in neutral solutions; part 1—inhibition of steel, copper, and aluminum by straight chain carboxylates," *Corrosion*, vol. 53, no. 8, pp. 657–667, 1997.
- [9] H. Deng, H. Nanjo, P. Qian, Z. Xia, and I. Ishikawa, "Evolution of passivity in air exposure of an iron passive film," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 1, pp. 187–193, 2006.

- [10] H. Deng, H. Nanjo, P. Qian, A. Santosa, I. Ishikawa, and Y. Kurata, "Potential dependence of surface crystal structure of iron passive films in borate buffer solution," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 12, pp. 4272–4277, 2007.
- [11] H. Deng, I. Ishikawa, M. Yoneya, and H. Nanjo, "Reconstruction in air of an iron passive film formed at -0.4 V in a borate buffer solution," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 26, pp. 9138–9146, 2004.
- [12] I. Díez-Pérez, F. Sanz, and P. Gorostiza, "Electronic barriers in the iron oxide film govern its passivity and redox behavior: Effect of electrode potential and solution pH," *Electrochem. commun.*, vol. 8, no. 10, pp. 1595–1602, 2006.
- [13] I. V. Sieber, H. Hildebrand, S. Virtanen, and P. Schmuki, "Investigations on the passivity of iron in borate and phosphate buffers, pH 8.4," *Corros. Sci.*, 48(2006) 3472–3488.
- [14] J. M. Godínez-Alvarez, J. L. Mora-Mendoza, E. Rodríguez-Betancourt, G. Zavala-Olivares, and M. A. Gonzalez-Núñez, "Inhibition of Ferrous Metal Corrosion By Carboxylates," *NACE Int.*, no. 04412, pp. 1–20, 2004.
- [15] M. J. Pryor and M. Cohen, "The Inhibition of the Corrosion of Iron by Some Anodic Inhibitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 100, no. 5, p. 203, 1953.
- [16] H. Konno, M. Kawai, and M. Nagayama, "The mechanism of spontaneous dissolution of the air-formed oxide film on iron in a deaerated neutral phosphate solution," *Surf. Technol.*, 24, (1985) 259–271.
- [17] H. R. Nelson, "The primary oxide film on iron," *J. Chem. Phys.*, vol. 5, no. 4, pp. 252–259, 1937.
- [18] G. Bhargava, T. A. Ramanarayanan, and S. L. Bernasek, "Imidazole-Fe interaction in an aqueous chloride medium: effect of cathodic reduction of the native oxide," *Langmuir*, vol. 26, no. 1, pp. 215–219, 2010.
- [19] L. P. Kazansky, Y. I. Kuznetsov, N. P. Andreeva, and Y. G. Bober, "Self-assembled monolayers of flufenamate anions on mild steel surface formed in aqueous solution," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 4, pp. 1166–1174, 2010.
- [20] G. Chan-Rosado and M. A. Pech-Canul, "The Inhibition Effect of Sodium Glutarate towards Carbon Steel Corrosion in Neutral Aqueous Solutions," *Int. J. Corros.*, vol. 2016, 2016.
- [21] A. D. Buckland, C. H. Rochester, and S. A. Topham, "Infrared Study of the Adsorption of Carboxylic-Acids on Hematite and Goethite Immersed in Carbon-Tetrachloride," *J. Chem.*

