

Universidad Autónoma De Baja California

Instituto de Ingeniería

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



“Estudio del Mecanismo de Inhibición de Corrosión Galvánica en Pares Acero al Carbono - Cobre en Solución Acuosa”

TESIS

Que para obtener el grado

Doctor en Ingeniería

Presenta:

Irene Carrillo Salgado

Director

Dr. Benjamín Valdez Salas

Co-directora

Dra. Mónica Carrillo Beltrán

Mexicali, Baja California

Agosto 2012

***“Estudio del Mecanismo de Inhibición de Corrosión Galvánica en
Pares Acero al Carbono - Cobre en Solución Acuosa”***

Agosto, 2012

Resumen

En el presente trabajo se evaluó el desempeño y se investigó el mecanismo de inhibición de corrosión del molibdato de sodio (Na_2MoO_4) en combinación con diferentes sales oxoácidas: nitrito de sodio (NaNO_2), fosfato disódico (Na_2HPO_4) y metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) para prevenir y controlar la corrosión galvánica del par cobre - acero al carbono en solución acuosa. Los oxoaniones producidos al añadir estas sales en solución acuosa, se caracterizan por sus propiedades inhibidoras de corrosión interactuando en la interfase metal-solución. El molibdato de sodio es considerado un agente no tóxico y efectivo como inhibidor de corrosión. Sin embargo, tiene la característica de ser un oxidante débil, lo que puede representar una desventaja en el proceso de inhibición bajo ciertas condiciones, mientras que en otras, el proceso de inhibición de corrosión galvánica, puede tener un comportamiento de alta eficacia. El desempeño de las diferentes formulaciones de inhibidores de corrosión fue evaluado mediante técnicas electroquímicas potenciodinámicas y potencioestáticas. La caracterización de la película protectora formada en la superficie del metal se llevó a cabo mediante análisis de superficie tales como microscopia óptica, Microscopia de Barrido Electrónico acoplado a la Espectroscopia de Electrones Dispersados de rayos X (SEM – EDS), y por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). A través del estudio del comportamiento electroquímico, cinético y mecanismo de acción de los inhibidores de corrosión ensayados, se logró optimizar una formulación para prevenir y controlar la corrosión galvánica en diferentes condiciones de flujo y temperatura.

Palabras clave: corrosión galvánica, inhibidor de corrosión, acero al carbono, cobre, molibdato de sodio, sales oxoácidas.

ÍNDICE

Resumen	II
Lista de Figuras	VI
Lista de Tablas	X
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Introducción	2
1.2 Justificación	3
1.3 Objetivos	
CAPITULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1 Corrosión Galvánica	6
2.2 Mecanismo y factores que afectan la corrosión galvánica.	6
2.2.1 Diferencia de potencial electroquímico de los dos metales.	7
2.2.2. Polarización	8
2.2.3 Naturaleza del Ambiente	8
2.2.3.1. Diagrama potencial – pH del hierro – agua	10
2.2.4 Efectos de la relación de área en contacto, distancia y geometría de los metales	12
2.3 Control de corrosión galvánica mediante la aplicación de inhibidores de corrosión.	13
2.4 Clasificación de los Inhibidores de corrosión.	14
2.4.1 Efecto de los inhibidores de corrosión en las reacciones electroquímicas parciales.	14
2.4.2 Inhibidores de corrosión por campo de aplicación	15
2.4.3 Inhibidores por mecanismo de reacción.	16
2.5. Aspectos termodinámicos y electroquímicos en la aplicación de inhibidores de corrosión	17
2.6 Interfase electrodo – electrolito: doble capa electroquímica.	18
2.6.1 Distribución de carga	19
2.6.2 Análogo de la doble capa electroquímica	19
2.6.3 Modelos de la doble capa	20
2.6.3.1 Modelo de Helmholtz	20
2.6.3.2 Modelo de Goy – Chapman.	21
2.6.3.3 Modelo de Stern.	22

2.7 Equilibrio químico en la interfase oxido - electrolito	24
2.8 Transición del estado activo al estado pasivo.	25
2.8.1 Estructura de películas pasivas	27
2.8.2 Composición química de las películas pasivas	27
2.9 Propiedades electrónicas de los óxidos	28
2.10 Influencia de los productos de corrosión	29
2.11 Campos de aplicación de Inhibidores de corrosión en soluciones acuosas	30
2.12 Factores influenciados en la aplicación de inhibidores de corrosión en soluciones acuosas.	31
2.13 Elección de un inhibidor de corrosión	33
2.15 Descripción de las características de los inhibidores inorgánicos.	34
2.15.1 Molibdato de sodio	34
2.15.2 Nitrito de sodio	42
2.15.3 Fosfatos	44
2.15.4 Silicatos	46
2.16 Métodos de evaluación en el estudio de los inhibidores de corrosión.	48
2.16.1 Métodos de análisis superficial	49
2.16.2 Tipos de ensayos de Corrosión	51
2.16.3 Ensayos electroquímicos	52
 CAPÍTULO 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	 57
3.1 Metodología	58
3.2 Detalles experimentales	60
3.3 Experimentación desarrollada	62
 CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	 64
4.1 Estudio electroquímico de cobre y acero en soluciones acuosas inhibidas por polarización potenciodinámica	65
4.2 Análisis electroquímico del par galvánico cobre – acero al carbono en soluciones acuosas inhibidas utilizando la técnica de polarización potenciodinámica.	67
4.3 Análisis electroquímico del par galvánico cobre – acero al carbono en soluciones acuosas inhibidas utilizando la técnica de polarización cíclica.	69
4.4 Voltametría cíclica aplicada al par galvánico acero al carbono – cobre en soluciones acuosas inhibidas	72

4.5 Análisis electroquímico del par galvánico cobre – acero al carbono en soluciones acuosas inhibidas utilizando la espectroscopia de impedancia electroquímica.	76
4.6 Análisis del par galvánico cobre y acero por polarización potenciodinámica a 25 °C, 77 °C, solución estancada y bajo flujo, en los diferentes inhibidores multicomponentes.	85
4.7 Medición de la concentración de los inhibidores de corrosión por espectroscopia UV-Visible después de los ensayos electroquímicos.	90
4.8 Medición de la corriente galvánica en presencia de inhibidores de corrosión mediante amperometría de resistencia cero.	91
4.9 Análisis superficial por SEM-EDX.	94
4.10 Análisis superficial XPS	105
 Conclusiones	 112
 Referencias bibliográficas	 116
 ANEXOS	 122
Anexo I. Diagrama de Pourbaix del molibdeno en H ₂ O a 25 °C	123
Anexo II. Energías de enlace (en eV) de Mo 3d, Fe 2p y O1s, para varios óxidos de molibdeno y hierro	124
Anexo III. Publicación `` <i>Corrosion Inhibition of the Galvanic Couple Copper – Carbon Steel in Reverse Osmosis Water</i> ``	125
Anexo IV. Publicación `` <i>Electrochemical Study of Oxyanions Effect on Galvanic Corrosion Inhibition</i> ``	132
 Agradecimientos	 146

Lista de Figuras

2.1	Diagrama de corrosión galvánica en solución acuosa.	6
2.2	Curvas de polarización de los Metales 1 y 2, analizadas para predecir su comportamiento en un par galvánico.	8
2.3	Diagrama de Pourbaix (E-pH) del Hierro en agua a 25°C.	11
2.4	Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-H ₂ O a 25 C. $\alpha\text{Fe}^{+2} = \alpha\text{Fe}^{+3} = 1$.	11
2.5	Efecto en la curvas de polarización sobre el valor de la corriente (a) el área del ánodo es de 10 cm ² y el área del cátodo de 1 cm ² , (b) el área del cátodo es de 10 cm ² y del ánodo de 1 cm ² .	12
2.6	Clasificación de los inhibidores de corrosión.	14
2.7	Diagramas de Evans que muestran el cambio del potencial de corrosión debido a la presencia de inhibidores anódico, catódico o mixto.	15
2.8	Doble capa electroquímica (a) en la interfase metal - electrolito en la presencia de aniones quimiadsorbidos (b) Variación de la densidad de electrones respecto a la distancia de la superficie de un metal.	18
2.9	Circuito electrónico equivalente.	20
2.10	Modelo de Helmholtz (a) de la doble capa eléctrica y (b) la distribución de carga.	21
2.11	Modelo de Gouy – Chapman de la doble capa electroquímica.	22
2.12	El modelo de Stern.	22
2.13	Cambio de la densidad de carga a través de la capa difusa en el modelo de Stern	23
2.14	Interfase electrodo – óxido (a) óxido neutral (b) óxido cargado positivamente (c) óxido cargado negativamente.	24
2.15	Valores numéricos de puntos isoeléctricos de diferentes óxidos.	24
2.16	Curva de polarización del acero inoxidable Fe-17Cr en 0.5 M H ₂ SO ₄ .	26
2.17	Variación de la densidad de corriente anódica parcial frente al potencial para la pasivación de un metal	26
2.18	Imagen de STM ex situ con resolución atómica de la superficie de la película pasiva formada sobre hierro por polarización anódica en solución amortiguadora de borato de pH 8.4.	27
2.19	Banda de energía de diferentes óxidos semiconductores y potenciales estándar de la reacciones redox de transferencia de electrones.	29
2.20	Estructura de (a) Molibdato de sodio (b) Ion molibdato.	34
2.21	Efecto del molibdato de sodio en la velocidad de corrosión real y potencial del acero en solución de Na ₂ SO ₄ 0.1 N.	40
2.22	Efecto del molibdato de sodio en la disolución anódica del acero en solución buffer carbonato-bicarbonato (pH=9).	41
2.23	Efecto del NaNO ₂ sobre la corrosión del acero en electrolitos 30 mg/l NaCl + 70 mg/l Na ₂ SO ₄ .	43
2.24	Velocidad de disolución real del acero en función del potencial en presencia del nitrito de sodio en 0.1 N Na ₂ SO ₄ .	44

2.25	Efecto de la adición de fosfatos a una solución de Na_2SO_4 0.1N, en la velocidad de corrosión y potencial del acero.	45
2.26	Velocidad de corrosión del acero, en función de la concentración de silicato de sodio en solución de Na_2SO_4 0.1 N.	47
2.27	Diagrama corriente – potencial de la técnica polarización cíclica.	53
2.28	Voltamperograma potencial – corriente de la técnica de voltamperometría cíclica.	54
2.29	Similitud de (a) la interface electrificada con (b) un circuito equivalente correspondiente al espectro de impedancia.	55
3.1	Diagrama de flujo de actividades para el estudio del mecanismo de inhibición de corrosión del par galvánico cobre-acero al carbono con molibdato en solución acuosa	59
3.2	Superficies preparadas de acuerdo al estándar G1 ASTM, (a) acero al carbono y (b) cobre	61
4.1	Polarización potenciodinámica de electrodos de cobre y acero por separado a 25 °C y 77 °C en soluciones acuosas inhibidas	65
4.2	Diagramas corriente – potencial de la polarización potenciodinámica aplicada al par galvánico cobre – acero al carbono en presencia de inhibidores de corrosión a 25 °C y 77 °C.	67
4.3	Diagramas corriente – potencial de la polarización cíclica aplicada al par galvánico cobre – acero al carbono en el blanco, Na_2MoO_4 y $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaNO}_2$ a 25 °C y 77 °C.	69
4.4	Diagramas corriente – potencial de la polarización cíclica aplicada al par galvánico cobre – acero al carbono en presencia de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaNO}_2$ y $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ a 25 °C y 77 °C.	70
4.5	Diagramas corriente – potencial de la polarización cíclica aplicada al par galvánico cobre – acero al carbono en presencia de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ a 25 °C y 77 °C.	71
4.6	Voltametría cíclica del par galvánico cobre - acero al carbono en presencia de MoO_4^{2-} .	73
4.7	Voltametría cíclica del par galvánico cobre - acero al carbono en presencia de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$.	74
4.8	Voltametría cíclica del par galvánico cobre - acero al carbono en presencia de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ y $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$.	75
4.9	Resistencia nominal a la polarización de acero al carbono (CS), cobre (Cu) y del par galvánico (Cu-CS) a 25 °C y 77 °C en presencia de 200 ppm de Na_2MoO_4 en solución estancada y velocidad de flujo de 1200 rpm.	76
4.10	Diagrama de Nyquist del par galvánico a 25 °C y a 77 °C en 200 ppm de Na_2MoO_4 en solución estancada y a 1200 rpm de velocidad de flujo y el circuito equivalente propuesto.	77
4.11	Resistencia a la polarización del acero al carbón, cobre y del par galvánico a 25 °C y 77 °C en presencia de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaNO}_2$ en solución estancada y 1200 rpm de velocidad de flujo	78
4.12	Diagrama de Nyquist del par galvánico a 25 °C y a 77 °C en $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaNO}_2$ en solución estancada y a 1200 rpm de velocidad de flujo. Circuito equivalente propuesto para este sistema.	79
4.13	Resistencia a la polarización del acero al carbono, cobre y el par galvánico en presencia de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ en solución estancada y 1200 rpm. Diagrama de Nyquist del par galvánico a 25 °C y a 77 °C en $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ en solución estancada y a 1200 rpm.	80

4.14	Resistencia a la polarización del acero al carbono (CS), cobre (Cu) y el par galvánico en presencia de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaSiO}_3$ en solución estancada y 1200 rpm de velocidad de flujo. Diagrama de Nyquist del par galvánico a 25 °C y a 77 °C en $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaSiO}_3$ en solución estancada y a 1200 rpm de velocidad de flujo	81
4.15	Circuito equivalente para el par galvánico en los sistemas $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ y $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$.	82
4.16	Diagrama de Nyquist del par galvánico a 25 °C y a 77 °C en $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaSiO}_3 + \text{NO}_2$ en solución estancada y a 1200 rpm de velocidad de flujo.	84
4.17	Diagrama de Nyquist del par galvánico a 25 °C y a 77 °C en $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NO}_2$ en solución estancada y a 1200 rpm de velocidad de flujo	85
4.18	Diagrama corriente – potencial de la polarización potenciodinámica subsecuente a la espectroscopia de impedancia aplicada al par galvánico cobre – acero al carbono, en presencia de inhibidores de corrosión a temperatura ambiente	86
4.19	Diagrama corriente – potencial de la polarización potenciodinámica subsecuente a la espectroscopia de impedancia aplicada al par galvánico cobre – acero al carbono, en presencia de inhibidores de corrosión a 77 °C.	87
4.20	Resistencia a la polarización y velocidad de corrosión calculada de las técnicas electroquímicas de impedancia inicial, polarización potenciodinámica e impedancia final del par galvánico cobre- acero al carbono en presencia de diferentes formulaciones de inhibidores de corrosión	89
4.21	Superficies expuestas a la secuencia de impedancia inicial, polarización potenciodinámica e impedancia final, en presencia de diferentes formulaciones de inhibidores de corrosión.	89
4.22	Curva de calibración para determinar la concentración del MoO_4^{2-} por espectroscopia UV-visible. La técnica empleada fue la de catecol (0.02 M) + bisulfito de sodio (0.14 M).	90
4.23	Porcentaje de la concentración inicial en las soluciones ensayadas, al finalizar la secuencia de las técnicas electroquímicas.	91
4.24	Diagrama de la densidad de corriente – tiempo de la medición amperométrica del par galvánico en soluciones acuosas inhibidas a 25 °C.	92
4.25	Diagrama de la densidad de corriente – tiempo de la medición amperométrica del par galvánico en soluciones acuosas inhibidas a 77 °C.	92
4.26	Superficie de los metales del par galvánico en agua tratada en ausencia de inhibidores de corrosión (a) acero al carbono y (b) cobre	94
4.27	SEM y EDX del de acero al carbono (blanco) después de 5 días a 77 °C	94
4.28	Superficie expuesta del acero al carbono galvánicamente acoplado al cobre en presencia de 200 ppm de MoO_4^{2-} a 25 °C.	95
4.29	Microscopias de la superficie expuesta del acero al carbono galvánicamente acoplado al cobre en presencia de 200 ppm de MoO_4^{2-} a 77 °C	95
4.30	Micrografía y EDS del cobre en el sistema de 200 ppm MoO_4^{2-} .	96
4.31	Micrografía y EDS del acero al carbono en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$ (180:120 ppm) a 25 °C.	96

4.32	Micrografía y EDS del acero al carbono en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$ (180:120 ppm) a 77 °C.	97
4.33	Micrografía y EDS del cobre en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$ (180 : 120 ppm) a 77 °C.	98
4.34	Micrografía y EDS del acero al carbono en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ (180 : 120 ppm) a 25 °C	98
4.35	Micrografía y EDS del cobre en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ (180 : 120 ppm) a 25 °C	99
4.36	Micrografía y EDS del acero al carbono en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ (180 : 120 ppm) a 77 °C.	99
4.37	Micrografía y EDS del acero al carbono en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ (180 : 120 ppm) a 77 °C.	100
4.38	Micrografía y EDS del acero al carbono en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ (180 : 120 ppm) a 25 °C.	100
4.39	Micrografía y EDS del cobre en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ (180 : 120 ppm) a 25 °C.	101
4.40	Micrografía y EDS del acero al carbono en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ (180 : 120 ppm) a 77 °C	101
4.41	Micrografía y EDS del cobre en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ (180 : 120 ppm) a 77 °C.	102
4.42	Micrografía y EDS del acero al carbono en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2^-$ (150 : 100 : 50 ppm) a 25 °C.	102
4.43	Micrografía y EDS del cobre en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2$ (150 : 100 : 50 ppm) a 25 °C	103
4.44	Micrografía y EDS del acero al carbono en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2$ (150 : 100 : 50 ppm) a 77 °C.	103
4.45	Micrografía y EDS del cobre en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2$ (150 : 100 : 50 ppm) a 77 °C.	104
4.46	Espectro de los análisis de XPS aplicados a la superficie de acero al carbono acoplada al cobre, en presencia del sistema de inhibición de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$, 180 : 120 ppm, a 77 °C.	105
4.47	Espectros de XPS (a) Fe 2p y (b) O1s, del acero al carbono expuesto al sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$, 180 : 120 ppm, a 77 °C.	107
4.48	Espectros de XPS (a) Mo 3d y (b) Si 2s, del acero al carbono expuesto al sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$, 180 : 120 ppm, a 77 °C.	107
4.49	Espectro de los análisis de XPS aplicados a la superficie de acero al carbono acoplada al cobre, en presencia del sistema de inhibición de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2$, 150 : 100 : 50 ppm, a 77 °C.	108
4.50	Espectros de XPS (a) Fe 2p y (b) O1s, del acero al carbono expuesto al sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2^-$, 180 : 120 ppm, a 77 °C.	110
4.51	Espectros de XPS (a) Mo 3d y (b) Si 2s, del acero al carbono expuesto al sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2^-$, (150 : 100 : 50 ppm), a 77 °C	110

Lista de Tablas

2.1	Potencial estándar electroquímico vs potencial del electrodo estándar de hidrógeno.	7
2.2	Iones generados dependiendo del estado del metal.	25
2.3	Guía general de efectividad de inhibidores de corrosión, en soluciones acuosas en un rango de pH de 6 a 9.	33
2.4	Propiedades de protección del nitrito de sodio en función de la concentración de cloruro de sodio.	42
2.5	Velocidad de corrosión del acero St. 45 (Kg), efecto protector (γ), y el pH de las soluciones de fosfatos.	45
3.1	Composición de la lámina de cobre, tipo UNS C10300, libre de oxígeno, extra bajo en fósforo.	60
3.2	Composición de los platos laterales de acero al carbono SAE D400 (UNS G10200).	60
3.3	Descripción de las principales características de las sales ensayadas en el proceso de inhibición.	61
3.4	Descripción de las soluciones inhibidas por sales inorgánicas ensayadas.	61
4.1	Potenciales críticos de los diagramas de corriente – potencial de la polarización cíclica aplicada al par galvánico cobre – acero en presencia de inhibidores de corrosión	71
4.2	Valores de los elementos del circuito equivalente calculados de las mediciones de impedancia en el par galvánico cobre – acero al carbón, en solución estancada y flujo de 1200 rpm	80
4.3	Valores de los elementos del circuito equivalente calculados de las mediciones de impedancia en el par galvánico cobre – acero al carbón, en solución estancada y flujo de 1200 rpm en presencia de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ y $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	82
4.4	Niveles molares de la muestra en porcentaje atómico (At %).	106
4.5	Energías de enlace, porcentaje del pico total (%), y posibles asociaciones químicas	106
4.6	Niveles molares de la muestra en porcentaje atómico (At %). Sistema 2.	109
4.7	Energías de enlace, porcentaje del pico total (%), y posibles asociaciones químicas. Sistema 2.	109

Capítulo 1

Introducción

1.1 Introducción

Toda degradación química de un metal debida a la interacción con su ambiente es llamada *corrosión*. Durante el diseño, construcción, manufactura y mantenimiento en procesos de la industria metal-mecánica es necesario un análisis de la interacción entre los materiales y el medio que los rodea. En la industria ocurren diferentes tipos de corrosión, sin embargo debido al diseño de maquinaria y equipo y los materiales de sus componentes en un ambiente específico, pueden propiciar la presencia de corrosión en forma acelerada; un ejemplo de ello es la *corrosión galvánica*. La corrosión galvánica se presenta cuando dos materiales disimilares están en contacto eléctricamente y expuestos a un medio acuoso, y ocurre en equipos y/o maquinaria que inevitablemente comparten metales de distinta naturaleza. Uno de los métodos de protección contra la corrosión aplicados en la industria en equipos e instalaciones, tales como torres de enfriamientos, intercambiadores de calor, tuberías de acero al carbono, entre otros, es el uso de inhibidores de corrosión que son agregados al medio que promueve la oxidación del metal. Los inhibidores de corrosión representan una protección contra la corrosión económica y segura cuando son aplicados correctamente.

Existe una amplia lista de compuestos químicos que exhiben propiedades de inhibición de la corrosión, de los cuales, muy pocos son los que han sido aplicados, considerando el costo, la toxicidad, disponibilidad y su relación con el ambiente, factores que son de gran importancia. Muchos inhibidores convencionales utilizados en los equipos industriales, están fabricados con base cromatos como agente principal de inhibición. Sin embargo un gran inconveniente en el uso de estos compuestos es la toxicidad que representan al medio ambiente. Las formulaciones desarrolladas de inhibidores de corrosión a partir de compuestos base molibdato, crean una alternativa amigable al ambiente puesto que es considerado un inhibidor no tóxico y se conoce su aplicación en protección de la corrosión de los sistemas de enfriamiento de agua suavizada y en procesos en soluciones alcalinas acuosas. Por otro lado, los molibdatos han estado disponibles para la protección contra la corrosión por más de 60 años, pero nunca han sido ampliamente utilizados.

Para hacer una buena elección de un inhibidor de corrosión, es fundamental conocer el mecanismo por el cual va a proteger al metal de interés. Cuanto mayor es caracterizada la función de un compuesto con propiedades de inhibición, se amplía su gama de aplicación y la facilita sobre todo en procesos industriales. Por otra parte, la industria frecuentemente enfrenta problemas de corrosión galvánica debido a que muchos equipos e instalaciones están fabricados con materiales de distinta naturaleza, por lo que es común observar en equipos como torres de enfriamiento, intercambiadores de calor, tuberías, la presencia de pares metálicos como cobre y acero al carbono, que al estar en contacto con una solución acuosa, promueve la disolución del acero. La interrelación del estudio de los inhibidores de corrosión con la interacción de su aplicación en problemas de la industria, da como resultado la optimización y el buen uso del recurso de compuestos

químicos utilizados contra la corrosión generada por la necesidad de utilizar materiales de distintos metales y aleaciones.

1.2 Justificación

Una práctica comúnmente utilizada para el control del deterioro de instalaciones industriales, equipos, maquinarias y estructuras de diversa índole es el uso de inhibidores de corrosión, que al ser añadidos en pequeñas cantidades en un ambiente determinado, ya sea acuoso o gaseoso, reduce la acción nociva que ejerce el medio sobre el material. Sin embargo es de suma importancia conocer y caracterizar su acción para una correcta y eficiente aplicación.

El estudio del mecanismo de inhibición y caracterización de películas formadas por inhibidores inorgánicos, tales como molibdatos, nitritos, nitratos, fosfatos entre otros, aplicados en pares galvánicos cobre y acero al carbono en medio acuoso, contribuye a la prevención de la corrosión galvánica sobre todo en equipos industriales que inevitablemente tienen que compartir componentes de distintos metales. El conocer el mecanismo de acción de un inhibidor, proporciona las herramientas necesarias para optimizar su eficiencia. Por otra parte, desde el punto de vista de ingeniería, es importante examinar el funcionamiento del inhibidor en metales de interés industrial, tal como el acero al carbono que es un metal muy utilizado en la industria. Aún más, estudiar el comportamiento de corrosión en pares galvánicos y su inhibición contribuye a la optimización de la manufactura de equipos industriales y a la resolución de problemas de corrosión en la industria.

Si bien se han estudiado innumerables compuestos que pueden actuar como inhibidores de corrosión en medios acuosos, la gran mayoría no cumplen con los requisitos que plantean las nuevas normativas de toxicidad y de protección del medio ambiente. El uso de inhibidores de corrosión inorgánicos con base molibdato de sodio, ofrece una protección segura en su aplicación. Sin embargo, la adición de agentes oxidantes para aumentar la eficiencia del molibdato de sodio, debe ser evaluada para elegir la formulación que sea más amigable con el medio ambiente. Otro punto importante del presente trabajo es que está enfocado al estudio de la corrosión galvánica del par metálico acero al carbono y cobre. La óptima formulación de inhibidores de corrosión para actuar también en pares galvánicos puede ser aplicada en procesos industriales, principalmente en aquellos que involucren sistemas de agua destilada y ósmosis inversa o con bajas concentraciones de sales o cloruros.

1.3 Objetivos

Objetivo General: Caracterizar el mecanismo de inhibición al desarrollar y validar formulaciones de inhibidores de corrosión en diferentes condiciones hidrodinámicas y de temperatura. Los inhibidores propuestos son de base molibdato de sodio. Analizar la sinergia del molibdato con la adición de diferentes compuestos químicos inorgánicos como agentes pasivantes y/o oxidantes, con propiedades inhibidoras, para ser aplicados en pares galvánicos formados por cobre y acero al carbono en soluciones acuosas.

Objetivos Específicos:

- Comparar las formulaciones desarrolladas y sus mecanismos de inhibición, mediante métodos de evaluación y análisis de inhibidores de corrosión basados en pruebas electroquímicas, de análisis superficial y de composición química, en especímenes de pares galvánicos constituidos por acero al carbono y cobre.
- Determinar la formulación más estable e independiente de la temperatura y los efectos de la hidrodinámica.

Alcances y limitaciones: El hecho de caracterizar el mecanismo de inhibición en pares galvánicos mediante la validación de diferentes formulaciones de inhibidores de corrosión, amplía el horizonte de aplicación de productos cuya formulación está basada en molibdato de sodio. Las variaciones se encuentran principalmente en la elección de los agentes pasivantes o co-pasivantes, oxidantes, dentro de la formulación así como la concentración de cada compuesto. Los problemas principalmente en equipos industriales pueden ser atacados reconociendo la actividad del inhibidor y aplicar la elección adecuada. Por otra parte, la limitación de la aplicación puede ser enfocada a medios específicos, ya que la eficiencia de desempeño está basada principalmente en soluciones cercanas a pH neutro, de baja conductividad, ya sean suavizadas, provenientes del sistema de osmosis inversa o soluciones con bajo contenido en aniones como cloruros o sulfatos.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 Corrosión galvánica

La *corrosión galvánica* es un proceso de degradación metálica que se presenta en la industria ya que dentro de sus procesos existen equipos y maquinaria contruidos con metales de diferente naturaleza. La corrosión galvánica se define como un proceso electroquímico que ocurre cuando dos metales disimilares con potencial electroquímico diferente son eléctricamente conectados y sumergidos en una solución electrolítica conductora, por lo tanto se genera un flujo de electrones del metal más activo o anódico hacia el metal más noble o catódico de tal manera que el metal anódico es el afectado por la corrosión galvánica (Figura 2.1). Un ejemplo común es el acero al carbono en contacto con cobre; ambos metales unidos sumergidos en solución acuosa forman un par galvánico.¹⁻³

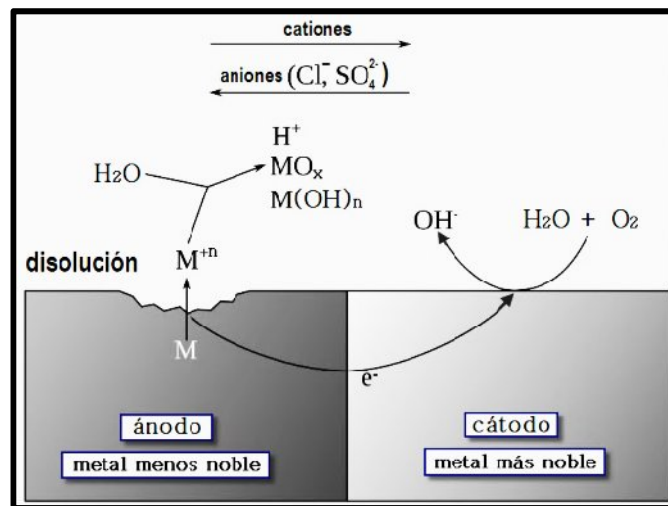


Figura 2.1 Diagrama de corrosión galvánica en solución acuosa.²

2.2 Mecanismo y factores que afectan la corrosión galvánica.

Los factores más importantes que afectan la velocidad y mecanismo de corrosión galvánica se describen a continuación^{1, 4-6}:

- La diferencia de potencial electroquímico vs electrodo estándar de hidrogeno de los dos metales.
- La polarización individual de cada metal en un medio específico.
- La relación geométrica de los metales involucrados.
- La naturaleza del ambiente. (Composición de las soluciones, pH, conductividad eléctrica, temperatura, hidrodinámica, tiempo de exposición, concentración de cloruros, entre otros).

2.2.1 Diferencia de potencial electroquímico de los dos metales.

El potencial de cada metal es afectado por factores ambientales y varía de acuerdo a un medio específico. Una referencia importante es la serie de potenciales estándar de óxido-reducción versus el electrodo estándar de hidrógeno (Tabla 1). Mientras más grande es la diferencia de potencial entre dos metales, mayor es la probabilidad de que se presente la corrosión galvánica, debiéndose notar que este tipo de corrosión solo causa deterioro en el metal más activo, mientras que el otro al que llamamos metal noble, casi no sufre daño.^{1,7}

Tabla 2.1. Potencial estándar electroquímico vs potencial del electrodo estándar de hidrógeno

	Reacción de Oxidación	Potencial de Electrodo E° (Voltios frente a electrodo estándar de hidrógeno)
Más Catódico (Menor tendencia a la corrosión)	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+1.498
	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	+1.229
	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + \text{e}^-$	+1.200
	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+0.799
	$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	+0.788
	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	+0.771
	$4(\text{OH})^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	+0.401
	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0.337
	$\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$	+0.150
	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0.000
Más Anódico (Mayor tendencia a la corrosión)	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.126
	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.136
	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.250
	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.277
	$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.403
	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.440
	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0.744
	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.763
	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1.662
	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2.363
	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	-2.714
	* Las reacciones se escriben como semiceldas anódicas.	

2.2.2. Polarización

Cuando ocurre un flujo de electrones entre los metales del par galvánico, se generan cambios en el potencial, debido a la polarización, ya que los potenciales de los metales tienden a aproximarse uno al otro (Figura 2.2). Si el metal más noble, se polariza más fácilmente dependiendo de la acidez o basicidad del electrolito, su potencial se modificará hacia el potencial del metal más activo. Por lo tanto, el cambio en el potencial del metal más activo en dirección del cátodo (metal más noble) se reduce al mínimo, de tal forma que la aceleración de la corrosión galvánica no es tan grande como de otra manera se esperaría. En el otro caso, cuando el metal más noble no se polariza fácilmente, el potencial del metal más activo cambiará hacia el cátodo (esto significa, en dirección de polarización anódica), de tal forma que la corrosión galvánica, se acelerará apreciablemente. La magnitud de este cambio de potencial también depende del ambiente así como del potencial inicial^{1-3,7}.

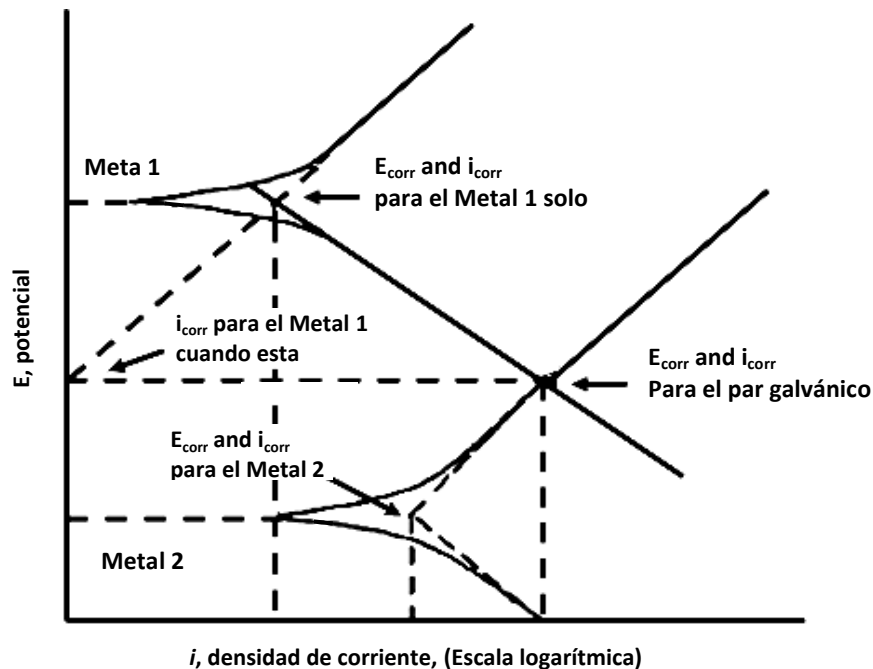


Figura 2.2 Curvas de polarización de los Metales 1 y 2, analizadas para predecir su comportamiento en un par galvánico.

2.2.3 Naturaleza del Ambiente

La naturaleza del ambiente es un factor importante que puede determinar un cambio apreciable de potencial (ya sea polarización anódica o catódica) entre dos metales disimilares. Dentro de los factores para describir su naturaleza se encuentran: composición y sus concentraciones, temperatura, pH, velocidad de flujo, conductividad eléctrica, contenido de aniones agresivos, como cloruros o sulfatos.

Una forma de determinar el grado de corrosión galvánica, es midiendo la polarización individual de cada metal en cada solución, dependiendo de la susceptibilidad del metal en ese ambiente específico. Una herramienta útil para predecir el comportamiento individual de un metal en una solución de pH conocido son los *Diagramas de Pourbaix*, que describen el comportamiento del metal de acuerdo al potencial-pH (E-pH). Estos diagramas permiten visualizar de una forma práctica la estabilidad de las especies químicas (fases sólidas y especies disueltas) y conocer de forma general que reacciones pueden ocurrir en el sistema metal-solución.

Un diagrama potencial-pH es una representación gráfica derivada de la ecuación de Nerst de las relaciones entre el pH y los potenciales de equilibrio (E) de las reacciones electroquímicas más probables que pueden ocurrir en una solución que contienen un elemento específico. Los potenciales estándar de equilibrio se calculan a partir de datos termodinámicos (Potenciales estándar químicos o energías libres de Gibbs de formación). Las relaciones de equilibrio de una concentración dada de un elemento o para una relación de las actividades de dos especies disueltas proporcionan las líneas de E-pH (Ver Figura 2.3). La representación de los valores de pH de equilibrio para las reacciones ácido-base (independiente del potencial) dan las líneas verticales. Todas estas líneas delimitan los dominios de estabilidad E-pH para varias especies del elemento, metal, iones, óxidos e hidróxidos. De ahí que estos diagramas sintetizan la información aplicable a la corrosión y otros campos.^{1-2,7}

Para un metal específico el diagrama se construye considerando todas las reacciones posibles en la solución y el electrodo a 25 °C, por ejemplo:

- Equilibrio electroquímico entre un metal y sus iones:



- Equilibrio electroquímico entre un metal y su óxido:



- Equilibrio electroquímico entre dos óxidos con diferentes estados de oxidación



- Equilibrio químico en solución ácida entre un óxido y los iones disueltos:



- Equilibrio químico en solución básica entre el óxido y los iones disueltos:



2.2.3.1. Diagrama potencial – pH del hierro – agua

La Figura 2.4 muestra el diagrama potencial-pH del hierro en H_2O a 25°C el cual fue construido considerando todas las reacciones posibles:



Dos óxidos son tomados en cuenta, Fe_2O_3 hidratado y Fe_3O_4 (magnetita). La concentración de las especies disueltas es fijada a 10^{-6} mol/litro. En la figura 2.3 se observa cómo el hierro puede reaccionar con protones en medios ácidos y ambientes neutrales con el desprendimiento de hidrógeno. En solución alcalina en cambio, es resistente a la corrosión debido a que los óxidos de hierro no se disuelven fácilmente por reacción con los iones hidroxilo. Por lo tanto, en ambientes ácidos y neutrales el hierro se corroe fácilmente mientras que en ambientes alcalinos es mucho más resistente, por ejemplo; el concreto reforzado.

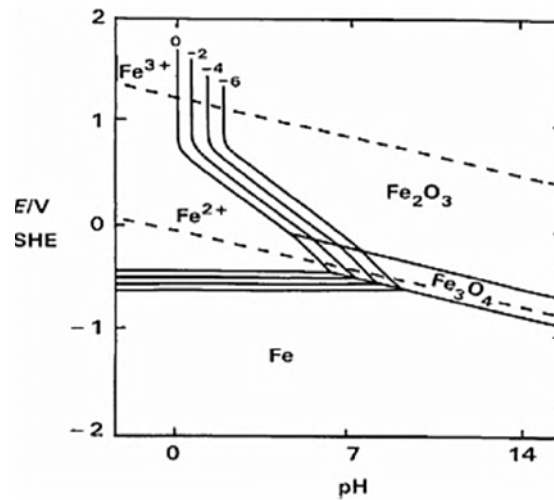


Figura 2.3. Diagrama de Pourbaix (E-pH) del Hierro en agua a 25°C.

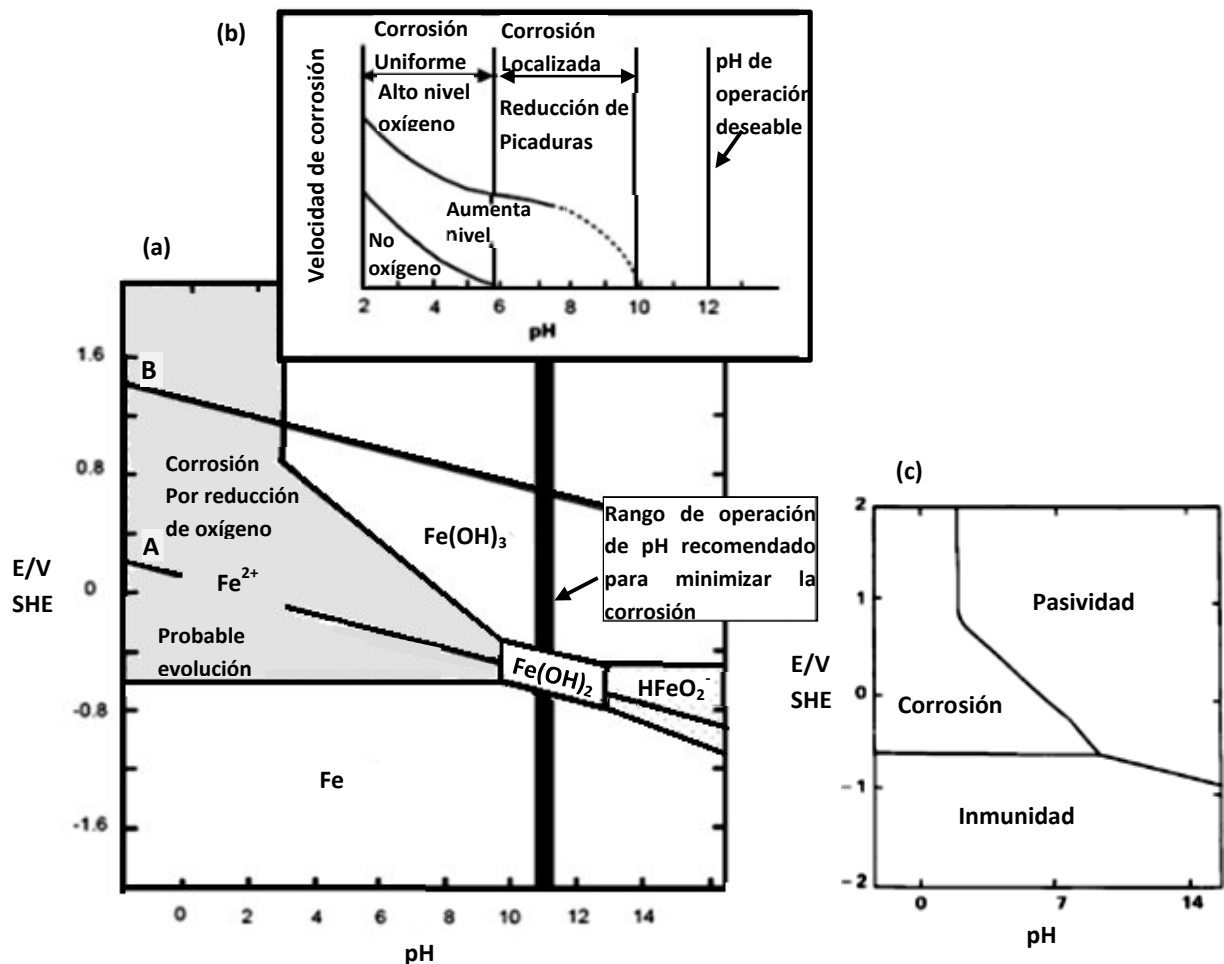


Figure 2.4. Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-H₂O a 25 C. $\alpha_{\text{Fe}^{+2}} = \alpha_{\text{Fe}^{+3}} = 1$. (a) Las líneas A y B representan el dominio de estabilidad del agua. (b) Velocidad de corrosión vs. pH en el proceso de corrosión del Fe. (c) Regiones en el diagrama donde se produce corrosión, pasividad e inmunidad del hierro.

2.4 Efectos de la relación de área en contacto, distancia y geometría de los metales.

Efecto de la relación de área.- La relación del área es desfavorable cuando la superficie del metal más noble es más grande con respecto al metal más activo y el par galvánico está bajo control catódico. Bajo estas condiciones la densidad de corriente anódica sobre el metal más activo se incrementa favoreciendo su corrosión.

La relación de área opuesta, es decir, mayor superficie del ánodo en relación al cátodo y el par galvánico está bajo control catódico, produce solo efectos ligeros de aceleración de la velocidad de corrosión galvánica, porque la polarización predominante es la del material más noble, por lo tanto el proceso de corrosión es muy lento.¹

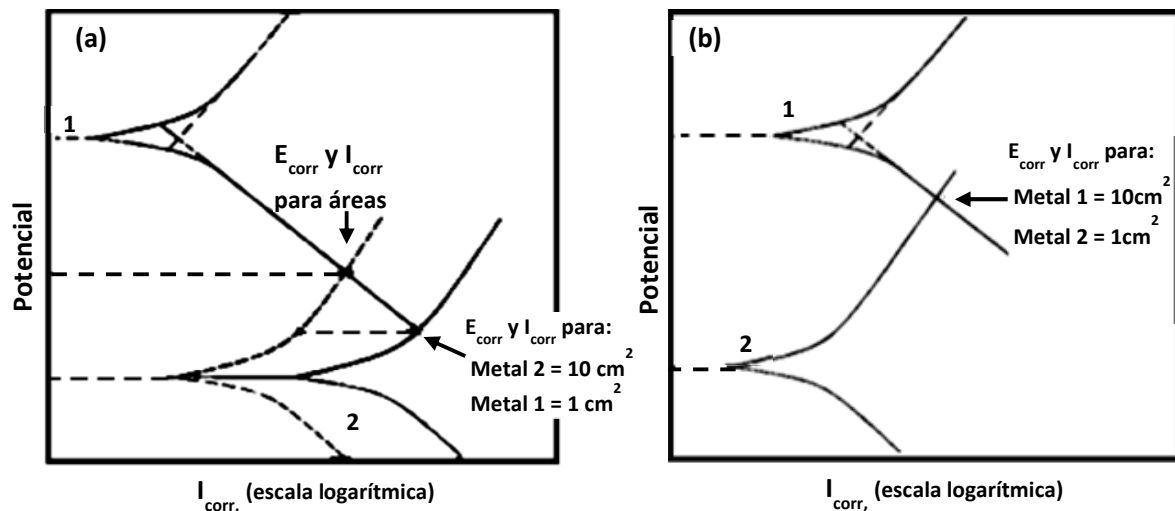


Figura 2.5. Efecto en la curvas de polarización sobre el valor de la corriente en los casos en que (a) El área del ánodo es de 10 cm^2 y el área del cátodo de 1 cm^2 , (b) El área del cátodo es de 10 cm^2 y el área del ánodo de 1 cm^2 .

Efecto de la Distancia. - El efecto de la distancia depende de la conductividad de la solución, ya que la primera consideración es el camino que tomará el flujo de la corriente. Metales disimilares en un par galvánico, que son físicamente muy cercanos entre ellos, usualmente sufren grandes efectos de corrosión galvánica que aquellos donde la distancia es mas grande.

Efecto de la geometría.- Aun cuando el comportamiento galvánico de los materiales es conocido, el arreglo geométrico de los materiales hace difícil la predicción debido a los efectos de la resistencia de la solución en la velocidad de corrosión. Un ejemplo, es el intercambiador de tubos y aletas, donde la geometría del circuito, afecta el comportamiento de la corrosión galvánica, ya que la corriente no fluye tan fácilmente alrededor de

las esquinas. Esto es simplemente una extensión del principio anteriormente descrito, donde la corriente toma el camino con menor resistencia.^{1,8}

2.3 Control de corrosión galvánica mediante la aplicación de inhibidores de corrosión.

En general cualquier proceso de retardación de corrosión puede ser considerado inhibición de corrosión. Un *inhibidor de corrosión* es una sustancia química que cuando está presente en el ambiente, previene o reduce la corrosión sin reaccionar significativamente con los componentes del ambiente. La aplicación de inhibidores de corrosión es una buena forma para prevenir y controlar la corrosión galvánica sobre todo en procesos industriales tales como sistemas de tratamiento de aguas, torres de enfriamiento, sistemas de recirculación, sistemas de lavado y enjuague de metales, entre otros.

La eficiencia de inhibición R_i indica en forma proporcional el efecto de disminución en la velocidad de corrosión por la presencia del inhibidor.

$$R_i = \frac{V_0 - V}{V_0} \quad (2.13)$$

V_0 y V significan las velocidades de corrosión en ausencia y presencia del inhibidor respectivamente. La eficiencia de inhibición depende de un numero de parámetros del sistema donde una de las más importantes es la concentración.

Un factor importante a considerar en la aplicación de inhibidores de corrosión para el control de la corrosión galvánica es la acción específica del inhibidor, cuando es dirigida a un metal en particular, puesto que diferentes resultados pueden ser obtenidos en diferentes superficies metálicas empleando el mismo inhibidor. Este problema se puede resolver aplicando una formulación en la cual se han incorporado inhibidores para proteger cada uno de los metales involucrados. Sin embargo, con este procedimiento es necesario no solamente mantener una adecuada concentración de cada uno de los inhibidores sino también asegurar la proporción correcta. Dos efectos pueden presentarse: el primero, es que falle la protección de uno de los metales incrementando el ataque sobre el otro metal. El segundo, es invertir la protección y acelerar la corrosión. El mejor ejemplo es, cuando el aluminio y cobre están en el mismo sistema y se falla al proteger al cobre, la corrosión del aluminio se intensifica debido a la deposición de iones de cobre sobre la superficie del aluminio. Por otra parte, un inhibidor de corrosión de un metal específico puede intensificar la corrosión de otro metal.^{5,9}

2.4 Clasificación de los Inhibidores de corrosión.

Los inhibidores pueden ser clasificados en diferentes maneras (Figura 2.6)¹⁰:

- Por su efecto en la reacciones electroquímicas parciales
- Por su campo de aplicación
- Por su mecanismo de reacción

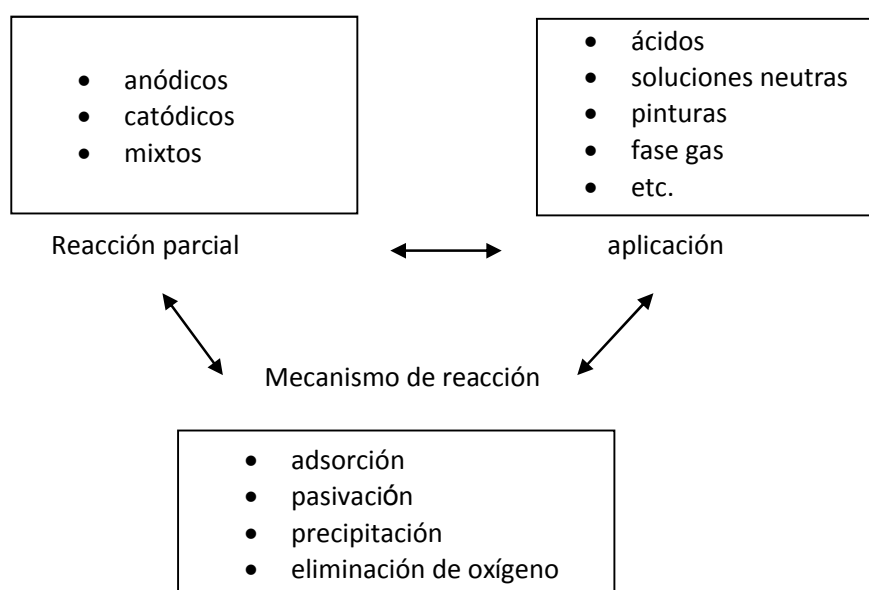


Figura 2.6. Clasificación de los inhibidores de corrosión.

2.4.1 Efecto de los inhibidores de corrosión en las reacciones electroquímicas parciales.

La presencia de inhibidores de corrosión reduce la velocidad de corrosión al afectar las reacciones electroquímicas parciales involucradas. Dependiendo de qué reacción parcial es la más afectada disminuyendo su velocidad, se puede distinguir tres tipos de inhibidores: anódicos, catódicos y mixtos. La Figura 2.7 muestra el efecto de la presencia del inhibidor en la curva de polarización del sistema en el cual las reacciones parciales son gobernadas por la cinética *Butler-Volmer*. La ecuación de Butler-Volmer provee una relación funcional entre el potencial y la densidad de corriente describiendo las reacciones del electrodo que son limitadas por la velocidad de la transferencia de carga en el electrodo – interfase.



Figura 2.7 Diagramas de Evans que muestran el cambio del potencial de corrosión debido a la presencia de inhibidores anódico, catódico o mixto.

Un *inhibidor catódico* reduce la densidad de corriente parcial catódica y modifica el potencial de corrosión en dirección negativa.

Un *inhibidor anódico* reduce la densidad de corriente parcial anódica y modifica el potencial de corrosión en dirección positiva.

Un *inhibidor mixto* reduce la velocidad de ambas reacciones parciales, pero tiene un pequeño efecto en el potencial de corrosión.

La distinción entre los inhibidores anódicos y catódicos no se limita a la cinética de Butler-Volmer, pero es aplicable a todos los tipos de cinética de reacción. Por ejemplo, un inhibidor para aguas de enfriamiento que protege al metal por la formación de una película porosa reduciendo el acceso del oxígeno a la superficie del metal, es un inhibidor catódico. Por otra parte, un inhibidor que reduce la velocidad de corrosión de un metal al promover su pasivación es un inhibidor anódico.

2.4.2 Inhibidores de corrosión por campo de aplicación

En la práctica, los inhibidores son a menudo definidos de acuerdo a su campo de aplicación. La aplicación de inhibidores es amplia desde ambientes acuosos, pinturas o inhibidores de fase - vapor.