- Soc. Trans. I*, vol. 76, pp. 302–313, 1980.
- [22] O. W. Duckworth and S. T. Martin, “Surface complexation and dissolution of hematite by C-1-C-6 dicarboxylic acids at pH=5.0,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 65, no. 23, pp. 4289–4301, 2001.
- [23] Y. S. Hwang and J. J. Lenhart, “Adsorption of C4-Dicarboxylic Acids at the Hematite / Water Interface Adsorption of C4-Dicarboxylic Acids at the Hematite / Water Interface,” vol. 24, no. November, pp. 13934–13943, 2008.
- [24] I. Felhosi, J. Telegdi, G. Pálinkás, and E. Kálmán, “Kinetics of self-assembled layer formation on iron,” *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 13–14, pp. 2335–2340, 2002.
- [25] M. Ormellese, F. Bolzoni, L. Lazzari, A. Brenna, and M. Pedferri, “Organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in reinforced concrete,” *Mater. Corros.*, vol. 62, no. 2, pp. 170–177, 2011.
- [26] P. B. Sewell, C. D. Stockbridge, and M. Cohen, “An Electrometric and Electron Diffraction Study of Air-Formed Oxide Films on Iron,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 108, no. 10, pp. 935–941, 1961.
- [27] S. I. Ali and G. C. Wood, “Oxidation Of Iron at Room Temperature,” *Br. Corros. J.*, vol. 4, pp. 133–137, 1969.
- [28] D. Gilroy and J. E. O. Mayne, “The oxidation of iron at room temperature,” *Corros. Sci.*, vol. 5, no. July 1964, pp. 55–58, 1965.
- [29] R. P. Frankenthal, P. C. Milner, and D. J. Siconolfi, “Long-Term Atmospheric Oxidation of High Purity Iron,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 5, pp. 1019–1021, 1984.b√
- [30] H. J. Mathieu, M. Datta, and D. Landolt, “Thickness of natural oxide films determined by AES and XPS with/without sputtering,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 3, (1985) 331–335.
- [31] S. Lee, “Coulometric Reduction of Oxides Formed on Copper, Nickel, and Iron,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 7, p. 2189, 1995. √
- [32] S. Suzuki, Y. Ishikawa, M. Isshiki, and Y. Waseda, “Native oxide layers formed on the surface of ultra high-purity iron and copper investigated by angle resolved XPS,” *Materials transactions-JIM*, vol. 38, no. 11. pp. 1004–1009, 1997.
- [33] A. P. Grosvenor, “Studies of the oxidation of iron by water vapour using X-ray photoelectron spectroscopy and QUASES e,” vol. 572, pp. 217–227, 2004.

- [34] S. Suzuki, K. Yanagihara, and K. Hirokawa, "XPS study of oxides formed on the surface of high-purity iron exposed to air," *Surf. Interface Anal.*, vol. 30, no. 1, pp. 372–376, 2000.
- [35] M. Olla, G. Navarra, B. Elsener, and A. Rossi, "Nondestructive in-depth composition profile of oxy-hydroxide nanolayers on iron surfaces from ARXPS measurement," *Surf. Interface Anal.*, vol. 38, pp. 964–974, 2006.
- [36] A. Rossi, G. Puddu, B. Elsener, The surface of iron and Fe10Cr alloys in alkaline media, in M. Raupach, B. Elsener, R. Polder, J. Mietz (Eds.), *Corrosion of reinforcement in concrete: mechanisms, monitoring, inhibitors and rehabilitation techniques*, European Federation of Corrosion Publications # 38, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2007, pp. 44-61.
- [37] R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig. *Corrosion and Control Corrosion An Introduction to Corrosion Science and Engineering Fourth Edition*. 2008.
- [38] M. V. Biezma and J. R. San Cristóbal, "Methodology to study cost of corrosion," *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 4, pp. 344–352, 2005.
- [39] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, Springer Science+Business, New York, NY, USA, 2010.
- [40] V. S. Agarwala, P. L. Reed, and S. Ahmad, "Corrosion Detection and Monitoring - A Review", *Corros. 2000*, no. 00271, p. 19, 2000.
- [41] N. G. Thompson, M. Yunovich, and D. Dunmire, "Cost of corrosion and corrosion mainenance strategies," *Corros. Rev.*, vol. 25, no. 3–4, pp. 247–262, 2007.
- [42] D. M. Saffer, B. A. Bekins, and S. Hickman, "Topographically driven groundwater flow and the San Andreas heat flow paradox revisited," *J. Geophys. Res. Solid Earth*, vol. 108, no. B5, 2003.
- [43] C. Li, X., Zhang, D., Liu, Z., Li, Z., Du, C., Dong, "Share corrosion data," *Nat. News*, vol. 527, p. 441, 2015.
- [44] J. Talbot, David. Talbot, *Corrosion Science and Technology*. 1998.
- [45] Zaki Ahmad, *Principles of corrosion engineering and corrosion control*. 2006.
- [46] Ohtsuka T., Passivation oxide films and rust layer on iron. In *Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006. p. 19-31.
- [47] P. Schmuki, "From Bacon to barriers: A review on the passivity of metals and alloys," *J. Solid State Electrochem.*, 6, 145–164, 2002.
- [48] S. Ahn, H. Kwon, and D. D. Macdonald, "Role of Chloride Ion in Passivity Breakdown on

- Iron and Nickel,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 11, p. B482, 2005.
- [49] D. Landolt, *Corrosion and surface chemistry of metals*, vol. 10, no. 5. 2007.
- [50] G. G. Long, J. Kruger, D. R. Black, and M. Kuriyama, “Structure of passive films on iron using a new surface-EXAFS technique,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 150, no. 1–2, pp. 603–610, 1983.
- [51] J. Kruger, “Passivity of metals – a materials science perspective,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 33, no. 1, pp. 113–130, 1988.
- [52] J. W. Schultze and M. M. Lohrengel, “Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research,” *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 15–16, pp. 2499–2513, 2000.
- [53] M. Nagayama and M. Cohen, “The Anodic Oxidation of Iron in a Neutral Solution,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 110, no. 6, p. 670, 1963.
- [54] A. Veluchamy, D. Sherwood, B. Emmanuel, and I. S. Cole, *Critical review on the passive film formation and breakdown on iron electrode and the models for the mechanisms underlying passivity*, *J. Electroanal. Chem.*, 785, 196-215, 2017.
- [55] M. Sánchez-Moreno, H. Takenouti, J. J. García-Jareño, F. Vicente, and C. Alonso, A theoretical approach of impedance spectroscopy during the passivation of steel in alkaline media, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 7222–7226.
- [56] Kuznetsov Yu I. Physicochemical aspects of metal corrosion inhibition in aqueous solutions. *Russian Chemical Reviews* 73(1), 75-87 (2004).
- [57] Pierre R Roberge. *Handbook of Corrosion Engineering*. Second edition, 2000.
- [58] Kuznetsov, Y. I. Organic corrosion inhibitors: where are we now? Part I. Adsorption. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 4(4), 284-310, 2015.
- [59] Mrowczynski, G., & Szklarska-Smialowska, Z. Electrochemical and eclipsometric study of iron corrosion inhibition in sodium sulphate solutions containing aliphatic acids. *Journal of Applied Electrochemistry*, 9(2), 201-207, 1979.
- [60] G. Reinhard, M. Radtke, and U. Rammelt, “On the role of the salts of weak acids in the chemical passivation of iron and steel in aqueous solutions,” *Corros. Sci.*, vol. 33, no. 2, pp. 307–313, 1992.
- [61] P. Taheri, J. Wielant, T. Hauffman, J.R. Flores, F. Hannour, J. H. W. De Wit,... & H. Terryn, “A comparison of the interfacial bonding properties of carboxylic acid functional groups on