Inhibidores para ambientes ácidos. Son típicamente empleados para minimizar la corrosión durante el decapado del acero, una operación que remueve los óxidos por disolución en un ácido. En la industria del petróleo son ampliamente utilizados para evitar la corrosión de equipos de perforación.

Inhibidores para ambientes neutrales. Principalmente se utilizan para la protección de circuitos de aguas de enfriamiento. Los inhibidores empleados no sólo reducen la velocidad de corrosión uniforme, también sirve para proteger al metal de corrosión localizada y de fractura por corrosión bajo esfuerzos. Este tipo de inhibidores también se emplean para fluidos orgánicos tales como aceites lubricantes y gasolina. Estos líquidos a menudo contienen trazas de agua y iones que pueden promover la corrosión.

Inhibidores de corrosión para pinturas. Se emplean tanto pigmentos inorgánicos tales como compuestos de zinc así como moléculas orgánicas, por ejemplo los derivados del ácido tánico.

Inhibidores fase vapor. Sirven para protección temporal de objetos empaquetados durante el transporte y almacenamiento: máquinas, instrumentos de precisión, componentes electrónicos, etc. Típicamente son compuestos orgánicos de bajo peso molecular con alta presión de vapor. Estos compuestos se adsorben desde la fase gaseosa sobre la superficie del metal reduciendo la velocidad de corrosión atmosférica. El nitrito de dicitlohexilamina es usado para la protección del acero, su vapor de presión es de 1.3×10^{-3} Pa a temperatura ambiente.

2.4.3 Inhibidores por mecanismo de reacción.

Los inhibidores de corrosión actúan por diferentes mecanismos:

- Adsorción.
- Pasivación.
- Formación de una película por precipitación.
- Eliminación del agente oxidante.

Adsorción. La adsorción de un inhibidor sobre la superficie del metal retarda la velocidad de corrosión mediante el bloqueo de la superficie del metal. El grado de inhibición depende del equilibrio entre las especies inhibidoras adsorbidas y disueltas, expresado por la isoterma de adsorción. Este mecanismo es particularmente importante en medios ácidos.

Pasivación. Ciertos inhibidores promueven la pasivación espontánea del metal y por lo tanto reducen drásticamente la velocidad de corrosión. Especies oxidantes tales como el cromato se clasifican dentro de esta categoría. Los agentes amortiguadores que mantienen un alto pH en la superficie del metal, también favorecen el estado pasivo.

Precipitación. Existen inhibidores que forman películas sobre la superficie por precipitación de sales minerales o complejos orgánicos débilmente solubles. Estas películas reducen la difusión del oxígeno hacia la superficie impidiendo la reacción de disolución anódica.

Eliminación del oxígeno. La inhibición debida a la eliminación de agentes oxidantes sólo es aplicable a sistemas cerrados. Los inhibidores bajo esta clasificación son empleados para eliminar trazas de oxígeno en circuitos de agua caliente o en plantas de energía. Por lo tanto, una pequeña cantidad de sulfito de sodio o hidracina es añadida al agua, previamente desgasificada y desionizada :



Al eliminar el oxígeno, también se elimina la corrosión. Otro ejemplo es al añadir un agente desecante a una atmósfera cerrada, reduciendo así la corrosión atmosférica debido a la eliminación de la humedad. Esta es otra forma de utilizar un inhibidor para reducir la agresividad del ambiente.

2.5. Aspectos termodinámicos y electroquímicos en la aplicación de inhibidores de corrosión.

Para poder aplicar adecuadamente los inhibidores de corrosión es necesario considerar los aspectos termodinámicos y electroquímicos del sistema de estudio, sobretudo los dos principales pasos envueltos en la acción de un inhibidor; el transporte de un inhibidor a la superficie del metal, seguido por la interacción del inhibidor con la superficie del metal. También es importante conocer y conceptualizar los siguientes términos en el estudio de mecanismos de inhibición de corrosión: ^{2-3,7, 11}

- Doble capa eléctrica y sus modelos
- Distribución de cargas
- Análogo eléctrico de la doble capa
- Equilibrio químico en la interfase óxido – electrolito
- Transición del estado activo al pasivo
- Estructura de las películas pasivas
- Composición química de las películas pasivas

2.6 Interfase electrodo – electrolito: doble capa electroquímica.

La *doble capa electroquímica* es un término que describe el arreglo que presentan los iones y las moléculas en solución al aproximarse a la superficie de un electrodo cargado eléctricamente, por lo tanto se presentan dos capas con polaridad distinta, separadas por una distancia de orden molecular. Uno de los principales efectos es la acumulación de carga o capacitancia, superpuesta a una actividad farádica.

Un cristal de metal se puede considerar como la combinación de iones positivos ocupando las posiciones de un enrejado y electrones móviles que se comportan como un gas. En general el cristal es electrónicamente neutro con igual número de cargas. A pesar de su energía cinética, los electrones no son capaces de escapar más de 1 a 2 nm desde la superficie del cristal debido a la fuerza de atracción ejercida por las cargas positivas. Una zona delgada próxima al sólido lleva una carga negativa, mientras que una segunda capa delgada situada bajo la superficie tiene una carga positiva (Figura 2.8).

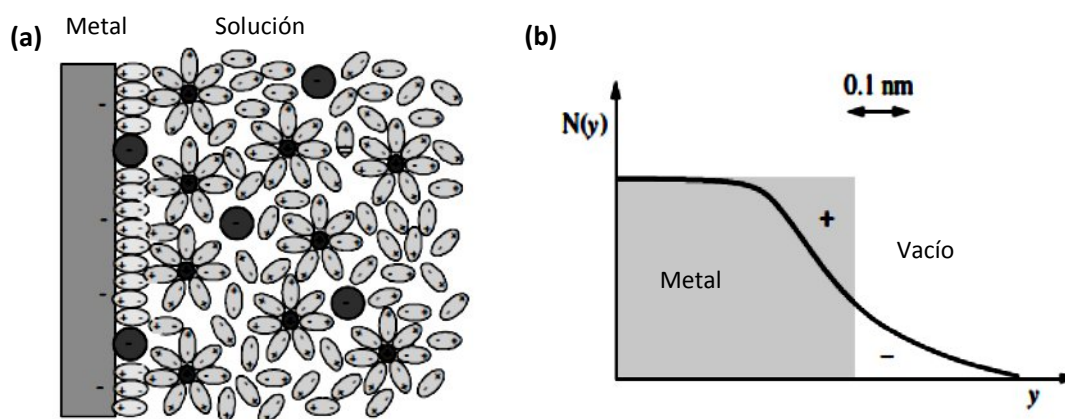


Figura 2.8 (a) Doble capa electroquímica en la interfase metal - electrolito en la presencia de aniones quimiadsorbidos (b) Variación de la densidad de electrones respecto a la distancia de la superficie de un metal.

La doble capa electroquímica describe la estructura de acumulación de carga y separación de carga que ocurre en la interfase cuando un electrodo es sumergido en una solución electrolítica. El exceso de carga en la superficie del electrodo es compensado por la acumulación de un exceso de iones de carga opuesta en la solución. La cantidad de carga está en función del potencial del electrodo. Esta estructura se comporta esencialmente como un capacitor.

La mecánica cuántica ofrece una descripción más realista de este comportamiento. En la superficie del metal, una barrera de potencial retiene los electrones, sin embargo existe una cierta posibilidad de que los

electrones puedan pasar a través de esta barrera y por lo tanto puede existir en la vecindad inmediata de la superficie. La distribución de electrones fuera del sólido depende las propiedades electrónicas de los sólidos y las características de la barrera del potencial^{2-3,7,11}.

2.6.1 Distribución de carga

Distribución de carga. Depende de numerosos factores como son: las propiedades electrónicas del sólido, la adsorción de moléculas de agua y de cationes hidratados y la adsorción química de aniones. Dependiendo del potencial aplicado, la carga del metal puede ser positiva o negativa con respecto al electrolito. En todos los casos, la suma de todas las cargas positivas de la doble capa es igual a las cargas negativas. La Figura 2.8 representa el caso específico de exceso de carga negativa en la superficie del metal. Por otra parte la molécula del agua es dipolar, por lo tanto cuando se adsorbe se orienta según las cargas situadas en la superficie. Generalmente los cationes disueltos son hidratados, por lo cual, son incapaces de aproximarse más cerca a la superficie que la distancia definida por el radio de su capa de hidratación. Los aniones generalmente no son hidratados y algunos de ellos como el cloruro son capaces de adsorberse químicamente sobre la superficie remplazando las moléculas de agua adsorbidas. Este fenómeno se puede dar aún cuando el metal está cargado negativamente.

2.6.2 Análogo de la doble capa eléctrica

Por definición la doble capa es la región de la interfase donde existe una separación de cargas. La neutralidad eléctrica requiere que el valor absoluto de carga sobre el metal por unidad de superficie q_m sea igual al del electrolito adyacente q_s y que los signos de las cargas sean opuestos, esto nos da:

$$q_m + q_s = 0 \quad (2.16)$$

El comportamiento eléctrico de la interfase metal – electrolito puede ser comparado con un capacitor conectado en paralelo a una resistencia (Figura 2.9), el cual es llamado *resistencia de transferencia de carga*, que varía con la corriente y por lo tanto no se comporta como una resistencia óhmica. El circuito eléctrico de la Figura 2.9 es llamado circuito equivalente. Este circuito muestra que cuando la doble capa se carga, una corriente puede atravesar la interfase. Esta corriente es llamada corriente de transferencia de carga o corriente farádica, debido a que de acuerdo con la ley de Faraday, el flujo de la corriente es asociado con una reacción electroquímica en la interfase electrodo – electrolito.

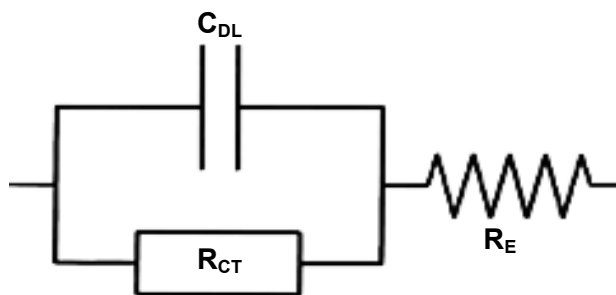


Figura 2.9. Circuito electrónico equivalente

El circuito equivalente para una interfase metal – electrolito con una transferencia de carga, es en consecuencia una combinación paralela de una capacitancia de la doble capa (C_{DL}) y una resistencia de transferencia de carga (R_{CT}). Se debe considerar que el circuito equivalente descrito es de una interfase simple, ya que existen circuitos equivalentes más complicados dependiendo del sistema¹¹.

2.6.3 Modelos de la doble capa

Existen diversos modelos teóricos que describen la estructura de la doble capa, los más comúnmente utilizados son de Helmholtz, de Gouy-Chapman y de Stern.

2.6.3.1 Modelo de Helmholtz

Helmholtz (1879) propuso el primer modelo de la doble capa eléctrica en el cual concibió la separación de cargas en la interfase metal-electrolito y propuso que las cargas en la solución se encuentran adyacentes a la superficie del electrodo, de manera que existen dos planos de carga con polaridad distinta separados por una distancia de orden molecular (Figura 2.10). Helmholtz consideró el ordenamiento de cargas positivas y negativas en forma rígida en ambos lados de la interfase.

Este modelo asume que las cargas positivas y negativas son ubicadas en dos planos separados por una distancia cerca de 0.2 a 0.3 nm, que corresponde a la distancia mínima de separación de iones hidratados de la superficie del electrodo. Helmholtz trató a la doble capa matemáticamente como un simple capacitor, basado en un modelo físico en el cual una capa delgada de iones son adsorbidos en la superficie. La capacitancia de la doble capa no depende del potencial ni de la concentración del electrolito. El potencial de carga de la superficie se disipa linealmente en dirección contraria desde la superficie.^{2,11}

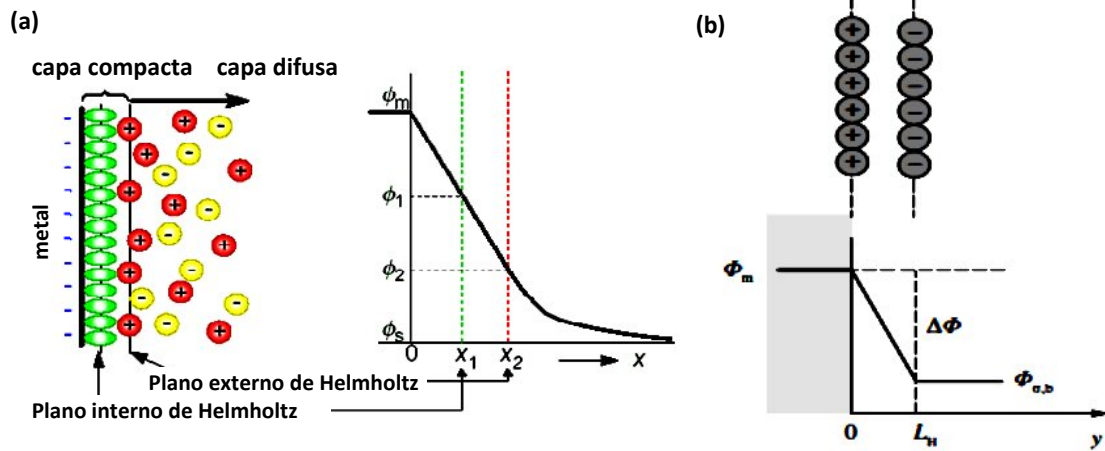


Figura 2.10. Modelo de Helmholtz (a) de la doble capa eléctrica y (b) la distribución de carga.

2.6.3.2 Modelo de Gouy – Chapman.

En electrolitos diluidos, la concentración de los iones tiene influencia en la capacidad de la doble capa. Este comportamiento contradice al modelo de Helmholtz que no considera la concentración. El origen de la dependencia de la concentración de la capacidad de la doble capa esta en el movimiento térmico de los iones. Gouy sugirió que el potencial interfacial en la superficie cargada puede atribuirse a la presencia de un número de iones de un signo dado unidos a la superficie y un número igual de iones de signo opuesto en la solución. Los iones no se alinean en una posición estable y tienden a difundirse en la fase líquida hasta que el potencial creado por su salida restringe esta tendencia (Figura 2.11). Se desarrolla la teoría de la *doble capa difusa* en la cual el cambio de la concentración de iones cercanos a la superficie cargada sigue la distribución de Boltzman^{2,11}.

Por definición una densidad de carga en la capa difusa ρ_z una concentración c_i de iones i en el electrolito y una carga de un ion z_i , la distribución de Boltzman puede ser escrita como:

$$\rho_z = F \sum z_i c_{i,b} \exp \frac{-z_i F \phi}{RT} \quad (2.17)$$

donde $\phi = \phi(y)$ representa el potencial dentro de la doble capa con respecto al del electrolito. Otra consideración es que el espesor de la doble capa disminuye cuando aumenta la valencia y la concentración.

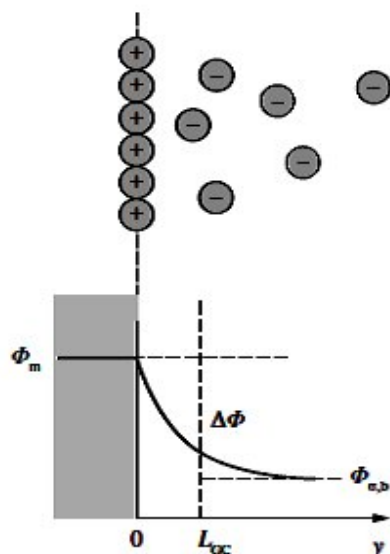


Figura 2.11 Modelo de Gouy – Chapman de la doble capa electroquímica.

2.6.3.3 Modelo de Stern.

Este modelo es una combinación del modelo de Helmholtz y de Gouy – Chapman. La diferencia de potencial entre el metal y el de la solución se compone de dos términos: Δ_H debido a la capa compacta de Helmholtz y Δ_{GC} , debido a la capa difusa de Gouy-Chapman.

$$\Delta = \Delta_H - \Delta_{GC} \quad (2.18)$$

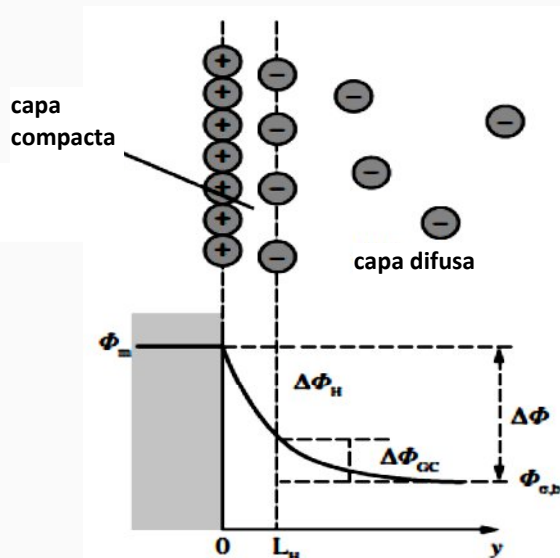


Figura 2.12 El modelo de Stern

Bajo este modelo (Figura 2.12), Stern asumió que es posible que algunos de los iones son específicamente adsorbidos por la superficie en un plano δ y esta capa es conocida como la capa de Stern. La doble capa es formada para neutralizar la superficie cargada y a su vez provoca un potencial electrocinético entre la superficie y cualquier punto de masa suspendida en el líquido. Esta diferencia de potencial es en orden de mili voltios y se conoce como potencial de superficie. La magnitud del potencial de superficie se relaciona con la carga superficial y el espesor de la doble capa. Al salir de la superficie, el potencial cae en forma lineal en la capa de Stern y después en forma exponencial a través de la capa difusa, aproximándose a cero en el límite imaginario de la doble capa. La curva de potencial es útil porque indica la intensidad de la fuerza eléctrica entre las partículas y la distancia a la que esta fuerza actúa. Una partícula cargada se mueve con una velocidad fija en un campo eléctrico, fenómeno conocido como electroforesis. La movilidad de partículas está relacionada con la constante dieléctrica y la viscosidad del líquido y para el potencial eléctrico en el límite entre la partícula en movimiento y el líquido. Este límite es llamado plano de deslizamiento y se define generalmente como el punto en que la capa de Stern y la capa de difusión se encuentran. La relación entre el potencial zeta y el potencial de superficie depende del nivel de iones en la solución.^{2,11}

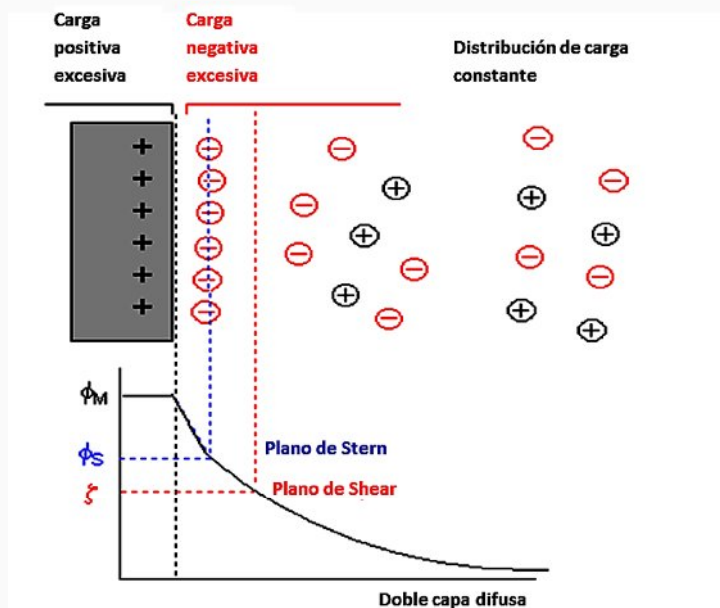


Figura 2.13. Cambio de la densidad de carga a través de la capa difusa en el modelo de Stern.

La Figura 2.13 representa el cambio en la densidad de carga a través de la capa difusa. Una capa se considera rígida unida a un coloide mientras que la capa difusa no lo es. Como consecuencia, el potencial eléctrico en esta unión es relacionado a la movilidad de la partícula y es llamado potencial zeta (Plano de Shear). Aunque el potencial zeta es un valor intermedio, se considera muchas veces más significativo que el potencial de superficie, debido a su relación con la repulsión electrostática.

2.7 Equilibrio químico en la interfase óxido - electrolito

Una superficie de óxido en contacto con una solución acuosa será hidratada, es decir que adquirirá grupos $-OH$. Estos grupos actuarán como ácido o base, debido a la donación o aceptación de un protón. Dependiendo del pH del electrolito, el óxido de la superficie adquirirá una carga negativa o positiva (Figura 2.14). El valor de pH que corresponde a la carga cero de la superficie es llamado punto de carga cero.²

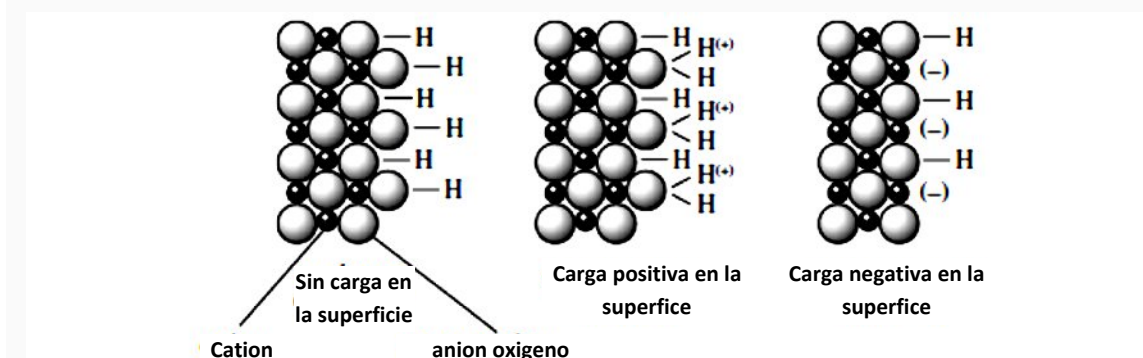


Figura 2.14 Interfase electrodo – óxido (a) óxido neutro (b) óxido cargado positivamente (c) óxido cargado negativamente.

La Figura 2.15 muestra los valores numéricos de puntos isoeléctricos de diferentes óxidos, aunque los valores no son precisos, ya que pueden ser afectados por diferentes parámetros como la naturaleza y concentración del electrolito.²

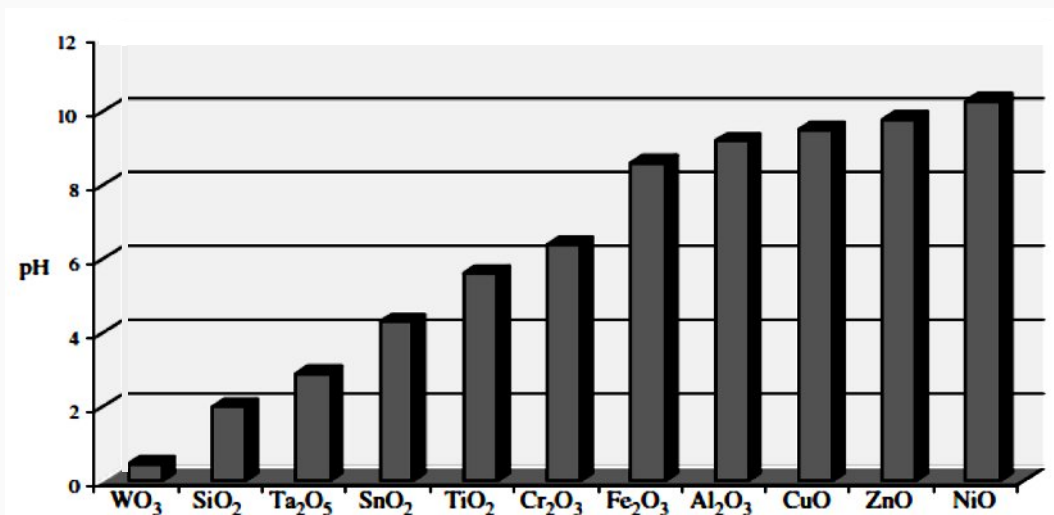


Figura 2.15. Valores numéricos de puntos isoeléctricos de diferentes óxidos.²

2.8 Transición del estado activo al estado pasivo.

Metales pasivos y activos. Los metales en estado pasivo tienen una delgada capa de óxido sobre la superficie, llamada película pasiva, que aísla al metal de su ambiente. Los metales en estado activo están libres de películas. La mayoría de metales y aleaciones que resisten bien la corrosión es debido a su estado pasivo: acero inoxidable, aleaciones de base cromo – níquel, titanio, tantalio, aluminio, etc. El espesor de la película pasiva formada sobre estos metales generalmente es de 1 – 3 nm. La disolución de un metal activo involucra una transferencia de carga en la interfase electrodo – solución, en la cual los iones solubles, hidratados o complejos, son formados y disueltos dentro del electrolito mientras que los electrones liberados fluyen al cátodo o son adsorbidos por un agente oxidante.



La cinética de reacción de disolución activa del metal, obedece la ecuación de Butler – Volmer y, por lo tanto, la densidad de corriente anódica se incrementa monótonamente con el potencial. Cuando un metal pasivo se disuelve, es decir disolución pasiva, los cationes son formados por una reacción de transferencia de carga en la interfase metal – película. Los cationes migran a través de la película pasiva hacia la interfase película – electrolito, donde se disuelven dentro de la solución como iones complejos o hidratados. ²



La ecuación estequiométrica global (ecuación 2.20) es igual para la disolución activa y pasiva, pero dependiendo del número de carga del metal, n , puede variar entre los dos, como se puede obtener en los ejemplos de la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Iones generados dependiendo del estado del metal

Metal	Disolución activa	Disolución pasiva
Hierro	Fe^{2+}	Fe^{3+}
Níquel	Ni^{2+}	Ni^{2+}
Cromo	Cr^{2+}	Cr^{3+}

Cuando una película de óxido está presente, la velocidad de disolución del metal pasivo a un potencial dado es mucho más baja que la de un metal activo, dependiendo de las propiedades de la película pasiva y su solubilidad en el electrolito. Durante la pasivación la velocidad de disolución decrece abruptamente, como se puede observar en la curva de polarización del acero inoxidable en solución de ácido sulfúrico, ilustrada en la figura 2.16. El potencial de corrosión es cercano a -0.3 V. La polarización anódica se dirige a una disolución activa aproximadamente a -0.15 V, donde la densidad de corriente alcanza un máximo. Detrás de este punto, la densidad de corriente y la velocidad de disolución disminuyen drásticamente. El potencial varía suavemente alrededor de 1.1 V, y por encima de este valor, la densidad de corriente aumenta de nuevo, debido a la disolución transpasiva y la oxidación de agua a oxígeno, se hace posible.²

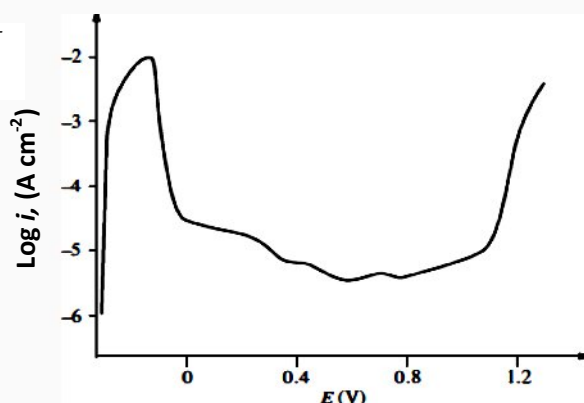
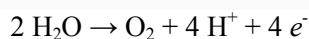


Figura 2.16 Curva de polarización del acero inoxidable Fe-17Cr en 0.5 M H₂SO₄.

Se pueden distinguir tres regiones de potencial en la curva de polarización de un metal pasivo: la región activa, la región pasiva y la región transpasiva. En contraste a las regiones activas y pasivas, el estado de la superficie del metal en la región transpasiva no está bien definido y la capa de óxido puede o no cubrir la superficie.

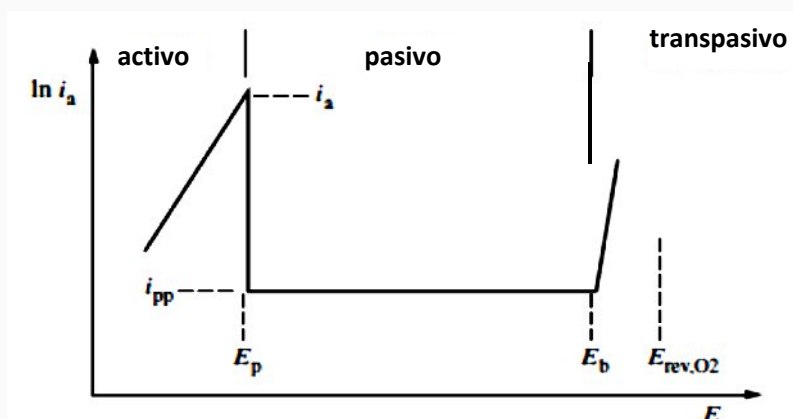


Figura 2.17 Variación de la densidad de corriente anódica parcial frente al potencial para la pasivación de un metal.²

Para que un metal se convierta en pasivo, su potencial debe exceder el potencial de pasivación, una condición que puede ser alcanzada de dos maneras, por polarización anódica (pasivación anódica), y por reacción con un agente oxidante, pasivación espontánea.

2.8.1 Estructura de películas pasivas

La estructura atómica y la estequiometría de películas pasivas de un metal varían con las condiciones de su formación. Algunas películas pasivas que forman los metales resistentes a la corrosión tienen una estructura amorfa. La estructura y velocidad de crecimiento de una película amorfa no refleja la orientación del grano del sustrato. Como resultado, se esperaría que las películas amorfas fueran más homogéneas que las películas cristalinas, lo cual benefició su capacidad de protección al metal. Se ha encontrado por ejemplo, que las películas pasivas del hierro en solución de ácido sulfúrico son cristalinas, mientras que las películas formadas por aleaciones de hierro-cromo con alto contenido de cromo son amorfas. La naturaleza de las películas pasivas del hierro y níquel han sido confirmadas por microscopía de túnel (STM). La Figura 2.18 muestra una imagen de STM de una película de óxido pasiva sobre el hierro formada en una solución buffer de borato, sobre una película depositada por pulverización catódica del metal. El arreglo regular y el espacio de las moléculas de oxígeno indica una orientación de la película pasiva. Existen resultados que demuestran que las películas pasivas del hierro en un pH neutral son cristalinas. Estudios más recientes utilizando STM indicaron que el grado de cristalinidad de las películas pasivas puede variar con el tiempo y con el potencial.

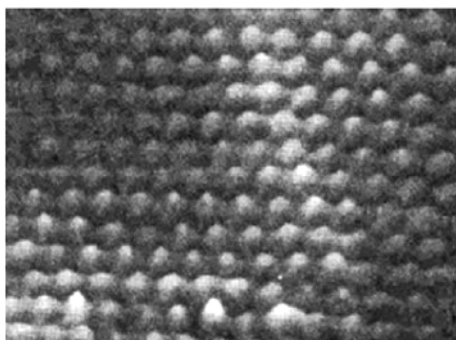


Figura 2.18 Imagen de STM ex situ con resolución atómica de la superficie de la película pasiva formada sobre hierro por polarización anódica en solución amortiguadora de borato de pH 8.4. La imagen demuestra la naturaleza cristalina de la película de óxido.²

2.8.2 Composición química de las películas pasivas

Las películas pasivas son formadas por óxidos de metal que varían con las condiciones experimentales. Normalmente los grupos hidroxilo se encuentran fuera de la superficie de la película. Su presencia es debido

a que la superficie oxidada es hidratada o puede resultar de la precipitación de una delgada capa de hidróxido de la solución. Durante el crecimiento, la película pasiva traspasa pequeñas cantidades de aniones del electrolito: Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , etc. Estos aniones pueden ocupar las posiciones de la red de iones O^{2-} o se localizan en los defectos. Técnicas como la espectroscopia fotoelectrónica de rayos (XPS) que se pueden aplicar para el estudio de películas pasivas, han mostrado la presencia del límite del agua que se manifiesta como una ampliación del pico de oxígeno. Esto indica que el óxido de la película pasiva es hidratado.

Los métodos de análisis de superficie son útiles para el estudio de concentración y del estado de oxidación de los cationes presentes en las películas pasivas. Muy a menudo, el estado de oxidación del catión en la película pasiva corresponde al del óxido más estable: Ni^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ta^{5+} . Los estados de oxidación pueden variar con el potencial.

Una película pasiva de níquel formada en solución alcalina puede contener cationes de Ni^{3+} a altos potenciales. A veces el estado de oxidación de las películas pasivas varía como una función de la distancia de la superficie del metal. Las películas pasivas del hierro, por ejemplo, son cristalinas y se componen principalmente de Fe_2O_3 . Ciertamente contiene una porción de iones de Fe^{2+} cerca de la interfase metal - óxido. De hecho ciertos autores han atribuido una estructura dúplex a la películas pasivas de hierro: una capa externa de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y una capa interna de Fe_3O_4 . La magnetita, Fe_3O_4 , contiene ambos cationes divalentes y trivalentes del hierro, su composición corresponde a la fórmula $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$. Dado a que la película pasiva del hierro es de sólo unas pocas capas atómicas de espesor, en vez de que conste de dos óxidos bien definidos, es más probable que su estequiometría varíe de una manera continua. La estequiometría de la película es descrita por la formula $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ donde γ incrementa desde cero hasta un tercio cuando se mueve de la interface metal - película hacia la interface película - solución.²

2.9 Propiedades electrónicas de los óxidos

Cuando una película de óxido es muy gruesa, para que un electrón atraviere y tome lugar, las propiedades electrónicas intrínsecas de la película controlan la cinética de transferencia de carga en la interfase película - electrolito.

La mayoría de las películas pasivas son semiconductoras, pero sus propiedades electrónicas pueden variar ampliamente. La Figura 2.19 proporciona las energías de valencia y las bandas conductoras de diferentes óxidos, relativo al nivel de vacío. También indica el potencial estándar de varias reacciones redox para las especies presentes en el electrolito en la escala electroquímica.

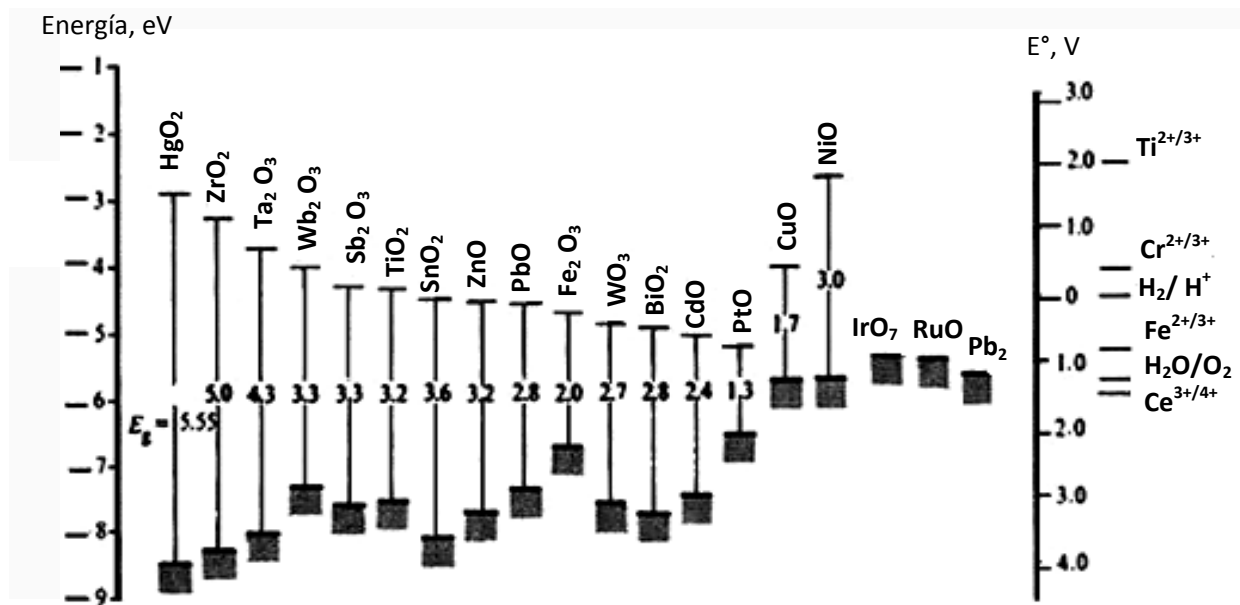


Figura 2.19 Banda de energía de diferentes óxidos semiconductores y potenciales estándar de la reacciones redox de transferencia de electrones.

Por ejemplo, los óxidos de IrO_2 , RO_2 y PbO_2 son conductores metálicos, todas sus bandas son permitidas. Los óxidos de Ti, Fe, Sn, Sb, Nb, Bi, W son semiconductores de tipo-*n*, mientras que los óxidos de Co, Ni y Cr son semiconductores de tipo-*p*, sus bandas no permitidas son del orden de 2 a 3 eV. Los óxidos de Ta, Zr, Hf y Al son aislantes porque sus bandas no permitidas exceden la energía de banda 4 eV.

2.10 Influencia de los productos de corrosión

La naturaleza física de los productos de corrosión a menudo tiene mayor influencia en la velocidad de corrosión. Los productos de corrosión se pueden clasificar en tres clases:

- Iones disueltos
- Película porosa
- Películas compactas

La corrosión de metales en ambientes ácidos normalmente produce cationes hidratados o complejos que se disuelven en el electrolito y se difunden lejos de la superficie del metal. A menudo, no afectan la velocidad de corrosión de manera apreciable. En ambientes neutrales o básicos, incluso algunas veces en soluciones ácidas, los productos de corrosión son a menudo ligeramente solubles; por lo tanto se precipitan en la

superficie del metal en la forma de hidróxidos o sales de metales formando una película porosa o no compacta. Esta película no protege al metal de la corrosión, aunque pueden retardar su velocidad. El óxido formado sobre la superficie del acero expuesto a una superficie húmeda es un ejemplo de este tipo de producto de corrosión.

Películas compactas, en particular películas de óxido, forman una barrera entre el metal y su ambiente, por lo tanto protegen al metal. La corrosión del hierro en un ambiente seco, se detiene después de la formación de una película de óxido que tiene un espesor de sólo unos pocos nanómetros. En ciertos metales, las películas compactas también se forman en ambientes húmedos o líquidos, que son conocidas como *películas pasivas*, y se presentan sobre aceros inoxidable en ambientes acuosos, sobre el aluminio expuesto al aire húmedo o el acero al carbono en ambiente alcalino, por ejemplo. La velocidad de corrosión de metales cubiertos con una película pasiva usualmente es muy baja. En altas temperaturas, bajo condiciones de corrosión seca, cationes y aniones pueden difundirse más fácilmente a través de la película compacta de óxidos. La película por lo tanto crece progresivamente su espesor y este proceso corresponde a una reacción de corrosión.^{2,11}

2.11 Campos de aplicación de Inhibidores de corrosión en soluciones acuosas

Los inhibidores de corrosión son aditivos que detienen o hacen más lenta la corrosión en metales y aleaciones. En general, los inhibidores son agentes químicos, añadidos a la solución de electrolito, su efecto consiste en que migran preferentemente hacia la superficie del ánodo o del cátodo y producen una polarización por concentración o por resistencia. Así como algunas especies químicas, como las sales por ejemplo, causan corrosión, otras especies químicas la inhiben. Los cromatos, silicatos y aminas orgánicas son inhibidores comunes en soluciones acuosas. Los mecanismos de inhibición pueden ser un poco complejos, por ejemplo, en el caso de las aminas orgánicas, el inhibidor es adsorbido sobre los sitios anódicos y catódicos y anula la corriente de corrosión, otras promueven la formación de una película protectora sobre la superficie del metal. Los inhibidores también se pueden incorporar en un recubrimiento protector, cuando sucede un defecto en el recubrimiento, el inhibidor se dirige desde el recubrimiento hacia el defecto y se controla la corrosión.^{5,10}

La mayoría de los inhibidores de corrosión que se aplican en soluciones acuosas, generalmente se utilizan en sistemas con tres tipos de ambiente:

1. Aguas naturales, proveedores de agua, aguas industriales de enfriamiento, procesos de enjuague, con pH en el rango de 5 a 9.

2. Soluciones acuosas de ácidos que generalmente se utilizan para procesos de limpieza de metales tales como el “pickling” o decapado, que consiste en un decapado para la remoción de óxidos e incrustaciones, en la fabricación o formado de metales, o en procesos de limpieza después de la producción del metal.
3. En la producción primaria y secundaria de aceites y refinado y sus procesos de transportación.

La corrosividad del agua es influenciada perceptiblemente por concentraciones de especies disueltas, incluyendo gases, pH, temperatura, materia suspendida, y bacterias.

2.12 Factores influenciables en la aplicación de inhibidores de corrosión en soluciones acuosas.

Composición del ambiente líquido. La composición iónica del ambiente, la presencia de sales y de gases disueltos, tienen una considerable influencia en el funcionamiento de los inhibidores. En sistemas acuosos cercanos a pH neutros, existen la presencia de iones que tienden a oponerse a la acción de los inhibidores, los cloruros y los sulfatos son los ejemplos más comunes de estos iones agresivos, también iones como los haluros, sulfuros, nitratos, ejercen efectos similares. Por lo tanto, la concentración adecuada del inhibidor para proteger al metal, dependerá de la concentración de estos iones agresivos. Hay pruebas de laboratorio que han proporcionado algunas relaciones cuantitativas entre la concentración del inhibidor y la concentración de iones agresivos, en aceros suaves o dúctiles, esta relación se puede representar mediante la ecuación 1:

$$\log C_i = K \log C, + \text{constante} \quad (2.23)$$

Donde C_i , es la concentración del inhibidor, C es la concentración del ion y K es la valencia relativa del ion respectivo.

Aunque los haluros sean agresivos en soluciones cercanas a neutras, también pueden ser utilizados para mejorar la acción de inhibidores en la corrosión ácida. Sin embargo hay variaciones entre los haluros, por ejemplo, los iones cloruro (Cl^-) favorecen la fractura por corrosión bajo esfuerzo del Ti en metanol mientras que los iones yoduro tienen una acción inhibidora. Por otro lado, los sólidos en suspensión y las impurezas gaseosas pueden también afectar al pH del sistema lo que puede llevar a disminuir la eficacia del inhibidor. El escape o evolución de gases en líquidos refrigerantes del motor es un ejemplo en el cual la corrosión puede ocurrir a pesar de la presencia de inhibidores.¹⁰

Condiciones de la superficie del metal. Cuando las superficies de metal se encuentran lisas o limpias, generalmente requieren una concentración más baja de inhibidor que para la protección de superficies ásperas o sucias. Por ejemplo, algunos resultados demuestran que la eficacia del benzoato es particularmente susceptible a la preparación superficial. La presencia de aceite, de grasa o de productos de corrosión en superficies de metal también afectará a la concentración de inhibidor requerida, por lo que una limpieza previa en el equipo antes de la adición del inhibidor puede ser necesaria, ya sea una limpieza mecánica o química. Para una buena evaluación de un inhibidor de corrosión es necesario considerar las condiciones de superficie del metal en el campo práctico, ya que se podrían tener algunas consecuencias por la mezcla de estos contaminantes con el inhibidor.

pH del sistema. Todos los inhibidores tienen un rango de pH en el cual son más eficaces, el control del pH en la solución cercano a neutro es a menudo el rango nominal para asegurar la eficacia continua de los inhibidores de corrosión. Los nitritos pierden su eficacia debajo de un pH de 5.5 a 6.0; los polifosfatos se deben utilizar entre pH 6.5 y 7.5; los cromatos, aunque son menos susceptibles a los cambios de pH, generalmente se utilizan en pH 8.5; los silicatos se pueden utilizar sobre rango amplio pero la relación $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$, depende del valor de pH de agua.

Temperatura del sistema. Cuando los inhibidores se utilizan en un rango de 0-100 °C, se puede encontrar que las concentraciones pueden llegar a ser más altas en el rango más alto de temperatura. Por ejemplo, el polifosfato es un tipo de inhibidor de éstos. En otros casos, la temperatura puede favorecer la acción del inhibidor, debido a una mejor disolución o favoreciendo la velocidades de reacción.

Concentración del inhibidor. Todos los inhibidores requieren de una mínima concentración para ser efectivos. En algunos casos, la velocidad de corrosión puede ser acelerada cuando los inhibidores aplicados se encuentran por debajo de su concentración crítica. No solo la concentración inicial es importante, sino los métodos para mantenerla durante el servicio del equipo.

Efectos mecánicos. La corrosión se puede iniciar o intensificar por la acción conjunta de factores mecánicos. La presencia de tensiones del material, fatiga, fricción o cavitación. Por lo tanto no siempre puede ser posible utilizar los inhibidores con éxito en estas situaciones y tendrán que ser requeridos otros métodos de prevención de la corrosión.

Aireación y movimiento del líquido. Para la mayoría de inhibidores dentro de los sistemas acuosos cercanos a pH neutro, es necesaria una fuente de oxígeno disuelto para que funcionen correctamente. El oxígeno disuelto presente en las soluciones que están en equilibrio con aire atmosférico es adecuado para este

fin, pero en sistemas que han sido desairados, pueden no ser completamente eficaces para inhibidores del tipo no-oxidante. Incluso a sistemas aireados el transporte del oxígeno y del inhibidor a la superficie de metal es asistido por el movimiento de la solución. De hecho, las soluciones estancadas pueden requerir concentraciones más altas de inhibidor que sistemas de circulación. Se ha demostrado, por ejemplo, que los polifosfatos (aplicados normalmente soluciones que tienen flujo) pueden inhibir bajo condiciones estáticas pero en concentraciones mucho más altas. Sin embargo, hay casos en que la aireación excesiva tiene un efecto nocivo sobre el desempeño del inhibidor.^{5,9-11}

2.13 Elección de un inhibidor de corrosión

Una de las consideraciones más importantes en la elección de un inhibidor de corrosión para procesos de sistemas de aguas, es la naturaleza del metal, ya que un inhibidor puede no tener siempre el mismo efecto en metales distintos. En la Tabla 2.3, se muestra una guía de la efectividad de varios inhibidores para metales en soluciones.^{5,12}

Tabla 2.3. Guía general de efectividad de inhibidores de corrosión, en soluciones acuosas en un rango de pH de 6 a 9.

Metal	Tipo de Inhibidor						
	Cromatos	Nitritos	Benzoatos	Boratos	Fosfatos	Silicatos	Taninos
Acero suave	Efectivo	Efectivo	Efectivo	Efectivo	Efectivo	Razonablemente Efectivo	Razonablemente Efectivo
Hierro fundido	Efectivo	Inefectivo	Inefectivo	Variable	Efectivo	Razonablemente Efectivo	Razonablemente Efectivo
Zn y Aleaciones de Zinc.	Efectivo	Inefectivo	Inefectivo	Efectivo	-----	Razonablemente Efectivo	Razonablemente Efectivo
Cobre y aleaciones de cobre	Efectivo	Parcialmente efectivo	Parcialmente efectivo	Efectivo	Efectivo	Razonablemente Efectivo	Razonablemente Efectivo
Aluminio y aleaciones de aluminio	Efectivo	Parcialmente efectivo	Parcialmente efectivo	Variable	Variable	Razonablemente Efectivo	Razonablemente Efectivo
Uniones de soldadura plomo-estaño	-----	Agresivo	Efectivo	-----	-----	Razonablemente Efectivo	Razonablemente Efectivo

En general, cuando se escoge un inhibidor de corrosión se debe obtener la información necesaria de las variables del proceso, donde se desea aplicar, tales como:

- El tiempo efectivo de protección (1 semana, 1 mes, 1 año, etc.)
- El método de aplicación (inmersión, aspersión, cepillado, etc.)
- Tipo de protección requerida (en proceso, almacenamiento o embarque).
- Manejo de la pieza y eliminación de la huella digital.
- Tipo y espesor del recubrimiento deseado.
- Condiciones de almacenaje, empaque y/o embarque (condiciones de temperatura, humedad y condiciones ambientales).
- Métodos de remoción (si son requeridos).
- Interacción con procesos subsecuentes, si no es removido.
- Requerimientos ambientales, de salud y de seguridad.
- Tipo de producto deseado (Base Aceite/Solvente o Base Agua).

2.15 Descripción de las características de los inhibidores inorgánicos.

2.15.1 Molibdato de sodio

El molibdato de sodio es una sal de fórmula Na_2MoO_4 . Su forma es tetraédrica con dos cationes de sodio coordinados con cada anión de molibdato (VI). Generalmente se encuentra en su forma hidratada $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. El molibdato de sodio fue sintetizado por primera vez por el método de hidratación. Una síntesis más conveniente es hecha por la disolución de MoO_3 en hidróxido de sodio, a 50 °C y 70 °C, mediante filtrado de los productos de cristalización. La sal anhidra es preparada por el calentamiento a 100 °C.⁵



Figura 2.20 Estructura de **(a)** Molibdato de sodio **(b)** Ion molibdato.

El ion molibdato (MoO_4^{2-}) es un oxoanión de molibdeno en estado de oxidación 6 y de estructura discreta. Los oxoaniones de molibdeno pueden ser de estructuras poliméricas discretas o extendidas, las últimas sólo se encuentran en estado sólido. Los oxoaniones más grandes son miembros de un grupo de compuestos denominados polyoxometalatos (iones poliatómicos, generalmente aniones de tres o más oxoaniones de metales de transición unidos por átomos de oxígeno) y debido a que contienen un solo tipo de metal generalmente se les llama isopolimetallatos.¹³

Las longitudes típicas de los enlaces M-O son de aproximadamente 1.97 Å para puentes no terminales. Para puentes M-O-M es de aproximadamente 1.9 Å. Los iones de óxido en los aniones tienen un radio iónico de 1.40 Å; el del molibdeno VI es mucho menor, aproximadamente de 0.59 Å.¹⁴ Existen similitudes entre las estructuras de los molibdatos y los óxidos de molibdeno (MoO_3 , MoO_2 y los óxidos de corte cristalográfico: Mo_9O_{26} y $\text{Mo}_{10}\text{O}_{29}$) cuyas estructuras también contienen envueltos iones de oxígeno cercanos.¹⁵

Equilibrio en solución acuosa. Cuando el trióxido de molibdeno MoO_3 , se disuelve en solución alcalina, se producen aniones de MoO_4^{2-} . Como el pH se reduce, las primeras especies formadas son los heptamolibdatos en lugar de los aniones más pequeños.



A medida que el pH se reduce se forma el octamolibdato y aniones de más de 8 molibdatos; probablemente cerca de 16 a 18 átomos de Mo están presentes en la solución.



Sin embargo, controlando el pH, la temperatura y tiempos largos de precipitación puede causar que compuestos con iones que no parecen estar en solución sean precipitados. Las especies tetraédricas simples de molibdato son estables en soluciones neutras y alcalinas. Estas especies se condensan y se polimerizan por hidrólisis ácida en especies MO octaédrico y especies MO. La condensación ocurre en pasos definidos y comienza aproximadamente a pH 6 para formar el ion heptamolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$). La reacción se completa a pH 4.5. Entre pH 1.5 y 2.9, una condensación a $\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{4-}$ es completada. A un pH 0.9, el punto isoeléctrico, el ácido molíbdico ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) va a precipitar. Aún, en un pH inferior, las especies catiónicas de dioxomolibdeno VI (MoO_2^{2+}) son formadas. Por lo tanto, el tipo de especies de molibdato presentes en la solución varían de acuerdo al pH y la concentración.¹⁶⁻¹⁹

Aplicación. Los molibdatos son utilizados en la industria en la inhibición de la corrosión, ya que es un inhibidor anódico no oxidante. Cuando se agrega molibdato de sodio, se reduce significativamente la adición de nitrito en fluidos inhibidos con nitrito-amina y mejora la protección contra la corrosión de fluidos de sales de carboxilato. Se aplica preferentemente en vez de nitrito en las aplicaciones industriales de tratamiento de aguas, donde la corrosión galvánica se puede presentar potencialmente. El uso del molibdato de sodio como inhibidor de corrosión tiene la ventaja de ser más amigable al medio ambiente debido a su baja toxicidad, reemplazando en este campo a los cromatos principalmente. Las sales de molibdato son químicamente parecidas a las sales de cromato y actúan de forma similar a los inhibidores de corrosión anódicos.