- zinc and iron substrates,” *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 4, pp. 1904–1911, 2011.
- [62] X. Zhang, K. Xiao, C. Dong, J. Wu, X. Li, and Y. Huang, “In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl⁻ and SO₄²⁻,” *Eng. Fail. Anal.*, vol. 18, no. 8, pp. 1981–1989, 2011.
- [63] J. E. O. Mayne and C. L. Page, “Mechanism of Inhibition of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Solutions of Sodium Azelate: I. Effect of solutions of sodium azelate on the air-formed oxide film on mild steel,” *Br. Corros. J.*, vol. 7, no. 3, pp. 111–114, 1972.
- [64] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 8th ed. 2010.
- [65] D. Gilroy and J. E. O. Mayne, The breakdown of the air-formed oxide film on iron upon immersion in solutions of pH 6-13, *Br. Corros. J.* 1 (1965) 102–106.
- [66] H. E. Townsend, H. J. Cleary, and L. Allegra, “Breakdown of Oxide Films on Steel Exposed To Chloride Solutions”, *Corrosion*, vol. 37, no. 7, pp. 384–391, 1981.
- [67] J. M. Bastidas, P. Pinilla, E. Cano, J. L. Polo, and S. Miguel, “Copper corrosion inhibition by triphenylmethane derivatives in sulphuric acid media,” *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 2, pp. 427–449, 2003.
- [68] N.A. Odewunmi, S.A. Umoren, Z.M. Gasem, “Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media”, *J. of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 239-247, 2015.
- [69] Saad Ghareba, Sasha Omanovic, “Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: Towards the development of ‘green’ corrosion inhibitors”, *Corros. Sci.*, vol. 52, pp. 2104-2113, 2010.
- [70] P. Kern and D. Landolt, “Adsorption of an Organic Corrosion Inhibitor on Iron and Gold Studied with a Rotating EQCM,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 6, p. B228, 2001.
- [71] M. V. Diamanti, E.P. Rosales, G. Raffaini, F. Ganazzoli, A. Brenna, M. Pedferri, & M. Ormellese, “Molecular modelling and electrochemical evaluation of organic inhibitors in concrete,” *Corros. Sci.*, vol. 100, pp. 231–241, 2015.
- [72] A. Newman and D. Kwok, *Contact angle measurement and contact angle interpretation*, vol. 81. 1999.
- [73] C. A. B. D. and S. Baxter, “Wettability of porous surfaces,” no. 5, pp. 546–551, 1944.
- [74] P. Atkins and J. Paula, *Physical chemistry*. 2006.
- [75] G. H. Cartledge, “The comparative roles of oxygen and inhibitors in the passivation of iron.

- IV. Osmium(VIII) oxide,” *J. Phys. Chem.*, vol. 65, no. 8, pp. 1361–1367, 1961.
- [76] D. M. Brasher, “Stability of the oxide film on metals in relation to inhibition of corrosion. II. Dual role of the anion in the inhibition of the corrosion of mild steel,” *Br. Corros. J.*, vol. 4, no. 3, pp. 122–128, 1969.
- [77] <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/program/program.htm>
- [78] F. Mansfeld, “Corrosion Inhibition in Neutral, Aerated Media,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 2, p. 290, 1985.
- [79] K. Jüttner, W. J. Lorenz, W. Paatsch, M. Kendig, and F. Mansfeld, “Bedeutung der Dynamischen Systemanalyse für Korrosionsuntersuchungen in Forschung und Praxis,” *Mater. Corros.*, vol. 36, no. 3, pp. 120–130, 1985.
- [80] Galai Mouhsine, El Gouri Mustapha, Dagdag Omar, El Kacimi Younes and E. T. M. El Harfi Ahmed, “The effect of temperature on the inhibition of acid hydrochloric corrosion of carbon steel by hexa propylene glycol cyclotriphosphazene,” *J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 7, no. 10, pp. 712–719, 2015.
- [81] F.S. de Souza, A. Spinelli, “Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel”, *Corros. Sci.*, vol. 51, pp. 642-649, 2009.
- [82] S.A. Umoren, E.E. Ebenso, *Materials Chemistry and Physics*, **106**, 387, (2007).
- [83] V. Vasconcelos Torres, R. Salgado Amado, C. Faia de Sá, T. Lopez Fernandez, C. A. da Silva Riehl, A. Guedes Torres, E. D’Elia, “Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution”, *Corros. Sci.*, vol. 53, pp. 2385-2392, 2011.
- [84] B.B. Damaskin, O.A. Pietrij, V.V. Batrakov, Adsorption of organic compounds on electrodes, p. 193, Plenum Press, (1971).
- [85] P. Kern, D. Landolt, *Corrosion Science*, 44, 1809, (2002).
- [86] E. Kowsari, M. Payami, R. Amini, B. Ramezanzadeh, M. Javanbakht, *Applied Surface Science*, 289, 478 (2014).
- [87] A. Ghanbari, M.M. Attar, M. Mahdavian, *Materials Chemistry and Physics*, 124, 1205, (2010).
- [88] G. Bhargava, I. Gouzman, C. M. Chun, T. A. Ramanarayanan, and S. L. Bernasek, “Characterization of the ‘native’ surface thin film on pure polycrystalline iron: A high resolution XPS and TEM study,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 9, pp. 4322–4329, 2007.