El molibdato de sodio tiene la ventaja de que la dosificación baja en ppm permiten una menor conductividad en aguas de circulación. Otra ventaja es que el molibdato ofrece buen desempeño en niveles de 50-100 ppm que el nitrito de sodio en un rango de 800 o más ppm. Aplicando bajas concentraciones de molibdato la conductividad se mantiene en un mínimo y los potenciales de corrosión galvánica, disminuyen.²⁰

Los compuestos de molibdeno fueron inicialmente utilizados en pigmentos. Los molibdatos han sido también aplicados en anticongelantes como inhibidores de corrosión. Su aplicación incrementó al ser empleados en aguas de recirculación y enfriamiento, tratamientos de aguas y aguas naturales, reemplazando a los cromatos. En circuitos de refrigeración cerrados con bajas pérdidas de agua, se consigue una protección muy efectiva manteniendo niveles de molibdato altos (>100 ppm –mg/L-). En sistemas de recirculación abiertos, las pérdidas de agua hacen que los programas con altos niveles de molibdato resulten poco económicos. Si se aplican niveles bajos de molibdato (~10 ppm –mg/L-) junto con otros inhibidores de corrosión en circuitos abiertos, según algunos usuarios se consigue mejorar la actuación de los inhibidores restantes. En estas aplicaciones, el molibdato sirve también para facilitar el seguimiento y el control del programa.^{5,9,20-21}

En soluciones neutras y alcalinas, la corrosión del hierro es debida a la formación de una película de óxido de hierro hidratada, que no es protectora y permite el paso de los iones de hierro a través de la película de óxidos, promoviendo una corrosión continua. La adición de molibdato a una solución aireada conteniendo hierro da como resultado una adsorción de molibdato y oxígeno en la superficie del metal, de tal forma que se forma un óxido pasivo.²² El molibdato inicialmente adsorbido forma molibdato ferroso, el cual después es oxidado a molibdato férrico. El molibdato férrico es el que previene la difusión de iones ferrosos e impide la penetración por difusión de iones agresivos tales como el cloruro.^{1, 9, 23} Análisis de superficie de películas pasivas sobre la superficie de hierro expuesto a soluciones con inhibidor de molibdato, mostraron molibdeno hexavalente.²⁴⁻²⁶ La película pasiva formada sobre acero dúctil a pH de 8.5 contuvo una monocapa de molibdato de $23 \text{ \AA}^2$ basada en el cálculo de los tres átomos de oxígenos en el primer plano.⁹

La pasivación del acero inoxidable 304 por molibdato en ausencia de oxígeno, se le ha atribuido al potencial redox y al intercambio de corriente desarrollado en la superficie del metal debido a la adsorción de los aniones de molibdato. La inhibición de corrosión en aceros dúctiles en medios ácidos (pH 3-5) fue menos efectivo que en soluciones neutras y alcalinas (pH 9.0). Las películas de MoO_2 son formadas indicando la reducción del molibdeno del estado hexavalente al estado trivalente.¹⁶ En soluciones ácidas, los molibdatos forman isopolimolibdatos, que a diferencia del molibdato, no se consideran buenos inhibidores de corrosión. Por otra parte, los isopolimolibdatos dan buena protección contra la corrosión por picaduras de acero inoxidable debido a una repasivación en la picadura del hierro, por la formación de molibdatos insolubles en la picadura.¹⁹

La inhibición de corrosión por molibdato en aluminio, cobre, estaño, zinc, cadmio, titanio, bronce y soldaduras de plomo ha sido reportada.²⁶⁻³⁰ La inhibición en aluminio ha sido reportada a pH 7 y 9 atribuida a la adsorción del molibdato en las picaduras y la presencia de molibdeno hexavalente y tetravalente en la película que cubre a las mismas.^{16,30} La posible existencia de molibdato de aluminio ha sido reportada en soluciones con pH 9. La pasivación anódica de zinc en solución de aireada en pH de 7 a 9 y de estaño en pH de 3.5 a 8 debida al molibdato mostró la presencia de molibdeno tetravalente y $\text{Sn}(\text{OH})_4$ y molibdato sobre zinc y estaño respectivamente.¹⁶

Mecanismo de inhibición del molibdato en aceros. Para dar una descripción más real del mecanismo de acción, se exponen tres situaciones experimentales:

- a. La transición activa-pasiva que consiste en la formación de una película inicialmente en una superficie libre de óxido en un potencial crítico o corriente. El molibdato y cualquier otro reactivo puede interactuar con la superficie anódica del acero (puede ser probable que sea hidroxilado tanto en soluciones ácidas como en alcalinas, o que puedan afectar la solubilidad de las especies inicialmente formadas de Fe^{2+}).¹⁶
- b. La pasivación es formada por un gel como una película de $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ donde el molibdato y co-reactivos pueden ser incorporados desde la iniciación de la formación de esta película, o en procesos subsecuentes.
- c. La modificación de una película de óxidos ya existente natural, como suele suceder en situaciones reales.

Electroquímica. El efecto catódico del Mo (VI) parece ser insignificante en el mecanismo de inhibición. Su comportamiento como inhibidor anódico, especialmente en conjunto con otros formadores primarios de películas, se manifiesta en:

- a. Mediciones de potenciales de corrosión
- b. Mediciones potencioestáticas de corriente-voltaje, incluyendo voltametría lineal.
- c. Mediciones de impedancia de corriente alterna

Con algunas observaciones, se puede concluir¹⁶ de experimentos realizados en laboratorio que:

- a. El Mo (VI) promueve la pasivación del acero activo, por la formación de películas más protectoras.
- b. Se reduce la corriente de pasivación, es decir, la corriente que fluye a través de la película pasiva es reducida.
- c. Amplia el rango de pasivación anódica, por ejemplo, el cambio del potencial de picaduras a valores más anódicos.
- d. Promueve la repasivación de las picaduras generadas durante un barrido anódico hacia la transpasivación.

Presencia de Mo en la superficie. La detección y estimación del molibdeno en las películas formadas sobre la superficie de los metales, incluyendo al acero, se ha probado difícilmente. Técnicas como XPS, espectroscopia de Auger, espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) y retrodispersion de las partículas Rutherford han sido aplicadas exitosamente. Generalmente, en cualquier formulación del inhibidor, el Mo es encontrado principalmente en las superficies de acero que han sufrido transiciones de activo – pasivo o pasivo – activo. La detección y cuantificación de Mo en superficies previamente pasivadas sumergidas en solución de molibdato VI ha sido baja, independientemente de las técnicas analíticas aplicadas. Recientes análisis *in situ* han mostrado que se debe a que el Mo (VI) es débilmente absorbido, si es abundante. De cualquier forma hay pérdidas considerables en los análisis durante el manejo *ex situ*.^{16, 31}

Mecanismo. No hay evidencia actual que presente que el Mo (VI) modifique la cinética o el mecanismo de disolución activa de la capa libre de hierro. Probablemente el favorecimiento de la transacción activa-pasiva, es debido a la formación del molibdato de fierro (III) que contribuye a la polarización necesaria del electrodo.¹⁷ Mediciones de impedancia han demostrado que el molibdato (VI) estabiliza el óxido natural en metales no procesados. Este óxido se disuelve lentamente en aguas de enfriamiento, sin embargo la impedancia del electrodo aumenta en presencia del molibdato.^{22,32-35} Actualmente, hay una aceptación de la teoría que propone la adsorción del molibdato en la superficie de óxido porosa, probablemente por un proceso

de intercambio de iones. Esta adsorción produce una película impermeable a otros iones, particularmente Cl^- y SO_4^{2-} . Aunque esta teoría no ha sido del todo comprobada experimentalmente, es consistente con el conocimiento actual que se tiene acerca de la adsorción de aniones y cationes sobre las especies minerales de $\text{FeO} \cdot \text{OH}$.¹⁶ La naturaleza del óxido de la superficie está sujeta aún en el proceso de investigación. Una discusión actual asociada a la estructura del agua, el significado de porosidad, la identificación de sitios de adsorción, y la naturaleza del enlace de adsorción. Existe un acuerdo actual de que el punto isoeléctrico para el $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ alrededor de pH 8 o mayor sugiere que es necesaria una alcalinidad para optimizar el intercambio de ion MoO_4^{2-} .¹⁶ Finalmente, se puede concluir que el uso de Mo (VI) en ausencia de co-pasivadores no debe subestimarse, aunque el Mo (VI) no es un fuerte pasivador, se le considera eficaz al mejorar las propiedades de la barrera de óxido u otras películas.^{2, 16}

La sinergia del molibdato con otros agentes pasivos. El comportamiento del molibdato con otros agentes formadores de películas, es difícil de discutir debido a la química de la superficie formada, pues el molibdato puede formar complejos con las otras especies del electrolito. Los sistemas sinérgicos pueden proveer la formación de una película pasiva primaria más fácilmente que únicamente por Mo (VI), aún en la presencia de un agente oxidante. Al alcanzar las condiciones químicas correctas, la adición del molibdato promueve la formación de la película primaria, al reducir la corriente pasiva (es decir, incrementando la impedancia de la superficie pasivada) y extender el rango anódico de pasivación. Las películas de barrera formadas por Mo (VI) y el óxido natural más protectoras son obtenidas en la superficie del acero al carbono. Por lo general, la química de la película formada implica la deposición del agente pasivante en el óxido natural de la superficie. Sin embargo algunos agentes quelantes en las superficies activas, el óxido parece ser desplazado y resulta en la formación de una película delgada. Por ejemplo, el comportamiento del citrato y fosfato, cada uno en presencia del molibdato, contrastan considerablemente. Películas protectoras son obtenidas con el citrato, pero delgadas. Películas protectoras también son obtenidas con ortofosfato pero involucra películas de mayor grosor. Por lo que no es posible generalizar el comportamiento del molibdato en presencia de otras especies pasivantes.¹⁶

Análisis del comportamiento electroquímico del Na_2MoO_4 en soluciones de sulfato de sodio. En la Figura 2.21 se describe el comportamiento de las propiedades de inhibición del molibdato de sodio en solución de 0.1N Sulfato de sodio (Na_2SO_4). La intensidad de corrosión incrementa cuando la concentración de Na_2MoO_4 está por debajo de un cierto valor crítico de concentración. En altas concentraciones, después de éste valor crítico, se reduce significativamente la velocidad de corrosión. Para $5 \cdot 10^{-2}$, mol/l de concentración, la corrosión se detiene completamente. En soluciones más diluidas (30 mg/l NaCl + 70 mg/l Na_2SO_4), se pueden aplicar concentraciones extremadamente bajas de inhibidor (200 mg/l) y pueden reducir enormemente

el proceso de corrosión. Por otra parte, en soluciones con alto contenido de cloruros de 200 mg/l la concentración del inhibidor debe alcanzar de 1000 a 2000 mg/l.²⁰

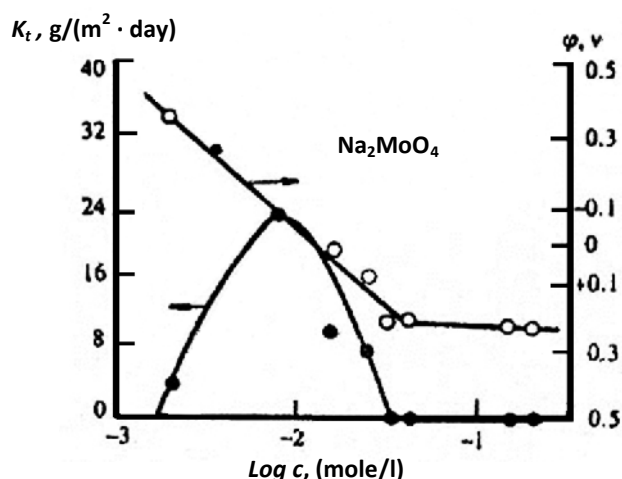


Figura 2.21. Efecto del molibdato de sodio en la velocidad de corrosión real y potencial del acero en solución de Na_2SO_4 0.1 N.

Cuando el molibdato de sodio es añadido a un electrolito, en concentraciones adecuadas para la protección del acero, su potencial cambia a valores positivos, después de ello, aún cuando se incremente la concentración, prácticamente no hay cambios en el potencial. Una comparación de la curva de intensidad de corrosión con una curva de potencial, muestra que un cambio positivo en el potencial es a veces acompañado por un incremento en la intensidad de corrosión y a veces por una disminución. Debido a esto, es imposible juzgar únicamente el comportamiento del proceso de corrosión de acuerdo a la variación del potencial.

En la Figura 2.22, se muestra un estudio de la reacción anódica de la ionización del metal, revela que aunque pequeñas adiciones hacen que el potencial se desplace positivamente, la polarización del electrodo cambia pero muy poco. Esto implica que el cambio del potencial positivo es dictado principalmente por un cambio en la cinética del proceso catódico. Altas concentraciones del inhibidor promueven una fuerte polarización anódica del electrodo (1 gr/l), siendo ésta asociada con la adsorción específica del inhibidor y la consolidación de la unión química como el cambio del potencial hacia valores positivos. Un estudio de la velocidad de disolución del acero como una función del potencial usando el método de pasivación química también confirma que existen diferentes mecanismos de acción de bajas y altas concentraciones del molibdato de sodio. El cambio del potencial del acero en dirección positiva de valores en estado estacionario dirige primeramente a una aceleración de la reacción anódica, como de hecho, se podría esperar del conocimiento de la cinética electroquímica. De cualquier forma la reacción es acelerada sólo hasta que los

valores de potencial alcanzan alrededor de -0.1 V, después el proceso tiende a hacerse más lento. A un potencial aproximadamente de $+0.2$ V el electrodo se convierte completamente pasivo. Debido principalmente a la depolarización catódica, ésta causa la precipitación de los óxidos pasivantes, en este caso, también el oxígeno disuelto en el electrolito.²⁰

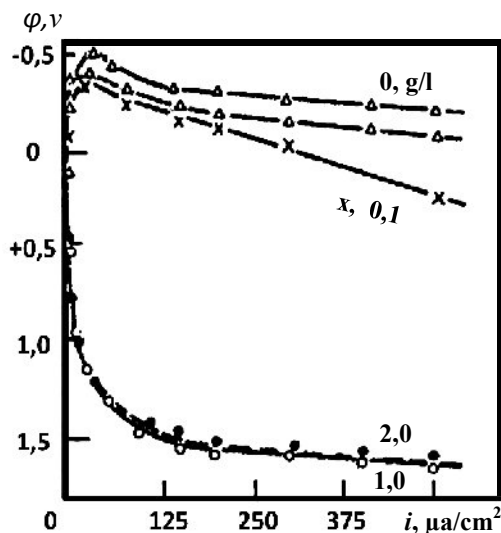


Figura 2.22 Efecto del molibdato de sodio en la disolución anódica del acero en solución buffer carbonato-bicarbonato (pH=9).

De los estudios electroquímicos, realmente aun no se ha clarificado la condición del papel que juega el molibdato de sodio cuando se utiliza como inhibidor indirecto, pero forma parte directa en la formación de capas protectoras pasivas, las cuales incluyen óxidos de molibdeno de baja valencia. Si comparamos las curvas catódicas de polarización obtenidas en una solución buffer durante un estudio de reacción de reducción del oxígeno en ausencia del molibdato de sodio, y su presencia en la solución, entonces es posible detectar un ligero incremento en la corriente de difusión límite y una reducción del sobrepotencial para una reacción en la región cinética. De cualquier manera, todavía no es posible acertar que este efecto esté asociado a la reacción de reducción del molibdato, puesto que no hay puntos de inflexión en las curvas, que señalen la aparición de un nuevo proceso de despolarización. El cambio catódico de la curva de polarización en dirección positiva, aparentemente debido a la estabilización superficial del metal, que ocurre como resultado de la adsorción específica, algo que podría adjudicarse a la reducción del inhibidor. En la región del potencial negativo en presencia del molibdato se observa una reducción leve del sobre potencial de la reacción, que se puede relacionar a la participación del molibdato en la despolarización catódica seguida de su reducción.^{16, 20}

2.15.2 Nitrito de sodio

El nitrito de sodio es una sal sódica de la familia de los nitritos de fórmula NaNO_2 . Cuando está puro, es un polvo blanco ligeramente amarillento cristalino. Es muy soluble en agua y es higroscópico. También es oxidado lentamente por el oxígeno en el aire a nitrato de sodio NaNO_3 . El compuesto es un fuerte agente oxidante. Es utilizado en la manufactura de compuestos nitrosos y orgánicos, en el teñido de telas en material textil, en fotografía como un reactivo de laboratorio, productos químicos de goma y también como inhibidor de corrosión.

Los nitritos son considerados como inhibidores anódicos. Son utilizados ampliamente principalmente sistemas de recirculación cerrados y sistemas de aguas de enfriamiento. Las concentraciones de protección deben ser similares a las concentraciones de aniones agresivos en el agua, tales como los cloruros. Por lo general los iones de sulfato intervienen más prominentemente que los iones cloruro en la protección contra la corrosión por nitritos. El nivel de protección debe ser por lo menos de una concentración de nitrito que dividida entre la concentración de iones agresivos, de un cociente de valor 1: $[\text{NaNO}_2] / [\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4] = 1$. El rango de aplicación es de 500 a 750 mg/l (ppm) a pH mayores a 7.5. El nitrito puede contribuir a las picaduras del acero al carbón cuando la concentración está por debajo de la concentración crítica. También puede acelerar la corrosión en medios ácidos, por debajo de pH 4. La oxidación del nitrito a nitrato por nitrobacteria ha sido un problema contrarrestado por el uso de biocidas.²⁰

Tabla 2.4. Propiedades de protección del nitrito de sodio en función de la concentración de cloruro de sodio.

C_{NaCl} , % peso	C_{NaNO_2} , % peso	$C_{\text{NaNO}_2} / C_{\text{NaCl}}$	t, hr	E, mV	Estado de la superficie del metal
0.5	0.20	0.4	20.5	-11	Corrosión
0.5	0.35	0.7	49.5	+272	Protección
0.5	0.45	0.9	43.0	+285	Protección
0.5	1.00	2.0	122.0	+300	Protección

En ausencia de iones agresivos, como agua destilada, la concentración de protección del nitrito de sodio, se encuentra entre 10^{-5} y 10^{-4} mol/l, de acuerdo a varias investigaciones. Las concentraciones también dependen de la temperatura, sin embargo el patrón del cambio de velocidad de corrosión en función de la concentración del nitrito de sodio es el mismo en temperaturas de 80-100°C, que a temperatura ambiente. También la concentración de iones agresivos en la solución, exige altas concentraciones del inhibidor, generalmente mayores que las mismas concentraciones de los iones agresivos en la solución. La corrosión es propiciada cuando la relación de concentración del inhibidor para un total de concentración de iones

agresivos es menor a 1.⁵ En la Tabla 2.4 se muestran las propiedades del nitrito en función de las concentraciones de iones agresivos en la solución.

También es importante resaltar que las propiedades de pasivación de los iones del nitrito, usualmente se ha relacionado al hecho de que contribuye en la formación de películas de óxido de Fe_2O_3 sobre la superficie del acero de tal modo que impide el proceso de disolución anódica. El óxido protector formado por el uso de nitritos es el resultado de la siguiente reacción ⁹:



Se han realizado estudios del comportamiento en soluciones diluidas, 30mg NaCl, + 70 mg/l Na_2SO_4 , en soluciones simulando aguas de enfriamiento con concentración de sales de Na_2SO_4 0.1 N. Los resultados mostraron que las propiedades inhibitoras del nitrito de sodio dependen fuertemente de la concentración de los iones agresivos en el electrolito, como se mencionó anteriormente. La Figura 2.23 muestra que la velocidad general de corrosión del acero en electrolitos diluidos en función de la concentración del nitrito de sodio. Las curvas muestran un pico máximo, indicando que bajas concentraciones promueven la corrosión. Una cierta concentración la cual puede determinarse como crítica, donde se encuentra el pico máximo de la Figura 2.23, promueve la velocidad de corrosión, a concentraciones más altas por arriba de esta concentración crítica, la velocidad comienza a disminuir rápidamente, hasta inhibir el proceso.²⁰

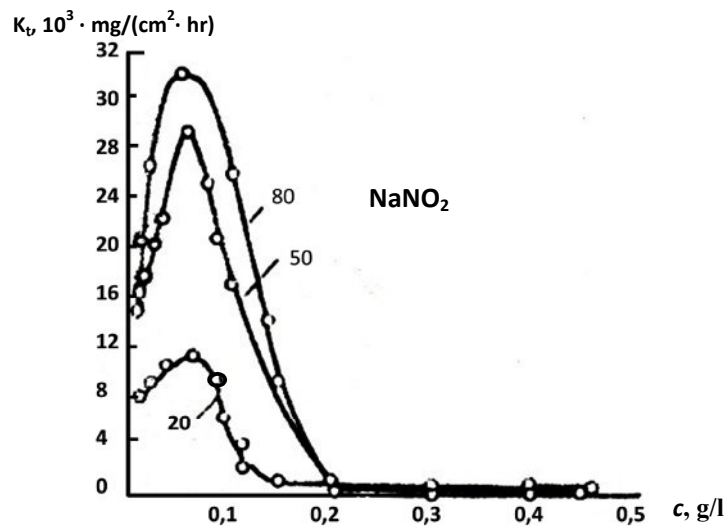


Figura 2.23. Efecto del nitrito de sodio sobre la corrosión del acero en electrolitos 30 mg/l NaCl + 70 mg/l Na_2SO_4 .

En la Figura 2.24, se muestra en la primera región, extendiendo del potencial de estado estacionario a $E = 0.0$ v (potencial parcial de paginación), el electrodo se encuentra en estado activo. El efecto del inhibidor causa un cambio en el potencial hacia valores positivos en orden con las leyes de la cinética electroquímica, lleva un incremento en la velocidad de corrosión. En la segunda región de la curva, el metal se encuentra en estado pasivo-activo y un cambio positivo en el potencial y entonces, ahora, un cambio en dirección positiva del potencial da como resultado una disminución en la velocidad de corrosión.

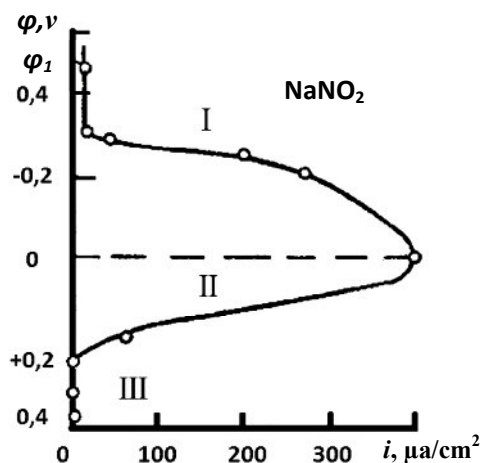


Figura 2.24. Velocidad de disolución real del acero en función del potencial en presencia del nitrito de sodio en 0.1 N Na₂SO₄.

Comenzando de un potencial cerca de 0.220 V, el acero se convierte completamente en pasivo, que corresponde a la tercera región de la curva. Así como cambia el potencial del metal, más allá del potencial de pasivación parcial, las propiedades de pasivación de los iones de nitrito comienzan a manifestarse cada vez más con respecto a la reacción anódica y esto facilita el paso del metal al estado pasivo. En los rangos típicos de potencial para estados pasivos-activos. El hecho de que el grado en que la superficie es cubierta por los iones no cambia, significa que la eficiencia del proceso catódico sigue siendo constante.²⁰

2.15.3 Fosfatos

Los fosfatos son sales del ácido fosfórico. El fosfato de sodio es una forma genérica de definir a las tres diferentes sales de sodio y del ácido fosfórico (H₃PO₄).⁵

- Fosfato monosódico (NaH₂PO₄)
- Fosfato disódico (Na₂HPO₄)
- Fosfato trisódico (Na₃PO₄)

Los fosfatos comúnmente son utilizados como inhibidores de corrosión principalmente en sistemas de enfriamiento, sistemas para proveer agua e instalaciones de poder. Las propiedades protectoras de los monofosfatos en aguas frescas se pueden evaluar de los datos presentados en la Tabla 2.5.²⁰

Tabla 2.5. Velocidad de corrosión del acero St. 45 (Kg), efecto protector (γ), y el pH de las soluciones de fosfatos.

Na ₃ PO ₄				Na ₂ HPO ₄			NaH ₂ PO ₄		
C _p , %	Kg	γ	pH	Kg	γ	pH	Kg	γ	pH
(peso)	g/(m ² ·hr)			g/(m ² ·hr)			g/(m ² ·hr)		
0	0.0830	1	6.9	0.0830	1	6.9	0.0830	1	6.9
0.1	0.0021	39.9	11.2	0.0050	16.6	8.5	0.0020	4.1	6.5
0.2	0.0017	48.9	11.7	0.0041	20.8	8.4	0.0300	2.7	6.4
0.5	0.0016	51.8	11.9	0.0028	30.0	8.4	0.0390	2.1	5.7
1.0	0.0016	51.8	12.4	0.0016	51.8	8.6	0.0700	1.1	5.3
2.0	0.0016	51.8	13.0	0.0018	46.0	9.0	0.1000	-	4.8

La tabla muestra que con un incremento en la concentración de Na₂HPO₄ y en especial Na₃PO₄, la velocidad de corrosión disminuye marcadamente ($\gamma = 16$ a 50). Las propiedades protectoras de los fosfatos son directamente dependientes del pH que ellos mismo generan. Otros estudios muestran que Na₃PO₄ y Na₂HPO₄ pueden incrementar la verdadera velocidad de corrosión cuando se aplican en concentraciones inadecuadas (Figura 2.25), es decir, que no protegen completamente la superficie, cuando existe una pasivación parcial en el electrodo, cambiando el potencial hacia valores positivos.²⁰

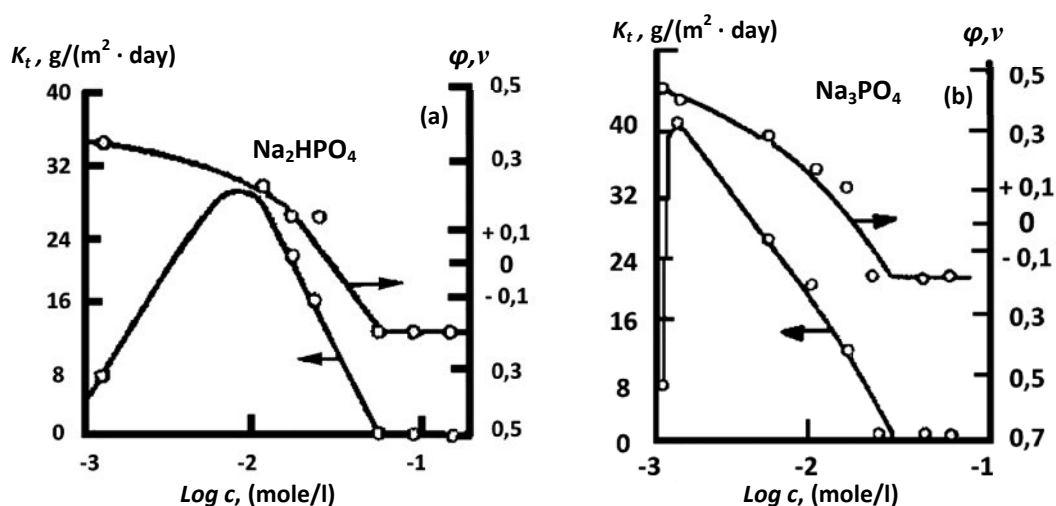


Figura 2.25. Efecto de la adición de fosfatos a una solución de Na₂SO₄ 0.1N, en la velocidad de corrosión y potencial del acero.

Los fosfatos son efectivos en presencia de oxígeno. A menudo se utiliza el fosfato disódico en conjunto con fosfato trisódico como tratamiento efectivo contra la corrosión en aguas de enfriamiento, calderas y sistemas de recirculación. El fosfato disódico tiene la característica en general de actuar como agente amortiguador de pH.

Un estudio de la composición de películas protectoras formadas sobre acero empleando el método de difracción de electrones, mostró que las películas consistieron de una mezcla $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cuando Na_2HPO_4 fue empleado; y de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con trazas de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cuando Na_3PO_4 fue empleado.⁵

2.15.4 Silicatos

El silicato de sodio (también llamado metasilicato de sodio ó vidrio soluble) es una sustancia inorgánica de fórmula Na_2SiO_3 que se encuentra en soluciones acuosas y en forma sólida, en compuestos como el cemento, impermeabilizadores, refractores y en procesos textiles. Se forma cuando el carbonato de sodio y el dióxido de silicio reaccionan para formar silicato de sodio y dióxido de carbono:



El silicato de sodio se disuelve en el agua directamente, produciendo una solución alcalina. Forma parte de un grupo de compuestos relacionados que incluyen el ortosilicato de sodio, Na_4SiO_4 ; el piroxilicato de sodio, $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, y otros. Todos son vidriosos, sin color y solubles en agua. En soluciones ácidas, el ion silicato reacciona con los iones de hidrógeno para formar ácido silícico. Cuando este ácido es calentado y se tuesta, forma gel de sílice, que es una sustancia dura y vidriosa.^{5,9,20}

Los compuestos de silicatos son de composición variable $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$, que pueden formar sistemas complejos coloidales en soluciones acuosas con propiedades fisicoquímicas específicas. Obtener una buena protección por silicatos, depende ampliamente del conocimiento de sus propiedades. Las soluciones de silicato de sodio de alto modulo contienen las siguientes partículas:

1. Iones, Na^+ , OH^- , SiO_3^{2-} , HSiO_3^- , $n\text{SiO}_5^{2-}$:
2. Moléculas, Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, H_2SiO_3 , $\text{SiO}_2 \cdot n\text{NaOH}$:
3. Formación de complejos: $(\text{SiO}_3)_x$, $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_x$, $(\text{SiO}_2)_x$, $[n\text{SiO}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]^2$, $(\text{SiO}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \gamma\text{SiO}_3$, etc.

Los silicatos han sido empleados como inhibidores de corrosión por más de 60 años. Debido a la composición compleja de los sistemas coloidales que forma, sus propiedades protectoras dependen del pH, temperatura, composición de la solución como el contenido de sales que contribuyen a la precipitación de partículas coloidales. La inhibición de corrosión por picaduras es más efectiva en soluciones de silicato que en soluciones de cromato y nitrito. La película protectora formada en la superficie del metal por silicatos se considera formada por un gel hidratado de sílice y el óxido del metal.^{5, 9, 20}

La estabilidad del SiO_2 va en función de la concentración de los iones de hidrógeno. Ciertos valores de pH promueven el engrosamiento de las partículas de sílice y la precipitación del gel. Por lo tanto, se puede producir una película parcialmente protectora lo que puede ocasionar la corrosión localizada. Es de vital importancia establecer los valores límite de pH en que no se observe la coagulación. Como regla general, soluciones ácidas y alcalinas contribuyen a un estado estable de trazas de SiO_2 .

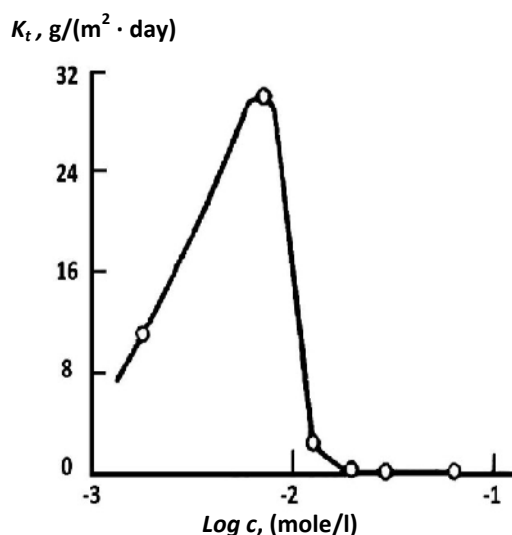


Figura 2.26. Velocidad de corrosión del acero, en función de la concentración de silicato de sodio en solución de Na_2SO_4 0.1 N.

La dependencia de la velocidad de corrosión en función de la concentración del silicato de sodio por ejemplo, en solución acuosa de Na_2SO_4 0.1 N, se muestra en Figura 2.26. A bajas concentraciones la corrosión aumenta, pero en altas concentraciones protege completamente al acero, situación muy parecida al comportamiento de otros inhibidores de corrosión inorgánicos, estudiados, donde se determina una concentración crítica.²⁰

También se ha observado que en concentraciones de silicatos de 10 a 100 mg/l que proveen una efectiva protección contra la corrosión en sistemas de flujo, no tienen el mismo efecto en sistemas cerrados en aguas

estancadas, por lo tanto se requieren concentraciones mucho más altas. También es importante destacar que es necesario aumentar la concentración cuando aumenta la temperatura, esto es debido a que el silicato no puede actuar como un depolarizador catódico. Cuando el electrodo es parcialmente pasivado puede intensificar la corrosión debido a la aceleración de la velocidad normal del proceso catódico de la reducción de oxígeno. Cuando los silicatos son añadidos a electrolitos diluidos, el potencial del electrodo de acero cambia a valores negativos, haciéndose cada vez más negativo con respecto al tiempo. Esto indica que el proceso catódico es inhibido. En altas concentraciones donde se sabe que se protege al acero, su potencial cambia hacia valores positivos. La habilidad de estos cambios depende de la concentración y se involucra en ambos procesos, catódicos y anódicos. La polarización catódica del fierro incrementa considerablemente cuando se añaden los silicatos, donde las regiones de las curvas típicas para las reacciones de reducción del oxígeno desaparecen. Con eso, el electrodo de trabajo comienza a funcionar en un régimen de difusión.⁵

2.16 Métodos de evaluación en el estudio de los inhibidores de corrosión

Para determinar la eficiencia, caracterizar las propiedades y conocer el comportamiento de los inhibidores de corrosión, se utilizan diversos métodos convencionales que involucran el análisis químico, la inspección de los especímenes de prueba o por medio de la instrumentación. La elección de un método de evaluación de un inhibidor de corrosión es compleja y depende de la naturaleza de la capa protectora adherida al material base. Sin embargo, esta naturaleza de capa depende a su vez de multitud de factores como: potencial de electrodo, concentración de inhibidor, condiciones hidrodinámicas, naturaleza del medio, propiedades de la superficie, interacción entre inhibidor y sustrato, etc., además, no es posible asignar un solo mecanismo de acción a un inhibidor porque el mecanismo puede variar con las condiciones experimentales.

De los resultados de los ensayos de corrosión, se pueden establecer las variaciones de la superficie del material, el tipo de ataque y el agente corrosivo. Ya que es de gran importancia conocer el mecanismo de acción de los inhibidores empleados, es deseable conocer la composición y calidad de las películas protectoras formadas, óxidos del metal que contribuyen a la pasivación de la superficie así como los productos de corrosión que puedan ser formados al final del proceso. Existen dos métodos principales para la evaluación de un inhibidor de corrosión:

- Métodos de análisis superficial
- Ensayos de corrosión

2.16.1 Métodos de análisis superficial

Con la utilización de estos métodos se pretende determinar la interacción química entre el inhibidor y la superficie del metal. Los métodos de microscopia y espectroscopia acopladas proporcionan esta información. Entre las técnicas empleadas se encuentran^{1,3,37} :

- Espectroscopia de infrarrojo y ultravioleta
- Espectroscopia de Raman
- Microscopia de barrido electrónico (SEM) acoplado a
- Espectroscopia de energía dispersiva – difracción de rayos-X (EDS)
- Espectroscopia Auger
- Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).
- Microscopia de fuerza atómica
- Espectrometría de masas
- Resonancia magnética nuclear
- Elipsometría
- Análisis termogravimétricos y de cromatografía gaseosa
- Medida de la tensión superficial de las soluciones inhibidas

A continuación se describen brevemente las técnicas más comunes en el estudio de la corrosión:

-Espectroscopia de infrarrojo. Esta técnica se aplica más a medios con compuestos de sustancias orgánicas o inhibidores orgánicos. El espectro infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula. La caracterización del metal-interfaz del líquido se ha realizado tradicionalmente con técnicas electroquímicas principalmente. Al complementar técnicas de Infrarrojo (IR), en medidas electroquímicas, es posible obtener la información atómica y molecular de compuestos adsorbidos o los compuestos de películas de los productos de las reacciones en la superficie del electrodo en ambientes electroquímicos. Una aplicación importante dentro de ensayos de corrosión es la adsorción del hidrógeno, previo a la reacciones de disolución donde se generan protones. Se ha observado en investigaciones del platino en soluciones ácidas que el hidrógeno se fija por adsorción en diversos estados en un rango de potencial antes de la evolución del hidrógeno. También ha sido utilizado para el estudio de películas orgánicas formadas en las superficies de los metales, con la finalidad de

caracterizar su composición, así como también en análisis cuantitativos de acuerdo a las intensidades de longitud de onda³⁷.

- *Espectroscopia de Raman*. Es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico ó inorgánico permitiendo así su identificación. Se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, que por lo general procede de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fotones u otras excitaciones en el sistema, por lo que la energía de los fotones láser se desplaza hacia arriba o hacia abajo. Normalmente, la muestra se ilumina con un rayo láser. La luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador. Las longitudes de onda cercanas a la línea láser, debidas a la dispersión elástica de Rayleigh, son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida se dispersa en un detector. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Esta técnica no requiere de una previa preparación del material y es una prueba no destructiva.³⁷

- *Microscopia de barrido electrónico y difracción de rayos X*. La técnica de microscopia de barrido (SEM) se utiliza para la observación y análisis de superficies suministrando información de relieve, textura y tamaño, forma de grano y cuando es acoplado al método de difracción de rayos X (EDS), proporciona la composición química elemental de muestras minerales y biológicas. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un SEM, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto y pueden ampliar los objetos 200, 000 veces o más. El SEM - EDS es un instrumento bastante útil en la caracterización de superficies metálicas en el estudio de corrosión, en el análisis de películas protectoras, formación de óxidos, corrosión por picaduras, recubrimientos, entre otros.^{2,37}

Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS). Es una técnica de superficie altamente sensible, que provee información de composición, permitiéndonos identificar y cuantificar los elementos químicos en la región superficial de un polímero sólido y darnos información también del estado de los enlaces, su número de oxidación y funcionalidad. El XPS es una espectroscopia semi-cuantitativa y de baja resolución espacial que habitualmente se utiliza para estimar la estequiometría (con un error del 10% aproximadamente), y el estado químico así como la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. Los espectros XPS son obtenidos cuando una muestra es irradiada por rayos X (habitualmente el

ánodo puede ser de Al o Mg) al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Para una medición de XPS se requieren condiciones de alto vacío debido a que a presiones mayores, la tasa de adsorción de contaminación sobre la muestra puede ser de varias monocapas atómicas por segundo y puede impedir la medición de la superficie que realmente se quiere analizar.^{2,37}

Espectroscopía Auger. La emisión electrónica Auger es un fenómeno físico en el cual la desaparición de un electrón interno de un átomo causa la emisión de un segundo electrón. El segundo electrón emitido es llamado electrón Auger. La espectroscopía de electrones Auger es una técnica analítica usada en la ciencia de superficies y en la ciencia de materiales. Se basa en el proceso emisión Auger por medio del bombardeo de una muestra con rayos X o electrones energéticos, se mide la intensidad o número de cuentas como función de la energía cinética de los electrones emitidos de la superficie de la muestra, algunos de los cuales son los característicos electrones Auger. Típicamente los electrones Auger son emitidos a energías menores a 1000 eV, y en este rango de energías los electrones solo pueden provenir de las primeras capas superficiales; Por lo tanto la técnica Auger es altamente sensible a la composición química de la superficie. La espectroscopía Auger es considerada como una espectroscopía superficial, al igual que el XPS.²

2.16.2 Tipos de ensayos de Corrosión

Existen diversos métodos para establecer el mecanismo electroquímico, análisis de cinética y en especial velocidades de corrosión en un sistema. Dentro de los principales métodos para el cálculo de velocidad de corrosión y cálculo del porcentaje de eficiencia de un inhibidor, principalmente se aplican dos tipos, que son los ensayos electroquímicos y ensayos gravimétricos.

Las pruebas gravimétricas es uno de los métodos más comunes para predecir velocidad de corrosión en tiempo real, que consiste en pruebas de inmersión de los especímenes, en el medio de interés. La determinación de la velocidad de corrosión se hace por la pérdida de peso de la muestra. Sin embargo, por el consumo de tiempo es un método no muy deseable, y éste puede tomar desde varios meses hasta años. De ahí que sean los ensayos electroquímicos empleados para caracterizar el comportamiento del metal así como el efecto del medio sobre su superficie.

Los ensayos electroquímicos pueden ser potenciodinámicos, donde son técnicas aceleradas independientes del tiempo y potenciostáticos que son dependientes del tiempo. La mayoría de las técnicas se desarrollan en una celda convencional de tres electrodos: de trabajo (metal de interés), referencia y contraelectrodo.¹

2.16.3 Ensayos electroquímicos

La aplicación de pruebas electroquímicas principalmente se enfoca en el control y medición de las propiedades fundamentales de las reacciones electroquímicas. Aplicando técnicas electroquímicas es posible el control del potencial electroquímico a niveles deseados para medir la corriente resultante. De manera similar, el potencial puede ser medido en celdas donde la corriente es controlada. La resistencia o polarización, son elementos que a través de la celda pueden ser medidos. Entre los métodos electroquímicos más utilizados, figura el de la medida de resistencia a la polarización. El método consiste en la aplicación de un sobrepotencial, respecto del potencial de equilibrio, lo suficientemente pequeño como para no alterar el sistema pero suficiente como para poder conocer cuál es el comportamiento del electrodo en ese medio frente a las reacciones de oxidación y de reducción. Conociendo estas fundamentales propiedades proporcionan una evaluación de los cambios y efectos de los materiales y el ambiente sobre el comportamiento de corrosión, así como su mecanismo. Las curvas de polarización es un tipo de ensayo electroquímico que nos permite medir en un plazo corto de tiempo, velocidades y probables mecanismos fisicoquímicos de corrosión.

Las técnicas electroquímicas más empleadas al estudio de la corrosión en presencia de inhibidores son:

- Medición del potencial de circuito abierto.
- Voltamperometría y voltametrías cíclicas.
- Curvas de polarización potenciodinámica y potencioestáticas.
- Resistencia a la polarización lineal.
- Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La elección de cada uno de ellos, depende de los factores del sistema, concentraciones, composiciones del metal, pH, temperatura, tiempo de exposición, metalurgia del metal y el tipo de electrolito. A continuación se proporciona una breve descripción de los métodos más utilizados en los procesos de inhibición.^{1,3,11}

Medición del Potencial de circuito abierto. La medición del potencial de circuito abierto es una herramienta útil que nos proporciona la variación del potencial de un metal en un medio específico, con el tiempo. Se define como potencial de circuito abierto aquel potencial que alcanza un metal frente a la acción de un electrolito. En corrosión galvánica se puede medir a través de un voltímetro y un electrodo de referencia conectado a éste, y sumergido en el electrolito, mientras que una extensión del voltímetro mide el potencial diferencial entre el metal más noble o cátodo y el metal más activo o ánodo.

Polarización potenciodinámica. Es una técnica electroquímica acelerada de corrosión que a través del análisis de las curvas trazadas proporciona información relevante como la velocidad de corrosión, la transición del estado activo – pasivo, y el efecto del inhibidor de corrosión en la reacción de media celda. Las curvas de polarización potenciodinámicas son generadas por la conexión del espécimen de interés (también aplica a un electrodo de trabajo que simule al escaneo de un potenciostato, que aplica un barrido de potencial. La grafica resultante es la corriente trazada (log) en función del potencial que comienza en el potencial de corrosión E_{corr} y procede en dirección anódica o catódica dependiendo del barrido. Con potenciales menores a E_{corr} se obtiene las corrientes catódicas, y para mayores que E_{corr} corrientes anódicas. La polarización potenciodinámica es particularmente efectiva para materiales que su comportamiento de polarización es independiente del tiempo. Es rápido, relativamente fácil y da una razonable predicción cuantitativa de la velocidad de corrosión en diferentes sistemas. Las técnicas potencioestáticas se prefieren para la polarización dependiente del tiempo.

Polarización cíclica. Esta técnica es muy utilizada para conocer la sensibilidad de un material a la corrosión por picaduras, principalmente para el acero y sus aleaciones.

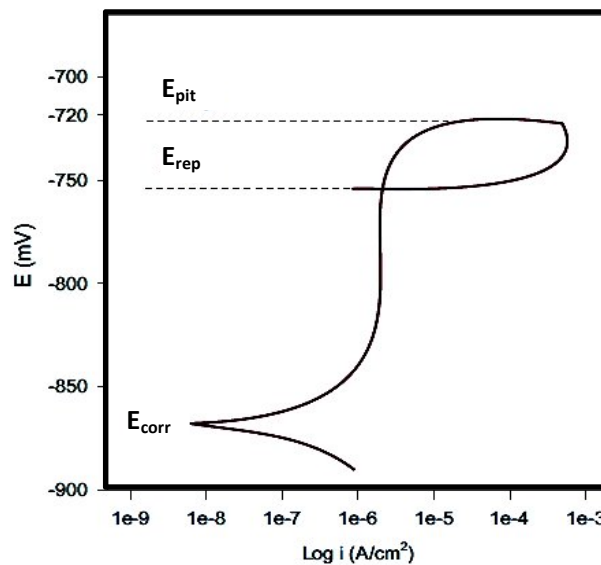


Figura 2.27. Diagrama corriente – potencial de la técnica polarización cíclica.

Es una técnica potenciodinámica, donde se aplica un barrido anódico desde E_{corr} hasta el potencial donde la corriente comienza a incrementar intensamente. Este potencial se le llama potencial de picaduras E_{pit} (Figura 2.27). En este punto el potencial se invierte y el barrido ahora es catódico. Este barrido continúa hasta que cruza la curva anódica o hasta que la corriente tienda a cero. Al llegar a este punto, el potencial se le

conoce como potencial de repasivación E_{rep} . Entre los valores de los potenciales E_{rep} y E_{pit} , se dice que el proceso es metaestable donde las picaduras se nuclean y se propagan, por debajo de los valores de E_{rep} las picaduras no nuclean ni se propagan. El potencial se barre en un solo ciclo y el tamaño de la histéresis relacionada a la cantidad de picaduras, se examina junto con las diferencias de los potenciales críticos E_{corr} , E_{pit} y E_{rep} , ya que cuando E_{corr} es menor a E_{pit} y E_{rep} se dice que el material es resistente a la picaduras en ese medio.¹

Voltamperometría cíclica. En corrosión esta técnica puede ser empleada para la identificación de las especies del medio que interactúan con el electrodo de trabajo que contiene el metal de interés. Mediante la voltametría cíclica es posible identificar las reacciones de reducción y oxidación en el proceso, y si éstas son o no, reversibles. La voltamperometría cíclica consiste en variar de una manera cíclica el potencial de un electrodo estacionario inmerso en una solución en reposo y medir la corriente resultante. La señal de excitación es un barrido de potencial lineal con una onda de forma triangular. Las velocidades de barrido simétricas triangulares pueden variar desde milivoltios por segundo hasta cientos de voltios por segundo. Esta señal de excitación triangular de potencial barre el potencial del electrodo de trabajo en dirección de ida y vuelta entre dos valores designados. El triángulo regresa a la misma velocidad y permite la visualización de un voltamperograma completo con las formas de las ondas anódicas (oxidación) y catódicas (reducción), unas sobre la otra como se muestra en la figura 2.28. La corriente en el electrodo de trabajo se mide en condiciones de difusión controlada y de transferencia de masa.³⁸

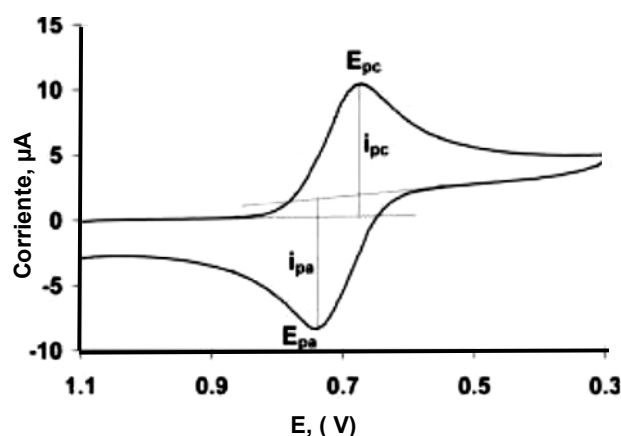


Figura 2.28. Voltamperograma potencial – corriente de la técnica de voltamperometria cíclica.

Los parámetros importantes en un voltamperograma cíclico son las magnitudes de la corriente anódica en el pico anódico i_{pa} , de la corriente catódica en el pico catódico i_{pc} , el potencial del pico catódico E_{pc} , el

potencial del pico anódico E_{p_a} , y el potencial de semipico $E_{p_{1/2}}$, que es potencial al cual la corriente es la mitad de la corriente del pico correspondiente.

- *Espectroscopia de Impedancia electroquímica*. (EIS por sus siglas en ingles) Es un método electroquímico empleado en estudios de corrosión, el cual se basa en una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo, que contiene el metal de interés, y se determina la respuesta correspondiente. El procedimiento experimental mas comúnmente usado se aplica una pequeña señal de potencial aun electrodo y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias. El equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial – tiempo y corriente – tiempo, que da como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denominan “Espectros de impedancia”. Los espectros de impedancia obtenidos, suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, que se componen de elementos como resistencias (R), capacitancias (C) e inductancias (L).

La corriente alterna tiene como ventaja ser en función del tiempo y de la frecuencia. Cuando se aplican frecuencias de orden KHz, la onda de tipo senoidal es tan rápida que circula a través de un medio como si estuviese en corto circuito. Al ilustrar el modelo de la interfase electrificada, se tienen diferentes componentes que se asemejan a los elementos eléctricos, los cuales pueden representar a los elementos de los circuitos equivalentes propuestos que describen eléctricamente la interfase metal – electrolito (Figura 2.29).

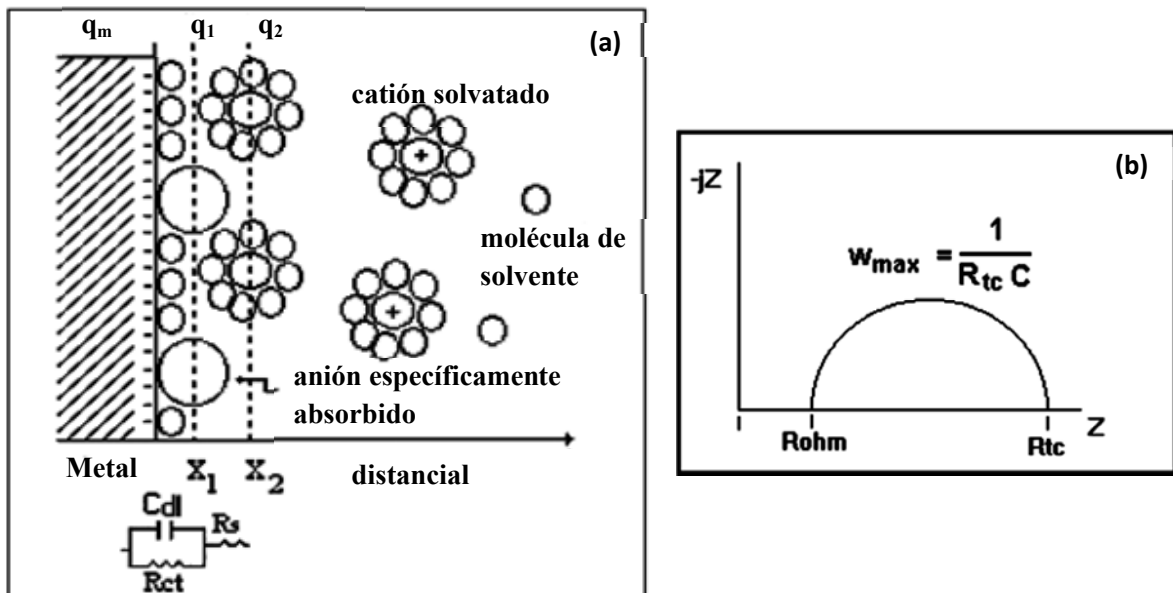


Figura 2.29. Similitud de (a) la interface electrificada con un circuito equivalente correspondiente (b) al espectro de impedancia.

En este caso, el más sencillo, la zona compacta tiene similitud con un capacitor (C_d), el electrolito (zona difusa) una resistencia al paso de corriente y la resistencia característica de un metal a reacciones anódicas se representan con la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}).³⁷⁻³⁹

-Medición de corriente galvánica por amperometría de resistencia cero. Esta técnica analiza la variación de la corriente generada durante la corrosión galvánica con el tiempo. La prueba consiste en la inmersión de un electrolito de dos metales diferentes (un ánodo y un cátodo) conectados eléctricamente a través de un amperímetro de resistencia cero que mide la intensidad de corriente galvánica que circula entre ambos. Con este método, la corriente galvánica es la que se origina entre el par y será diferente a la velocidad de corrosión, que vendrá dada por la suma de la velocidad de corrosión galvánica y la de corrosión bajo condiciones de corrosión libre, a menos que éste último sea despreciable. El equipo para aplicar la técnica de amperometría de resistencia cero (ZRA) contiene un amplificador operacional que mantiene 0 Voltios entre sus terminales de entrada.¹⁻³

Capítulo 3

Metodología Experimental

3.1 Metodología.

La metodología experimental ha sido establecida considerando alcanzar el objetivo de tesis planteado al inicio del proyecto. Las técnicas de medición y análisis aplicadas fueron desarrolladas con la finalidad de cubrir los siguientes puntos:

- Caracterizar el comportamiento electroquímico del acero al carbono, cobre, y el par galvánico cobre – acero al carbono en presencia del molibdato de sodio solo y en combinación con nitrito de sodio, silicato de sodio y difosfato de sodio en agua tratada, con bajo contenido de sales y sólidos disueltos.
- Analizar y caracterizar la superficie de los metales después de la exposición a los inhibidores de corrosión.
- Reformular la combinación de los inhibidores de corrosión ensayados para optimizar su uso de manera efectiva en la inhibición de la corrosión galvánica de cobre – acero al carbono en diferentes condiciones de temperatura e hidrodinámica.

Los experimentos llevados a cabo para alcanzar los tres puntos anteriormente descritos fueron llevados a cabo mediante técnicas electroquímicas y análisis de superficie. El desarrollo de las actividades se describe en el diagrama de la Figura 3.1. Los principales estándares (ASTM)⁴⁰⁻⁴⁶ para asegurar la correcta aplicación de los métodos de evaluación serán:

- G1-03, 2003 "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens",
- G3-89, 2004, "Standard Practice for Conventions Applicable to electrochemical Measurement".
- G5-94, 2004 "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements"
- G15-08, 2008 "Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing "
- G31-72, 2004, "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals"
- G71-81, 2003, "Guide for Conducting and Evaluating Galvanic Corrosion Test in Electrolytes".
- E60-98 (2004) "Standard Practice for Analysis of Metals, Ores, and Related Materials by Molecular Absorption Spectrometry"

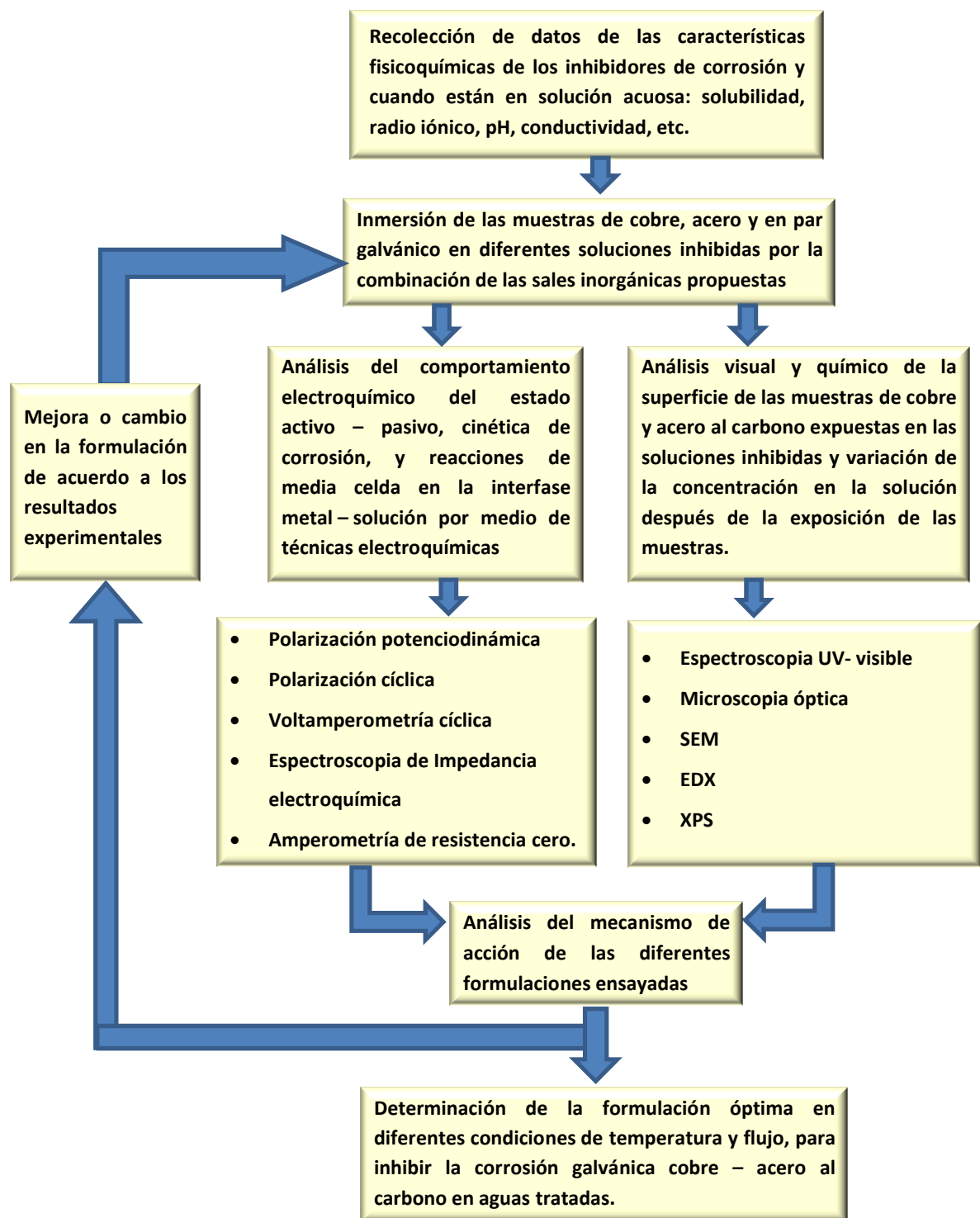


Figura 3.1. Diagrama de flujo de actividades para el estudio del mecanismo de inhibición de corrosión del par galvánico cobre-acero al carbono con molibdato en solución acuosa.

3.2 Detalles experimentales

Composición de las muestras. Los metales evaluados en forma individual y acoplados galvánicamente fueron cobre UNSC10300 y acero al carbono UNS G10200. La composición de los materiales se describe en las Tablas 3.1 y 3.2.

Tabla 3.1 Composición de la lámina de cobre, tipo UNS C10300, libre de oxígeno, extra bajo en fósforo (OFXLP)

Elemento	Mínimo (% en peso)	Máximo (% en peso)
Cobre	99.95 *	-----
Fósforo	0.001	0.005
Otros elementos	-----	0.05

* Incluye cobre + plata + fósforo

Tabla 3.2 Composición de los platos laterales de acero al carbono SAE D400 (UNS G10200).

Elemento	Mínimo (% en peso)	Máximo (% en peso)
Carbono	3.20	4.10
Silicio	1.80	3.00
Manganeso	0.10	1.00
Fósforo	--	0.050
Azufre	--	0.035
Magnesio	0.025	0.060
Hierro	Balance	

Preparación de las muestras. Cobre y acero fueron preparados para la construcción de los electrodos de trabajo, individualmente y acoplados. El contacto galvánico entre el cobre y el acero fue hecho utilizando un cable de cobre que se fijó dentro de un pequeño agujero en cada muestra, uniéndolo y asegurando el contacto. El área de contacto con el cable de cobre fue aislada con resina epóxica. La relación de área del cobre - acero al carbono fue de 2 a 1. Las superficies fueron lijadas hasta 600 granos SiC, se enjuagaron en agua destilada y acetona antes de los ensayos, de acuerdo con los estándares ASTM G1-03 y ASTM G3-89. La Figura 3.2 muestra las superficies preparadas, antes de la exposición bajo microscopio.⁴⁰⁻⁴²

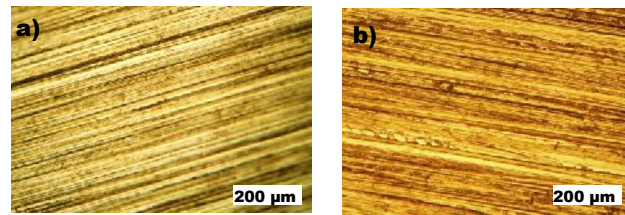


Figura 3.2. Superficies preparadas de acuerdo al estándar G1 ASTM, (a) acero al carbono y (b) cobre.

Soluciones Inhibidas. Agua tratada proveniente de procesos industriales, con contenido extremadamente bajo de sales y sólidos disueltos, de conductividad de $5 \pm 2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}$ fue empleada para preparar las soluciones de ensayo. Las concentraciones fueron seleccionadas de acuerdo con sistemas efectivos reportados en la literatura en aguas neutras, con la finalidad de optimizar la concentración para una aplicación industrial más económica. La tabla 3.3 describe algunas de las características de las sales ensayadas y la Tabla 3.4 describe el contenido de las soluciones ensayadas experimentalmente.

Tabla 3.3. Descripción de las principales características de las sales ensayadas en el proceso de inhibición.¹³⁻¹⁵

Compuesto	Solubilidad (gr/100 ml)	Pesos Molecular (gr/mol)	Reacción de disociación	Radio i (anión) (pm)
Na_2MoO_4	65	205.914	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{MoO}_4^{2-}$	59
NaNO_2	82	68.99	$\text{NaNO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{NO}_2^-$	143
Na_2HPO_4	7.7	141.96	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	280
NaSiO_3	21	122	$\text{NaSiO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$	----

Tabla 3.4 Descripción de las soluciones inhibidas por sales inorgánicas ensayadas.

Sistema	Concentración [ppm]	pH 25 °C	Conductividad $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 25 °C	pH 77 °C	Conductividad $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 77 °C
Blanco	-----	5.8	5 ± 2	5.8	5 ± 2
Na_2MoO_4	180	6.4	178	6.6	200
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaNO}_2$	180 : 75	6.45	307	7.16	315
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaNO}_2$	180 : 120	6.5	381	7.4	472
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaSiO}_3$	250 : 166	6.9	580	7.45	647
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	180 : 120	7	342	7.6	398
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	180 : 120	8.9	319	9.45	360
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaNO}_2$	180 : 120: 50	9,65	399	9.98	431
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaNO}_2$	150 : 100 : 50	9.57	353	9.89	382

Instrumentación. Las técnicas electroquímicas ensayadas se desempeñaron en una celda convencional de tres electrodos (excepto la amperometría de resistencia cero). Un electrodo de trabajo (cobre, acero al carbono y el par galvánico), un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de grafito de alta densidad fueron empleados. Las técnicas electroquímicas se llevaron a cabo por medio de un potenciostato Gamry PC4 – FAS1. Se utilizó un recipiente con termostato para controlar la temperatura en los experimentos desarrollados a 77 °C. Por medio de agitación mecánica se controló el flujo de la solución, para aquellos experimentos desarrollados bajo condiciones de flujo a una velocidad de 1200 rpm.

3.3 Experimentación desarrollada

La experimentación desarrollada expuesta en el diagrama de flujo de la Figura 3.1 se puede separar en tres puntos importantes:

- Ensayos electroquímicos
- Análisis de la variación de la concentración
- Análisis de superficie

Ensayos electroquímicos. Mediante los ensayos electroquímicos aplicados, se logra analizar el efecto de la adición de los sistemas de inhibidores de corrosión en el cobre y acero al carbono y comparar posteriormente su efecto cuando ambos metales están unidos y por lo tanto están bajo condiciones galvánicas, para una reformulación óptima que se desempeña en forma efectiva en diferentes condiciones de temperatura y flujo. Las técnicas electroquímicas aplicadas fueron la polarización potenciodinámica, polarización cíclica, voltametría cíclica, espectroscopia de impedancia electroquímica y amperometría de resistencia cero. Para la polarización potenciodinámica se empleó una velocidad de barrido de 5 mV/s en un rango de potencial - 0.8 V hasta 0.8 V vs OCP. La polarización cíclica se desempeñó con una velocidad de barrido igual que la anterior de 5 mV/s en un rango de potencial de -1 a 1.5 voltios vs OCP. La voltametría cíclica se desarrolló en un rango de 2 a -1 V vs Ag/AgCl con una velocidad de 10 mVs. La espectroscopia de impedancia electroquímica se llevó a cabo en un rango de 100,000 Hz hasta 0.01 Hz bajo control potencioestático. Por último, la amperometría de resistencia cero, que a diferencia de las otras técnicas donde se empleó la celda convencional de tres electrodos, ésta se llevó a cabo conectando directamente al potenciostato, el cátodo (cobre) y el ánodo (acero al carbono) sumergidos en solución, las conexiones de referencia y contraelectrodo se conectaron entre sí, para hacer tierra, de tal manera que la salida de potencial fue de 0V y la amperometría midiera únicamente el paso de corriente entre los dos metales.^{41-42, 44-45}

Análisis de variación de la concentración. Con el objetivo de investigar el consumo de concentración del molibdato de sodio en los diferentes sistemas ensayados, se desempeñaron análisis de química analítica por espectroscopia de UV-Visible. Se determinó la concentración final de molibdato en la solución después del ensayo de las técnicas electroquímicas potenciodinámicas. El método utilizado fue el del pirocatecol con bisulfato de sodio.⁴⁷⁻⁴⁹ El pirocatecol desarrolla coloración al formar complejos con el molibdato. El bisulfato evita la oxidación del pirocatecol para asegurar la reproducibilidad del experimento. La intensidad de la coloración resultante es directamente proporcional a la concentración del molibdato de sodio, y por lo tanto también la absorbancia del pico ubicado en los 380 nm de longitud de onda, que es el pico característico del molibdato en solución acuosa. Primeramente se desarrolló la curva de calibración en diferentes concentraciones de molibdato. De los sistemas de la Tabla 3.4, se ensayaron muestras iniciales por espectroscopia uv-visible, para una posterior comparación al final de las pruebas electroquímicas, así como comparar la concentración final, una vez determinada la curva de calibración. Las mediciones de uv-visible se desempeñaron después de una secuencia de experimentos llevados a cabo en el par galvánico:

1.- Espectroscopia de impedancia inicial, 2.- Polarización Potenciodinámica, 3.- Espectroscopia de impedancia final. Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo a 77 °C y una velocidad de flujo de 1200 rpm. (Las soluciones se mantuvieron cubiertas durante todo el proceso para evitar la evaporación del agua y que se modificara la concentración). Las mediciones de concentración se llevaron a cabo en un equipo espectrofotómetro UV-Visible LAMBDA 650.

Análisis de superficie. La caracterización de las superficies de acero y cobre expuestas a las soluciones inhibidas, fue llevada a cabo mediante microscopia óptica (microscopio común), SEM-EDS y XPS. Las técnicas empleadas no requirieron de ninguna preparación previa al análisis de las muestras. La selección de las muestras se llevó a cabo dependiendo de los resultados de las técnicas electroquímicas. El análisis de la apariencia de las superficies fue llevado bajo microscopio. El SEM se empleó para identificar las zonas donde existiera la deposición generada por la inhibición de la corrosión debida a las sales inorgánicas ensayadas. El análisis químico elemental EDS permitió identificar los principales componentes de las películas formadas sobre la superficie, mientras que el XPS proporcionó información más detallada como los estados de oxidación de los elementos que formaron parte de la película.

Capítulo 4

Resultados Y Discusión

4.1 Estudio electroquímico de cobre y acero en soluciones acuosas inhibidas por polarización potenciodinámica.

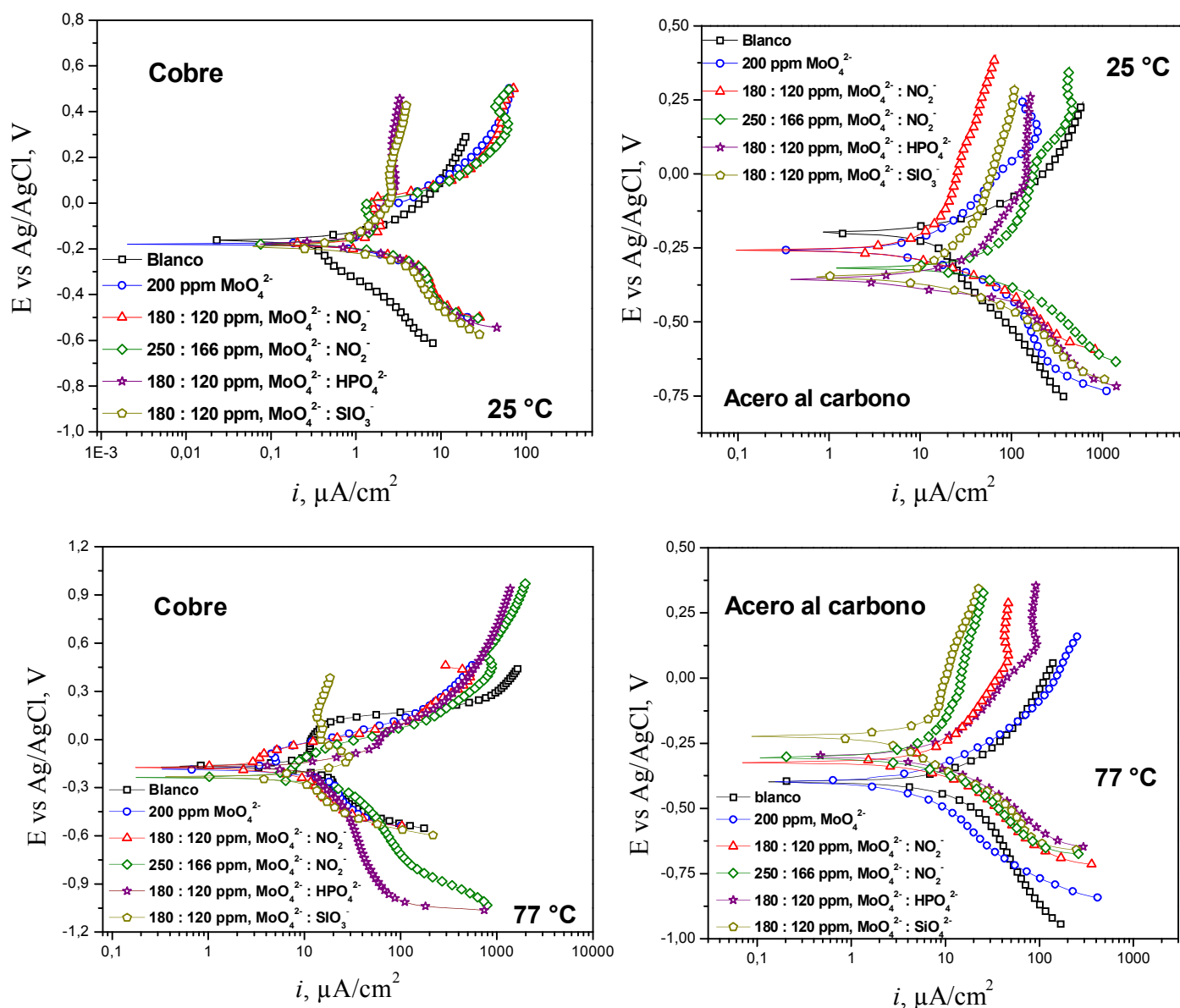


Figura 4.1 Polarización potenciodinámica de electrodos de cobre y acero por separado a 25 °C y 77 °C en soluciones acuosas inhibidas.

Los resultados de la polarización potenciodinámica (Figura 4.1) aplicada a especímenes de cobre y acero al carbono por separado muestran el efecto de la combinación de oxoaniones de MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$, $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ y de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ en la densidad de corriente registrada en la gráfica. Un efecto positivo al disminuir la corriente con respecto al blanco se registró en ambos metales en las dos temperaturas

empleadas. El potencial de corrosión es modificado a valores positivos como resultado de la reducción de la densidad de corriente parcial anódica y por lo tanto, la velocidad de corrosión, sin embargo, el grado de desempeño de cada sistema inhibidor añadido al electrolito varió de acuerdo a la composición de electrodo de trabajo y de la temperatura aplicada. Excepto por el nitrito, los molibdatos, fosfatos y silicatos forman parte de una película protectora en la superficie del hierro, que impide la disolución del metal. En el caso del cobre, el nitrito sí puede formar complejos con el cobre, sin embargo no significa una ventaja para su proceso de inhibición puesto que se ha reportado la disminución de la resistencia de las películas de óxido de cobre en presencia de iones NO^{2-} , sin embargo los nitritos no afectan sus propiedades eléctricas. Un efecto diferente sobre el cobre en presencia de nitritos se esperaría cuando éste sea acoplado con el acero al carbono en una relación de área mayor de cobre, puesto que el cobre se protegería siendo el metal más noble del par galvánico y por lo tanto los óxidos de cobre no se formarían.⁵²⁻⁵⁴

El sistema $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}^{2-}$ reduce significativamente la velocidad de corrosión con respecto al blanco en presencia del acero. A temperatura ambiente, el sistema 180 : 120 ppm, $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}^{2-}$ presenta alto desempeño a temperatura ambiente, de acuerdo al desplazamiento de la curva anódica hacia valores mas pequeños de corriente. A esta concentración, el sistema decrece en su desempeño, sin embargo el proceso de inhibición mejora cuando aumenta la concentración (250 : 166 ppm) incluso rebasando la eficiencia del sistema 180 : 120 ppm $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}^{2-}$ a temperatura ambiente. Este efecto es debido a que la solubilidad de las sales de nitrito y molibdato de sodio aumenta con la temperatura y por lo tanto también la velocidad de disociación promoviendo la velocidad de difusión de las especies a la superficie del acero al carbono para formar la película protectora del metal.

El desempeño del sistema $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3$ se mostró mas consistente al ser aplicado en ambos metales y empleando temperaturas diferentes. Esto indica que la adición del silicato es efectivo como inhibidor en ambos metales. Esta combinación registró una curva anódica con una pendiente positiva de aproximadamente de 70° lo que indica la alta resistencia de transferencia de carga entre la superficie del cobre y el electrolito, debido al proceso de inhibición, ya que el resto de las curvas muestran un proceso activo conforme aumenta los valores del potencial aplicado. Por otra parte, el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ registró una menor densidad de corriente en presencia del cobre, pero la densidad de corriente aumenta cuando el sistema se encuentra a 77°C . En general el molibdato se desempeña de forma sinérgica cuando es combinado con otro oxoanión, con una tendencia a disminuir la intensidad de corriente en comparación del sistema en presencia única del MoO_4^{2-} . El éxito del proceso de inhibición en la corrosión galvánica dependerá de la combinación adecuada de las sales que a su vez dependerá de las características de la película formada durante el proceso de inhibición.

4.2 Análisis electroquímico del par galvánico cobre – acero al carbono en soluciones acuosas inhibidas utilizando la técnica de polarización potenciodinámica .

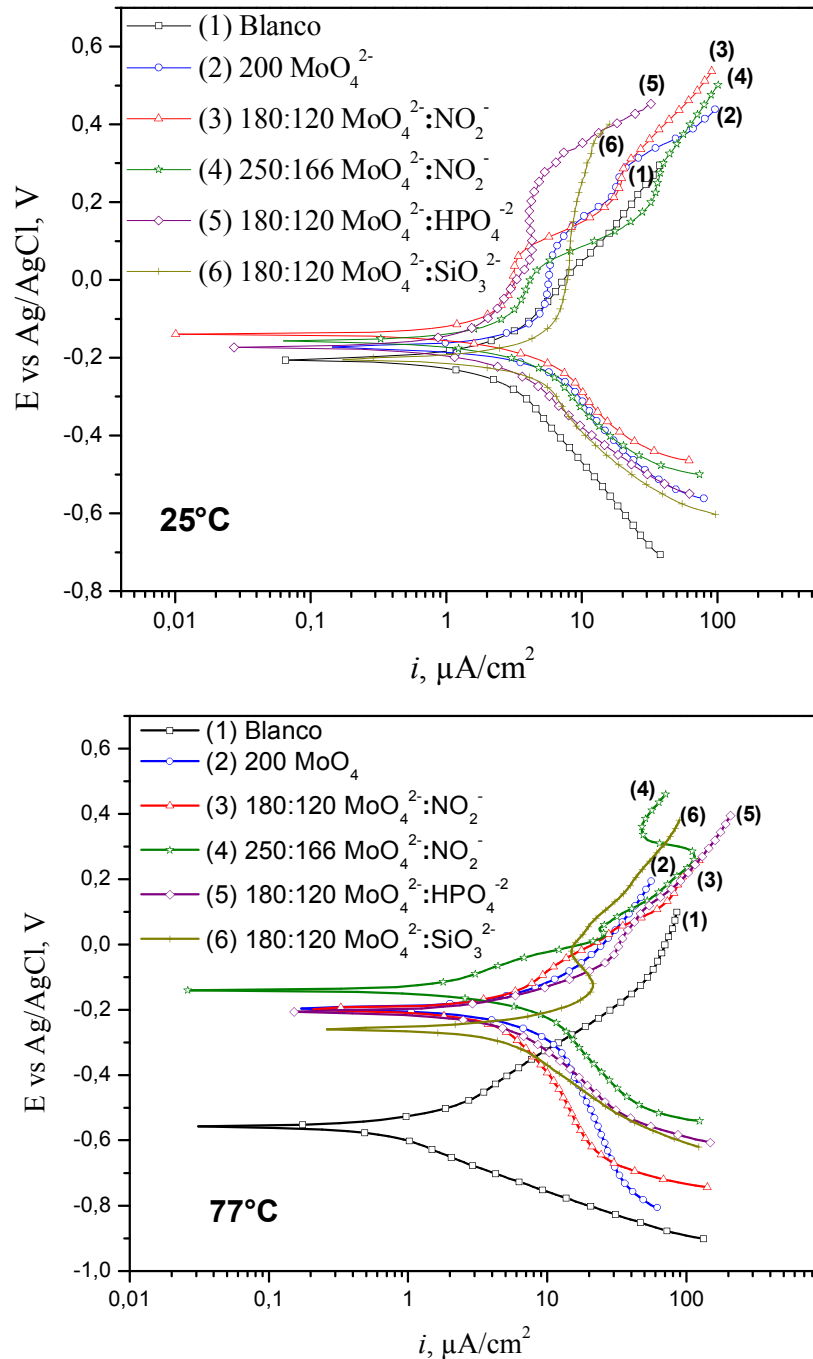


Figura 4.2. Diagramas corriente – potencial de la polarización potenciodinámica aplicada al par galvánico cobre – acero al carbono en presencia de inhibidores de corrosión a 25 °C y 77 °C.

Los efectos de los diferentes inhibidores basados en molibdato de sodio empleados sobre la velocidad de corrosión del cobre y acero fueron analizados. Sin embargo el comportamiento o grado de inhibición es modificado cuando los dos metales se encuentran acoplados y depende directamente de la composición de los complejos y óxidos formados durante el proceso de inhibición. Es de esperarse que la velocidad de corrosión del blanco bajo condiciones galvánicas se intensifique, y más, considerando la relación desfavorable de área del ánodo – cátodo.

El efecto de la adición del Na_2MoO_4 , NaNO_2 , NaSiO_3 y Na_2HPO_4 y su comportamiento electroquímico bajo condiciones galvánicas fue obtenido de la polarización potenciodinámica (Figura 4.2) que se desempeñó en el par cobre – acero al carbono. Los diagramas de potencial – corriente en ambas temperaturas muestran un cambio significativo en el desplazamiento del potencial hacia valores positivos, lo que implica un cambio en la cinética del proceso catódico. El cambio del potencial del par galvánico en dirección positiva también dirige primeramente a una aceleración de la reacción anódica, debido a la absorción de los iones del molibdato en la superficie anódica, por atracción electrostática, del electrodo de trabajo. La densidad de corriente en la curva anódica decrece significativamente cuando el molibdato de sodio es combinado con el resto de las sales.

El proceso de inhibición del sistema $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ registra una marcada disminución de la corriente cuando la celda electroquímica se encuentra en temperatura ambiente. Sin embargo la curva anódica se activa a partir de los 300 mV. Cuando el sistema se encuentra a 77 °C, el proceso se torna activo, indicando la sensibilidad de los fosfatos a la temperatura. Es probable que la temperatura promueva el rompimiento o disolución de la película pasiva producida tanto por el molibdato como por el fosfato, ya que ambos aniones se incorporan en la película de óxidos para estabilizar e incrementar su resistencia. Sin embargo cabe destacar también que el fosfato inhibe mejor en presencia de oxígeno, y la temperatura puede promover la reducción de éste y por lo tanto afectar el sistema de inhibición.

La diferencia de la combinación del molibdato con el nitrito, es que el nitrito es un agente oxidante, ya que se considera que el oxígeno o cualquier otro agente que contribuya a la oxidación del metal, es el primer factor para favorecer el estado activo – pasivo, donde después los aniones son incorporados. Una inclinación de la pendiente anódica en el rango de 0.28 V a 0.35 V para el sistema $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}^2$ (77 °C) indica la disminución de la velocidad de corrosión debido a un proceso de pasivación de la superficie. Los aniones MoO_4^{2-} se incorporan y estabilizan la película de óxidos de hierro promoviendo la transición del estado activo al estado pasivo del metal. Ya que el nitrito de sodio actúa como agente oxidante, promueve la oxidación de Fe^{+2} to Fe^{+3} , de tal manera que la película contiene compuestos de molibdato férrico el cual es estable, insoluble y protectorio. El sistema $\text{MoO}_4^{2-}:\text{SiO}_3^-$ parece ser más independiente de la temperatura, puesto que

en ambos diagramas de corriente – potencial (77 °C y 25 °C) registraron bajas densidades de corriente con respecto al blanco (Fig. 4.2). Cuando la temperatura es de 25 °C, una pendiente positiva en la curva anódica es observada en el rango de potencial de -10 mV hasta 18 mV vs Ag/AgCl, seguida de un proceso mas activo. A 77 °C, una inclinación de la curva anódica, indicando un proceso de pasivación, es registrado en un rango de potencial de -17 mV hasta aproximadamente 0 mV vs Ag/AgCl. Cabe destacar que los silicatos tienen ambos efectos en el potencial, anódico y catódico.⁵⁵

4.3 Análisis electroquímico del par galvánico cobre – acero al carbono en soluciones acuosas inhibidas utilizando la técnica de polarización cíclica.

Las sales inorgánicas aplicadas en este trabajo, promueven el estado pasivo del metal. Sin embargo cuando son aplicadas en condiciones inadecuadas, pueden propiciar la corrosión localizada, debido a la protección parcial del electrodo de trabajo. De ahí la importancia de caracterizar el comportamiento electroquímico de la película de óxidos formada mediante la técnica de polarización cíclica. Esta técnica proporciona los potenciales críticos del sistema como son el potencial de picaduras E_{pit} , el potencial de repasivación E_{rep} y el potencial de corrosión E_{corr} . Los valores de los potenciales críticos calculados de la polarización cíclica aplicada al par galvánico cobre – acero al carbono, se encuentran descritos en la Tabla 4.1. De la diferencia entre los valores de los potenciales es posible identificar el tipo de corrosión, ya sea un comportamiento pasivo, corrosión localizada o corrosión general.

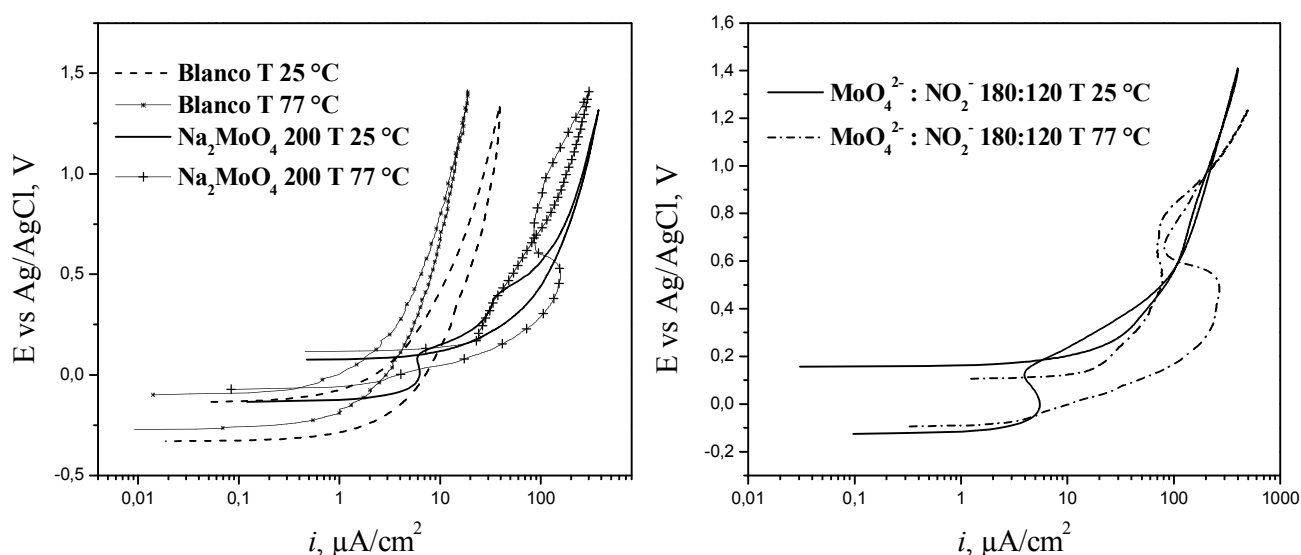


Figura 4.3 Diagramas corriente – potencial de la polarización cíclica aplicada al par galvánico cobre – acero al carbono en el blanco, Na₂MoO₄ y Na₂MoO₄ + NaNO₂ a 25 °C y 77 °C.

El diagrama de corriente – potencial del blanco (Figura 4.3) mostró un rápido incremento de la corriente en ambas temperaturas, intensificándose a 77 °C. Las curvas no registraron una meseta en la corriente y por lo tanto no se registró la histéresis correspondiente a la transición del estado activo – pasivo del metal, y por lo tanto, el E_{rep} no es identificado. Esto significa que una gran cantidad de corriente es transferida de la interfase a la solución. La gran velocidad de corrosión registrada es debida al efecto galvánico que daña al acero al carbono y el tipo de corrosión es uniforme, ya que la solución es baja en concentraciones de iones agresivos y pH cercano al neutro.

El sistema de 200 ppm de MoO_4^{2-} (Figura 4.3) registró una zona pasiva cercana a 0.54 V (Vs Ag/AgCl) a 77 °C, que no se presentó a 25 °C. La temperatura favorece la densidad de corriente, debido a un aumento de la conductividad, sin embargo ya que los iones de MoO_4^{2-} tienen una atracción electrostática entre los cationes Fe^{2+}/Fe^{3+} y sus óxidos, promovidos por la temperatura, este rango de pasivación indica la incorporación de los iones de MoO_4^{2-} a la capa de oxido pero después viene una activación debido a la inestabilidad de la película protectora y su disolución parcial por lo que el E_{rep} fue posible calcularse a diferencia del blanco. Cabe destacar que las histéresis más positivas registradas de la Figura 4.3 fueron los sistemas de MoO_4^{2-} y $MoO_4^{2-} + NO_2^-$ a 77°C.

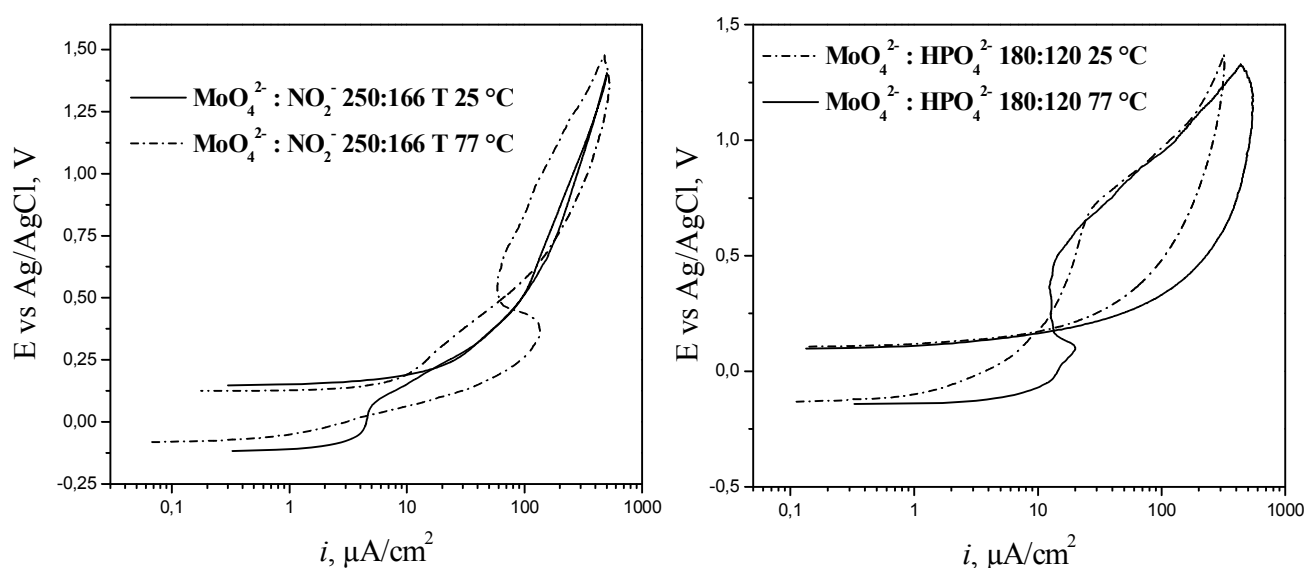


Figura 4.4 Diagramas corriente – potencial de la polarización cíclica aplicada al par galvánico cobre – acero al carbono en presencia de $Na_2MoO_4 + NaNO_2$ y $Na_2MoO_4 + Na_2 HPO_4$ a 25 °C y 77 C°.

Con la incorporación del nitrito de sodio y el incremento de la concentración (Sistema 250 : 166 ppm, $MoO_4^{2-} + NO_2^-$ de la Figura 4.4) el E_{rep} se desplaza a valores más positivos. La diferencia entre E_{corr} y E_{pit} ($E_{pit} - E_{corr}$) se muestra en la Tabla 4.2. Los valores mayores de diferencia indican una mayor resistencia a la

corrosión localizada. En el caso de sistema $\text{MoO}_4^{2-} : \text{HPO}_4^{2-}$, el E_{pit} muestra una reducción por 300 mV con respecto a E_{corr} (Figura 4.3). Una mayor área de histéresis significa un rango más amplio de potencial donde se presenta un proceso metaestable de picaduras. El incremento de la temperatura afecta al sistema de fosfatos ya que promueve el ataque bajo depósito, es decir la corrosión localizada por la formación de depósitos insolubles y la corrosión ocurre bajo estos depósitos. Corrosión por picaduras fue observada en la superficie del cobre al final de la prueba.

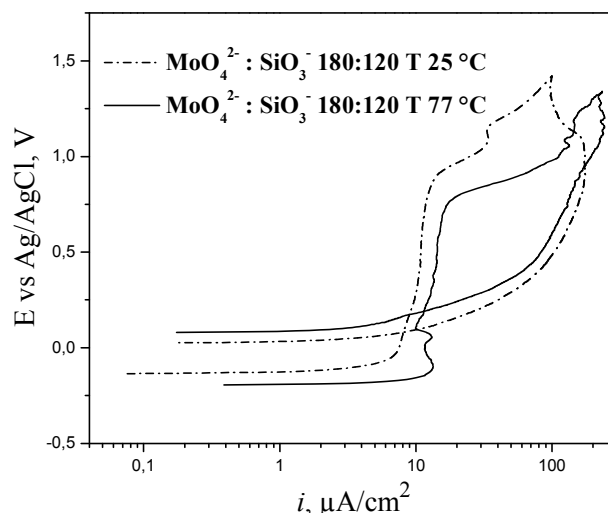


Figura 4.5 Diagramas corriente – potencial de la polarización cíclica aplicada al par galvánico cobre – acero al carbono en presencia de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ a 25 °C y 77 °C.

El desempeño del sistema $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ es mas efectivo cuando la temperatura es de 25 °C. Este sistema registró la mayor diferencia de $E_{\text{corr}} - E_{\text{pit}}$, lo que indica gran resistencia a la corrosión localizada. La película protectora generada por silicatos se considera que es formada por un gel de sílice y el óxido del metal. Es de esperarse por lo tanto, un efecto sinérgico con el molibdato de sodio.

Tabla 4.1 Potenciales críticos de los diagramas de corriente – potencial de la polarización cíclica aplicada al par galvánico cobre – acero en presencia de inhibidores de corrosión.

Compuestos	Concentración [ppm]	T 25°C				T 77°C			
		E_{corr} , mV	E_{pit} , mV	E_{rep} , mV	$E_{\text{corr}} - E_{\text{pit}}$ mV	E_{corr} , mV	E_{pit} , mV	E_{rep} , mV	$E_{\text{corr}} - E_{\text{pit}}$ mV
Blanco	-----	-277	-----	-----	-----	-325	-----	-----	-----
Na_2MoO_4	200	-135	392	89	527	-96	677	670	773
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{Na}_2\text{NO}_2$	180:120	-135	409	81	544	-96	708	572	804
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{Na}_2\text{NO}_2$	250:166	-125	474	20	599	-92	958	482	1050
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{Na}_2\text{HPO}_4$	180:120	-135	663	169	798	-144	492	178	636
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{NaSiO}_3$	180:120	-116	911	115	1027	-135	730	197	865

4.4 Voltametría cíclica aplicada al par galvánico acero al carbono – cobre en soluciones acuosas inhibidas

La voltametría cíclica fue llevada a cabo con el objetivo de hacer un análisis cualitativo para identificar reacciones de oxidación y reducción de las especies que ocurren entre el medio y la superficie del electrodo empleado y determinar si tales reacciones son reversibles o irreversibles. Junto con los resultados anteriores de polarización potenciodinámica y cíclica, se desea evaluar la acción de cada sal para optimizar su concentración con un buen desempeño.

De acuerdo al diagrama de Pourbaix (Apéndice 1) el molibdato es termodinámicamente más estable en soluciones neutras-alcálinas. El dióxido de molibdeno puede formarse en un rango de pH cercano a 7.¹⁶ Considerando el equilibrio acuoso del molibdato, cuando éste se encuentra en pH por debajo de 6, los molibdatos se polimerizan formando heptamolibdatos y/o octamolibdato, por lo que una reacción de reducción del molibdato a dióxido de molibdeno en medios ácidos es muy poco probable. La reacción catódica de media celda del anión molibdato se describe en la ecuación 4.1.



El óxido resultante de la reacción de media celda de la ecuación 4.1 está basado en la estabilidad del óxido de acuerdo al diagrama de Pourbaix de Molibdeno en solución acuosa. El cálculo del potencial de reducción depende de la concentración del anión y del pH de la solución y se describe en la ecuación 4.2⁵⁷:

$$E = 0.606 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0295 \log [\text{MoO}_4^{2-}] \quad (4.2)$$

Si consideramos una solución con 200 ppm de Na_2MoO_4 (1.25×10^{-3} M) que corresponde a una concentración de iones de MoO_4^{2-} de 7.54×10^{-4} M, y que el pH del agua tratada en presencia del molibdato es de 6.4 (Tabla 3.4), el potencial de reducción quedaría de la siguiente forma:

$$E = 0.606 - 0.1182 (6.5) + 0.0295 \log [7.54 \times 10^{-4}] = -0.2544 \text{ V} \quad (4.3)$$

Bajo estas condiciones de temperatura y pH, tomando en cuenta el mecanismo de acción del molibdato para inhibir la corrosión, su reducción parcial sobre la superficie del metal anódico, junto con la quimiadsorción de los iones de MoO_4^{2-} , es posible. Ambos estados de oxidación (Mo IV y Mo VI) fueron encontrados en los resultados de los análisis de XPS del presente trabajo. Sin embargo, aquellos sistemas que

presentaron esta reducción parcial del molibdato fueron menos eficientes. No obstante la reducción del molibdato se puede dar en presencia del resto de oxianiones ensayados en el presente trabajo.

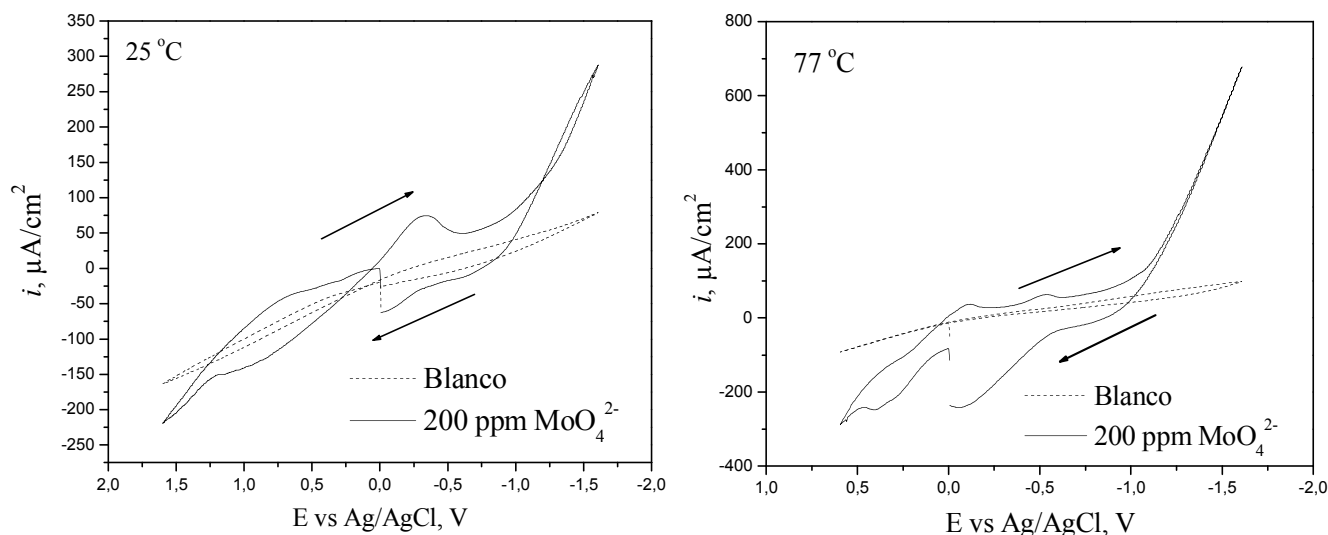


Figura 4.6. Voltametría cíclica del par galvánico cobre - acero al carbono en presencia de MoO_4^{2-} .

La Figura 4.6 muestra un pico catódico correspondiente a una reacción de reducción en la superficie del par galvánico cuando está a 25 °C. El pico catódico ($E_{\text{p cat}}$) presente aproximadamente a -244 mV vs SHE, (- 455 mV vs $\text{Ag/AgCl}_{\text{sat}}$) a temperatura ambiente corresponde a la reacción de reducción del ion MoO_4^{2-} a MoO_2 prevista de acuerdo a las condiciones del experimento. El segundo pico a 77 °C presenta un valor de aproximadamente 556 mV vs $\text{Ag/AgCl}_{\text{sat}}$. Considerando la temperatura, el potencial de referencia frente a SHE es de 180 mV. El pH se modifica a 7.5 cuando está a 77 °C por lo que el valor del potencial de reducción incrementa a -0,372 V. Por lo tanto el $E_{\text{p cat}}$ corresponde nuevamente a la reducción del Ion MoO_4^{2-} , sin embargo en menor cantidad puesto que la densidad de corriente disminuye, y ésta es proporcional a la concentración. Cabe destacar que el aumento de la temperatura promueve la aparición de un primer $E_{\text{p cat}}$ cuando el sistema está a 77 °C. El aumento de temperatura promueve otra reacción de reducción que corresponde al potencial $\approx$ mV -0,5 vs $\text{Ag/AgCl}_{\text{sat}}$. Este $E_{\text{p cat}}$ puede corresponder una reacción de MoO_2 a Mo^{3+} que se produce a 200 mV.⁵⁶

En la interacción del molibdato como inhibidor de corrosión, debe también considerarse la parte anódica; esta interacción se describe de acuerdo a las siguientes reacciones:

Reacción catódica:



Reacción anódica:



Reacción global:



La energía libre estándar (ΔG°) para esta reacción ha sido reportada en $-127 \text{ KJ mol}^{-1} \text{ MoO}_4^{2-}$. Dado el valor negativo, se considera al proceso como espontáneo.⁵⁷ Sin embargo, cabe destacar que durante el proceso de inhibición de corrosión galvánica en agua tratada, se desea reducir la cantidad de producción de MoO_2 puesto que se desea promover la producción de molibdato férrico. La producción MoO_2 se ha señalado útil en el caso de la presencia de iones agresivos como el cloruro que promueven la corrosión por picaduras, puesto que la reducción del ion se da precisamente durante el proceso metaestable de picaduras.⁵⁹⁻⁶¹

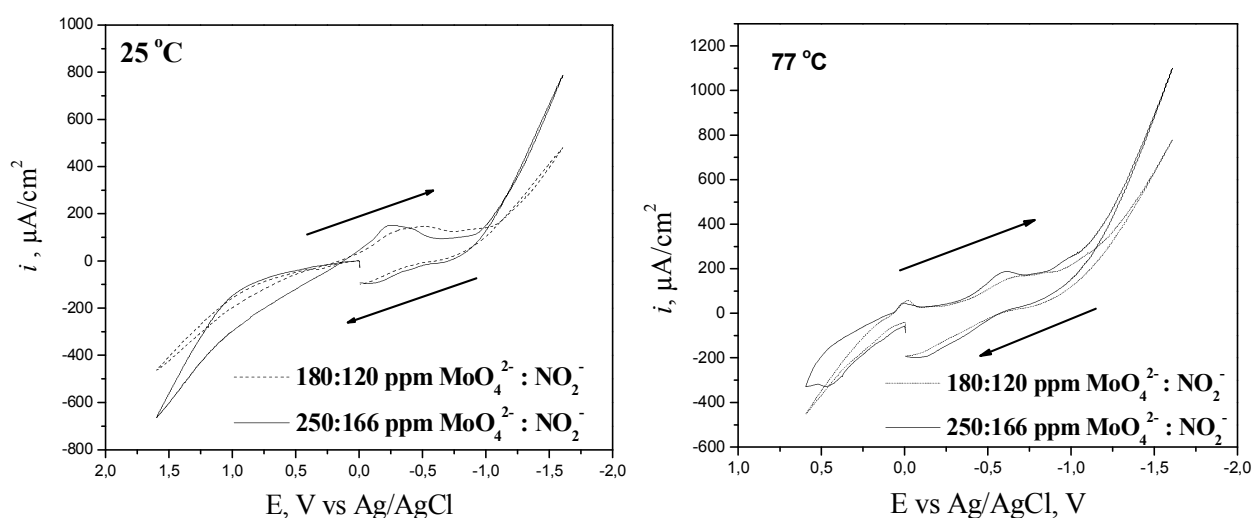


Figura 4.7. Voltametría cíclica del par galvánico cobre - acero al carbono en presencia de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$.