- [89] J. Wielant, T. Hauffman, O. Blajiev, R. Hausbrand, and H. Terryn, "Influence of the iron oxide acid-base properties on the chemisorption of model epoxy compounds studied by XPS," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 35, pp. 13177–13184, 2007.
- [90] E. Johansson and L. Nyborg, "XPS study of carboxylic acid layers on oxidized metals with reference to particulate materials," *Surf. Interface Anal.*, vol. 35, no. 4, pp. 375–381, 2003.
- [91] M. De Keersmaecker, O. V. D. Berg, K. Verbeken, D. Depla, and A. Adriaens, "Hydrogenated Dimer Acid as a Corrosion Inhibitor for Lead Metal Substrates in Acetic Acid," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 4, pp. C167–C179, 2015.
- [92] S. J. Hug and D. Bahnemann, "Infrared spectra of oxalate, malonate and succinate adsorbed on the aqueous surface of rutile, anatase and lepidocrocite measured with in situ ATR-FTIR," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 150, no. 2–3, pp. 208–219, 2006.
- [93] K. D. Dobson and A. J. McQuillan, "In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aliphatic carboxylic acids to TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, and Ta₂O₅ from aqueous solutions," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 55, no. 7–8, pp. 1395–1405, 1999.
- [94] S. Rajendran *et al.*, "Corrosion inhibitive property of self assembled Nano Films formed by Adipic Acid molecules on carbon steel surface," *Elixir Thin Film Tech*, vol. 50, pp. 10509–10513, 2012.
- [95] W. Temesghen and P. M. A. Sherwood, "Analytical utility of valence band X-ray photoelectron spectroscopy of iron and its oxides, with spectral interpretation by cluster and band structure calculations," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 373, no. 7, pp. 601–608, 2002.
- [96] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, and N. S. McIntyre, "Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds," *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, no. 12, pp. 1564–1574, 2004.
- [97] G. M. Atenas, E. Mielczarski, and J. A. Mielczarski, "Composition and structure of iron oxidation surface layers produced in weak acidic solutions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 289, no. 1, pp. 157–170, 2005.
- [98] G. W. Simmons and B. C. Beard, "Characterization of acid-base properties of the hydrated oxides on iron and titanium metal surfaces," *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 5, pp. 1143–1148, 1987.
- [99] E. McCafferty and J. P. Wightman, "Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method," *Surf. Interface Anal.*, vol. 26,

- no. 8, pp. 549–564, 1998.
- [100] B. R. Strohmeier, “an Esca Method for Determining the Oxide Thickness on Aluminum-Alloys,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 15, no. 1, pp. 51–56, 1990.
- [101] D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis: Volume 1-Augur and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, 1990.
- [102] M. P. Seah and W. A. Dench, “Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 1, no. 1, pp. 2–11, 1979.
- [103] I. Frateur, A. Carnot, S. Zanna, and P. Marcus, “Role of pH and calcium ions in the adsorption of an alkyl N-aminodimethylphosphonate on steel: An XPS study,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 8, pp. 2757–2769, 2006.
- [104] R.P. Frankenthal, P.C. Milner, D.J. Siconolfi, Long-term atmospheric oxidation of high purity iron, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1019–1021.
- [105] P. Mills and J. L. Sullivan, “A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of x-ray photoelectron spectroscopy,” *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 16, pp. 723–732, 1983.
- [106] M. Aronniemi, J. Sainio, and J. Lahtinen, “Chemical state quantification of iron and chromium oxides using XPS: The effect of the background subtraction method,” *Surf. Sci.*, vol. 578, no. 1–3, pp. 108–123, 2005.
- [107] T. Yamashita and P. Hayes, “Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 8, pp. 2441–2449, 2008.
- [108] A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, N.S. McIntyre, S. Tougaard, W.N. Lennard, Use of QUASES TM /XPS measurements to determine the oxide composition and thickness on an iron substrate, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 632-639.
- [109] T. Fujii, F. M. F. de Groot, G. a Sawatzky, F. C. Voogt, T. Hibma, and K. Okada, “In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO₂-assisted molecular-beam epitaxy,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 4, pp. 3195–3202, 1999.
- [110] T.-C. Lin, G. Seshadri, and J. A. Kelber, “A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surfaces,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 119, no. 1–2, pp. 83–92, 1997.
- [111] A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, N.S. McIntyre, Studies of the oxidation of iron by air after