Un comportamiento similar en las reacciones fue observado en los sistemas $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$ con respecto al sistema de MoO_4^{2-} . Ambas temperaturas presentaron los mismo $E_{\text{p cat}}$ en ambos sistemas (Figura 4.7), es decir, la adición del nitrito de sodio dio lugar a una reacción de reducción sobre la superficie del electrodo. Este resultado concuerda en que los nitritos no forman complejos con el hierro. Con respecto al cobre, al estar protegido con el acero por el efecto galvánico, no produce los suficientes cationes para interactuar con las especies disueltas del medio.

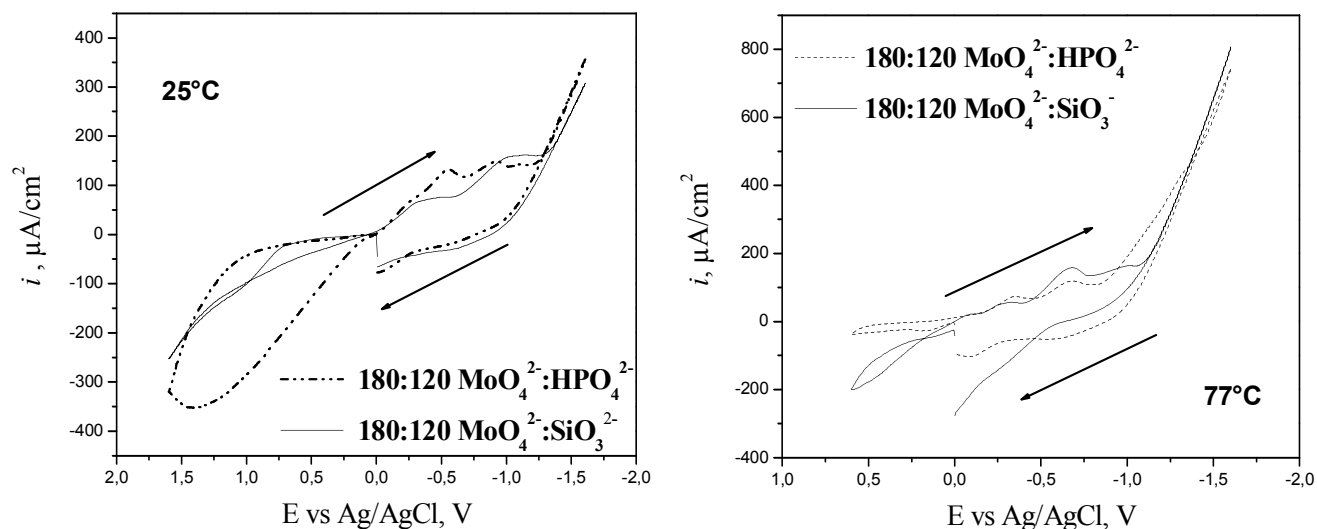


Figura 4.8. Voltametría cíclica del par galvánico cobre - acero al carbono en presencia de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ y $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$.

Las voltametrías cíclicas de los sistemas $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ y $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ (Figura 4.8) muestran el mismo pico catódico de reducción de MoO_4^{2-} , alrededor de -500 V, donde la variación con el potencial de reducción calculado de la ecuación 4.2 resulta del pH, el cual es modificado por la temperatura que promueve la hidrólisis de las sales y la conversión del electrodo de referencia a 77 °C. Los fosfatos pueden formar complejos con el hierro, sin embargo, se ha reportado la formación del molibdato férrico como el compuesto que forma parte de la película protectora de óxidos que se produce en la inhibición de corrosión del hierro en presencia de fosfatos. Los silicatos también forman complejos con los óxidos del metal.^{17,53,59} Los resultados de XPS mostraron la presencia de óxido de silicio.

La reducción del ion MoO_4^{2-} fue dada en presencia de las diferentes sales empleadas. La importancia de estos resultados radica en modificar las condiciones para minimizar la reducción del MoO_4^{2-} , y que la película protectora sea compuesta principalmente de molibdato férrico. Cabe destacar que la altura del $E_{\text{p cat}}$ correspondiente al potencial de reducción en presencia del metasilicato de sodio fue menor. Esto se debe a que la adición del Na_2SiO_3 aumentó considerablemente el pH, a 9, donde los iones de MoO_4^{2-} son termodinámicamente más estables y el rendimiento de la reacción de reducción disminuye. Bajo estas consideraciones, la presencia de SiO_3^{2-} representa una gran ventaja para el proceso de inhibición en conjunto con el MoO_4^{2-} .

4.5 Análisis electroquímico del par galvánico cobre – acero al carbono en soluciones acuosas inhibidas utilizando la espectroscopia de impedancia electroquímica.

El desempeño de los oxoaniones ensayados fue analizado frente a la polarización anódica y cíclica. La tendencia indica una estabilidad mayor en el desempeño de los sistemas $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$ y $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$. Sin embargo la temperatura afecta al sistema $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$ cuando la concentración disminuye. El sistema $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ tiene un mejor desempeño a temperatura ambiente. Sin embargo ambos sistemas se determinaron como efectivos. Una variación en las condiciones de inhibición que influye en su desempeño, es la hidrodinámica del electrolito por lo que esta vez se comparó también el efecto hidrodinámico cuando la solución se hace girar a una velocidad de 1200 rpm. El proceso de difusión de las especies y del oxígeno disuelto es promovido bajo esta condición.

Un análisis detallado del efecto de los oxoaniones en la interfase metal – electrolito, es el de espectroscopia de impedancia electroquímica. Se llevaron a cabo las mediciones de impedancia en el cobre y en el acero a 25 °C y 77 °C. Las respectivas resistencias nominales de polarización R_{pol} fueron calculadas y comparadas por la composición de la combinación de inhibidores empleados. La impedancia también se aplicó al par galvánico cobre – acero al carbono en los diferentes sistemas de inhibición a 25 °C, 77 °C, velocidad de flujo de 1200 rpm y en solución estancada.

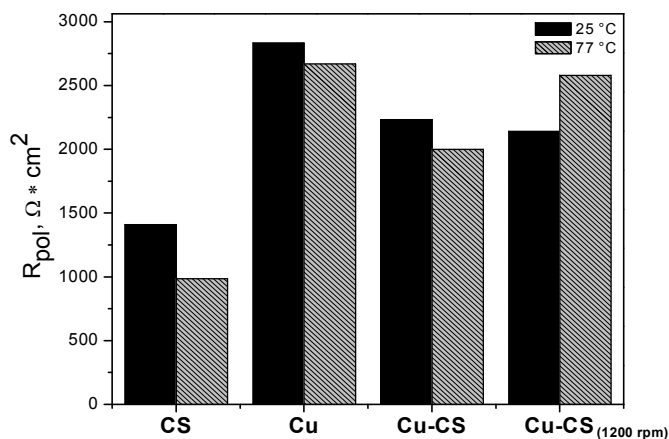


Figure 4.9. Resistencia nominal a la polarización de acero al carbono (CS), cobre (Cu) y del par galvánico (Cu-CS) a 25 °C y 77 °C en presencia de 200 ppm de Na_2MoO_4 en solución estancada y velocidad de flujo de 1200 rpm.

La R_{pol} de los diferentes sistemas fue calculada substrayendo la resistencia de la solución (R_s) del valor de la intercepción de la baja frecuencia con el eje Z' . El ajuste de los circuitos equivalentes propuestos para la inhibición de la corrosión galvánica fue desarrollado por el software Z-View.

La Figura 4.9 muestra el efecto de las condiciones galvánicas en el proceso de inhibición del acero al carbono, siendo éste el material anódico. Se ha reportado el efecto positivo aunque no significativo en la inhibición de corrosión del cobre. Como es de esperarse considerando el potencial electroquímico positivo del cobre, éste presenta mayores valores de R_{pol} en comparación con lo valores de R_{pol} del acero al carbono y del par galvánico. La resistencia del acero al carbono aumenta en solución inhibida con iones de MoO_4^{2-} cuando éste se encuentra acoplado al cobre. Este resultado sugiere que el contacto galvánico promueve la formación de iones de hierro. Por lo tanto, el estado activo –pasivo es promovido y la interacción de los iones de MoO_4^{2-} con los cationes y el óxido del metal. Muchos autores han sugerido que los iones de MoO_4^{2-} son adsorbidos en el óxido superficial a través del enlace de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno del grupo hidroxilo de los óxidos formados. De cualquier forma, la R_{po} del par galvánico aumenta, favorecida por la producción de cationes de hierro debido al efecto galvánico.⁶³⁻⁶⁶

El proceso de inhibición bajo condiciones de flujo tiene un mayor desempeño. Es conocido que la hidrodinámica es un factor crítico para controlar la velocidad de transporte de oxígeno.⁶⁴ A altas velocidades de rotación, el transporte de oxígeno aumenta. Una película pasiva inicial es formada por la quimisorción de OH^- y O_2 , como fue observado en el agua de alta pureza. Por lo tanto se sugiere que el oxígeno disuelto es el primer pasivante del metal y los iones de molibdato se incorporan posteriormente a la capa con óxido férrico para estabilizar el estado pasivo. Cuando el MoO_4^{2-} se encuentra solo, sus propiedades inhibidoras se ven afectadas por la temperatura, pero cuando ésta es combinada con el flujo, promueven un efecto favorable para el proceso de inhibición, incrementando la R_{pol} .

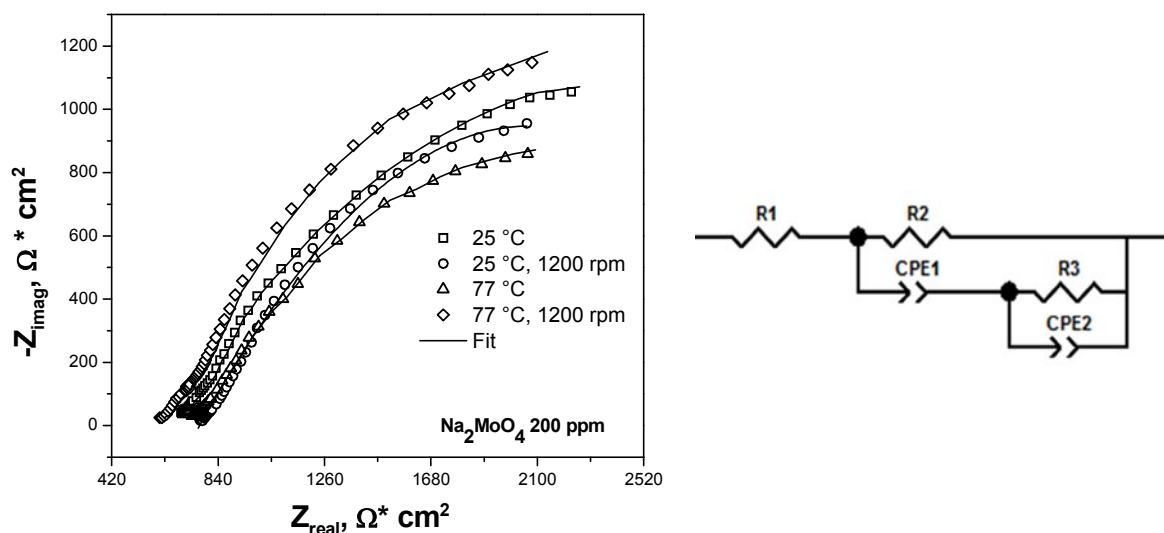


Figura 4.10 Izquierda. Diagrama de Nyquist del par galvánico a 25 °C y a 77 °C en 200 ppm de Na_2MoO_4 en solución estancada y a 1200 rpm de velocidad de flujo. Derecha. Circuito equivalente propuesto para este sistema.

El diagrama de Nyquist (Figura 4.10) muestra los resultados de impedancia y comportamiento electroquímico en la interfase metal -electrolito del par galvánico a temperatura ambiente y a 77 °C, en solución tratada con 200 ppm de MoO_4^{2-} estancada y bajo una velocidad de flujo de 1200 rpm. Para describir la interfase metal – electrolito, fue propuesto un circuito equivalente que caracteriza el mecanismo de inhibición. Los valores calculados de resistencias y capacitancias, a partir del circuito equivalente propuesto, se describen en la Tabla 4.2. Del diagrama de Nyquist se observó que en altas frecuencias hay una ligera tendencia de puntos que aumenta en dirección de Z'' (componente imaginario). Esta forma se adjudica a las especies adsorbidas y permanece constante en los diagramas con un desplazamiento hacia la izquierda debido a la reducción de R_s como resultado de la adición del molibdato. A medianas frecuencias se registra un semicírculo de gran resistencia de transferencia de carga, principalmente bajo condiciones de flujo. Este resultado indica el estado pasivo por el óxido protector formado y la incorporación de MoO_4^{2-} , que estabiliza la película por la formación de complejos insolubles.⁶⁵⁻⁶⁶

Sin embargo la inhibición en presencia única del molibdato no es suficientemente efectiva, puesto que cuando el acero (acoplado con cobre) presentó corrosión localizada después de 24 horas de exposición a 77 °C. Este resultado sugiere la búsqueda en aumentar el desempeño de inhibición de los inhibidores de corrosión basados en molibdato de sodio.

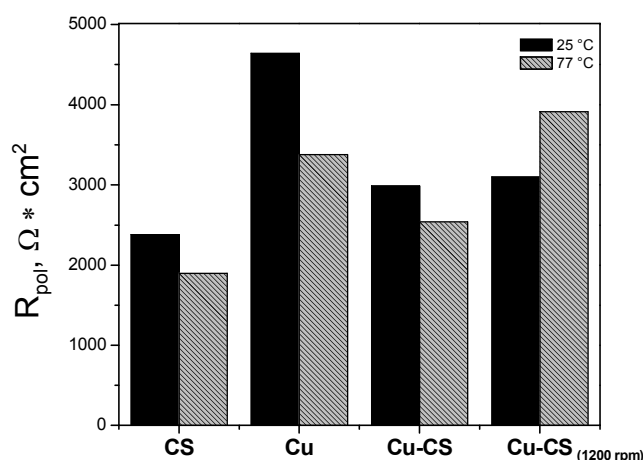


Figura 4.11 Resistencia a la polarización del acero al carbón (CS), cobre (Cu) y del par galvánico a 25 °C y 77 °C en presencia de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaNO}_2$ en solución estancada y 1200 rpm de velocidad de flujo.

El efecto sinérgico del $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaNO}_2$ en soluciones neutrales y alcalinas ya ha sido reportado en varios trabajos. La R_{pol} del sistema $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaNO}_2$ aumenta significativamente en comparación de presencia única del Na_2MoO_4 . Como ya se ha mencionado anteriormente, la eficiencia del molibdato como inhibidor es mejorada en presencia de un agente oxidante. La inhibición de corrosión por nitrito es principalmente debida a su carácter oxidante. Los iones de Fe^{2+} producidos por la corrosión galvánica se

convierten en compuestos de óxidos férricos hidratados insolubles y estables e inhiben la corrosión en la región de estabilidad de los óxidos, es decir en la región de pH cercano al neutro. Durante la inhibición sinérgica de corrosión, los iones de NO_2^- mantienen una buena película de óxido férrico, especialmente en los sitios donde los defectos toman lugar. Los iones de MoO_4^{2-} adsorbidos hacen que la capa externa se cargue negativamente, por lo tanto se protege al metal de los ataques de aniones agresivos y se estabiliza la película de óxido evitando la difusión de los cationes de Fe .^{8, 38}

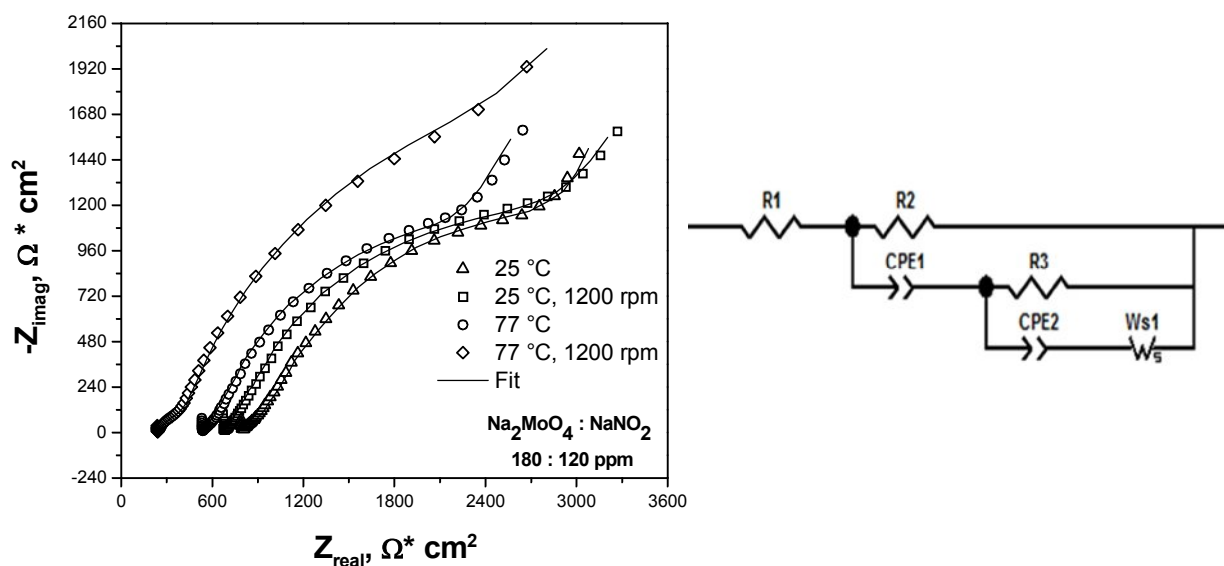


Figura 4.12 Izquierda. Diagrama de Nyquist del par galvánico a 25 °C y a 77 °C en $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaNO}_2$ en solución estancada y a 1200 rpm de velocidad de flujo. Derecha. Circuito equivalente propuesto para este sistema.

El diagrama de Nyquist de la Figura 4.12, está compuesto de dos semicírculos: el primer semicírculo registra una transferencia pequeña de carga posicionado a altas frecuencias y el segundo semicírculo a bajas frecuencias con mayor transferencia de carga seguido por el elemento difusional de Warburg. El circuito equivalente propuesto está plasmado a la derecha de la Figura 4.12. Los valores calculados a partir del fit del circuito equivalente propuesto se encuentran en la Tabla 4.2. Una variación de la capacitancia correspondiente al segundo semicírculo se debe a las diferentes condiciones de temperatura y de flujo. La oxidación del metal anódico por el nitrito y el oxígeno disuelto es registrado por el proceso de transferencia de carga a medianas frecuencias. El elemento de Warburg representado por el comportamiento lineal a bajas frecuencias indica que el sistema es controlado por un proceso de transferencia de masa por difusión. La resistencia de transferencia de carga a bajas frecuencias parece incrementar bajo condiciones de flujo, pero no en forma tan significativa como en el sistema del molibdato solo. Aunque en esta concentración empleada, el sistema es afectado por la temperatura, la R_{pol} aumenta marcadamente cuando el sistema se encuentra en una activa condición hidrodinámica.

Tabla 4.2. Valores de los elementos del circuito equivalente calculados de las mediciones de impedancia en el par galvánico cobre – acero al carbono, en solución estancada y flujo de 1200 rpm.

[Na ₂ MoO ₄] ppm	[NaNO ₂] ppm	Hidrodinámica	T °C	R ₁ Ω·cm ²	R ₂ Ω·cm ²	Y ₂ s	R ₃ Ω·cm ²	Y ₃ s	W s
200	---	Estancado	25	720	480	1.84e-5	2150	1.46e-4	--
			77	675	500	1.91e-5	1983	1.71e-4	--
		Flujo	25	743	633	1.75e-5	2411	3.11e-5	--
			77	480	633	1.62 e-5	2700	4.87e-5	--
180	120	Estancado	25	508	908	7.45e-6	8341	1.16e-4	0.800
			77	411	1109	2.68e-5	1900	1.36e-4	0.757
		Flujo	25	552	652	3.79e-6	3200	1.89e-5	0.59
			77	280	458	2.79e-6	4000	1.76e-5	0.57

El histograma de la Figura 4.13 muestra la R_{pol} nominal calculada de la impedancia aplicada al acero al carbono, cobre y al par galvánico en el sistema $MoO_4^{2-} + HPO_4^{2-}$. El electrodo de cobre mostró el valor más alto de R_{po} . Los resultados concuerdan con la efectividad conocida de fosfatos en la inhibición del cobre. Así como también su efectividad del molibdato – fosfato en la inhibición de aleaciones de acero. De los valores calculados de R_{pol} se observa que el desempeño fue más efectivo a temperatura ambiente que a 77 °C. Esto indicó que el sistema $MoO_4^{2-} + HPO_4^{2-}$ es más susceptible a la temperatura.

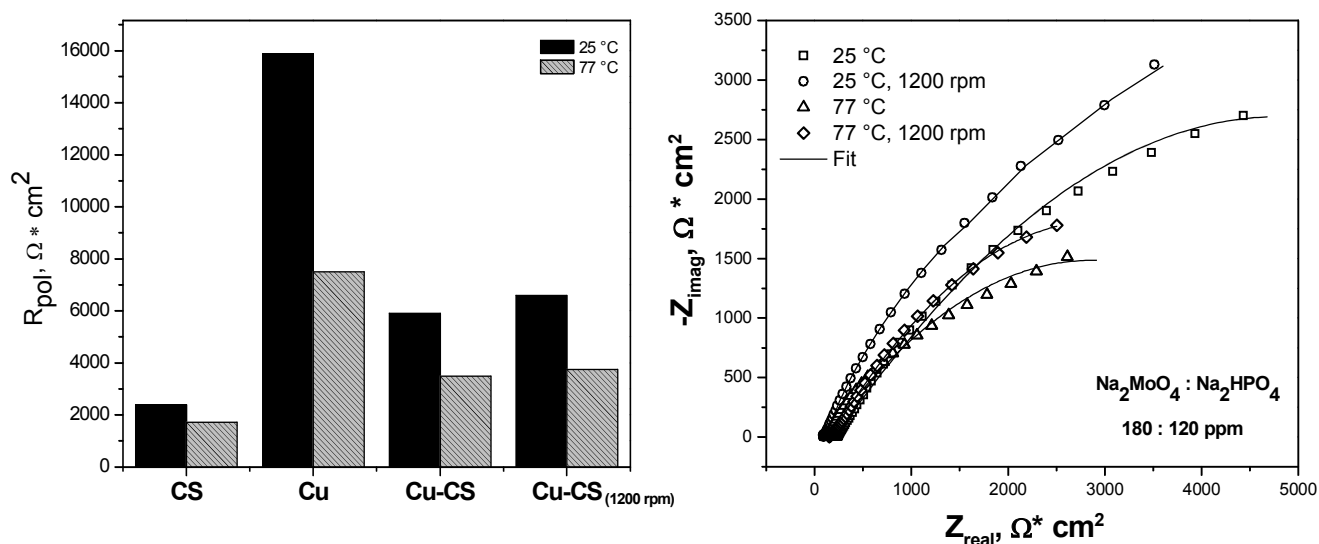


Figura 4.13. Izquierda. Resistencia a la polarización del acero al carbono (CS), cobre (cu) y el par galvánico en presencia de $Na_2MoO_4 + Na_2HPO_4$ en solución estancada y 1200 rpm de velocidad de flujo. Derecha. Diagrama de Nyquist del par galvánico a 25 °C y a 77 °C en $Na_2MoO_4 + Na_2HPO_4$ en solución estancada y a 1200 rpm de velocidad de flujo.

El contacto galvánico también favoreció la inhibición de corrosión del acero al carbono. Dos factores fueron que el fosfato es conocido por ser buen inhibidor en cobre y sus aleaciones, y que los cationes generados inicialmente del metal anódico formaron óxidos que interactúan tanto con los iones de MoO_4^{2-} , como con los iones de HPO_4^{2-} que también forma complejos con el hierro. Las mediciones de impedancia del diagrama de Nyquist (Figura 4.13) registraron un proceso de transferencia de carga de alta Resistencia. Se propuso un circuito equivalente (Figura 4.15) y los valores calculados se encuentran descritos en la Tabla 4.3. El comportamiento electroquímico de este sistema actúa más como un capacitor desde el comienzo del proceso. Como ya se especulaba, el valor de la capacitancia disminuye (Tabla 4.3) cuando el sistema se encuentra a 25 °C. El elemento de Warburg representa la difusión de las especies como el fosfato y molibdato para ser incorporados dentro de la película pasiva de óxidos. Los fosfatos son inhibidores efectivos en presencia del oxígeno debido a que el oxígeno disuelto oxida al hierro a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y las discontinuidades en la película de óxido son reparadas por la formación de fosfato férrico.⁶⁷⁻⁷⁰ La formación de este compuesto es el principal factor para la protección de los aceros en soluciones tratadas con fosfatos.

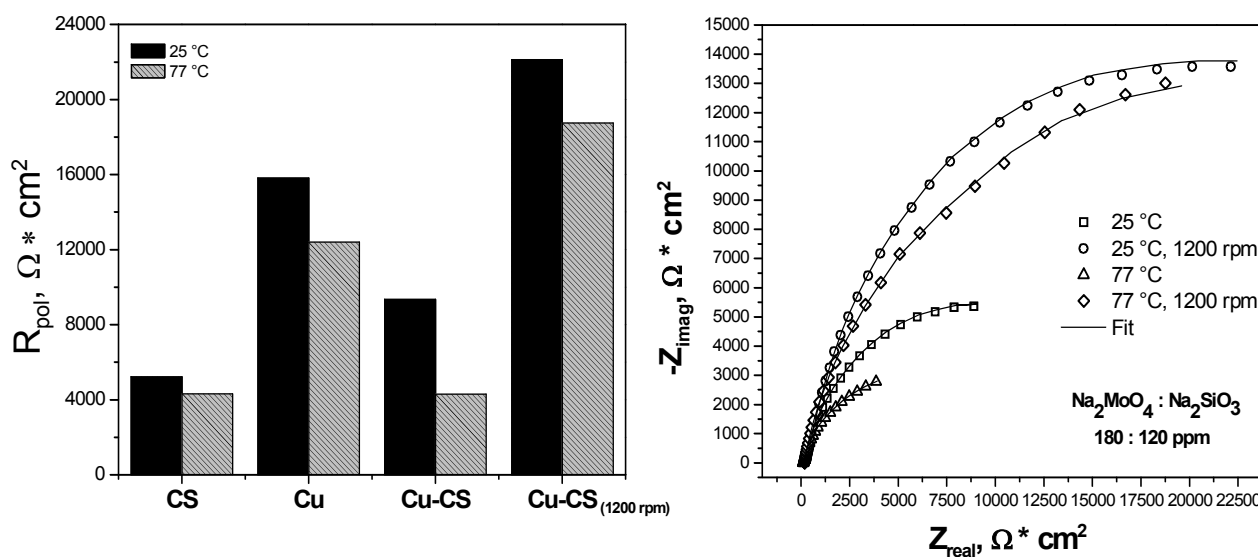


Figura 4.14 .Izquierda. Resistencia a la polarización del acero al carbono (CS), cobre (Cu) y el par galvánico en presencia de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaSiO}_3$ en solución estancada y 1200 rpm de velocidad de flujo. Derecha. Diagrama de Nyquist del par galvánico a 25 °C y a 77 °C en $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaSiO}_3$ en solución estancada y a 1200 rpm de velocidad de flujo.

La efectividad del silicato como inhibidor de corrosión para el acero al carbono ha sido considerada con buen desempeño y de característica sinérgica cuando es combinado con otros compuestos inorgánicos. Los silicatos se han usado por más de 60 años. Los altos valores de R_{pol} muestran la verdadera sinergia junto con el molibdato en el proceso de inhibición (Figura 4.14). Aun cuando los silicatos son afectados por la

temperatura, la combinación de 180 ppm MoO_4^{2-} + 120 ppm SiO_3^{2-} muestra alta estabilidad y los valores más altos de R_{po} . El desempeño de inhibición aumenta cuando el sistema se encuentra bajo condiciones de flujo, al igual que los sistemas anteriores.

El diagrama de Nyquist (Figura 4.14) muestra el comportamiento electroquímico de la película protectora formada en el sistema de MoO_4^{2-} + SiO_3 . El semicírculo representa alta resistencia de transferencia de carga debido a la formación de la película de gel de sílice hidratada y la formación de molibdato férrico. El comportamiento capacitivo es pronunciado desde altas frecuencias y registra la transición de estado activo – pasivo. El resultado es una buena protección para la corrosión galvánica. Cabe destacar que ambos inhibidores han sido empleados en la inhibición de corrosión del cobre. La superficie total del par galvánico es protegido bajo el sistema MoO_4^{2-} + SiO_3^{2-} . La condición hidrodinámica mejora el proceso de inhibición al igual que los sistemas anteriormente ensayados, y la velocidad de flujo promueve la difusión de las especies hacia la superficie del electrodo, por lo tanto, el estado pasivo se obtiene más rápido y la R_{pol} aumenta. La estructura de la película de óxido en presencia de MoO_4^{2-} and SiO_3^{2-} se ha identificado como $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}/\text{Fe}$.⁵⁷ Esta película es la que es estabilizada por incorporación de MoO_4^{2-} principalmente en los defectos creando sitios anódicos así como también la formación de un gel hidratado de sílice.

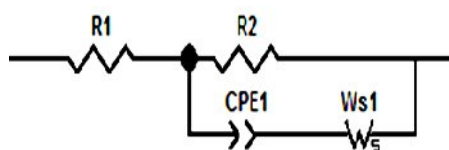


Figura 4.15. Circuito equivalente para el par galvánico en los sistemas Na_2MoO_4 + Na_2HPO_4 y Na_2MoO_4 + Na_2SiO_3 .

Tabla 4.3. Valores de los elementos del circuito equivalente calculados de las mediciones de impedancia en el par galvánico cobre – acero al carbón, en solución estancada y flujo de 1200 rpm en presencia de Na_2MoO_4 + Na_2HPO_4 y Na_2MoO_4 + Na_2SiO_3 .

$[\text{Na}_2\text{MoO}_4]$ ppm	$[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$ ppm	$[\text{NaSiO}_3]$ ppm	Condiciones de flujo	T °C	R_1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Y_2 s	n	W s
180	120	---	estancado	25	351.7	4105	1.84e-5	0.86	0.59
				77	301	6218	1.91e-5	0.87	0.57
			1200 rpm	25	297	4423	1.63e-5	0.77	0.69
				77	258	6702	1.78e-5	0.81	0.59
180	---	120	Estancado	25	376	908.9	7.45e-6	0.82	0.55
				77	279	1109	2.68e-5	0.71	0.57
			1200 rpm	25	355	18700	1.35e-5	0.77	0.59
				77	280	22863	1.24e-5	0.79	0.56

El MoO_4^{2-} combinado con HPO_4^{2-} o SiO_3^{2-} parece tener un comportamiento electroquímico similar. Debido a esto, un mismo circuito equivalente es propuesto para ambos sistemas (Figura 4.15). La diferencia del sistema combinado con NO_2^- se debe a su poder oxidante, aunado a que bajo condiciones galvánicas, el proceso de inhibición cambia, puesto que el nitrito puede acomplejarse con compuestos o iones de cobre.

Como observación general, la combinación de molibdato con otros oxoaniones definitivamente aumenta la efectividad de inhibición de la corrosión. Los valores de R_{pol} registraron diferentes valores cuando la impedancia se realizó en los electrodos por separado y cuando éstos fueron acoplados. De ahí la importancia, de aplicar una combinación eficaz de inhibidores para tratar la corrosión galvánica. El rol del oxígeno fue de gran importancia para los cuatro sistemas presentados. En todos los casos, las condiciones de flujo mejoraron el rendimiento de inhibición, lo que sugiere que el primer pasivante es el oxígeno disuelto. Por lo tanto los oxoaniones se incorporan en la capa de óxido con excepción de nitrito. El circuito equivalente propuesto para silicato y fosfato combinados con molibdato difiere del sistema con molibdato solo y en combinación con el nitrito. Cuando la inhibición acuosa es únicamente en presencia del molibdato y bajo condiciones galvánicas, un proceso de transferencia de carga, que la temperatura también puede promover, controla la interfase metal – solución y una capa de óxido porosa se forma. Esto es debido a que la inhibición de corrosión por el molibdato es insuficiente en la concentración propuesta. Un elemento de doble fase constante (CPE) se propuso en presencia de nitrito pero con el elemento Warburg, porque la resistencia de polarización fue una combinación de impedancia difusional y de resistencia de transferencia de carga. En presencia de fosfatos y silicatos el comportamiento es capacitivo y de gran resistencia de transferencia de carga, incluso cuando estos sistemas aumentan la conductividad de la solución. Actúan como pasivadores disminuyendo la corriente anódica, estabilizan la película de óxido y se incorporan dentro de ella. Una ventaja de fosfatos y silicatos en la inhibición de hierro es el aumento del pH de la solución. La estabilidad de las superficies de óxidos ferrosos aumenta con el aumento de pH.

Es importante aplicar una combinación de inhibidores y que su efectividad se mantenga constante aún cuando las condiciones del sistema varíen, como la temperatura o las condiciones hidrodinámicas. Considerando los resultados anteriores y las características propias de cada inhibidor ensayado, una combinación multicomponente de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2^-$ fue ensayada en dos diferentes relaciones de concentración, así como un sistema más de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$, donde se disminuye la concentración del nitrito, ya que se observa que el cobre acoplado puede jugar el papel de agente oxidante promoviendo la formación de cationes de hierro. Los resultados se muestran en la Figura 4.16 y 4.17.

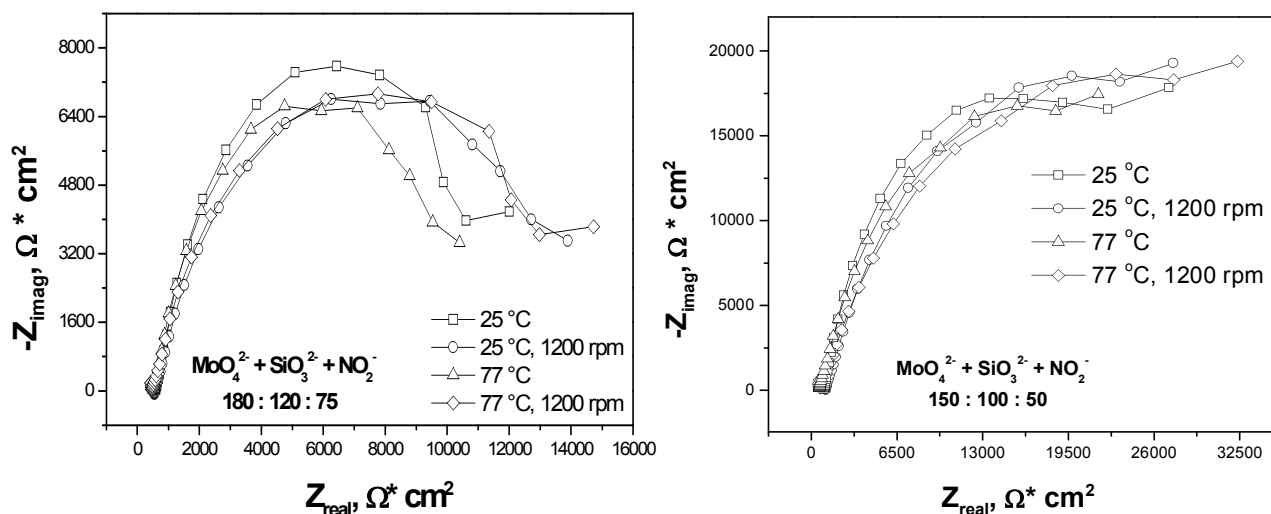


Figura 4.16 Diagrama de Nyquist del par galvánico a 25 °C y a 77 °C en $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaSiO}_3 + \text{NO}_2$ en solución estancada y a 1200 rpm de velocidad de flujo.

La combinación de las tres sales de molibdato, silicato y nitrito, resultó en valores mayores de R_{po} , principalmente para la combinación de 150 : 100 : 50 respectivamente. La reducción de la concentración del nitrito fue acertada y se le atribuye a que el cobre puede interactuar con los iones de NO_2 principalmente a 77 °C y concentraciones mayores a 50 ppm. Sin embargo, su presencia es importante para la oxidación continua y formación de la película pasiva sobre el nitrito.

El valor nominal de R_{pol} más alto que se registró fue de 26 000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ en el sistema de 150 : 100 : 50, así como también registró la mayor constancia de su desempeño en diferentes condiciones de temperatura. Esta relación de componentes mostró la mayor efectividad. Aun cuando el molibdato es un débil oxidante contribuye a la estabilización de la película pasiva. Cuando el acero se encuentra sumergido en la solución en contacto con el cobre, debido a la diferencia de potenciales, promueve la disolución anódica del metal, sin embargo los primeros cationes de hierro son oxidados de Fe^{2+} a Fe^{3+} , por el nitrito y el oxígeno disuelto. Es probable que simultáneamente se formen los compuestos de Fe_2O_3 y la reducción del MoO_4^{2-} a MoO_2 , así como la formación del molibdato férrico, que por atracción electrostática, y los cationes formados en sitios anódicos; esta adsorción de los iones de MoO_4^{2-} es localizada. Los silicatos forman películas protectoras, también de alta resistencia, sin embargo se incorporan a la película pasiva en forma hidratada, y evita la difusión de los cationes de Fe. El resultado es una película pasiva resistente de bajo contenido de MoO_2 , de acuerdo a los resultados de XPS; una mayor incorporación de MoO_4^{2-} a la película y con la ayuda de un co-pasivador, el gel formado por el silicato, mantiene aislada a la superficie.

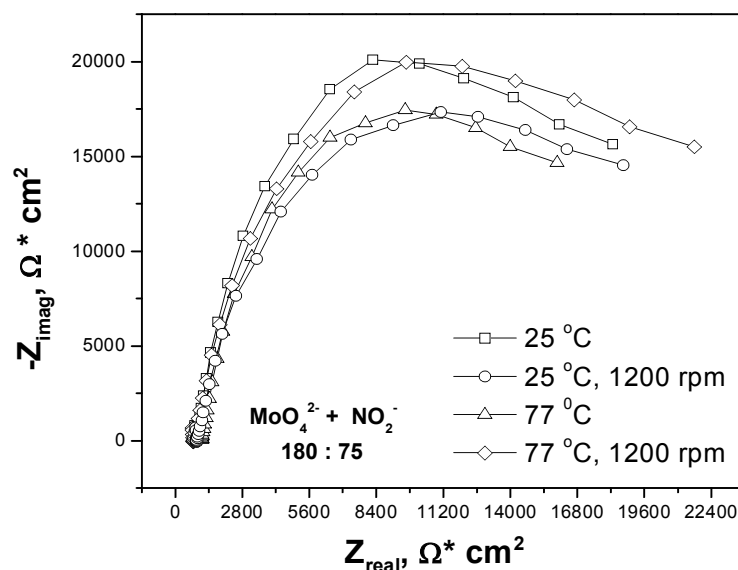


Figura 4.17 Diagrama de Nyquist del par galvánico a 25 °C y a 77 °C en $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NO}_2$ en solución estancada y a 1200 rpm de velocidad de flujo.

Los resultados de la Figura 4.17 confirman la mejora en el desempeño de inhibición principalmente cuando el sistema se encuentra bajo condiciones de flujo.

4.6 Análisis del par galvánico cobre y acero por polarización potenciodinámica a 25 °C, 77 °C, solución estancada y velocidad de flujo, en los diferentes sistemas multicomponentes de inhibidores.

La espectroscopia de impedancia electroquímica revela el comportamiento del par galvánico en las diferentes soluciones inhibidas. Cabe destacar que una vez estabilizado el OCP, es cuando se lleva a cabo la medición de impedancia en tiempo real, es decir, en forma potencioestática. Las técnicas potenciodinámicas aceleran el proceso de corrosión por lo que resulta de gran utilidad para observar y predecir el comportamiento del metal a largo plazo. La polarización potenciodinámica aplicada después de la impedancia electroquímica revela un panorama general en el tiempo, del proceso de inhibición y las velocidades de corrosión. Ya que los resultados de los primeros experimentos indicaron una mayor estabilidad en los sistemas de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{NO}_2$ y $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$, se combinaron en diferentes concentraciones con el objetivo de encontrar una formulación más independiente de la temperatura y de las condiciones hidrodinámicas, manteniendo su efectividad en el proceso de inhibición de corrosión galvánica.

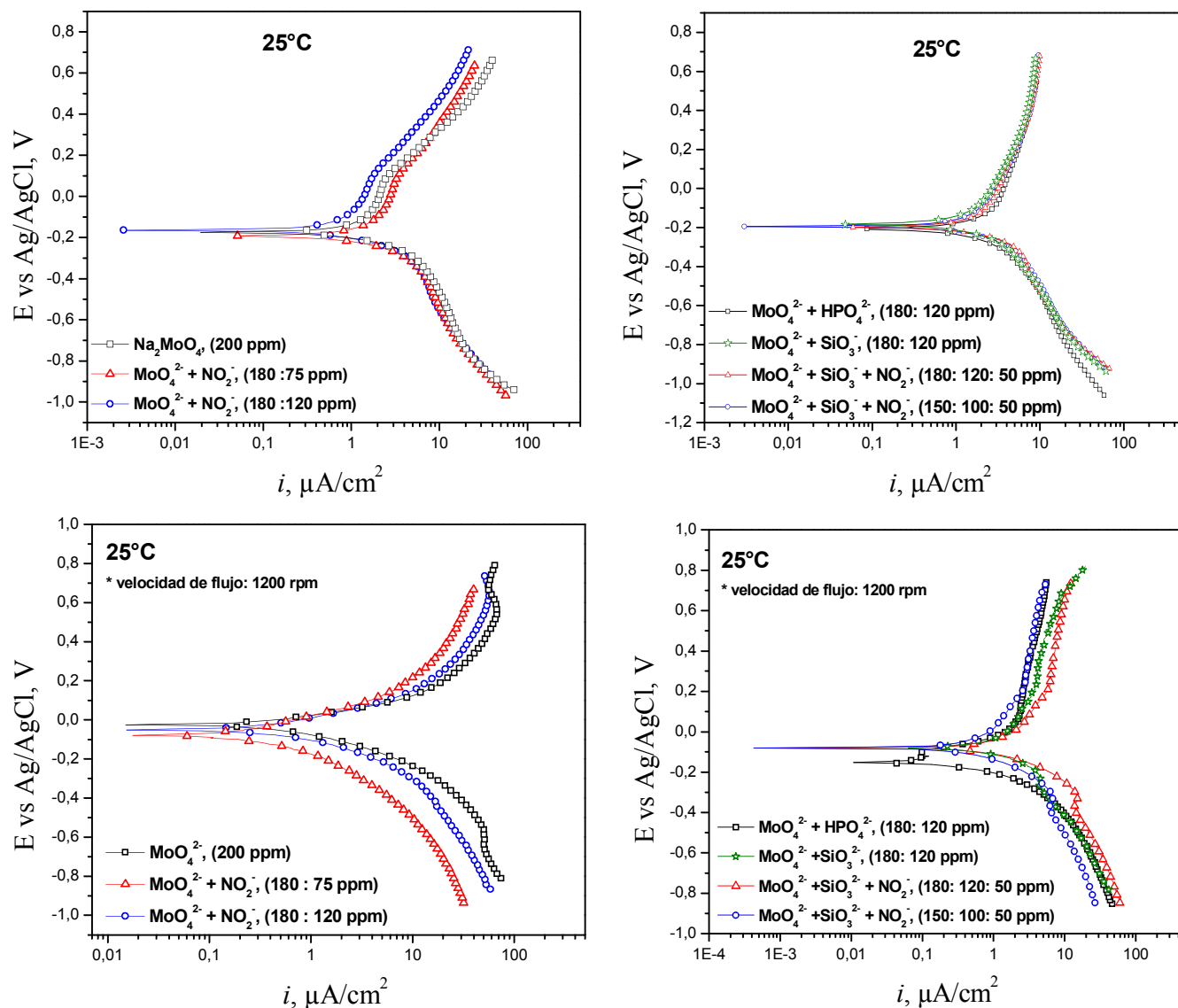


Figura 4.18 Diagrama corriente – potencial de la polarización potenciodinámica subsecuente a la espectroscopia de impedancia aplicada al par galvánico cobre – acero al carbono, en presencia de inhibidores de corrosión a temperatura ambiente.

El efecto hidrodinámico no se manifestó en forma tan marcada (Figura 4.18) como lo fue en los ensayos de impedancia. Sin embargo sí se registró una ligera tendencia de disminución de la corriente. En presencia única del molibdato se observa una tendencia a la pasivación entre los 700 y 800 mV vs Ag/AgCl del potencial, en la curva anódica, cuando el sistema estaba bajo flujo. Este dato confirma la teoría del primer pasivador, como se mencionó anteriormente, sin embargo, es necesario encontrar el efecto sinérgico para estabilizar la película de óxidos, que sea de gran resistencia de transferencia de carga para que impida la difusiones de los cationes del metal. Vemos que una disminución de concentración del nitrito de sodio,

principalmente en condiciones de flujo, mejora el desempeño de inhibición. Puesto que tanto el oxígeno como el nitrito son agentes oxidantes, existe una competitividad de interacción con los cationes del hierro, es probable que el nitrito interfiera en el proceso de pasivación, en una concentración crítica y bajo flujo de gran velocidad, por lo que la relación con respecto al molibdato y las condiciones hidrodinámicas juegan un papel muy importante. Bajo estas consideraciones, y de acuerdo a los resultados de los primeros experimentos ensayados, se propone la combinación de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2^-$ en dos concentraciones. La combinación de estas tres sales resulta benéfica para el proceso de inhibición, puesto que la mayor reducción de la corriente fue registrada en la curva anódica bajo este sistema.

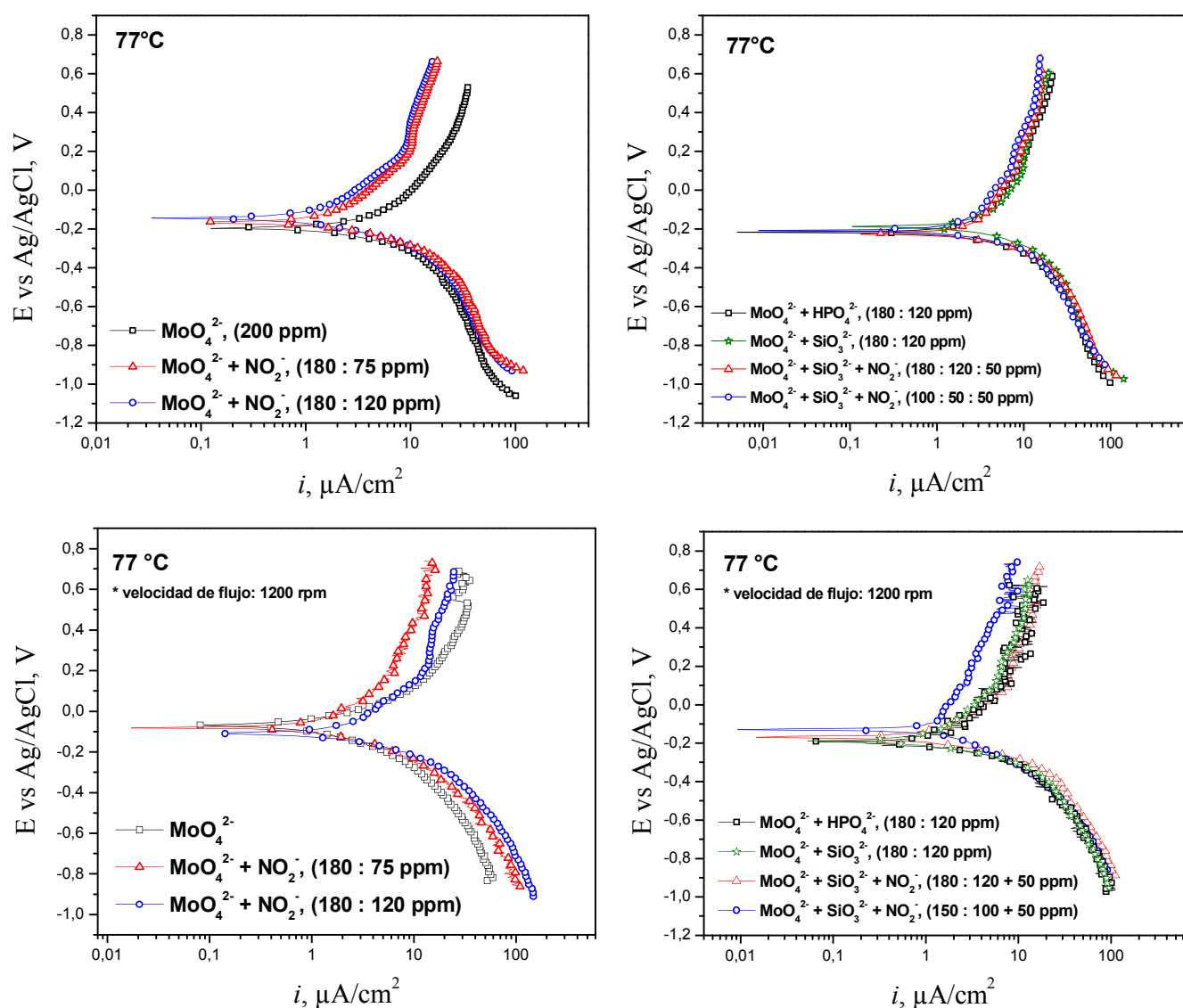


Figura 4.19 Diagrama corriente – potencial de la polarización potenciodinámica subsecuente a la espectroscopia de impedancia aplicada al par galvánico cobre – acero al carbono, en presencia de inhibidores de corrosión a 77 °C.

Una reducción de la concentración de nitrito, es decir del agente oxidante, y considerando que el sistema es abierto, parece mejorar las condiciones de inhibición, cuando la relación de concentración es menor con respecto a los agentes pasivadores, como el molibdato y el nitrito. Un factor importante es la interacción del nitrito con el cobre, pues ésta es reducida al bajar la concentración y enfocada al metal anódico. Considerando que el nitrito aumenta la conductividad en la solución, es importante ensayar con concentraciones mas bajas, la menor cantidad que, en balance con el oxígeno, ayude a la formación de γ -Fe₂O₃ para ser estabilizado y ``reparado`` con los iones de MoO₄²⁻ y de SiO₃²⁻. De tal manera que la superficie anódica queda asilada.

Una mayor reducción de la corriente es registrada cuando los sistemas se encuentran bajo flujo, en la mayoría de los sistemas, pero se acentúa cuando la temperatura es de 77 °C. Como puede observarse (Figura 4.19), el sistema de MoO₄²⁻ + SiO₃ + NO₂⁻ (150 : 100 : 50 ppm) mostró el mayor desempeño durante los ensayos electroquímicos. Considerando que el efecto de la corrosión galvánica promueve la formación de cationes de hierro, los cuales son oxidados por el nitrito y el oxígeno disuelto, en la relación favorable para la formación de una capa delgada, estable y pasiva que adsorbe a los iones de MoO₄ mientras los iones de SiO₃²⁻ forman el gel de sílice que protege al metal anódico del medio y evita la difusión de los cationes de hierro generados por el efecto galvánico.

Los sistemas bajo temperatura son afectados, probablemente a la depolarización catódica, sin embargo en condiciones de flujo, su desempeño de inhibición mejora. El ensayo experimental bajo estas condiciones fue realizado (Figura 4.20) siguiendo una secuencia, inicialmente de impedancia, seguida de una polarización potenciodinamia y por último una impedancia final que proporciona el estado final de la interfase metal - electrolito después de una técnica acelerada de corrosión.

La Figura 4.20 muestra que una disminución de la velocidad de corrosión, significa generalmente un aumento de la R_{po}. Lo interesante es que sólo en los dos últimos sistemas (6 y 7 de las Figuras 4.20 y 4.21) hay un aumento de R_{pol}, indicando el crecimiento de la película anódica promovida por los inhibidores añadidos. Los resultados confirman el desempeño efectivo del sistema multicomponente (MoO₄²⁻ + SiO₃²⁻ + NO₂⁻) en su menor concentración, uno de los objetivos para economizar y optimizar la aplicación de inhibidores. De acuerdo a la Figura 4.21, los sistemas ensayados protegieron la superficie, excepto en presencia única del molibdato. Por lo que es de suma importancia considerar aquellos procesos donde la corrosión galvánica puede tener lugar y la inhibición de corrosión únicamente por molibdato será insuficiente.

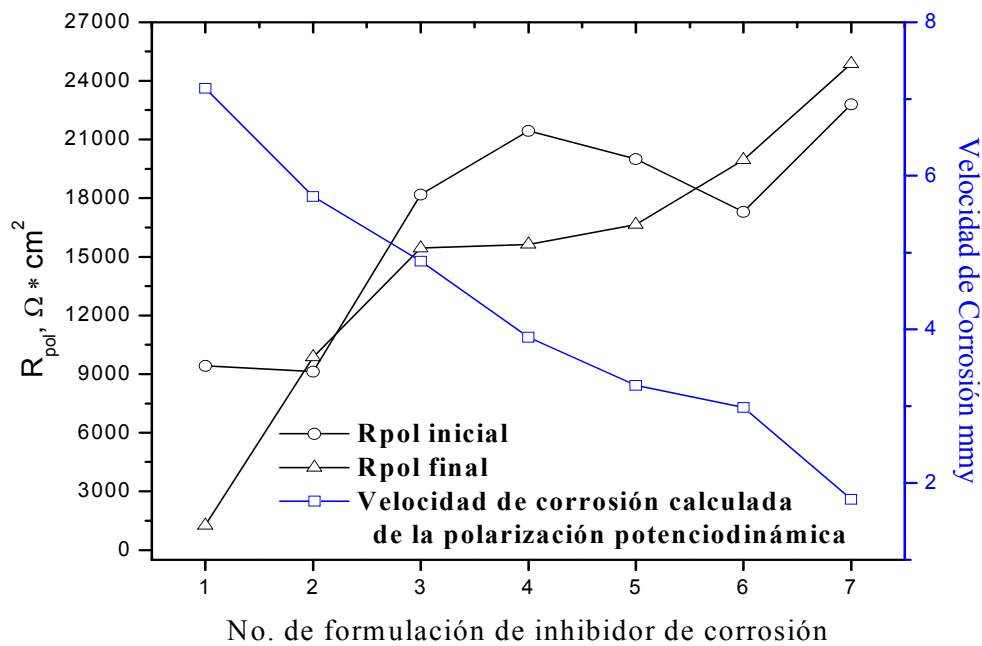


Figura 4.20 Resistencia a la polarización y velocidad de corrosión calculada de las técnicas electroquímicas de impedancia inicial, polarización potenciodinámica e impedancia final del par galvánico cobre- acero al carbono en presencia de diferentes formulaciones de inhibidores de corrosión descritos en la Figura 4.21.

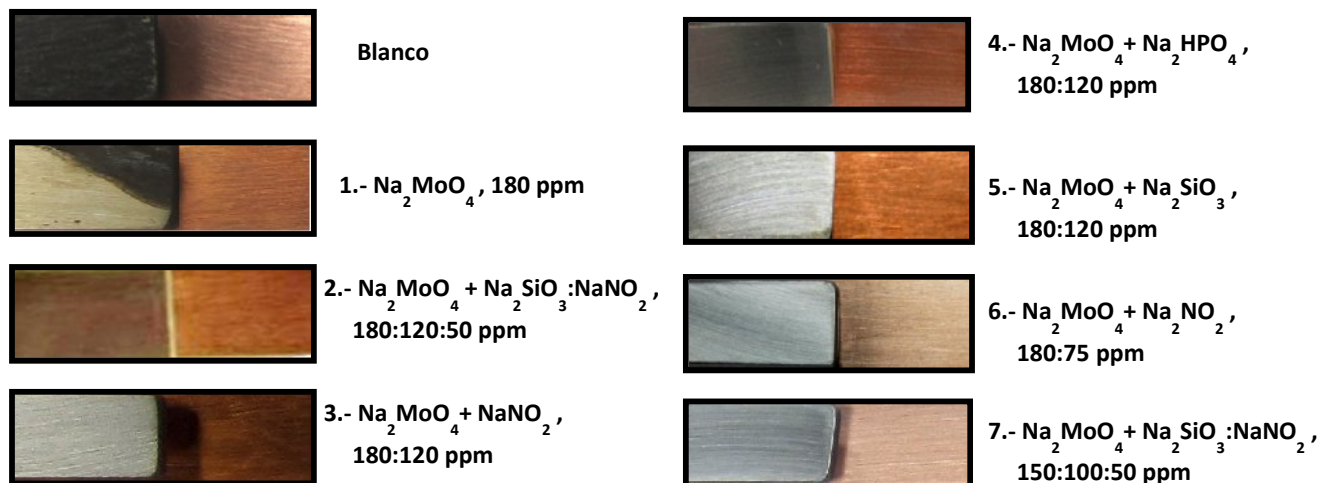


Figura 4.21 Superficies expuestas a la secuencia de impedancia inicial, polarización potenciodinámica e impedancia final, en presencia de diferentes formulaciones de inhibidores de corrosión.

4.7 Medición de la concentración de los inhibidores de corrosión por espectroscopia UV-Visible después de los ensayos electroquímicos.

Mantener la concentración de los inhibidores de corrosión en los procesos industriales donde son aplicados, es de suma importancia, ya que se ha comprobado que en concentraciones inadecuadas pueden promover la corrosión localizada. Para complementar el estudio, se realizaron mediciones de concentración antes y después de la secuencia de técnicas electroquímicas ensayadas (1.- Impedancia inicial, 2.- polarización potenciodinámica, 3.- Impedancia final) para determinar el porcentaje de consumo del molibdato de sodio de acuerdo a cada uno de los sistemas ensayados. Primeramente se desarrolló una curva de calibración en función de la concentración del molibdato de sodio sin exceder el rango de la concentración empleada en los ensayos. Las soluciones fueron diluidas de 1 a 10, con la solución (reagente) de catecol + bisulfito de sodio, y el pico de absorbancia fue registrado a los 380 nm de longitud de onda. Los resultados de absorbancia se muestran en la Figura 4.22.

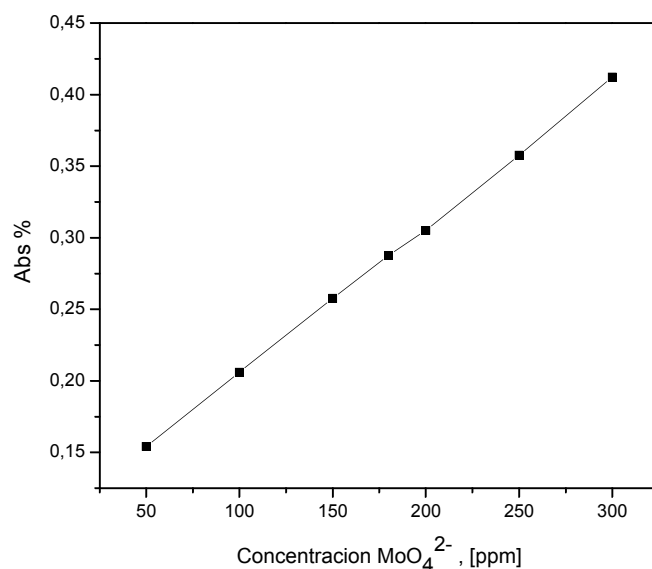


Figura 4.22 Curva de calibración para determinar la concentración del MoO_4^{2-} por espectroscopia UV-visible. La técnica empleada fue la de catecol (0.02 M) + bisulfito de sodio (0.14 M).⁴⁷⁻⁴⁹

Los resultados del consumo de inhibición se muestran en la Figura 4.23, donde las gráficas auxiliares indican los picos registrados antes y después de la experimentación, los cuales también fueron comparados con la curva de calibración de la figura 4.22. Estos resultados sugieren una tendencia de la relación de desempeño de inhibición y el consumo del inhibidor, puesto que la gráfica registra que las soluciones con menor concentración inicial de $\text{Na}_2\text{MoO}_4^{2-}$, son las que mostraron mayor efectividad en la evaluación por medio de las técnicas electroquímicas ensayadas.

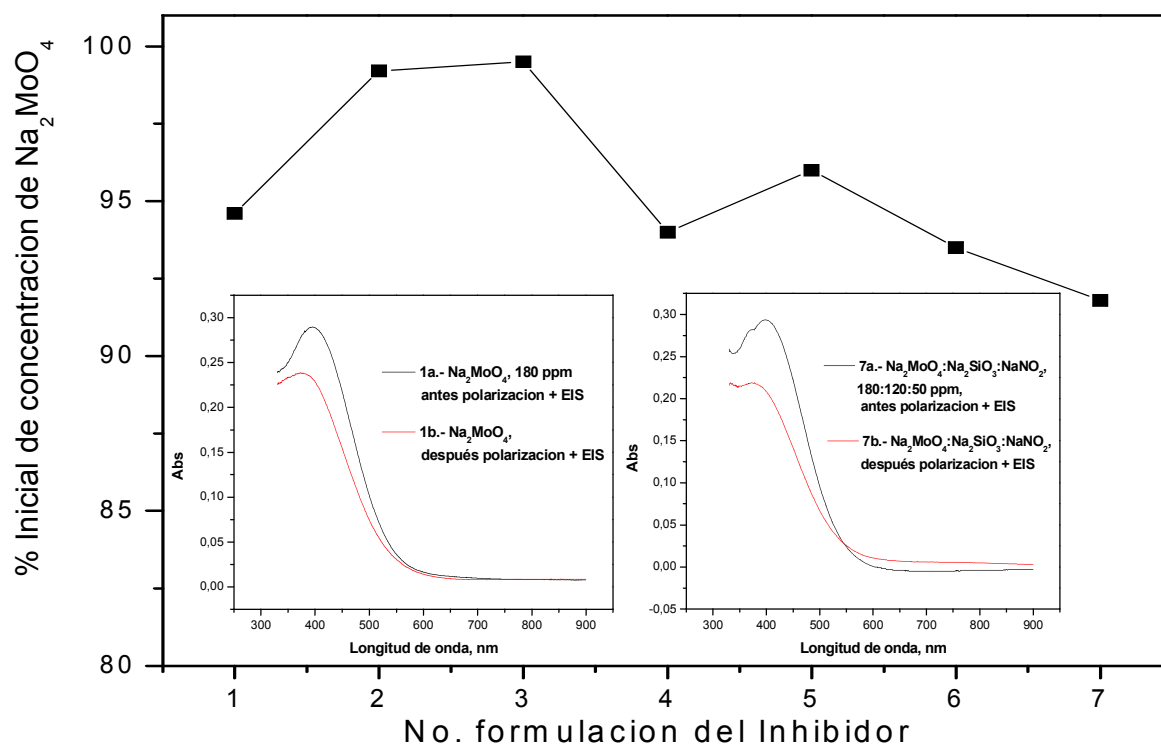


Figura 4.23 Porcentaje de la concentración inicial en las soluciones ensayadas, al finalizar la secuencia de las técnicas electroquímicas. Las graficas auxiliares muestran los picos de absorbancia antes y después.

Los resultados contribuyen como una herramienta de control para comparar la variación de concentración de cada formulación empleada y comprueba que la metodología ensayada es aplicable, para mantener las concentraciones de los sistemas de inhibición empleados. Resultaría importante realizar un análisis que registre la concentración en función del tiempo de exposición de los metales de interés, para determinar el límite de consumo y para implementar un control de concentración crítica.

4.7 Medición de la corriente galvánica en presencia de inhibidores de corrosión mediante amperometría de resistencia cero.

La principal técnica estándar para medir el grado de corrosión galvánica es la amperometría de resistencia cero, que mide directamente el paso de la corriente entre el metal anódico y el metal catódico en una solución conductora. Los valores de corriente son muy bajos por lo que la sensibilidad del equipo es de gran importancia. Con la finalidad de comparar y constatar los resultados anteriores, en tiempo real, se desarrollaron los experimentos para medir la corriente galvánica durante 5 días en presencia de las diferentes formulaciones de inhibidores de corrosión utilizados en soluciones estancadas. Finalmente las superficies expuestas de este experimento fueron evaluadas mediante SEM-EDX y XPS para conocer la composición de la película.

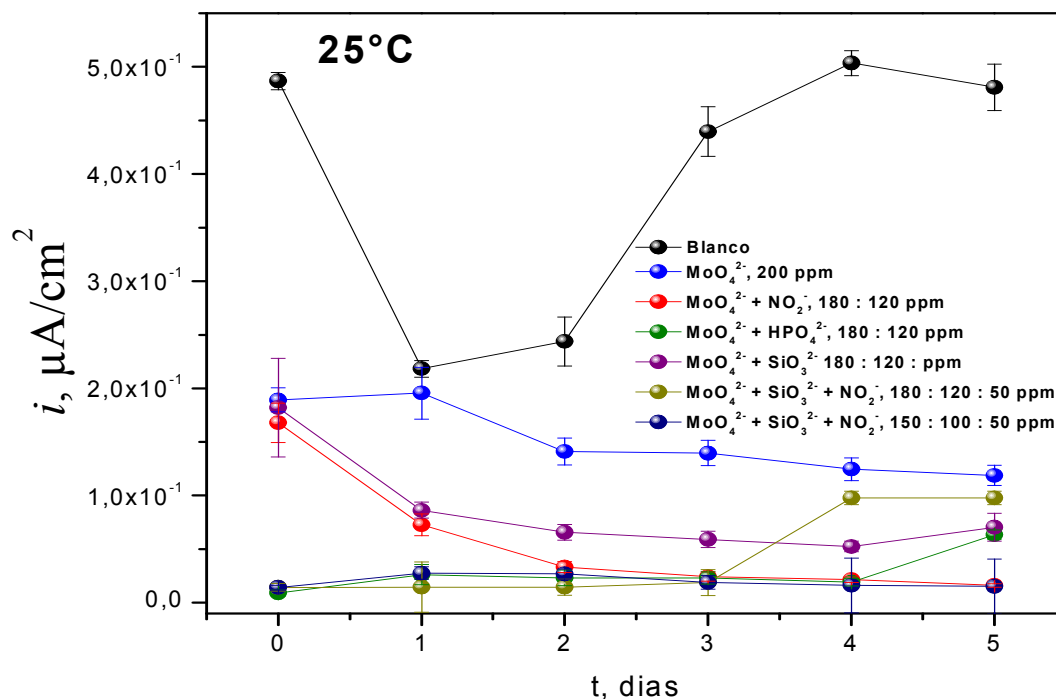


Figura 4.24. Diagrama de la densidad de corriente – tiempo de la medición amperométrica del par galvánico en soluciones acuosas inhibidas a 25 °C.

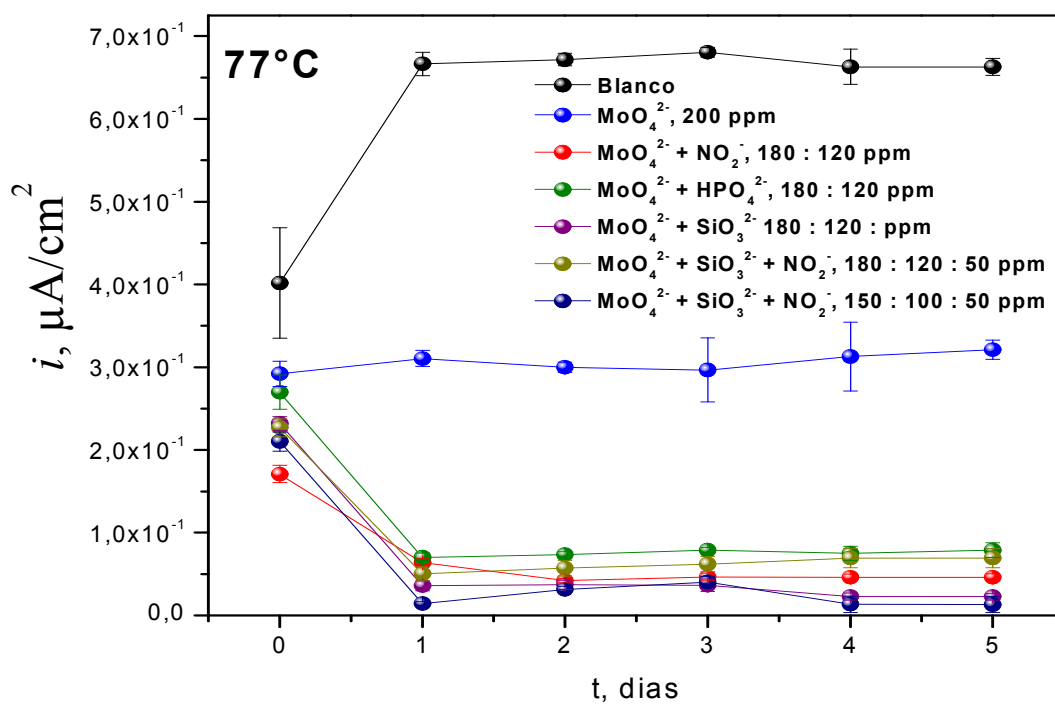


Figura 4.25. Diagrama de la densidad de corriente – tiempo de la medición amperométrica del par galvánico en soluciones acuosas inhibidas a 77 °C.

La densidad de corriente registrada en ambos diagramas (Figuras 4.24 y 4.25) corresponde a la corriente galvánica sin contener la corriente proveniente en condiciones de corrosión libre. El valor de la corriente registrada mantiene su signo positivo, lo que indica que no hay una modificación de las condiciones anódica y catódica para el acero al carbono y el cobre, es decir que la polaridad individual de los metales no se revierte por la presencia de los inhibidores de corrosión.

A temperatura ambiente se observa una tendencia de disminución de la corriente en presencia del molibdato de sodio, indicando así, el crecimiento de la película pasiva a través del tiempo (Figura 4.24). A 77 °C tiene una tendencia similar (Figura 4.25), pero a partir del tercer día, la corriente tiende a aumentar. Una gran diferencia existe cuando el molibdato es combinado con cualquiera de los otros tres oxoaniones reduciendo significativamente la corriente. Se registraron corrientes muy bajas, principalmente en los sistemas $\text{MoO}_4 + \text{SiO}_3 + \text{NO}_2$ a temperatura ambiente, manteniéndose constante el tiempo. El sistema de $\text{MoO}_4 + \text{SiO}_3$ logró reducir la corriente alcanzando así, en el quinto día, valores cercanos a los del sistema $\text{MoO}_4 + \text{SiO}_3 + \text{NO}_2$. Esta reducción se dió en forma gradual, lo que sugiere que la película protectora formada por el molibdato + silicato y el oxígeno disuelto, también crece con el tiempo y tiene una tendencia estable. Esta combinación permite que durante el proceso de inhibición más óxidos se formen ó el proceso de adsorción de los oxoaniones continúe, aún después del segundo día de exposición. La diferencia está en que los sistemas $\text{MoO}_4 + \text{SiO}_3 + \text{NO}_2$ registren los valores más bajos de corriente desde el inicio de la medición. Este comportamiento es atribuido a la presencia del nitrito, ya que contribuye a la formación primaria de la película de óxidos que posteriormente es estabilizada por la incorporación del molibdato y silicato. Los fosfatos presentaron buen desempeño alcanzando valores muy pequeños de corriente, sin embargo a partir del cuarto día se registró un aumento de la corriente, lo que sugiere una falla en la película formada en el metal anódico.

Los resultados de la Figura 4,25 indican una mayor consistencia en la variación de la corriente respecto al tiempo. El sistema $\text{MoO}_4 + \text{SiO}_3 + \text{NO}_2$ (150 : 100 : 50 ppm) registra los valores más bajos de corriente comparados con el blanco a 77 °C. En la medición inicial, una tendencia general fue que los sistemas combinados presentaron su valor de corriente más alto y después de 24 horas se registra una reducción de la corriente. Los sistemas $\text{MoO}_4 + \text{SiO}_3 + \text{NO}_2$ (150 : 100 : 50 ppm) presentan una modificación de la corriente a partir del cuarto día después de que ésta tenía una tendencia suave a aumentar, sin embargo, el efecto “reparador” de los agentes pasivadores redujeron la corriente y estabilizaron su valor, indicando una protección efectiva contra la corrosión galvánica.

4.8 Análisis de superficial por SEM-EDS.

El análisis electroquímico del cobre, acero al carbono y del par galvánico cobre – acero al carbono proporcionó información cinética de los procesos de corrosión e inhibición, así como el efecto de los oxoaniones en el desplazamiento de rangos de potenciales que contiene el estado activo – pasivo, así como la caracterización de la interfase metal – solución en presencia de inhibidores de corrosión. Cuando el compuesto forma películas protectoras mediante su incorporación y/o interacción con la superficie del metal, es fundamental la caracterización de esta película, mediante análisis de superficie. Estos análisis fueron llevados a cabo por microscopia óptica, microscopia de barrido electrónico y el análisis químico elemental por EDS, donde se determina la composición química elemental de los depósitos formados sobre la superficie del metal.

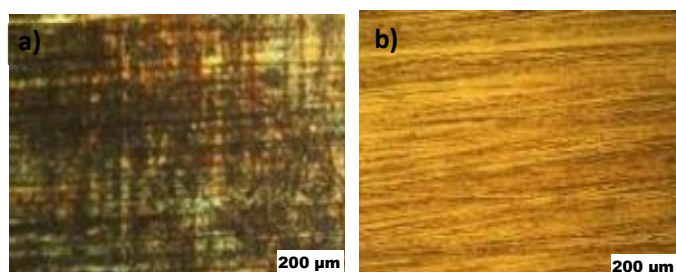


Figura 4.26 Superficie de los metales del par galvánico en agua tratada en ausencia de inhibidores de corrosión (a) acero al carbono y (b) cobre.

Los resultados de la Figura 4.26 muestran las superficies del acero al carbono y cobre en agua tratada, en ausencia de inhibidores de corrosión. Como es de esperarse, la superficie de cobre se encuentra en buen estado y conserva su brillo característico, siendo éste el cátodo del par galvánico, mientras que el acero muestra productos de corrosión en la superficie. La micrografía (Figura 4.27) muestra la película porosa de productos de corrosión, debido al contacto galvánico con el cobre. De acuerdo a los resultados de EDX, se componen principalmente de óxidos de hierro.

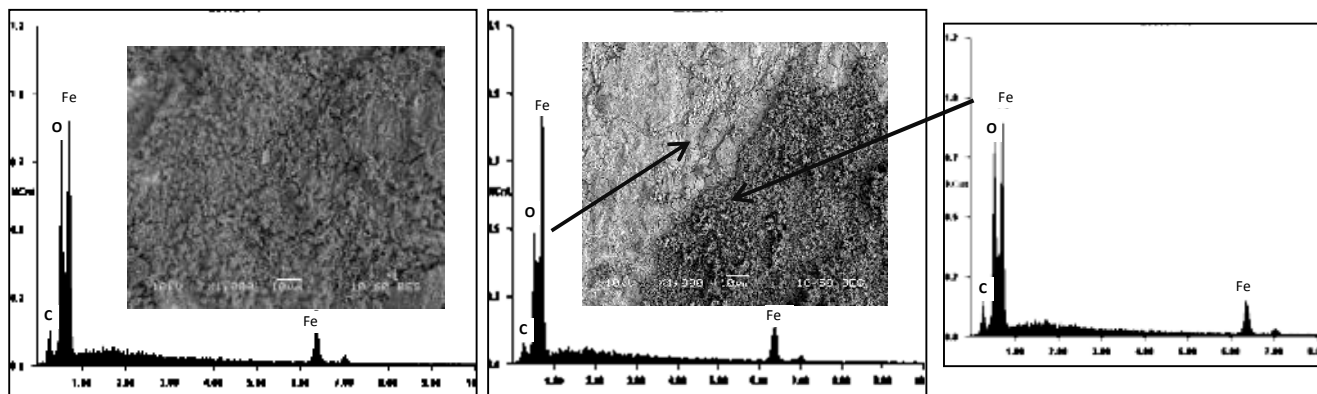


Figura 4.27. SEM y EDX del de acero al carbono (blanco) después de 5 días a 77 °C.

En presencia única del molibdato de sodio a 77 °C, la superficie de acero al carbono mostró corrosión localizada mientras que a temperatura ambiente tuvo una tendencia similar, aunque con menor cantidad de daños (Figuras 4.28 y 4.29). Ambas pruebas registraron una cantidad promedio de Molibdeno, 3.03 % peso, promedio correspondiente a 6 áreas seleccionadas donde se observaron estas deposiciones Sin embargo es observado que principalmente a 77 °C, el sistema de MoO_4^{2-} en concentración de 200 ppm bajo condiciones galvánicas, no es suficiente, ya que la apariencia de la superficie del acero al carbono se observa afectada.

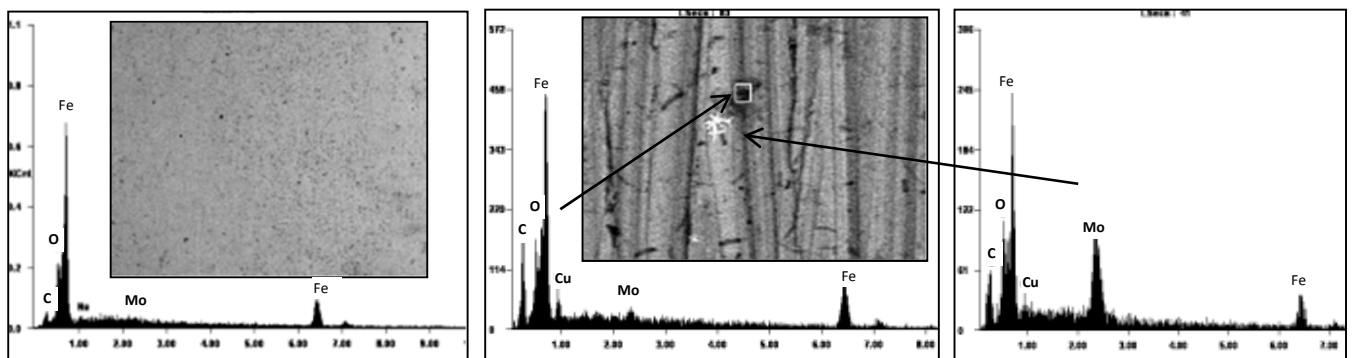


Figura 4.28. Superficie expuesta del acero al carbono galvánicamente acoplado al cobre en presencia de 200 ppm de MoO_4^{2-} a 25 °C.

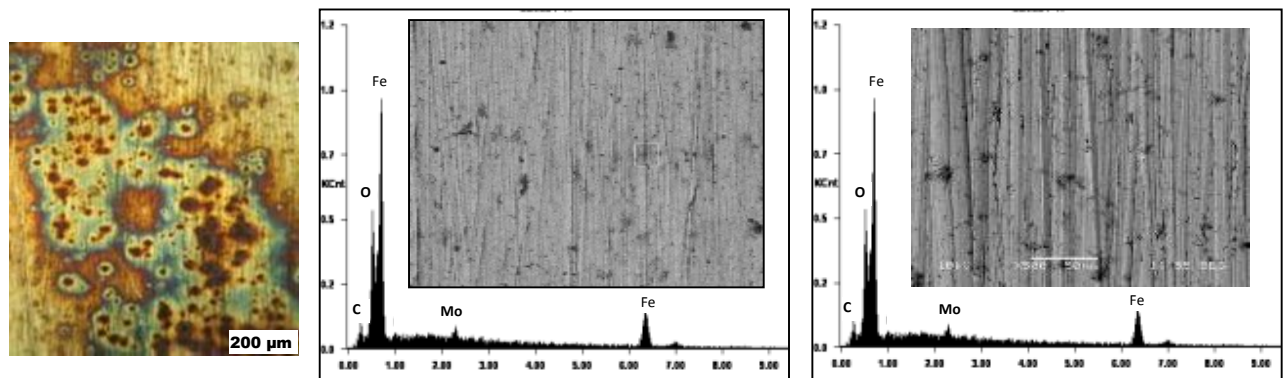


Figura 4.29. Microscopías de la superficie expuesta del acero al carbono galvánicamente acoplado al cobre en presencia de 200 ppm de MoO_4^{2-} a 77 °C.

Las trazas de molibdeno que se encontraron en la superficie del acero al carbono, se ubican principalmente en los defectos de superficie ó donde la disolución anódica tiene lugar, indicando su adsorción en sitios anódicos y no formando una película uniforme. Generalmente el tipo de decoloración como el que se presenta en la superficie de la Figura 4.29 (200 μm) indica la pérdida de un elemento componente del material anódico, esto es debido a la formación de celdas de corrosión localizadas. Este proceso se le atribuye al desempeño no efectivo de inhibición en presencia única del molibdato; y fueron registrados picos grandes

de oxígeno en ambas temperaturas. Cabe destacar que en las áreas seleccionadas en forma general, el mapeo de composición, indicó una composición no mayor al 80 % de Hierro, y en las zonas defectuosas en una mayor resolución (10 μm) se registró solo hasta un 69% de Fe, indicando gran pérdida de Fe debido a la disolución anódica.

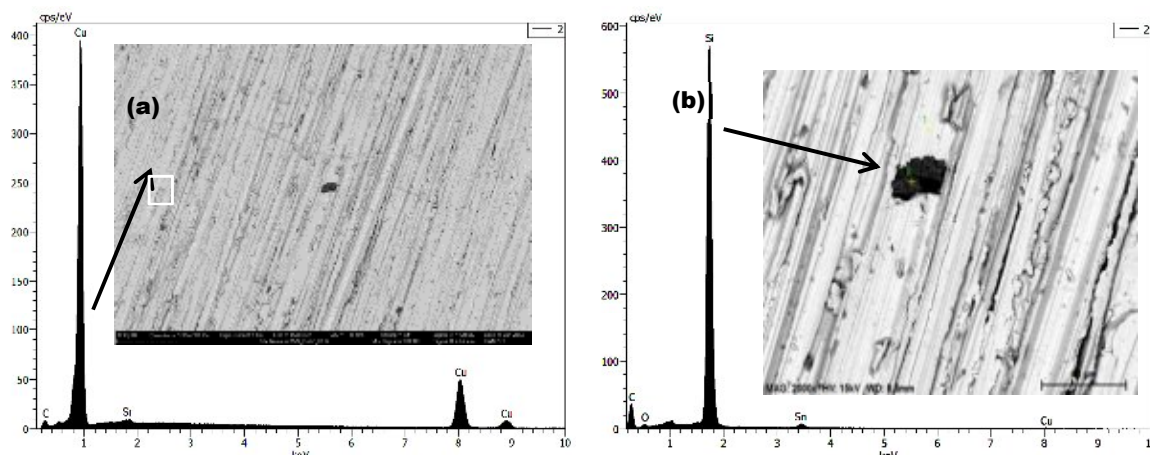


Figura 4.30 Micrografía y análisis EDS del cobre en el sistema de 200 ppm MoO_4^{2-} .

La micrografía de la Figura 4.30 (a) muestra la superficie en general más limpia de cobre expuesta a la solución acuosa inhibida con 200 ppm MoO_4^{2-} . Los análisis de EDS mostraron la presencia de Cu, con un pico de oxígeno apenas notable (Figura 4.30 (a)), lo que significa que no se formaron óxidos de cobre, ya que en el sistema de 200 MoO_4^{2-} el cobre continúa aún bajo la protección galvánica por ser el metal más noble. Una zona seleccionada donde se observó la precipitación de una partícula fue identificada por un pico de Silicio. Es probable que provenga de la disolución anódica del acero al carbono, ya que la descoloración que presentó en la superficie bajo este sistema, por lo general indica la pérdida de un elemento complementario en la aleación del acero.

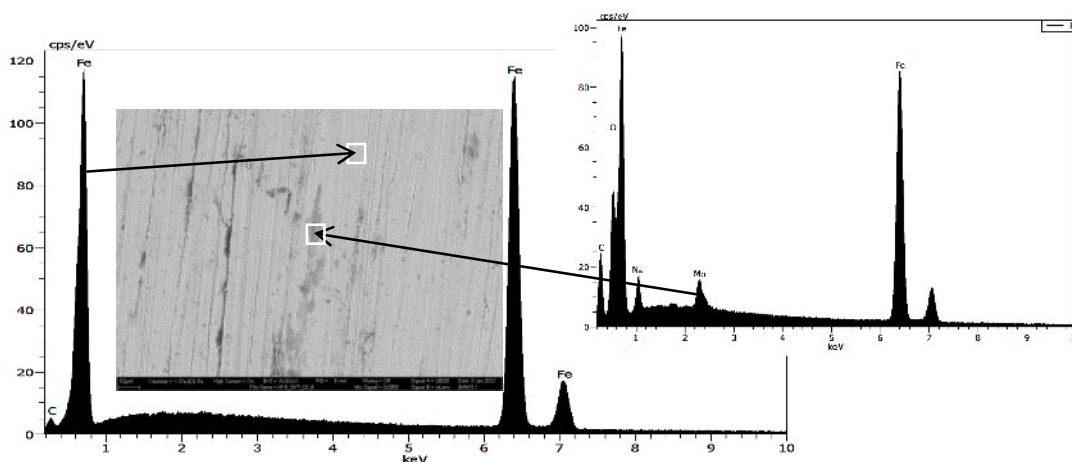


Figura 4.31 Micrografía y análisis EDS del acero al carbono en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$ (180 : 120 ppm) a 25 °C.

La superficie del acero al carbono, en el sistema $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$ (180 : 120 ppm) a 25 °C, en la micrografía muestra una mayor uniformidad con respecto al sistema de MoO_4^{2-} (Figura 4.31). Claramente se observa la deposición de compuestos de molibdeno en las orillas de las franjas de la superficie, es decir en las desigualdades de la superficie. El espectro de EDS en un área seleccionada como limpia, muestra alto contenido de Fe, mayor al 97%, sin registrar picos de oxígeno, descartando la formación de capas de óxidos en esta área (Figura 4.31, izquierda). El segundo espectro (Figura 4.31, derecha) muestra el pico de molibdeno correspondiente a un área donde se observa una deposición localizada del 1%. Un pico de oxígeno fue registrado con un porcentaje del 23% de composición correspondiente al área seleccionada, el cual se le atribuye a tanto a los óxidos de fierro como los complejos formados con los molibdatos durante el proceso de inhibición.

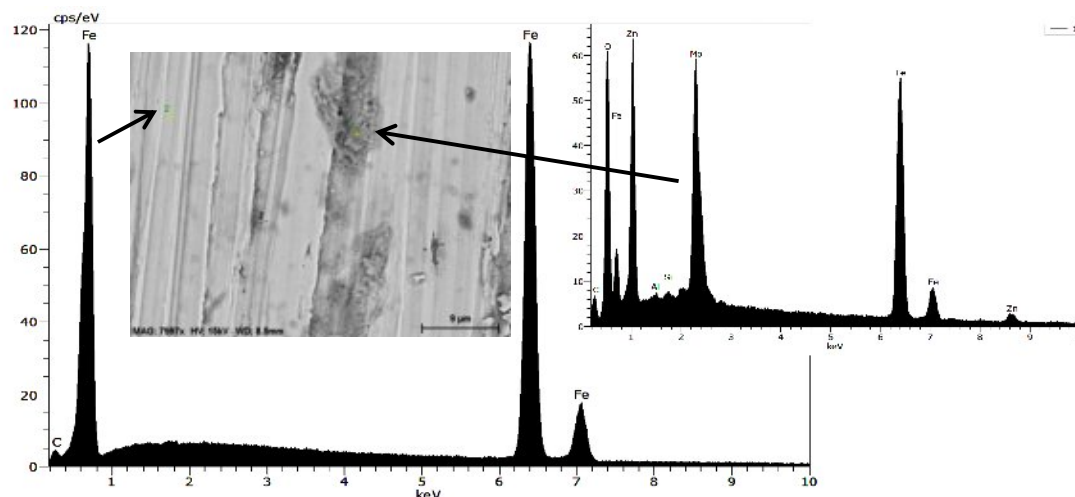


Figura 4.32. Micrografía y análisis EDS del acero al carbono en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$ (180 : 120 ppm) a 77 °C.

Una mayor cantidad de molibdeno en combinación con el oxígeno fueron registrados en el sistema $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$ de concentración 180 : 120 ppm respectivamente, a 77 °C (Figura 4.32). La cantidad de molibdeno aumenta a un promedio del 6.7%. La reducción parcial del MoO_4^{2-} y la absorción de este ion sin alterar su estado de oxidación son los que pueden dar a lugar estos picos en el análisis de EDS. La cantidad de oxígeno aumenta considerablemente cuando el sistema se encuentra a 77 °C, debido a mayor formación de óxidos promovidos por la temperatura. La deposición localizada del molibdeno confirma la atracción electrostática con los cationes del metal y sus óxidos, así como el efecto reparador, ya que el molibdato se incorpora en los defectos de la película de óxidos, en los sitios anódicos que producen los cationes de fierro; cabe destacar que durante el proceso de inhibición, resulta mas eficiente que los iones de molibdato se incorporen a la película de óxidos sin reducir su estado de oxidación, para formar molibdato férrico, en vez de óxidos de molibdeno.

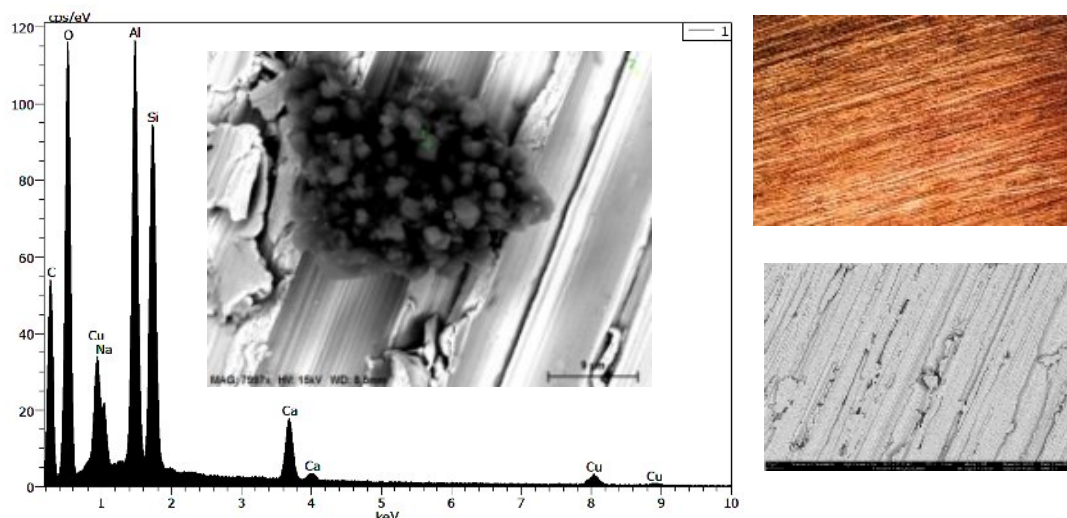


Figura 4.33 Micrografía y análisis EDS del cobre en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$ (180 : 120 ppm) a 77 °C.

Óxidos de cobre y silicio fueron registrados en la superficie del cobre expuesta en el sistema $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$ de concentración 180 : 120 ppm respectivamente, a 25 °C (Figura 4.33). No se observó corrosión en la superficie del cobre, pero sí una ligera coloración morado-azul en algunas áreas de su superficie. Se registró mayor cantidad de oxígeno y en la parte superior derecha se muestra una micrografía del cobre a mayor escala, donde se observa el cambio de color. Este cambio puede ser debido al poder oxidante del nitrito en el sistema ya que en presencia única del molibdato, esta coloración no se presentó. Cabe destacar que a 77 °C, esta coloración tampoco se presenta, por lo que se le puede atribuir a la formación de complejos u óxidos promovidos por el nitrito, los cuales son solubles con la temperatura.

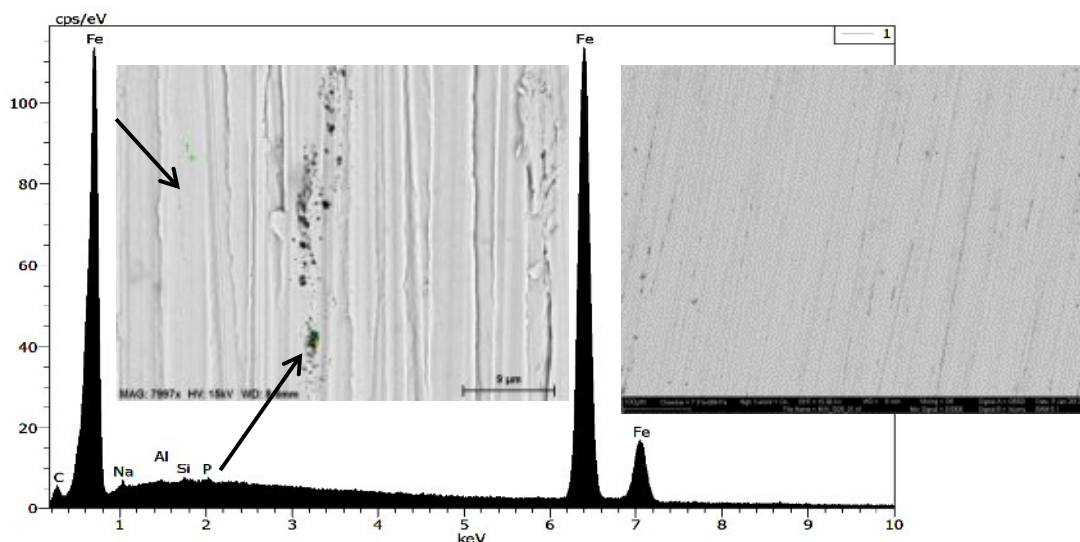


Figura 4.34 Micrografía y análisis EDS del acero al carbono en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ (180 : 120 ppm) a 25 °C.

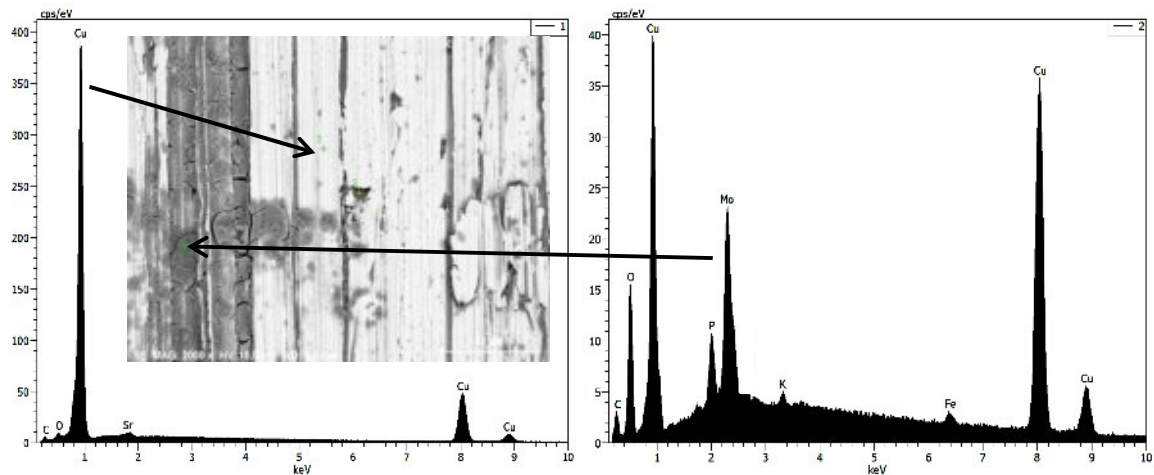


Figura 4.35 Micrografía y análisis EDS del cobre en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ (180 : 120 ppm) a 25 °C.

En el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ se identificó una mayor cantidad de fósforo en la superficie del cobre en comparación la superficie del acero al carbono (Figuras 4.34 y 4.35). Sin embargo una superficie uniforme y limpia fue observada en el acero al carbono después de la exposición, ya que a temperatura ambiente claramente se identificó a este sistema como inhibidor efectivo de corrosión. En la superficie del cobre la deposición de compuestos de molibdeno y fosforo, también es localizada. Los análisis de EDS registraron una cantidad media de oxígeno, lo que se le puede atribuir su presencia a los aniones de fosfato y molibdato, más que a óxidos de cobre, pues el metal no perdió su brillo característico. En general podemos observar que tanto molibdatos y fosfatos tienden a depositarse en sitios anódicos interactuando con los cationes del metal. En promedio existe una identificación de composición del 6% del molibdeno y del 3% de fosforo en los depósitos sobre la superficie del cobre.

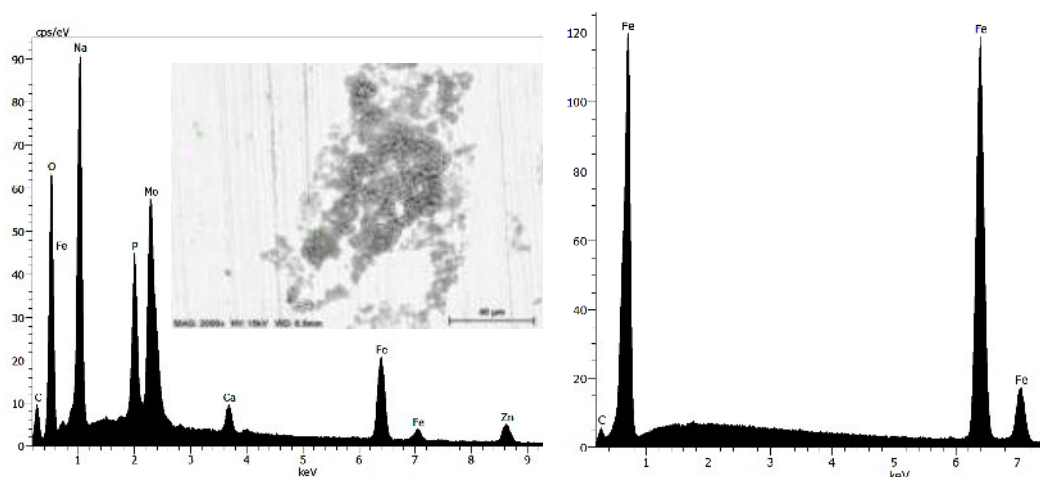


Figura 4.36 Micrografía y análisis EDS del acero al carbono en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ (180 : 120 ppm) a 77 °C.

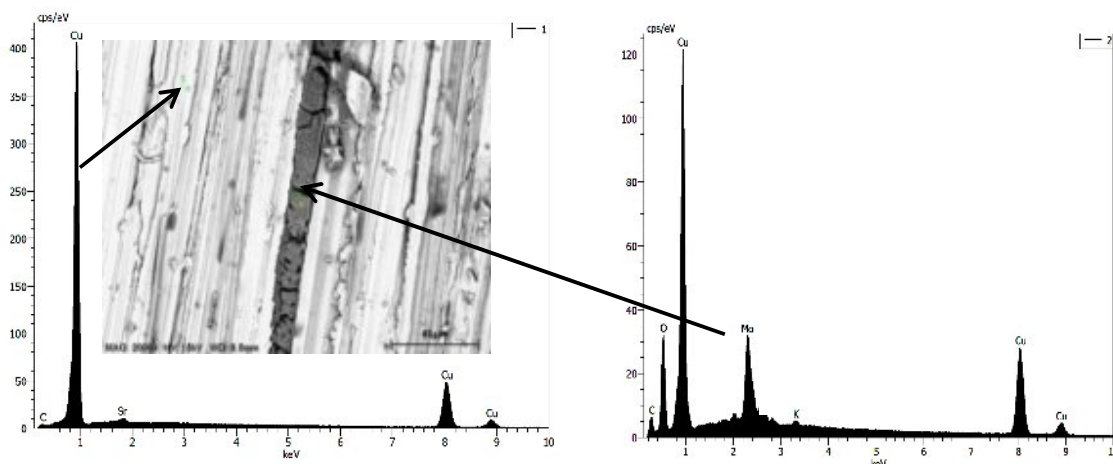


Figura 4.37 Micrografía y análisis EDS del acero al carbono en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ (180 : 120 ppm) a 77 °C.

Una mayor cantidad de fosfato es registrado en la superficie del acero al carbono cuando el sistema $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ se encuentra a 77 °C (Figura 4.36) aproximadamente del 5 y 4 %. Normalmente se encontró mayor cantidad de molibdeno que de fosforo en la superficie del acero. El cobre muestra menor cantidad de molibdeno cuando se encuentra a 77 °C (Figura 4.37). El oxígeno identificado se le atribuye al que forma parte de los aniones de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$, cabe destacar que en el área seleccionada (lado izquierdo), el análisis de EDS no se encontró óxidos de cobre, puesto que el pico del oxígeno no fue identificado.

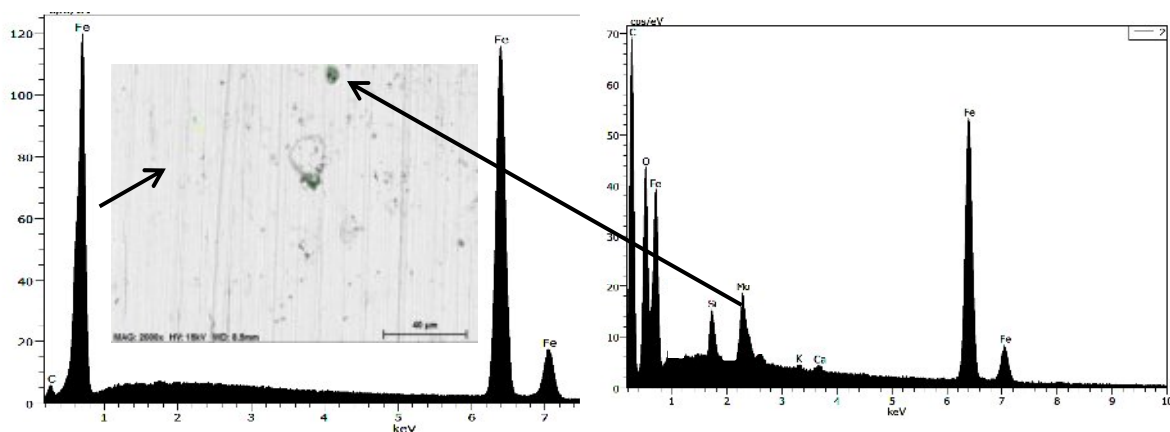


Figura 4.38 Micrografía y análisis EDS del acero al carbono en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ (180 : 120 ppm) a 25 °C.

Una superficie más limpia y conservadora del brillo característico del acero fue observada en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ a 25 °C (Figura 4.38). Se registraron trazas de molibdeno, silicio y un pico de oxígeno de alta intensidad en uno de los depósitos encontrados en la superficie. El silicato forma un gel de silicio en

conjunto con los óxidos del metal para protegerlo contra la corrosión, donde estudios han mostrado una estructura de la capa de óxidos en presencia de silicatos como $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}/\text{Fe}$. Sin embargo la interacción del silicato con la superficie del metal podría limitar la incorporación del molibdato, lo cual no es tan desfavorable ya que su integración a la película es en sitios anódicos.

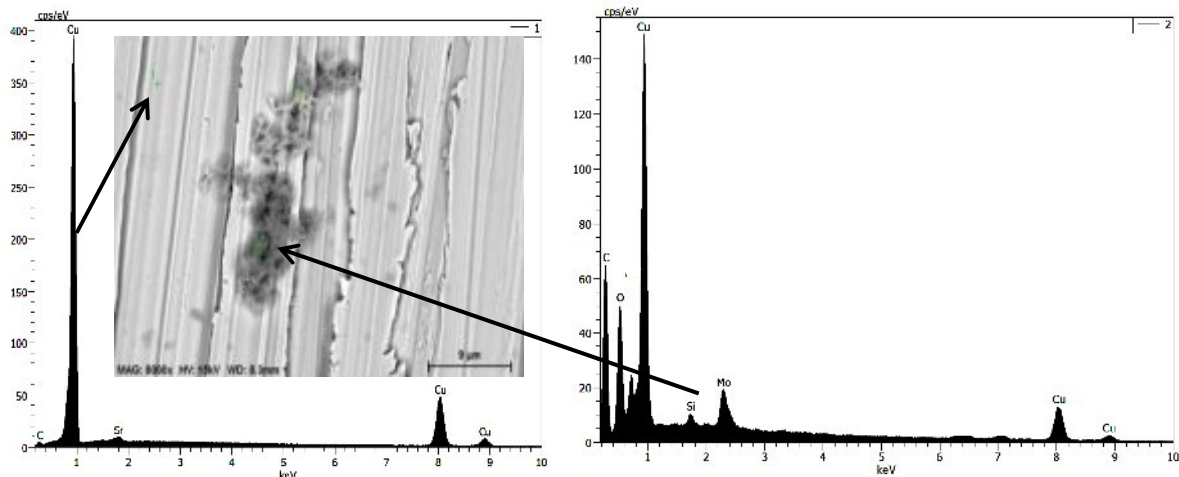


Figura 4.39 Micrografía y análisis EDS del cobre en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ (180 : 120 ppm) a 25 °C.