- being exposed to water vapour using angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy and QUASES, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1637-1641.
- [112] W. Xu, K. Daub, X. Zhang, J.J. Noel, D.W. Shoesmith, J.C. Wren, Oxide formation and conversion on carbon steel in mildly basic solutions, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 5727–5738.
- [113] A.A. Al-Refaie, J. Walton, R.A. Cottis, R. Lindsay, Photoelectron spectroscopy study of the inhibition of mild steel corrosion by molybdate and nitrite anions, *Corros. Sci.* 52 (2010) 422–428.
- [114] M. Flori, B. Gruzza, L. Bideux, G. Monier, C. Robert-Goumet, A study of the 42CrMo4 steel surface by quantitative XPS electron spectroscopy, *App. Surf. Sci.* 254 (2008) 4738-4743.
- [115] M. Büchler, P. Schmuki, H. Böhni, Iron passivity in borate buffer: formation of a deposit layer and its influence on the semiconducting properties, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 609–614.
- [116] D.D. Macdonald, The history of the Point Defect Model for the passive state: a brief review of film growth aspects, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 1761–1772.
- [117] Y. Li, Y.F. Cheng, Passive film growth on carbon steel and its nanoscale features at various passivating potentials, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 144–153.
- [118] R. Jiang, Y. Wang, X. Wen, C. Chen, J. Zhao, Effect of time on the characteristics of passive film formed on stainless steel, *Appl. Surf. Sci.* 412 (2017) 214–222.
- [119] J. Wielant, R. Posner, G. Grundmeier, H. Terryn, Interface dipoles observed after adsorption of model compounds on iron oxide films: effect of organic functionality and oxide surface chemistry, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 12951–12957.
- [120] K. Aramaki, T. Shimura, Self-assembled monolayers of carboxylate ions on passivated iron for preventing passive film breakdown, *Corros. Sci.* 46 (2004), 313-328.
- [121] E. Abelev, D. Starosvetsky, Y. Ein-Eli, Enhanced copper surface protection in aqueous solutions containing short-chain alkanolic acid potassium salts, *Langmuir* 23 (2007) 11281–11288.
- [122] A.S. Tselesh, Anodic behavior of tin in citrate solutions: the IR and XPS study on the composition of the passive layer, *Thin Solid Films* 516 (2008) 6253–6260.
- [123] P. Taheri, T. Hauffman, J.M.C. Mol, J.R. Flores, F. Hannour, J.H.W. de Wit, H. Terryn,

- Electrochemical analysis of the adsorption and desorption behaviors of carboxylic acid and anhydride monomers onto zinc surfaces, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 9317–9323.
- [124] P. Taheri, K. Pohl, G. Grundmeier, J.R. Flores, F. Hannour, J.H.W. de Wit, J.M.C. Mol, H. Terryn, Effects of surface treatment and carboxylic acid and anhydride molecular dipole moments on the Volta potential values of zinc surfaces, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 1712–1721.
- [125] S.J. Huo, J.M. He, L.J. Chen, J.H. Fang, Adsorption configuration of sodium 2quinolinecarboxylate on iron substrate: investigation by in-situ SERS, XPS and theoretical calculation, *Spectrochim. Acta A* 156 (2016) 123–130.
- [126] K.M. Pertrays, G.E. Thompson, M.R. Alexander, Self-assembly of stearic acid on aluminum: the importance of oxide surface chemistry, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1361–1366.
- [127] G.W. Simmons, B.C. Beard, Characterization of acid-base properties of the hydrated oxides on iron and titanium metal surfaces, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 1143–1148.
- [128] I.L. Liakos, R.C. Newman, E. McAlpine, M.R. Alexander, Comparative study of self-assembly of a range of monofunctional aliphatic molecules on magnetron-sputtered aluminium, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 347–354.
- [129] J. Wielant, T. Hauffman, O. Blajiev, R. Hausbrand, H. Terryn, Influence of the iron oxide acid-base properties on the chemisorption of model epoxy compounds studied by XPS, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13177–13184.
- [130] P. Taheri, T. Hauffman, J.M.C. Mol, J.R. Flores, F. Hannour, J.H.W. de Wit, H. Terryn, Molecular interactions of electroadsorbed carboxylic acid and succinic anhydride monomers on zinc surfaces, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 17054–17067.
- [131] S.J. Hug, D. Bahnemann, Infrared spectra of oxalate, malonate and succinate adsorbed on the aqueous surface of rutile, anatase and lepidocrocite measured with insitu ATR-FTIR, *J. Electron Spectros.* 150 (2006) 208–219.
- [132] S. Haupt, H.H. Strehblow, Corrosion, layer formation, and oxide reduction of passive iron in alkaline solutions: a combined electrochemical and surface analytical study, *Langmuir* 3 (1987) 873–885.
- [133] P. Ghods, O.B. Isgor, J.R. Brown, F. Bensebaa, D. Kingston, XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect

- of chloride on the film properties, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 4669–4677.
- [134] P. Graat, M.A.J. Somers, Quantitative analysis of overlapping XPS peaks by spectrum reconstruction: determination of the thickness and composition of thin iron oxide films, *Surf. Interface Anal.* 26 (1998) 773–782.
- [135] K. Azumi, T. Ohtsuka, Sato N, Impedance of iron electrode passivated in borate and phosphate solutions, *Trans. Jpn. Inst. Met.* 27 (1986) 382–392.
- [136] J.B. Jorcin, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1473–1479.
- [137] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase element parameters, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6218–6227.
- [138] P. Córdoba-Torres, T.J. Mesquita, O. Devos, B. Tribollet, V. Roche, R.P. Nogueira, On the intrinsic coupling between constant-phase element parameters α and Q in electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* 72 (2012) 172–178.
- [139] L. Hamadou, A. Kadri, and N. Benbrahim, “Characterisation of passive films formed on low carbon steel in borate buffer solution (pH 9.2) by electrochemical impedance spectroscopy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 5, pp. 1510–1519, 2005.
- [140] A. El Bribri, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, and F. Bentiss, “The use of *Euphorbia falcata* extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 141, no. 1, pp. 240–247, 2013.
- [141] L. Freire, X.R. Nóvoa, M.F. Montemor, M.J. Carmezim, Study of passive films formed on mild steel in alkaline media, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 962–972.
- [142] W.J. Lorenz, K.E. Heusler, Anodic dissolution of iron group metals, in: F. Mansfeld (Ed.), *Corrosion Mechanisms*, Marcel Dekker Inc., New York, 1987, pp. 1–83.
- [143] D.M. Dražić, Iron and its electrochemistry in an active state, in: B.E. Conway, J.O. Bockris, R.E. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 19 Springer, 1989, pp. 69–192.
- [144] V. Jovancicevic, J.O. Bockris, The mechanism of oxygen reduction on iron in neutral solutions, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1807–1797.
- [150] Karman, F. H., Felhösi, I., Kalman, E., Cserny, I., & Kövér, L. The role of oxide layer formation during corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media. *Electrochimica*

Acta, 43(1-2), 69-75, 1998.

- [151] Felhosi I., K.Z., Kármán F.H., Mohai M., Bertóti M., and Kálmán E., Effects of Bivalent Cations on Corrosion Inhibition of Steel by 1-Hydroxyethane-1,1-diphosphonic Acid. Electrochemical Society. 146(3): p. 961-969, 1999.
- [152] McCafferty, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. Corrosion Science, 47(12), 3202-3215 (2005).