Los elementos silicio y molibdeno fueron identificados en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ a temperatura ambiente en la superficie del cobre (Figura 4.39). La morfología de los depósitos con respecto a los del molibdato solo, con el nitrito y el fosfato, es diferente, pues se observa más como una película de gel sin forma definida, en cambio en el resto de los sistemas se observa incorporaciones en forma granular.

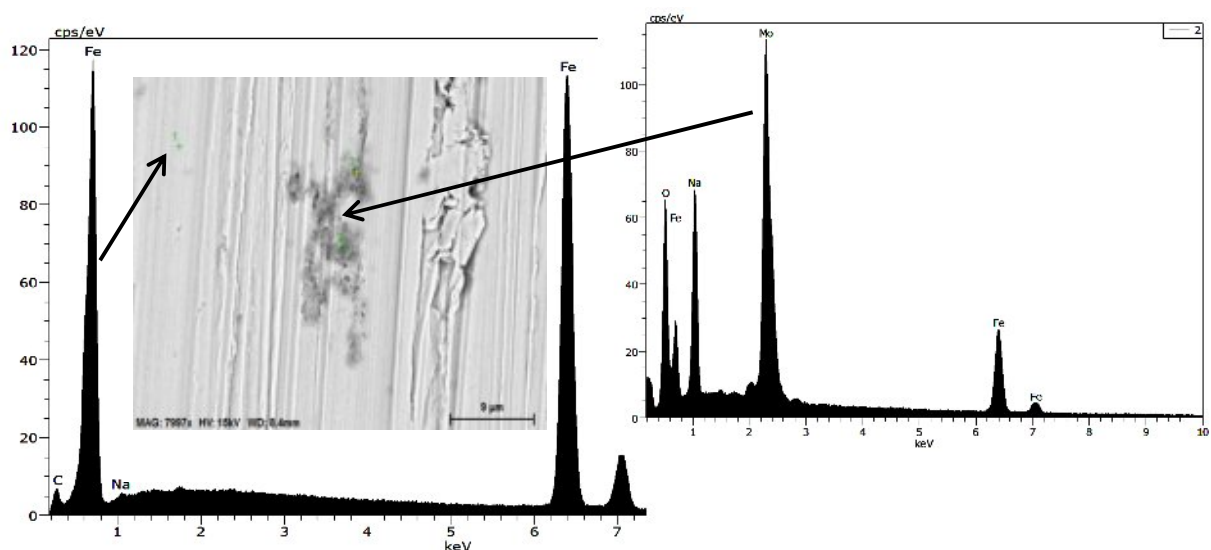


Figura 4.40 Micrografía y análisis EDS del acero al carbono en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ (180 : 120 ppm) a 77 °C.

A temperatura ambiente en presencia de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ se registra una cantidad considerable de molibdeno en el área seleccionada (Figura 4.4, derecha) y una superficie muy limpia y libre de óxidos (Figura 4.41 izquierda), indicando la efectividad del sistema.

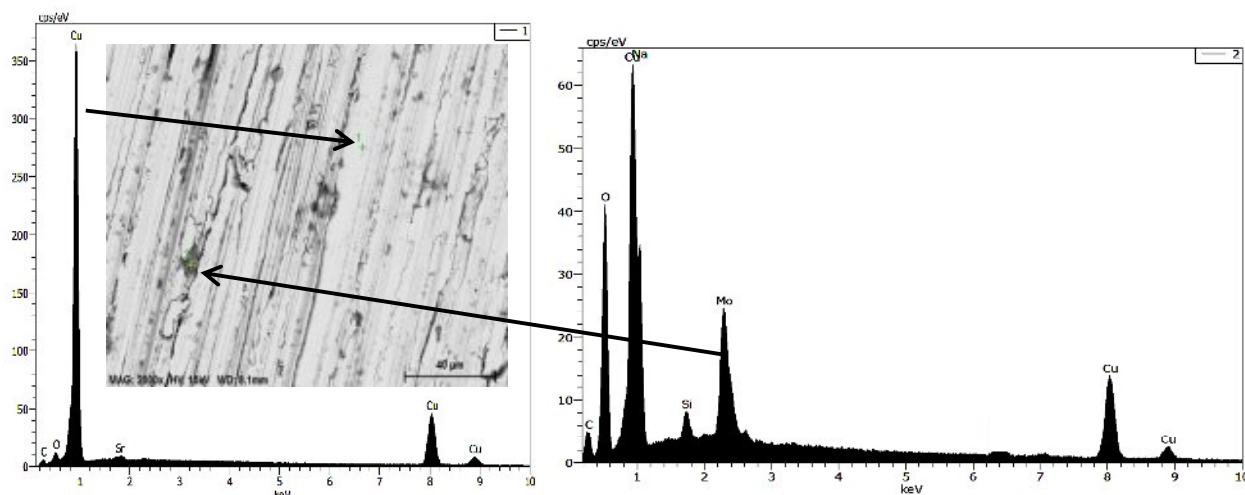


Figura 4.41 Micrografía y análisis EDS del cobre en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ (180 : 120 ppm) a 77 °C.

Las micrografías del sistema $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ (Figuras 4.38, 4.39, 4.40 y 4.41) muestran una tendencia preferencial de los aniones de silicato hacia la superficie del cobre, ya que las mayores cantidades registradas se encuentran en este metal. Una vez mas se observó la incorporación localizada del oxoanión complementario al molibdato, que en este caso es el SiO_3^{2-} , al igual que el MoO_4^{2-} y HPO_4^{2-} , en sitios anódicos.

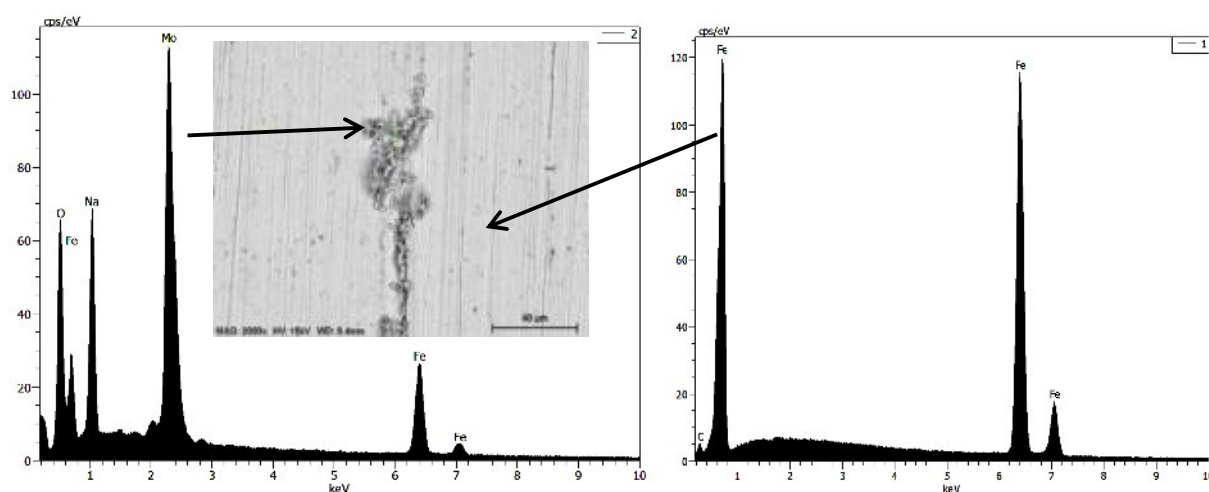


Figura 4.42 Micrografía y análisis EDS del acero al carbono en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2^-$ (150 : 100 : 50 ppm) a 25 °C.

Aún cuando la concentración de molibdato es menor en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2^-$ (Figura 4.42), se observa una formación de película localizada compuesta principalmente de molibdeno y formada a lo largo del sentido de las líneas generadas durante la preparación de la muestra, es decir, en el sentido en el que se hizo el pulido de la superficie hasta 400 granos de arena. Alrededor de estas deposiciones por lo general se observa una superficie limpia, los análisis de EDS indican que no hay formación de óxidos.

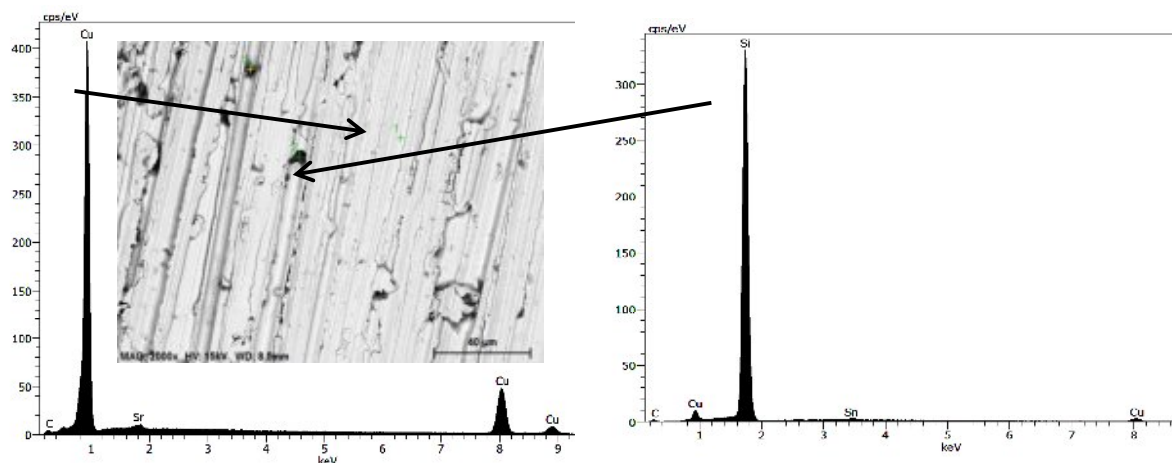


Figura 4.43 Micrografía y análisis EDS del cobre en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2^-$ (150 : 100 : 50 ppm) a 25 °C.

Se registraron trazas de silicio sobre la superficie de cobre en el sistema $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2^-$ cuando estaba a temperatura ambiente (Figura 4.43). Las áreas limpias de cobre no registran óxidos en la superficie, y el metal no pierde su brillo característico, cuando se encuentra en este sistema.

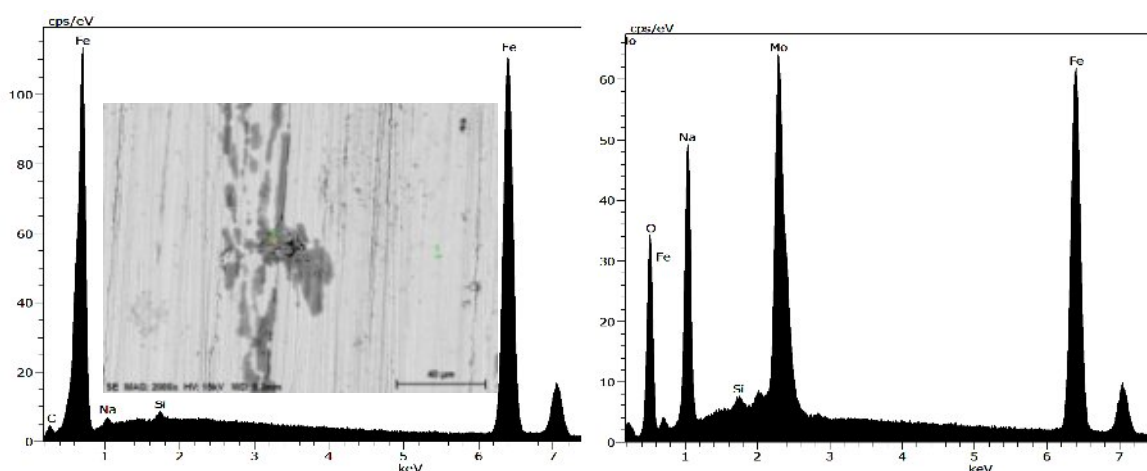


Figura 4.44 Micrografía y análisis EDS del acero al carbono en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2^-$ (150 : 100 : 50 ppm) a 77 °C.

Una gran cantidad de molibdeno se registra a 77 °C (Figura 4.44), y trazas de silicio. El sodio que muestra la micrografía, proviene de las sales añadidas a la solución, y se puede encontrar en forma hidratada e incorporado a la película. El área analizada mostró una composición promedio del 10% de molibdeno y 3 % de silicio. Aunque no se relaciona la concentración del MoO_4^{2-} del sistema con la cantidad de la composición de la película formada durante la inhibición, ya que ésta varía aún cuando se mantienen los 180 ppm, sí varía de acuerdo a la sal complementaria añadida al sistema y se observa que con una relación de cantidades adecuadas de silicato y nitrito, los análisis registran picos de molibdeno mas intensos.

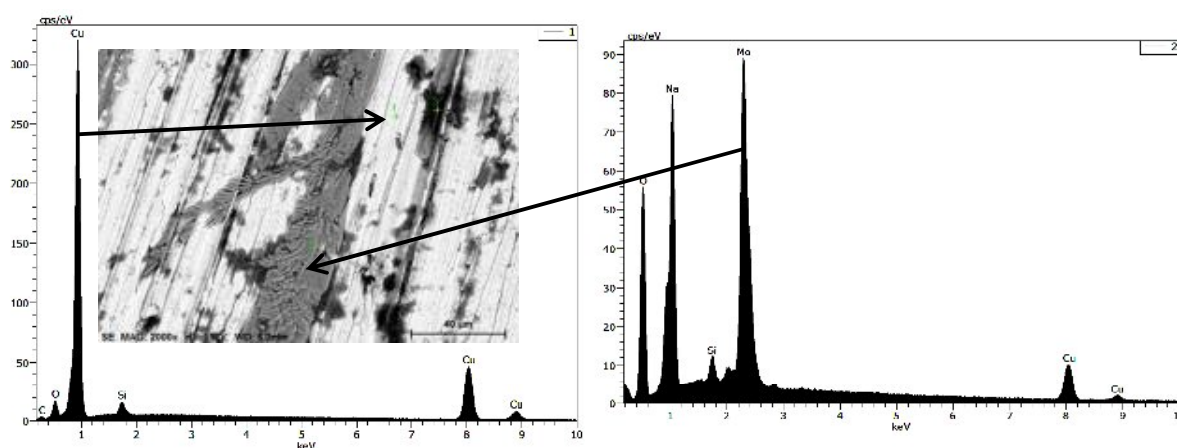


Figura 4.45 Micrografía y análisis EDS del cobre en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2$ (150 : 100 : 50 ppm) a 77 °C.

En las áreas irregulares de la superficie del cobre a lo largo de las franjas (Figura 4.45) se observan grandes deposiciones identificadas por los análisis de EDS con un gran contenido de molibdeno y silicio debido a la incorporación de aniones de molibdato y silicato a la superficie y probablemente óxidos de cobre. La polarización del cobre y acero al carbono bajo la protección de estos inhibidores de corrosión se modifica hacia potenciales positivos, donde el cobre y acero encuentran un equilibrio y entonces el cobre no se protege con el acero (como cuando ocurre bajo la corrosión galvánica) pero queda protegido por los inhibidores empleados, tomando en cuenta también que el cobre en soluciones cercanas a las neutras y con bajo contenido de aniones agresivos, es ampliamente resistente a la corrosión.

Las mayores concentraciones registradas de molibdeno, silicato y fosfato se encuentran cuando la temperatura se eleva. Aunque la cantidad de estos elementos en los depósitos formados sobre la superficie no esta relacionada con la eficiencia de inhibición, es decir no se puede relacionar que a mayor cantidad de molibdeno o silicato o fosfato en la superficie del metal, mayor eficiencia de inhibición puesto que estos depósitos son localizados, donde se da la producción de cationes que interactúan con los oxoaniones. La temperatura sí puede promover tanto la velocidad de disociación de los inhibidores y promover la formación

de óxidos al acelerar la reacción y por lo tanto bajo estas condiciones, se incorpora una mayor cantidad de los elementos que componen a los oxoaniones empleados para reparar los defectos de la película pasiva.

4.10 Análisis superficial por XPS

Mediante los análisis de SEM y EDS se logra identificar los principales elementos que conforman las películas protectoras durante el mecanismo de inhibición de corrosión galvánica del par cobre – acero al carbono en solución acuosa. Para predecir el mecanismo de inhibición y/o comportamiento químico de los oxoaniones en solución acuosa en presencia de un par galvánico, se realizaron análisis superficiales de XPS los cuales indicaron el estado de oxidación de los elementos y por lo tanto la predicción de determinados compuestos que integran la película protectora. Se analizaron dos muestras de acero al carbono, las cuales fueron seleccionadas de acuerdo a los mejores desempeños de inhibición de corrosión galvánica de los resultados de las técnicas electroquímicas aplicadas

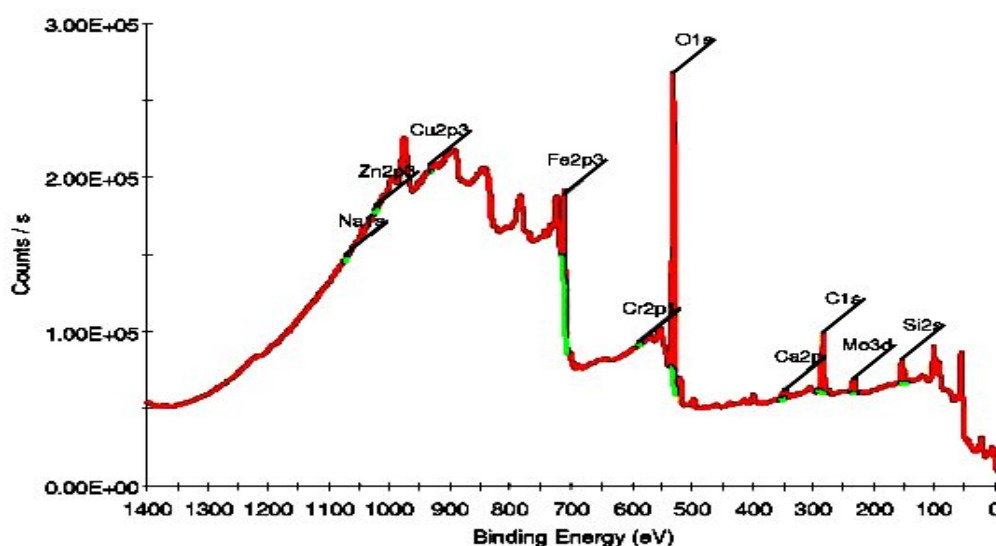


Figura 4.46. Espectro de los análisis de XPS aplicados a la superficie de acero al carbono acoplada al cobre, en presencia del sistema de inhibición de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$, 180 : 120 ppm, a 77 °C.

De los estudios desempeñados de XPS, se analizan principalmente los elementos que afectan directamente en el mecanismo de inhibición, tales elementos se identifican por los picos de Fe 2p, O 1, Mo 3d y Si 2 (Figura 4.46). La integración de los picos para la identificación de los compuestos formados, se realizó mediante el método de Gaussian-Lorentzian desempeñado por un software acoplado al XPS para su interpretación. Para los picos asimétricos se utilizó el método de Doniach-Sunijc . En el Apéndice II se describen los valores de energía de enlace (eV) que caracterizan a los compuestos descritos en forma de tabla y que son registrados en el espectro de la Figura 4.46

Tabla 4.4. Niveles molares de la muestra en porcentaje atómico (At %).

Espectro	At %
Na 1s	0,9
Zn 2p _{3/2}	0,4
Cu 2p _{3/2}	0,4
Fe 2p _{3/2}	8,4
O 1s	56,8
Ca 2p	1,1
C 1s	21,7
Mo 3d	0,9
Si 2s	8,9

Tabla 4.5. Energías de enlace, porcentaje del pico total (%), y posibles asociaciones químicas.

Espectro	Ev	%	Designación
Na 1s	1072,3	100	Na ⁺
Zn 2p _{3/2}	1022,0	100	ZnO
Cu 2p _{3/2}	932,6	100	Cu ^o , Cu ₂ O
Fe 2p _{3/2}	707,1	7	Fe ^o
	710,6	59	Fe (II) – Fe (III)
	712,3	26	Fe (III) – Fe (IV)
	713,9	8	Fe (IV) – Fe (V)
O 1s	530,1	45	MeO _x
	531,2	28	Me(OH) _x , org. O
	532,4	21	SiO ₂ , org O
	533,6	26	H ₂ O
Ca 2p	347,7	100	inorgánico
C 1s	287,8	72	C-C, C-H
Mo 3d	231,5	29	Mo (v)
	232,5	71	Mo (VI)
Si 2s	153,6	100	SiO ₂ – SiO ₃

De la tabla 4.4, la cual describe los niveles molares que se encontraron en la porción de área analizada (≈ 5 mm), se designan los valores de eV para determinar las especies químicas posibles de acuerdo a los

métodos empleados en la tabla 4.5. El carbono en su mayoría se cree que viene de la cámara de análisis en gran parte y una minoría de la acidificación del dióxido de carbono que está en contacto con el agua y forma ácido carbónico.

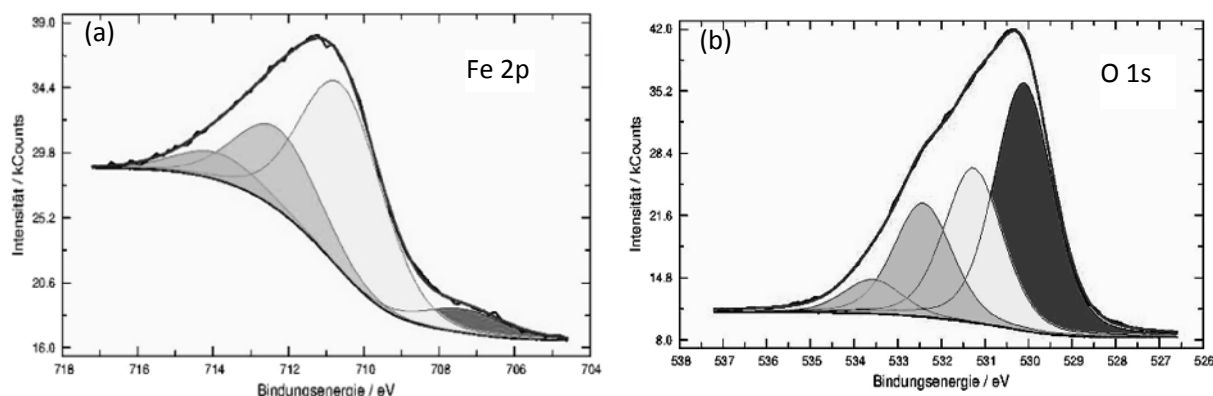


Figura 4.47. Espectros de XPS (a) Fe 2p y (b) O1s, del acero al carbono expuesto al sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$, 180 : 120 ppm, a 77 °C.

De acuerdo a los espectros de Fe 2p y O1s, el cual registra el catión $\text{Fe}^{3+/2+}$ alrededor del 59 % de la intensidad del pico, y Fe^0 en 7%, considerando una profundidad de 10 nm y de acuerdo a las especies químicas designadas, se predice una capa de Fe/ FeO / óxidos/hidróxidos de Fe consistentes de acuerdo a los estados de oxidación de hierro antes mencionados, estos son: Fe_2O_3 , Fe_2O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ / $\text{Fe}(\text{OH})_3$, con una relación mayor porción de óxidos/hidróxidos férricos que ferrosos de acuerdo a la Tabla 4.5

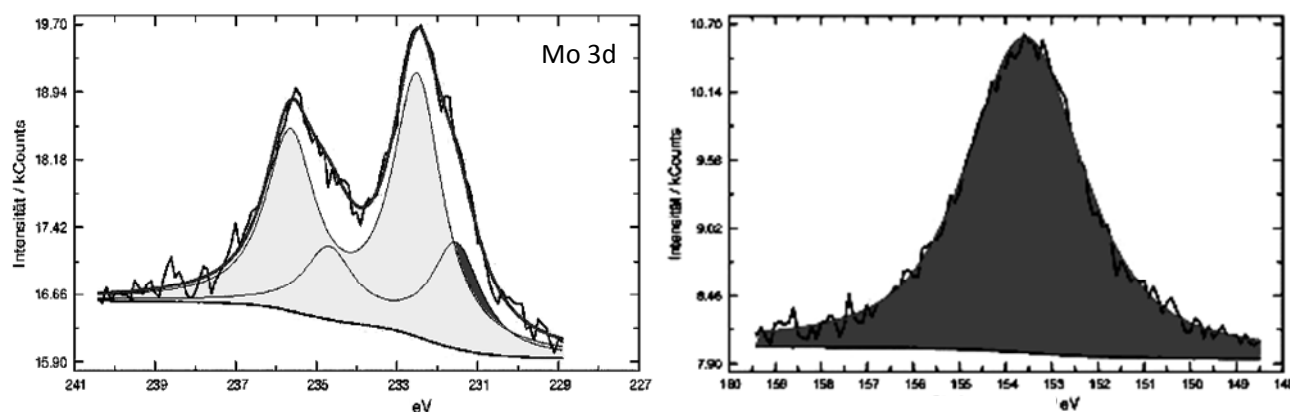


Figura 4.48. Espectros de XPS (a) Mo 3d y (b) Si 2s, del acero al carbono expuesto al sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$, 180 : 120 ppm, a 77 °C.

Los espectros de XPS de Mo 3d (Figura 4.48 a) indican dos estados de oxidación para el molibdeno, de acuerdo a los picos identificados, Mo (V) y Mo (VI), donde predomina el Mo (VI). La presencia mayoritaria

de Mo (VI) se debe a la adsorción de los iones molibdato en la superficie, ya que aunque en solución acuosa se puede obtener MoO_3 , este compuesto solo es termodinámicamente estable en ambientes ácidos de acuerdo al diagrama de Pourbaix (Apéndice I), por lo que de este sistema se deduce al Mo (VI) de MoO_4^{2-} . La existencia de Mo (V) en aguas neutras ha sido reportada como Mo_2O_5 y su presencia también se relaciona a la existencia de $\text{MoO}(\text{OH})_2$, aunque en mucho menor cantidad. Es probable que éste último se oxide cuando la prueba de XPS se hace “*ex situ*”. La formación de los óxidos de silicio presentes en el espectro (Figura 4.48 b) se le atribuye a una reducción parcial del silicato para formar la película protectora que aísla al metal del medio.

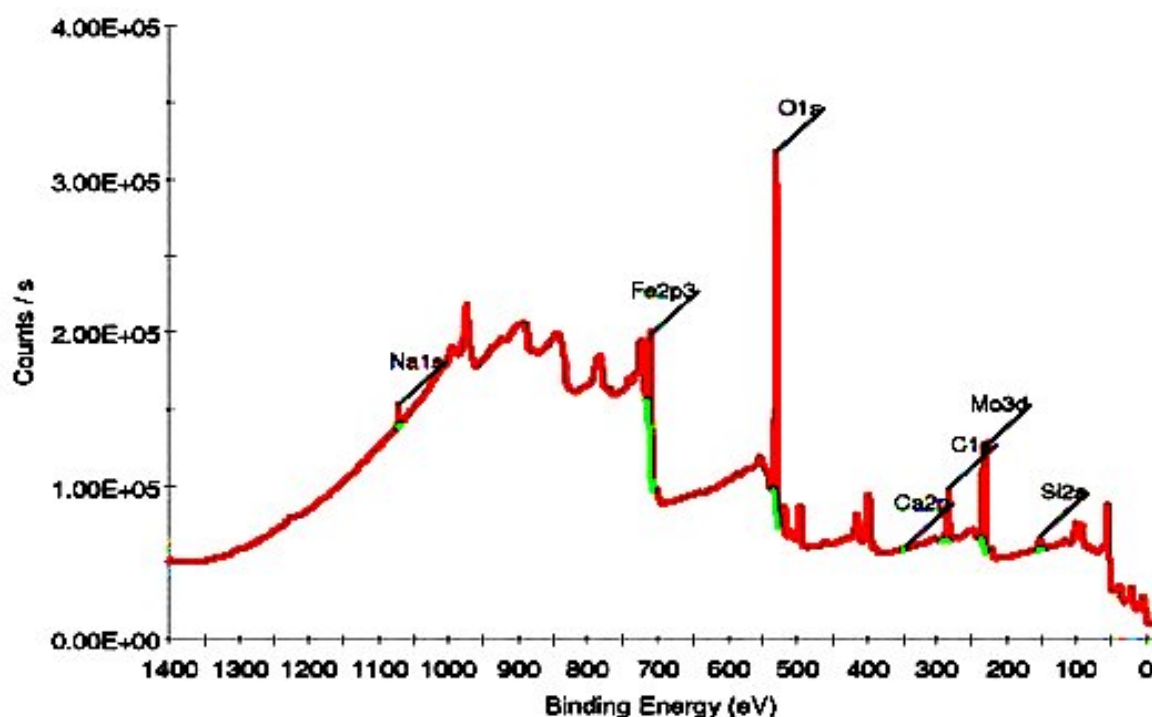


Figura 4.49. Espectro de los análisis de XPS aplicados a la superficie de acero al carbono acoplada al cobre, en presencia del sistema de inhibición de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2$, 150 : 100 : 50 ppm, a 77 °C.

En el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2$ se identifican nuevamente los picos de los elementos que juegan un papel fundamental durante el mecanismo de corrosión, como son Fe 2p_{3/2}, O 1s, Mo 3d y Si 2s (Figura 4.49). Los porcentajes molares son similares al sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2$, pero se registra una mayor cantidad de Mo 3d, resultado que se relaciona con los resultados electroquímicos, donde el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2$ (150 : 100 : 50) fue el que mayor consistencia mostró en las diferentes condiciones de temperaturas y flujo ensayadas con mayor efectividad.

Tabla 4.6. Niveles molares de la muestra en porcentaje atómico (At %).

Espectro	At %
Na 1s	3,3
Fe 2p _{3/2}	8,0
O 1s	59,2
Ca 2p	0,2
C 1s	19,7
Mo 3d	5
Si 2s	4,6

Tabla 4.7. Energías de enlace, porcentaje del pico total (%), y posibles asociaciones químicas.

Espectro	Ev	%	Designación
Na 1s	1072,3	100	Na ⁺
Fe 2p _{3/2}	710,3	55	Fe (II) – Fe (III)
	711,7	32	Fe (III) – Fe (IV)
	713,4	13	Fe (IV) – Fe (V)
O 1s	529,7	37	MeO _x
	530,6	32	MeO _x
	531,6	24	Me(OH) _x , org. O
	532,7	6	SiO ₂ , org. O
	535,2	1	H ₂ O
Ca 2p	347,7	100	Ca ⁺⁺
C 1s	287,8	72	C-C, C-H
	289,1	5	COOC, COOH
Mo 3d	232,3	71	Mo (VI)
Si 2s	153,5	100	SiO ₂ – SiO ₃

De acuerdo con los resultados de la Tabla 4.7, en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2^-$ no se identificó Fe^0 , lo que se le atribuye a una película de mayor grosor que en el sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$, ya que a menos de 5 nm se identificó Fe^0 , indicando la formación de una película más delgada.

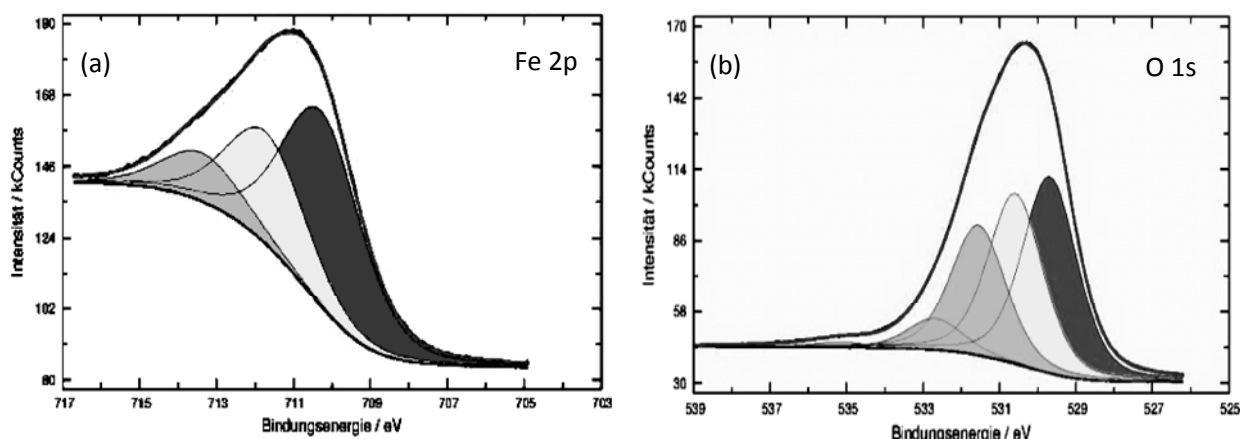


Figura 4.50. Espectros de XPS (a) Fe 2p y (b) O1s, del acero al carbono expuesto al sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2^-$, 180 : 120 ppm, a 77 °C.

De acuerdo a los espectros de Fe 2p y O 1s (Figura 4.50) y de acuerdo a los porcentajes de intensidad de picos de la Tabla 4.7, se identifican en su mayoría como óxidos/hidróxidos de Fe, los cuales podrían considerarse como: $\text{Fe}/\text{FeO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Fe}(\text{OH})_2 - \text{Fe}(\text{OH})_3$. Dentro de estos compuestos se encuentra la existencia del molibdato férrico. El ligero aumento de intensidad de pico correspondientes a $\text{Fe}^{3+/2+}$ se le atribuye a la presencia de nitrito en el sistema, que actúa como agente oxidante.

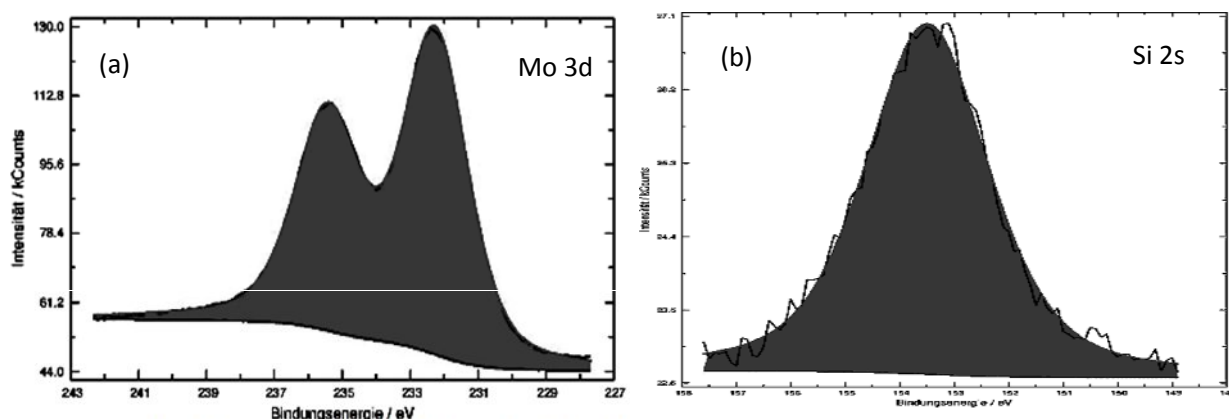


Figura 4.51. Espectros de XPS (a) Mo 3d y (b) Si 2s, del acero al carbono expuesto al sistema de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2^-$, (150 : 100 : 50 ppm), a 77 °C.

Los espectros de XPS Mo 3d y Si 2s fueron identificados con la asignación de las especies químicas de Mo VI y $\text{SiO}_2 - \text{SiO}_3$ respectivamente (Figura 4.51), como especie única debido al registro del 100% de intensidad de pico de acuerdo a la Tabla 4.7. El espectro (a) nos confirma la incorporación del ion molibdato como tal en la capa de óxidos formando $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, compuesto que se ha caracterizado por ser insoluble, de alta resistencia de transferencia de carga, permeable y por lo tanto, considerando los resultados del presente

trabajo, el responsable de reducir la corriente galvánica entre el cobre y el acero al carbono como proceso de inhibición de la corriente galvánica. En este sistema se ha encontrado tanto mayor porcentaje de molibdato como de Fe^{3+} , lo que concuerda con los resultados electroquímicos, y define a esta formulación como una de las más estables. El espectro (b) de la Figura 4.51 muestra el pico correspondiente a los óxidos de silicio formados en la superficie del acero al carbono, durante el proceso de inmersión.

Conclusiones

5. Conclusiones

El estudio del mecanismo de inhibición de corrosión galvánica del par cobre – acero al carbono debido al efecto de inhibidores de corrosión base molibdato fue llevado a cabo. Diferentes oxisales complementarias al molibdato de sodio fueron ensayadas con la finalidad de encontrar una formulación óptima y estable aun en las variaciones que pueden existir en las condiciones hidrodinámicas y la temperatura. Los resultados de las técnicas electroquímicas, analíticas y análisis superficiales ensayados proporcionaron información sobre la cinética de corrosión, transiciones del estado activo – pasivo, efectos en la corriente y potencial, resistencia a la corrosión por picaduras, consumo del molibdato en solución acuosa, caracterización electroquímica de la doble capa y caracterización física y química cualitativa y semi-cuantitativa de la capa protectora formada durante el proceso de inhibición.

De los análisis individuales en el cobre y el acero al carbono en presencia de los sistemas MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$, $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ y $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ se puntualiza la acción del silicato y fosfato con mayor efectividad en el cobre que en el acero al carbono, principalmente el fosfato. Los aniones de molibdato y nitritos muestran una tendencia a interactuar con la superficie del acero al carbono. En los análisis individuales se observa en forma general la tendencia de la reducción de la velocidad de corrosión en condiciones de flujo.

De estos cuatro sistemas inicialmente ensayados se describen tres mecanismos diferentes explicados a través de los circuitos equivalentes propuestos mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, la variación de la corriente – potencial mediante la polarización potenciodinámica y el potencial de repasivación relacionado a la corrosión por picaduras. De los resultados se observó que el oxígeno disuelto, el proceso de difusión, la solubilidad y la velocidad de disociación de las sales y la combinación adecuada de sales mejora ampliamente la inhibición de corrosión del par galvánico. De estos resultados se concluye lo siguiente:

- Menores velocidades de corrosión fueron obtenidas en los inhibidores combinados que en presencia única del molibdato;
- La eficiencia de inhibición es favorecida por el efecto galvánico, la cual fue comparada con los análisis individuales de los metales, debido a la producción de cationes del metal que interactúan por atracciones electrostáticas con los aniones producidos por la disociación de las sales inorgánicas empleadas como inhibidores;
- La temperatura tiene un efecto negativo en los sistemas ensayados con fosfato y molibdato;
- El efecto de la temperatura en las soluciones con silicato fue ligeramente negativo si se compara con su desempeño a temperatura ambiente el cual mostró una alta eficiencia.

Conclusiones

- Un aumento proporcional en la concentración de molibdato y nitrito (250 : 166) mejora el proceso de inhibición considerablemente, sin embargo al reducir la concentración en la misma relación, la eficiencia de inhibición disminuye.
- Todos los sistemas aumentaron su desempeño de inhibición de corrosión cuando se imprimió en la solución un flujo de 1200 rpm, ya que se favoreció el transporte de oxígeno, y del inhibidor. El primer componente pasivador en la superficie del metal es el que hace la interacción del oxígeno con la superficie, debido a la quimisorción de OH y O²⁻ y también a que promueve la difusión de los aniones inhibidores a la superficie del electrodo.
- La formación de películas por los sistemas MoO₄²⁻ + HPO₄²⁻ y MoO₄²⁻ + SiO₃²⁻, se pueden describir mediante un mecanismo similar, ambos sistemas se desempeñaron mejor a temperatura ambiente.
- De los 4 sistemas propuestos, el MoO₄²⁻ solo fue el que presentó una mayor tendencia a la picaduras, seguida de la combinación con fosfato a 77 °C, mientras que los sistemas MoO₄²⁻ + NO₂⁻ y MoO₄²⁻ + SiO₃²⁻, mostraron un E_{rep} mas positivo, una histéresis en la curva de polarización cíclica con menor área.
- De los resultados preliminares en variación de temperatura e hidrodinámica se consideraron a los sistemas con mayor estabilidad: MoO₄²⁻ + NO₂⁻ y MoO₄²⁻ + SiO₃²⁻; sin embargo, principalmente en la variación de la temperatura el desempeño de inhibición pueden tener diferencias considerables, por lo que se ensayó con la combinación de las tres sales para una formulación mas independiente de las condiciones de temperatura y flujo.

Se combinaron los oxoaniones MoO₄²⁻, SiO₃²⁻ y NO₂²⁻ y se analizó el sistema MoO₄²⁻ + NO₂²⁻, bajando la concentración del nitrito, para determinar los efectos de estos cambios y el papel de cada uno de los componentes:

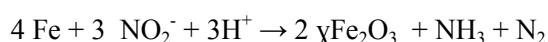
- Se determinó la reducción parcial del molibdato para formar el MoO₂ por medio de la voltametría cíclica, sin embargo, se observó a su vez en los sistemas donde existe la posibilidad de formación de dióxido de molibdeno, éste presenta un desempeño mas bajo, cuando la solución es de baja concentración en iones agresivos como en este caso, pues es reconocido que la reducción del MoO₄²⁻ a MoO₂ ocurre en la nucleación de las picaduras, donde hay una disminución local del pH y en este caso es altamente protector.
- El efecto galvánico produce cationes de Fe, los agentes oxidantes como el nitrito y el oxígeno promueven la oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺, sin embargo, una competencia de adsorción existe entre las

moléculas de oxígeno y nitrito lo que puede provocar la inhibición del crecimiento de las películas de MoO_4^{2-} .

- Una concentración pequeña de nitrito en el sistema (50 ppm), mejora el proceso de inhibición, debido a su carácter oxidante.
- Se observó interacción activa entre los iones de silicato y la superficie del cobre.
- La corrosión libre del cobre se reduce significativamente en presencia del silicato, consecuentemente, cuando está conectado al acero, la polarización en dirección anódica se reduce, mientras que el molibdato y nitrito actúan principalmente en el acero al carbono.

Estas consideraciones y los resultados de los ensayos indicaron una mayor consistencia de desempeño en el sistema $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{NO}_2^{2-}$ (150 ppm + 100 ppm + 50 ppm), ya que este sistema mostró ser eficaz en las 4 condiciones ensayadas (25 °C, 77 °C, solución estancada y velocidad de flujo de 1200 rpm) y de acuerdo a los resultados de SEM mostró una mayor proporción de molibdato en la superficie protegida. Los análisis de espectroscopia UV-visible mostraron un mayor consumo de molibdato en este sistema. Por otra parte, los análisis de XPS mostraron la presencia única de Mo VI con una mayor proporción que los ensayos de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$, (180 : 120 ppm).

Finalmente, un punto clave en el proceso de inhibición, es evitar la reducción parcial del molibdato, ya que en presencia de $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$, se identifica esta especie, pero al agregar el nitrito, disminuye. Se puede afirmar que el principal compuesto protector formado durante la inhibición de la corrosión, es el molibdato férrico $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4^{2-})_3$, confirmado por los resultados de XPS. Se deduce que existe una capa superior de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4^{2-})_3$ y por debajo se encuentra principalmente óxidos e hidróxidos de Fe^{3+} , ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como resultado de la adición del nitrito:



La ventaja es que al utilizar concentraciones bajas de nitrito, se reduce la posibilidad de intervención de éste en la incorporación del molibdato, aunque el radio iónico del molibdato es mayor que el del nitrito, éste último tendría contacto después que el primero. El silicato como pasivante forma el gel de silicio uniforme, mientras que el molibdato se incorpora en los poros de la película protectora. El efecto del molibdato es la adsorción sobre la superficie por el enlace de hidrógeno entre el átomo de oxígeno del molibdato y el átomo de hidrógeno hidroxilatado de la película de óxidos.

Referencias Bibliográficas

- (1) JR Davis “*Corrosion Fundamentals, Testing and Protection*”, ASM International and The Materials Information Society, Ohio, USA (2000).
- (2) D. Landolt, “*Corrosion and Surface Chemistry of Metals*”, EPFL Press, Lausanne, Switzerland, (2007),
- (3) R. Baboian and R. S. Treseder, “*Nace Corrosion Engineer’s Reference Book*”, NACE International, Texas, USA (2002).
- (4) J.-G. Kim, Y.-S. Choi, D. Lee, and W.-S. Chung, “*Effects of Flow Velocity, pH, and Temperature on Galvanic Corrosion in Alkaline-Chloride Solutions*”, *Corrosion*, 59, (2002), 121
- (5) V. Sastri, “*Corrosion inhibitors principles and applications*” Wiley copyright, Ontario Canada (1998).
- (6) R. L. Martin, “*Corrosion Consequences and Inhibition of Galvanic Couples in Petroleum Production Equipment*”, *Corrosion*, 51, (1995) 482
- (7) R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith, R. G. Buchheit, “*Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*”, Marcel Dekker Inc, New York, USA (2003).
- (8) J. X. Jia, G. Song, A. Atrens, “*Influence of Geometry on Galvanic Corrosion of AZ91D Coupled to Steel*”, *Corr. Sci.*, 48, (2006), 2133
- (9) V.S. Sastri, *Green Corrosion inhibitors*, John Wiley & Son, New Jersey (2011)
- (10) L. L. Shreir, R. A. Jarman and G.T. Burstein, “*Corrosion Control*”, Butterworth Heinemann, Oxford, (1994)
- (11) A. J. Bard, L. R. Faulkner, “*Electrochemical Methods: Fundaments and Applications*”, John Wiley and Sons Inc, Danvers Ma. USA, (2001).
- (12) M. D. Danford George C. Marshall, “*Electrochemical Studies of Corrosion Inhibitors*”, NASA Technical Paper 3066, (1990), pp 2, 12-13.
- (13) Shriver, Atkins, “*Inorganic chemistry*”. Oxford University Press MC Graw Hill, Oxford, USA (2008).
- (14) N. Greenwood, N. Norman, “*Chemistry of the Elements*” Oxford: Butterworth-Heinemann, (1997)
- (15) W. H. McCarrroll, “*Encyclopedia of Inorganic Chemistry*” John Wiley & Sons: New York, (1994)
- (16) M.S. Vukasovich and J.P. G. Farr, “*Molybdate in Corrosion Inhibition – a Review*” *Polyhedron*, 5, (1986), 551
- (17) Pourbaix M, “*Atlas of electrochemical equilibria*” Pergamon Press, Oxford, USA (1966)
- (18) M.R. Ali, C.M. Mustafa and M. Habib, “*Effect of Molybdate, Nitrite and Zinc Ions on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Aqueous Chloride Media Containing Cupric Ions*”, *J. Sci. Res.*, 1, (2009), 82
- (19) G. Mu, X. Li, Q. Qu, J. Zhou, “*Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution*” *Corrs. Sci.*, 48, (2006), 445
- (20) I. L. Rosenfeld, “*Corrosion Inhibitors*”, Mc Graw Hill, New York, (1981).
- (21) V. S. Saji, “*A Review on Recent Patents in Corrosion Inhibitors*”, *Recent Patents on Corr. Sci.*, 2, (2010), 6
- (22) M. J. Pryor and M. Cohen, “*The inhibition of Corrosion of iron by some Anodic Inhibitors*”, *J Electrochem Soc*, 100, (1953), 203
- (23) W. D. Robertson, “*Molybdate and Tungstate as Corrosion Inhibitors and the Mechanism of Inhibition*”, *J. Electrochem. Soc.*, 98, (1951), 94
- (24) M.A Stranick, “*The Corrosion Inhibition of Metals by Molybdate Part I: Mild Steel*”, *Corrosion*, 40, (1984), 296

- (25) A.A. Al-Refaie, J. Walton, R.A. Cortis and R. Lindsay, ``Photoelectron spectroscopy study of the inhibition of mild steel corrosion by molybdate and nitrite anions'', *Corrs. Sci.*, 52, (2010), 422
- (26) J.P.G. Farr and Saremi, ``Molybdate in Aqueous Corrosion Inhibition I: Effects of Molybdate on the Potentiodynamic Behaviour of Steel and some other Metals'', *Surf. Technol.*, 19, (1983), 137
- (27) V. Moutarlier, M. P. Gigandet, L. Ricq, J. Pagetti, ``Electrochemical Characterization of Anodic Oxidation Films Formed in Presence of Corrosion Inhibitors'', *Appl. Surf. Sci.*, 183, (2001), 1
- (28) V. Moutarlier, S. Pelletier, F. Lallemand, M.P. Gigandet, Z. mekhalif, ``Characterisation of the Anodic Layers Formed on 2024 Aluminum Alloy, in Tetraborate Electrolyte Containing Molybdate Ions'', *Appl. Surf. Sci.*, 252, (2005), 1739
- (29) E. Almeida, T.C. Diamantino, M.O. Figueiredo, C. Sa'd, ``Oxidizing alternative species to chromium VI in zinc galvanised steel surface treatment. Part I—A morphological and chemical study'', *Surf Coat Tech*, 106, (1998), 8.
- (30) K.C. Emregül, A. A. Aksüt, ``The Effect of Sodium Molybdate on the Pitting Corrosion of Aluminum'', *Corrs. Sci.*, 45, (2003), 2415
- (31) F. M Pan, Y. L. Lin, J. C. Oung, ``XPS and AES Studies of Carbon Steel Polarized in Aqueous Molybdate Solutions'', *Surf. Interface Anal.*, 19, (1992), 409
- (32) M. Saremi, C. Dehghanian, M. Mohammadi Sabet, ``The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water'', *Corrs. Sci.*, 48, (2006), 1404
- (33) I. Carrillo, B. Valdez, R. Zlatev, M. Stoycheva and M. Schorr, *Int. J. Corrs.*, 2011, (2011), 1
- (34) D.G. Kolman and S.R. Taylor, ``Sodium Molybdate as a Corrosion Inhibitor of Mild Steel in Natural Water, Part 1: Flow Rates Effects'', *Corrosion*, 49, (1993), 622
- (35) D.G. Kolman and S.R. Taylor, ``Sodium Molybdate as a Corrosion Inhibitor of Mild Steel in Natural Water, Part 2: Molybdate Concentration Effects'', *Corrosion*, 49, (1993), 635
- (36) J. L. Thompson, B. E. Scheetz, M. R. Schook, D. A. Lytle, P. Delaney, ``Sodium Silicate Corrosion Inhibitors: Issues of Effectiveness and Mechanism'', *Water Quality Technology Conference*, Nov 9 -12 (1997), Denver, Colorado.
- (37) P. Marcus, F. Mansfeld, "Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering", CRC Press Taylor & Francis Group, Florida, USA (2006).
- (38) D. A. Skoog, J. Holler, S. Crouch, ``Principles of instrumental Analysis'', Thomsom brooks, Belmont California, USA, (2007).
- (39) J.R. Scully, D.C. Silverman, M.W. Kendig, *Electrochemical Impedance: Analysis e Interpretation*, ASTM International, Philadelphia (1993).
- (40) ASTM G1-03, ``Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating, Corrosion Test Specimens'', ASTM International, 03.02 (1999).
- (41) ASTM G3-89, ``Standard Practice for Convention Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing'', ASTM International, 03.02, (2004).
- (42) ASTM G5-94, "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements", ASTM International, 03.02, (2004).
- (43) ASTM G15-08, 2008 "Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing ", ASTM International, 03.02, (2004)

- (44) ASTM G31-72, 2004, "*Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*" ASTM International, 03.02, (2004)
- (45) ASTM G71-81, 2003, "*Guide for Conducting and Evaluating Galvanic Corrosion Test in Electrolytes*", ASTM International, 03.02, (2004)
- (46) E60-98 (2004) "*Standard Practice for Analysis of Metals, Ores, and Related Materials by Molecular Absorption Spectrometry*", ASTM International, 03.02, (2004)
- (47) L. J. Csányi, "*Reactions of Molybdate Ions with Polyphenol Reagents: Determination of Molybdenum with Pyrocatechol Violet and Alizarin Red S*", *Microchim Acta*, 1, (1980), 277
- (48) G. P. Haight, Jr., And Vasken Paragamian, *Color Complexes of Catechol with Molybdate*, *Anal Chem*, (1960), 642
- (49) S. Seifter and B. Novic, "*Colorimetric Determination of Molybdate with Catechol*", *Anal Chem*, 23, (1951), 188
- (50) T. Hara, H. Asahi, Y. Suehiro, and H. Kaneta, "*Effect of Scratching on Galvanic Corrosion in Oil and Gas Environments*", *Corrosion*, 56, (2000), 183
- (51) C. V. Krishnanl, M. Garnett, B. Hsiao, and B. Chu, "*Electrochemical Measurements of Isopolyoxomolybdates: I. pH Dependent Behavior of Sodium Molybdate*" *Int. J. Electrochem. Sci*, 2, (2007), 29.
- (52) J. Lurie "*Handbook of Analytical Chemistry*" MIR Publishers, Moscow, Russia, (1971), pp 283-285
- (53) S. M. Shariar and Teruo Hinoue, "*Simultaneous Voltammetric Determination of Nitrate and Nitrite Ions Using a Copper Electrode Pretreated by Dissolution/Redeposition*", *Anal Sci*, 26, (2010), 1173
- (54) S.O. Pehkonen, A. Palit and X. Zhang, "*Effect of Specific Water Quality Parameters on Copper Corrosion*", *Corrosion*, 58, (2002), 156
- (55) H.Y. Ma, C. Yang, G.Y. Li, W.J. Guo, S.H. Chen, and J.L. Luo, "*Influence of Nitrate and Chloride Ions on the Corrosion of Iron*", *Corrosion*, 59, (2003), 1112
- (56) O. Girciene, R. Ramanauskas, L. Gudavi ^ci and A. Martušiene, "*Inhibition Effect of Sodium Nitrite and Silicate on Carbon Steel Corrosion in Chloride-Contaminated Alkaline Solutions*" *Corrosion*, 67, (2011), 125001-1
- (57) E. McCafferty, "*Thermodynamics of chromate replacements by various homologous transition metal oxyanions*", *J. Appl. Electrochem*, 40, (2010), 543
- (58) L. Cáceres, L. Herrera y T. Vargas, "*Corrosion Kinetics Studies of AISI 1020 Carbon Steel from Dissolved Oxygen Consumption Measurements in Aqueous Sodium Chloride Solutions*", *Corrosion*, 63, (2007), 722
- (59) N. Boucherit, A. Hugot-Le Goff, and S. Joiret, "*Influence of Ni, Mo, and Cr on Pitting Corrosion of Steels Studied by Raman Spectroscopy*", *Corrosion*, 48, (1992), 569
- (60) G. Kong, J. Lu, S. Zhang, C. Che, H. Wu, "*A Comparative Study of Molybdate/Silane Composite Films on Galvanized Steel With Different Treatment Processes*", *Surf. Coat. Tech*, 205, (2010), 545
- (61) J. You, D. Wu and H. Liu, "*Electrochemical Studies of Molybdate and Thiomolybdates*", *Polyhedron*, 5, (1986), 535
- (62) M. M. Anonijevic and M. B. Petrovic, "*Copper Corrosion Inhibitors. A review*", *Int. J. Electrochem. Sci*, 3, (2008), 1

- (63) A. Al-Borno, M. Islam and R. Khraishi, ``Multicomponent Corrosion Inhibitor System for Recirculating Corrosion Inhibitor for Recirculating Cooling Systems'', *Corrosion*, 45, (1989), 970
- (64) A. Al-Borno, M. Islam, and R. Haleem, ``Synergistic Effects Observed in Nitrite-Inorganic Phosphate Inhibitor Blends'', *Corrosion*, 45, (1989), 990
- (65) A.M. Shams and L. Wang, ``Mechanism of Corrosion Inhibition by Sodium Molybdate'', *Desalination*, 107, (1996), 29
- (66) H. Yashiro, A. Oyama and K. Tanno, ``Effects of Temperature and Potential on the Inhibitive Action of Oxoacid Salts for Pitting in High-Temperature Chloride Solutions'', *Corrosion*, 53, (1997), 290
- (67) D.B. Alexander and A.A. Moccari, ``Evaluation of Corrosion Inhibitors for Component Cooling Water Systems'', *Corrosion*, 49, (1993), 922
- (68) C. R. Alentejano, I. V. Aoki, ``Localized Corrosion Inhibition of 304 Stainless Steel in Pure Water by Oxyanions Tungstate and Molybdate'', *Electrochim acta*, 49, (2004), 2779
- (69) R. A. Majed, ``Effect of Molybdate Anions on Corrosion Behavior of Stainless Steel'', *Eng. & Tech. Journal*, 27, (2009), 16
- (70) A.M. Shamms, R.A. Mohamed and H.H. Haggag, ``Corrosion inhibition by molybdate/polymaliate mixtures'', *Desalination*, 114, (1997), 85
- (71) J.P.G. Farr and Saremi, ``Molybdate in Aqueous Corrosion Inhibition II: Effects of Molybdate, Citrate and Phosphate on the Anodic Behavior of Steel'', *Surf. Technol.*, 17, (1982), 19
- (72) Y.C. Chen, C.M. Lee, S.K. Yen, S.D. Chyou, ``The effect of denitrifying Fe-oxidizing bacteria TPH-7 on corrosion inhibition of sodium molybdate'', *Corr. Sci.*, 49, (2007), 3917
- (73) C.M. Mustafa and S.M. Shahinoor, ``Molybdate and nitrite as corrosion inhibitors for copper coupled-Steel in simulated cooling water'', *Corrosion*, 52, (1996), 16
- (74) Y. Y. Thangam, M. Kalanithi, C. M. Ambarasi, ``Inhibition of Corrosion of Carbon Steel in a Dam Water by Sodium Molybdate -Zn²⁺ System'', *Arab. J. Sci. Eng.*, 34, (2009), 49
- (75) M. Cenoui, N. Dkhireche, O. Kassou, M. Ebn Touhnam, R. Touir, A. Derma, N. Hajjaji, ``Synergistic influence of molybdate ions with TDMTAA on corrosion inhibition of ordinary steel in cooling water system'', *J. Mater. Environ. Sci.*, 1, (2010), 84
- (76) K. Aramaki, ``An Attempt to Prepare Nonchromate, Self-Healing Protective Films Containing Molybdate on Iron'', *Corrosion*, 55, (1999), 1020
- (77) K. Aramaki, ``Preparation of Protective Films Containing Molybdate for Self-Healing of a Scratched Iron Surface'', *Corrosion*, 56, (2000), 901
- (78) D. Q. Zhang, H. G. Joo and K. Y. Lee, ``Investigation of Molybdate-Benzotriazol Surface Treatment against Copper Tarnishing'', *Surf Interface Anal.*, 41, (2009), 164
- (79) G. Ruijini and M. B. Ives, ``The Influence of Addition of Molybdate Ions on Pit Growth in UNS 530100 Stainless Steel in Chloride Solution'', *Corrosion*, 45, (1989), 572
- (80) J. M. Zhao, Y. Zuo, ``The effects of molybdate and dichromate anions on pit propagation of mild steel in bicarbonate solution containing Cl'', *Corrs. Sci.*, 44, (2002), 2119
- (81) G.O. Ilevbare, G.T. Burstein, ``The Inhibition of Pitting Corrosion of Stainless Steels by Chromate and Molybdate Ions'', *Corrs. Sci.*, 45, (2003), 1545
- (82) T.R. Weber, M.A. Stranick, M.S. Vukasovich, ``Molybdate Corrosion Inhibition in Deaerated and Low Oxygen Waters'', *Corrosion*, 42, (1986), 542

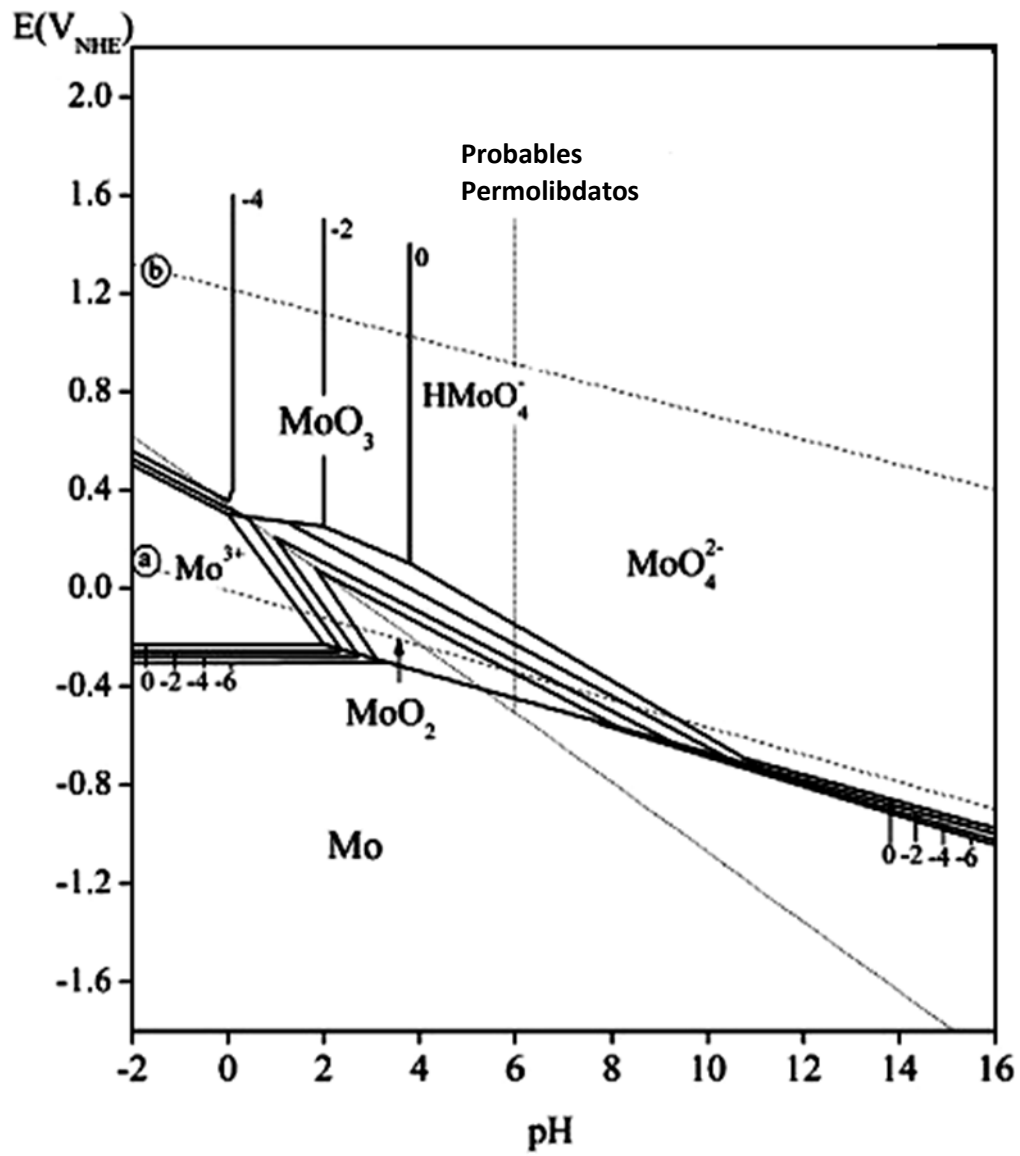
- (83) J. R. Chen, H. Y. Chao, Y. L. Lin, I. J. Yang, J. C. Oung and F. M. Pan, ``Studies on carbon steel corrosion in molybdate and silicate solutions as corrosion inhibitors'', *Surf. Sci.*, 247, (1991), 352
- (84) N. Murray, P.J. Moran, E. Gileadi, *Corrosion*, 44, (1988), 533
- (85) A.A. Al-Refaie, R. A. Cottis and R. Lindsay, ``Impact of Molybdate and Nitrite Anions on the Corrosion of Mild Steel'', *NACE Corrosion. conf. and expo.*, Atlanta, Georgia, (2009)
- (86) A. J. Bentley and L.G. Earwaker, J. P. G. Farr, M. Saremi, A. M. Seeney, ``Molybdates in aqueous corrosion inhibition—III. Effects of molybdate in the anodic filming of steel'' *Polyhedron*, 5, (1986), 547
- (87) R.L. Twite, G.P. Bierwagen, ``Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys'', *Prog Org Coat*, 33, (1998), 91
- (88) K. Goh, T. Lima, Z. Dong, ``Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review'', *Water Res*, 42, (2008), 1343
- (89) T. D. Burleigh, A. Paris, K. H. Chan, M. Okuma and H. Katayama, ``Technical Note: Photoelectrochemical Study of Inorganic Inhibitor Films Formed on Mild Steel in Aerated Municipal Water'', *Corrosion*, 54, (1998), 237
- (90) S.T. Kim and Y.S. Park, ``Effect of Sulfur Content of Copper-Containing Austenitic Stainless Steels on Corrosion Behavior in Concentrated Sulfuric Acid—Part 2'', *Corrosion*, 64, (2008), 497
- (91) M. Asadikiya and M. Ghorbani, ``Effect of Inhibitors on the Corrosion of Automotive Aluminum Alloy in Ethylene Glycol-Water Mixture'', *Corrosion*, 67, (2011), 126001-1
- (92) B.D. Chambers and S.R. Taylor, ``High-Throughput Assessment of Inhibitor Synergies on Aluminum Alloy 2024-T3 Through Measurement of Surface Copper Enrichment'', *Corrosion*, 63, (2007), 267
- (93) S.M. Powell, H.N. McMurray and D.A. Worsley, ``Use of the Scanning Reference Electrode Technique for the Evaluation of Environmentally Friendly, Nonchromate Corrosion Inhibitors'', *Corrosion*, 55, (1999), 1040
- (94) F.M. Al-Kharafi and W.A. Badawy, ``Inhibition of Corrosion of Al 6061, Aluminum, and an Aluminum-Copper Alloy in Chloride-Free Aqueous Media: Part 2 — Behavior in Basic Solutions'', *Corrosion*, 54, (1998), 377
- (95) A. Devasenapathi and V.S. Raja, ``Effect of Externally Added Molybdate on Repassivation and Stress Corrosion Cracking of Type 304 Stainless Steel in Hydrochloric Acid'', *Corrosion*, 52, (1996), 243
- (96) N. Fujita, C. Matsuura and K. Ishigure, ``Corrosion Control by Silicate in High-Temperature Water'', *Corrosion*, 45, (1989), 901
- (97) S. Karim, C. M. Mustafa, M. D Assaduzzman, M. Islam, ``Effect of Nitrite Ion on Corrosion Inhibition of Mild Steel in Simulated Cooling Water'', *Chem Eng Res B*, 14, (2010), 87
- (98) C. Monticelli, G. Brunoro, A. Frignani, and G. TrabANELLI, ``Evaluation of Corrosion Inhibitors by Electrochemical Noise Analysis'', *J. Electrochem. Soc*, 139, (1992), 706.
- (99) O. Girčiene, R. Ramanauskas, L. Gudavičiute and A. Martušienė, ``Inhibition Effect of Sodium Nitrite and Silicate on Carbon Steel Corrosion in Chloride-Contaminated Alkaline Solutions'', *Corrosion*, 67, (2011), 125001-1
- (100) G. Pallos and G. Wallwork, ``Inhibition of Pitting Corrosion of Mild Steel in Neutral Solutions'', *Corrosion*, 38, (1982), 305
- (101) F. J. Presuel-Moreno, M. A. Jakab and J. R. Scully, ``Inhibition of the Oxygen Reduction Reaction on Copper with Cobalt, Cerium, and Molybdate Ions'', *J. Electrochem Soc*, 152, (2005), B376
- (102) M. J. Pryor and M. Cohen, ``The Mechanism of the Inhibition of the Corrosion of Iron by Solutions of Sodium Orthophosphate'', *J Electrochem Soc*, 98, (1951), 263

- (103) G. H. Nancollas, ``*Phosphate precipitation in Corrosion Protection: Reaction Mechanism*'', *Corrosion*, 39, (1983), 77
- (104) G. Saha and N. Kurmai, ``*The Mechanism of Corrosion Inhibition by Phosphate-Based Cooling Systems Corrosion Inhibitors*'', *Corrosion*, 42, (1986), 233
- (105) M. Meziane, F Kermiche, C. Flaud, ``*Effect of Molybdate ions as Corrosion Inhibitors of Iron in neutral aqueous solutions*'', *Brit Corros J*, 33, (1998), 302

Anexos

Anexos I

Diagrama de Pourbaix del molibdeno en H_2O a 25 °C.



Anexos II

Energías de enlace (en eV) de Mo 3d, Fe 2p y O1s, para varios óxidos de molibdeno y hierro.³¹

	Energías de enlace (eV)				
	Mo 3d		Fe 2p		O 1s
	3d _{5/2}	3d _{3/2}	2p _{3/2}	desplazamientos	
Fe			706.8		
Fe ₂ O ₃			711.2	719.8	530.3
FeO·OH			711.2	719.8	530.3
					531.7
FeO			709.7	715.0	530.3
Mo	227.9	231.0			
MoO ₂	229.5	232.6			530.2
MoO(OH) ₂	230.2				
Mo ₂ O ₅	231.6	234.8			
MoO ₃	232.8	235.8			530.6
Na ₂ MoO ₄	232.2	235.4			
	232.2	235.3			530.7

Research Article

Corrosion Inhibition of the Galvanic Couple Copper-Carbon Steel in Reverse Osmosis Water

Irene Carrillo, Benjamín Valdez, Roumen Zlatev, Margarita Stoycheva, Michael Schorr, and Mónica Carrillo

Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Boulevard, Benito Juárez y Calle a la Normal S/N, 2180 Mexicali, BCN, Mexico

Correspondence should be addressed to Benjamín Valdez, benval@iing.mx, uabc.mx

Received 9 March 2011; Revised 24 May 2011; Accepted 24 May 2011

Academic Editor: Jerzy A. Szpunar

Copyright © 2011 Irene Carrillo et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The purpose of this paper is to evaluate the electrochemical behaviour of corrosion inhibition of the copper-carbon steel galvanic couple (Cu-CS), exposed to reverse osmosis water (RO) used for rinsing of heat exchangers for heavy duty machinery, during manufacture. Molybdate and nitrite salts were utilized to evaluate the inhibition behaviour under galvanic couple conditions. Cu-CS couple was used as working electrodes to measure open circuit potential (OCP), potentiodynamic polarization (PP), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The surface conditions were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and electron dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The most effective concentration ratio between molybdate and nitrite corrosion inhibitors was determined. The morphological study indicated molybdate deposition on the anodic sites of the galvanic couple. The design of molybdate-based corrosion inhibitor developed in the present work should be applied to control galvanic corrosion of the Cu-CS couple during cleaning in the manufacture of heat exchangers.

1. Introduction

The study of inhibition mechanism, electrochemical, and kinetic behaviour of inorganic inhibitors such as molybdates and other salts applied to protect Cu-CS galvanic couple in aqueous media, contributes to the prevention of corrosion, particularly in industrial equipment which inevitably requires joining pieces of different metals for its construction [1–6]. Heat exchangers are often constructed by dissimilar metals such as copper fins that cool the fluid by convection, internal copper tubes and carbon steel shells (Figure 1). The conditions of the cleaning process during the manufacture of heavy duty heat exchangers promote the dissolution of the anodic metal in a galvanic couple when it is rinsed with RO water, especially with an unfavourable cathode-anode area ratio of 2.4 to 1.0.

The use molybdate-based corrosion inhibitors represents an environmentally friendly alternative, since sodium molybdate is considered a nontoxic inhibitor used for corrosion protection of cooling systems handling softened

water. Sodium molybdate has a good performance as anodic inhibitor, that is incorporated into the metal surface forming a protective film. In combination with other chemical agents it may promote or inhibit the corrosion process. These results are directly dependent on the concentration, temperature, pH, and the oxidizing agent. These studies have a relevant importance to find an efficient and economical solution to control the galvanic corrosion in industrial processes.

2. Methodology

2.1. Materials. Specimens of carbon steel UNS G10200 and copper UNS C10300 were used to prepare the galvanic couples. All the experiments were done with an area ratio 2.4 to 1.0 cathode-anode in order to simulate the real dimensions of heat exchangers for heavy machinery.

2.2. Specimen and Solutions Preparation. The working electrode was constructed joining metal coupons with a Cu area of 4.0 cm² and 1.7 cm² for CS, connected to an insulated

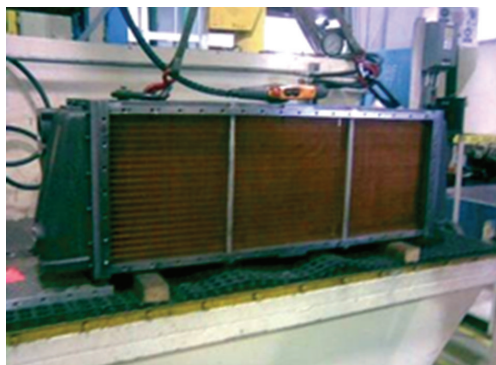


FIGURE 1: Heat exchanger for heavy duty machinery of copper UNS C10300 and carbon steel G10200.

Cu wire. The surfaces were sanded to 400 grit and rinsed with distilled water and acetone before coupling. The corrosive environment was RO water at pH 5.5 and the applied temperature was 77°C to simulate the real rinse process conditions. The corrosion inhibitor solutions were prepared by adding the solid salts to the RO water: molybdate and nitrite.

2.3. Electrochemical Measurements. The OCP variation along time was recorded to analyze the effect of the sodium molybdate Na_2MoO_4 in different concentrations, adding sodium nitrite NaNO_2 as oxidizing agent in RO water. The copper and steel coupons were separated by 7 cm and connected by an insulated Cu alligator clip which in turn connects to a multimeter Digital Protek Model B-45 to obtain a response in mV.

Electrochemical polarization plots were produced using a three electrode cell: a Cu-CS working electrode, an Ag/AgCl reference electrode and a high density graphite electrode as counter electrode. The potential-current plots were obtained as a function of sodium molybdate and sodium nitrite concentrations for each working electrode applying a scan rate of 5 mV/s in a potential range from -0.5 to 0.5 V versus. a Ag/AgCl electrode.

In order to evaluate the mass transfer process and the film formed under molybdate effect, electrochemical impedance analysis were carried out after achieve the steady state potential, in the frequency range from 0.01 Hz to 10^5 Hz with 10 points/decade. The Nyquist and Bode plots were obtained under potentiostatic conditions.

2.4. Morphology Analysis. Surface analyses of specimens tested in RO water inhibited with the most efficient formulations were performed without any previous treatment by scanning electron microscopy (SEM) and electron dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The model SEM used was Jeol JSM6360.

3. Results and Discussion

3.1. Open Circuit Potential Measurements. The OCP values with a potential shift to positive values in the presence of

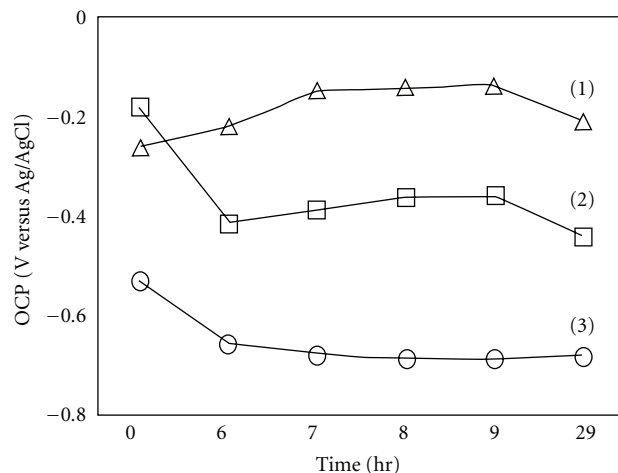


FIGURE 2: Variation of the open circuit potential with time: (1) $\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{NaNO}_2$ 180 : 75 ppm; (2) Na_2MoO_4 180 ppm; (3) RO water.

corrosion inhibitors obtained under different conditions for the galvanic couples tested are shown in Figure 2.

At the moment of immersion in 180 ppm MoO_4^{2-} a potential of -140 mV was recorded. This potential moves fast toward negative values around -400 mV as a result of the breakdown of the molybdate layer formed on the steel surface. Simplistically, when iron corrodes, ions, in conjunction with other anions adsorb to form a nonprotective complex with Fe^{2+} ions [3, 7]. The result is a soluble and shallow protective film due to the poor oxidation ability of Na_2MoO_4 . Because of dissolved oxygen or other oxidizers in the water, some of the Fe^{2+} ions are oxidized to the ferric (Fe^{3+}) state, and the ferrous molybdate is transformed to ferric molybdate, which is both insoluble and protective in neutral and alkaline waters [3].

An OCP value of -200 mV was obtained when NaNO_2 was added, due to its oxidant properties that improve the corrosion protection of CS.

3.2. Potentiodynamic Polarization. The effect of the ratio between the two inhibitors: Na_2MoO_4 ; NaNO_2 , was studied by its electrochemical behaviour recording potentiodynamic polarization (PP) plots. The plots in Figure 3 were obtained in RO water at 77°C in the presence of the sodium molybdate; they clearly show a significant change in the displacement of the potential to electropositive values, implying a potential shift driven by kinetic changes in the cathodic process.

As the sodium molybdate concentration increases without sodium nitrite (Figure 3), the current density in the anodic curve tends to decrease and the performance inhibition process improves. Nevertheless, the inhibition only by sodium molybdate is not enough to avoid the corrosion damage of the CS in the short term due to the galvanic effect.

The addition of sodium nitrite improves the efficiency of the corrosion inhibition process. The presence of an oxide layer is essential for the corrosion inhibition action of

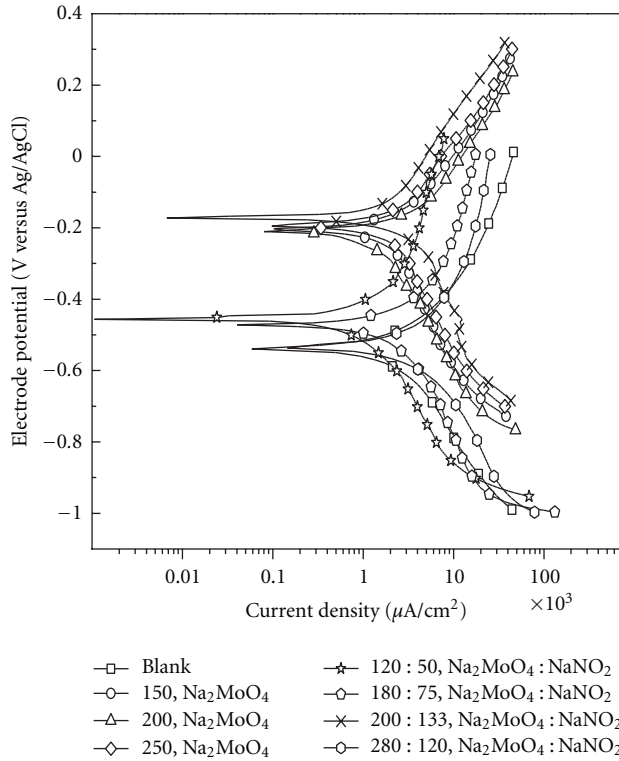


FIGURE 3: Current-Potential plots varying the concentration ratio $\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{NaNO}_2$ in ppm.

TABLE 1: Current potential data varying the concentration ratio $\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{NaNO}_2$.

Concentration (ppm)	Current ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E (mV)
Blank	9.85	-534
150 MoO_4^{-2}	4.21	-208
200 MoO_4^{-2}	4.25	-211
250 MoO_4^{-2}	3.77	-200
120 : 150 $\text{MoO}_4^{-2} : \text{NO}_2^-$	2.52	-454
180 : 75 $\text{MoO}_4^{-2} : \text{NO}_2^-$	5.54	-470
200 : 133 $\text{MoO}_4^{-2} : \text{NO}_2^-$	2.33	-167
280 : 120 $\text{MoO}_4^{-2} : \text{NO}_2^-$	3.81	-475

molybdate [3, 7–9] and in order to accelerate and stabilize the oxidized surface an oxidizing compound such as sodium nitrite is necessary. Finally, it was noted that in all the cases, the potential shift to positive values and the current density decreases, due to the electrostatic attraction force between the MoO_4^{2-} anions and the metal electrons and its oxide promoting the formation of a polyoxomolybdate protective layer [3, 7, 10]. Since nitrite and dissolved oxygen (DO) or other anions seem to promote competitive adsorption over the anodic surface, the molybdate and nitrite ratio is very important to find the most efficient and economical solution.

The current and potential values of Table 1 were calculated from potentiodynamic tests by the Tafel polarization. The results of the corrosion rates are showed in Figure 4. The results showed that the best inhibitor concentration ratio was

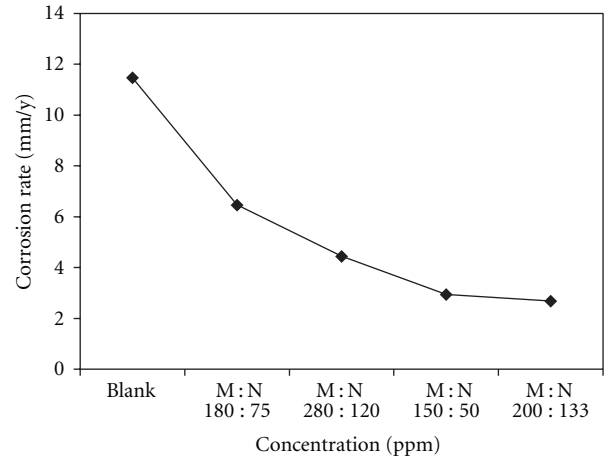


FIGURE 4: Corrosion rates of Cu-CS as a function of $\text{MoO}_4 : \text{NO}_2$ (M : N) ratio concentration.

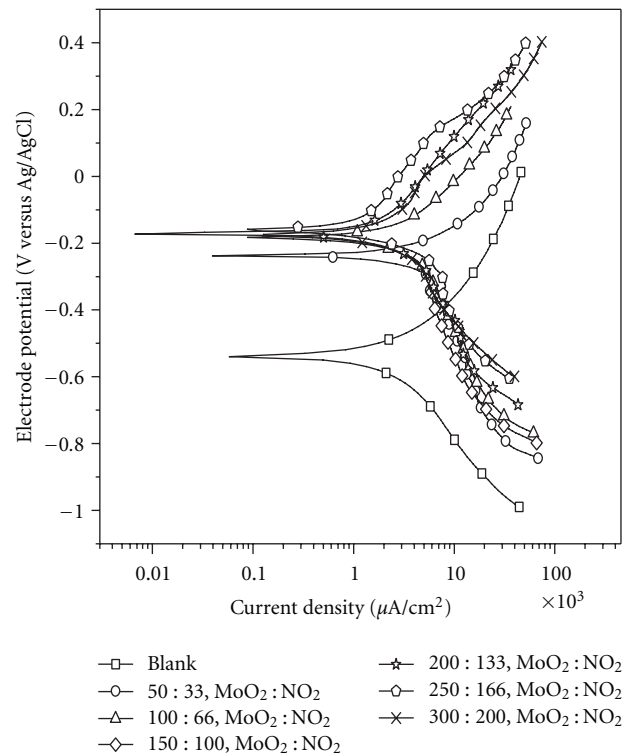


FIGURE 5: Current potential polarization plots for the Cu-CS galvanic couple as a function of $\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{NaNO}_2$ concentration, in a 1.5 : 1 ratio.

200 : 133 ppm $\text{MoO}_4 : \text{NO}_2$. The electrochemical behaviour of the proportion 1.5 to 1 for MoO_4 and NO_2 , respectively, was studied varying their concentration.

The effect of both compounds under this ratio concentration is shown in Figure 5, which reveals a continuous ennobling of the potential that drives an acceleration of the anodic reaction. Table 2 shows the potential and current values from Tafel polarization. On the other hand, the ratio 250–166 ppm leads to a potential of -0.146 volts with a lower

TABLE 2: Current potential data as a function of $\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{NaNO}_2$ concentration in a 1.5 : 1 ratio.

Concentration (ppm)	Current ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E (mV)
Blank	9.85	-534
50 : 33 $\text{Na}_2\text{MoO}_4^{-2} : \text{NO}_2^-$	5.67	-233
100 : 66 $\text{Na}_2\text{MoO}_4^{-2} : \text{NO}_2^-$	2.85	-180
150 : 100 $\text{Na}_2\text{MoO}_4^{-2} : \text{NO}_2^-$	2.86	-181
200 : 100 $\text{Na}_2\text{MoO}_4^{-2} : \text{NO}_2^-$	2.68	-177
250 : 166 $\text{Na}_2\text{MoO}_4^{-2} : \text{NO}_2^-$	0.6	-154
300 : 200 $\text{Na}_2\text{MoO}_4^{-2} : \text{NO}_2^-$	3.04	-185

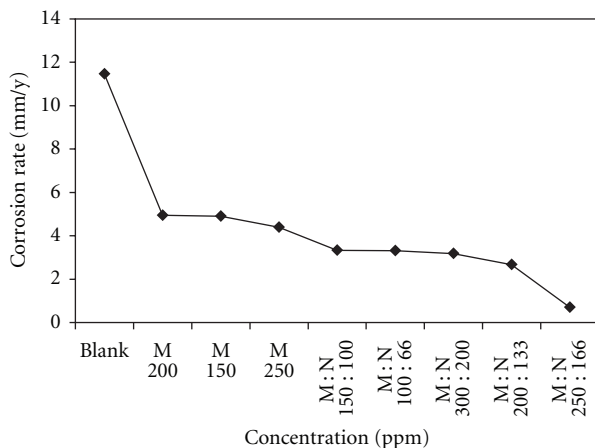


FIGURE 6: Corrosion rate of Cu-CS galvanic couple in function of the molybdate-nitrite ratio in RO water solutions.

current density that indicates the presence of CS corrosion protection.

When carbon steel corrodes, the MoO_4^{-2} ions and other anions are fixed to the surface by adsorption to form a molybdate- Fe^{2+} complex, which sometimes is nonprotective because the ferrous compounds are soluble. Due to dissolved oxygen and another oxidants such as sodium nitrite in the RO water, the Fe^{2+} ions are oxidized to the ferric state (Fe^{3+}) and ferrous molybdate complex is transformed to ferric molybdate complex forming an insoluble and protective layer [3] in neutral, alkaline, and RO water.

Figure 6 shows a corrosion rate decrease up to a 94% of inhibition efficiency for the galvanic couple regarding the blank. The excess concentration of Na_2MoO_4 affects the inhibition process, given by the adsorption competitiveness of other anions.

The potentiodynamic polarization is an accelerated technique for corrosion measurements, therefore was possible to decrease the concentration inhibitors in real manufacture lines that involves cleaning process where the exposition time is short. The formulation 180–120 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{NaNO}_2$ was applied in a real industrial process and the corrosion inhibitors were added at the rinsing where the galvanic corrosion occurs during the heat exchanges cleaning process.

In Figure 7 it is possible to observe an application of these corrosion inhibitors combination. The surface appearance

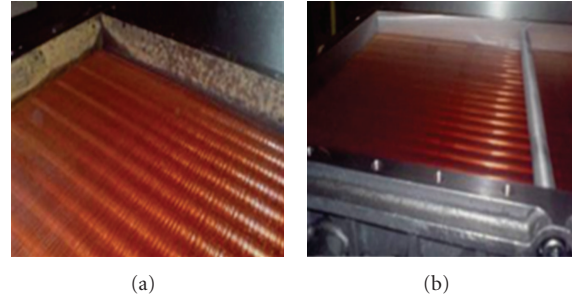


FIGURE 7: Heat exchangers manufacturing process. (a) without corrosion inhibitor in cleaning process. (b) Molybdate and nitrite were applied 180 : 120 ppm to inhibit galvanic corrosion.

of the heat exchanger after the cleaning process adding corrosion inhibitors is really good.

3.3. Electrochemical Impedance Spectroscopy. Electrochemical impedance spectroscopy assays for the systems: blank, 180 : 120 and 250 : 166 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{NaNO}_2$ were performed to confirm the inhibition process and study the electrochemical corrosion inhibition of molybdate.

An initial process of charge transfer was recorded in the Nyquist diagram (Figure 8) for the blank represented by the small semicircle of low impedance at high frequencies followed by a greater semicircle at medium frequencies, that dominate the process where the carbon steel loss electrons to reach an equilibrium potential with the copper. Finally diffusion at very low frequencies contributes to the rapid formation of a porous layer which was observed at the end of the test. It is very notable that mass transfer by diffusion controls the process for the systems containing Na_2MoO_4 and NaNO_2 since medium frequencies, the projection of centres from the experimental data points is also characterized by the relatively large angle of tilt which sometimes reaches values close to 45° and is feature of Warburg impedance.

At high frequencies a small charge transfer semicircle was recorded in these systems, attributed at the oxidizing species that promote the oxidation followed for a diffusion process due the adsorbed specie where a combination is adjusted between the double layer capacitance value represented by a constant phase element (CPE) and the transfer charge resistance value (R_{ct}) when the molybdate concentration increases over the surface and the result is a stable layer formation of great charge transfer resistance. An equivalent circuit was proposed in order to analyze the Bode and Nyquist plot showed in Figure 9. The fit line of Figure 8 shows the accuracy of the proposed circuit. Table 3 shows the impedance data of this arrangement.

The adjustment of these data shows a capacitive behaviour, dominated by the CPE element and an increasing in the impedance at high frequencies due to the corrosion inhibition process. Every interface has one capacitance and a charger transfer resistance related at the ions migration, the oxidation process, and the oxide film, therefore the equivalent circuit is constituted by two parts: the first elements represent the solution resistance and the carbon

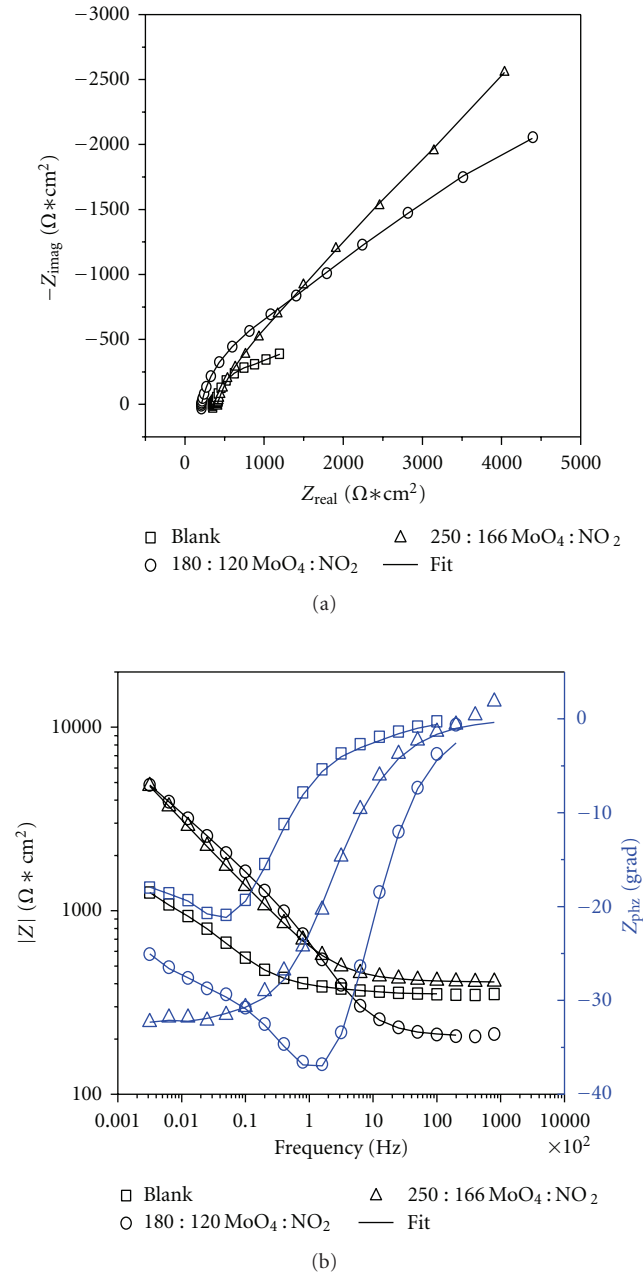


FIGURE 8: Nyquist and Bode diagram for Cu-CS galvanic couple in RO water with molybdate sodium and nitrite sodium.

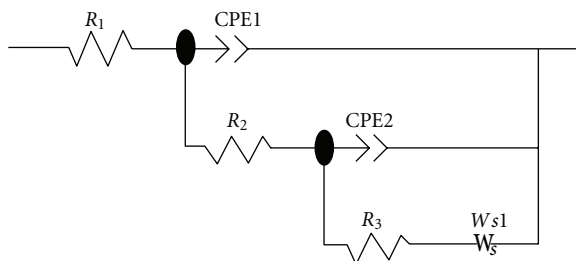


FIGURE 9: Electrical equivalent circuit proposed to simulate the impedance behaviour of Cu-CS couple in RO water.

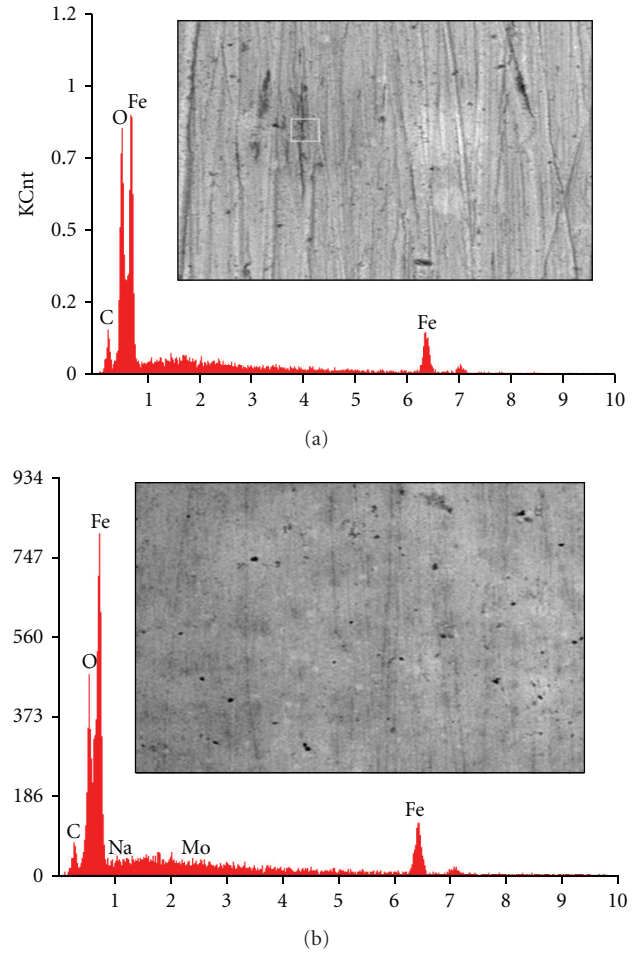


FIGURE 10: SEM and EDS for CS exposed to RO water without corrosion inhibitors.

steel surface portion in contact with the electrolyte and its respective polarization resistance increase under the effect of molybdate concentration increment and the oxidation of the Fe^{2+} to Fe^{3+} promoted by the nitrite and DO. The second part represents the double layer that contains the R_{ct} element (R_3) which increases significantly because the film is protecting CS and Cu remains stable; the subsequent studies of surface analysis by EDS show the molybdenum presence in the surface, nevertheless is not a uniform layer.

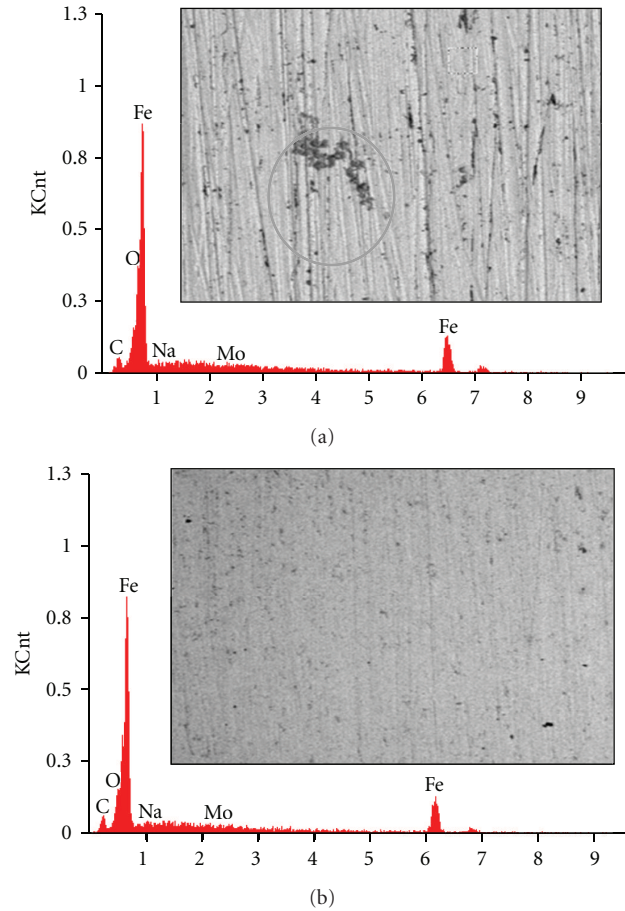
4. Morphological Study

The anodic surface was analyzed to evaluate the molybdate incorporated by adsorption to form a polyoxomolybdate ferric complex [3, 7, 9] that protect the carbon steel even under galvanic conditions.

The microphotography in Figure 10(a) shows an oxide porous thick layer in the carbon steel surface that was in contact with Cu. The porous of the iron oxide black layer was also observed visually. The amount in weight recorded was of 87% wt iron and 8.9% wt oxygen. An area zoom of Figure 10(a) was done on a surface defect (b). High oxygen

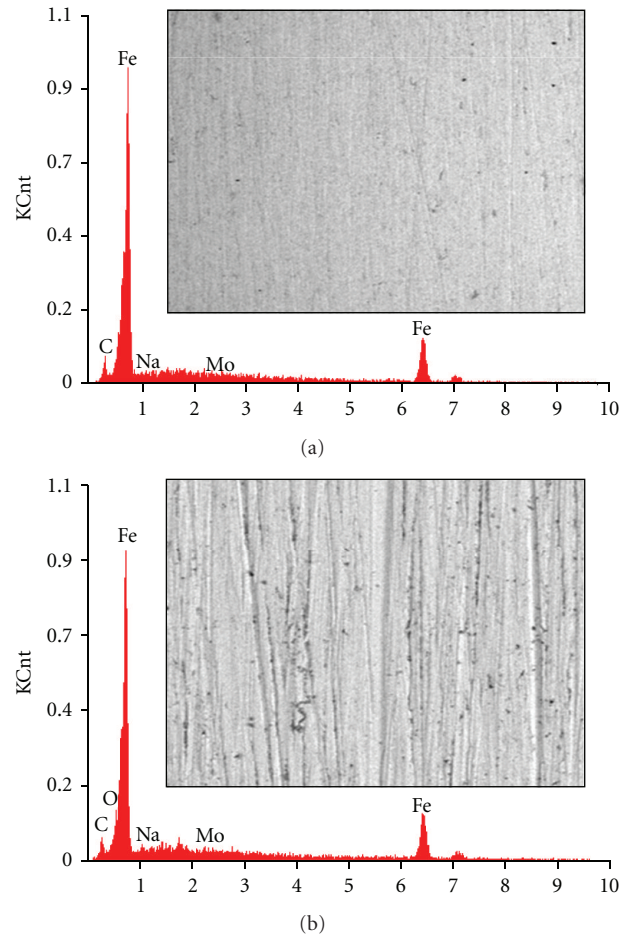
TABLE 3: Parameters obtained from the fitting process with the equivalent circuit in Figure 9.

$[\text{Na}_2\text{Mo}_4](\text{Ppm})$	$[\text{NaNO}_2](\text{Ppm})$	$R_1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_2 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Y_2, s	N	$R_3 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_{2,s}$	n	WS
—	—	351.7	38	$1.89\text{e} - 5$	0.86	676.2	$1.46\text{e} - 4$	0.72	1.679
180	120	207.2	908.9	$7.45\text{e} - 6$	0.81	8341	$1.16\text{e} - 4$	0.47	0.800

FIGURE 11: SEM and EDS of carbon steel under galvanic conditions in inhibited RO water by 180 : 120 Na_2MoO_4 and NaNO_2 .

contents (14% wt) and a decreasing of Fe composition (80% wt) was recorded by EDS test as consequence of the galvanic corrosion and the precipitation by soluble compounds formation.

The film deposited on CS surface was characterized by EDS and is shown in Figure 11. The EDS test Figure 11(a) recorded small amounts of molybdenum (0.26–0.45% weight) by a reduction reaction of MoO_4^{2-} anion to join it with the ferric oxide layer [1, 3, 6–8]. The homogeneous surface improves with the molybdate concentration increment. There was a 30% decreasing of oxygen with respect to the blank and the Fe content is above 92%. The area zoom Figure 11(b) 180 : 120 ppm Na_2MoO_4 : NaNO_2 shows a small accumulation of molybdate in a surface defect which seems as “restorative effect”. This behaviour was reported from alloy

FIGURE 12: SEM and EDS of carbon steel under galvanic conditions in inhibited RO water by 250 : 166 Na_2MoO_4 and NaNO_2 .

with molybdenum can repair the defect of the iron passive in borate buffer solution and inhibit pit growth [11].

It is possible to observe in low quantity the same behaviour in a zoom area of part Figure 12(b) 250 : 166 ppm Na_2MoO_4 : NaNO_2 when the surface has defects, no homogeneous zones or susceptible zones by copper contact, the adsorption of the MoO_4^{2-} anions increases, taking account there is an electrostatic attraction between the Fe cations and the MoO_4^{2-} , [12, 13] this is deposited in the anodic zones (0.45–0.90%), the most susceptible area portions in contact with the copper and the solution.

The electrochemical tests showed the effect by increasing the concentration of sodium molybdate (limited to 250 ppm in combination with the sodium nitrite) [6, 8, 14, 15] to decrease the corrosion rate and the results by EDS confirm

a deposition of molybdenum compounds joined to the oxide layer and oxide reduction in all the cases. The combination 250 : 166 MoO₄ : NO₂ was totally confirmed as the optimal formulation for copper and carbon galvanic couple.

5. Conclusions

Good performance of the corrosion inhibitor requires the polyoxomolybdate complex layer formation which is more stable, highly protective and a great charge transfer with ferric compounds, necessary to ensure the oxidation of Fe²⁺ to Fe³⁺ promoted by the nitrite. The optimal inhibitor concentration was 250 ppm of sodium molybdate and 166 ppm of sodium nitrite obtaining 94% inhibition efficiency. The economical application for the heat exchanger cleaning was 180 : 120 molybdate : nitrite and it takes 24 minutes. Molybdate excess concentration affects the inhibition related to the nitrite and DO molecules and possible other anions which promote the adsorption competitiveness influenced by the concentration ratio between molybdate and nitrite hence the importance of the efficient combination. The impedance test shows the diffusion control for the formation of resistant molybdate film. Molybdate can be physically adsorbed on the metal surface or on the hydroxide layer available on the surface and act in anodic zones by electrostatic attraction.

Acknowledgments

The authors thank Honeywell Thermal Systems of Mexicali, for support of the study development and to implement the corrosion inhibitor in their cleaning process for heat exchangers during the manufacture. Thanks are also due to CONACYT for the Scholarship 208739 support to I. Carrillo.

References

- [1] C. M. Mustafa and S. M. S. I. Dulal, "Molybdate and nitrite as corrosion inhibitors for copper-coupled steel in simulated cooling water," *Corrosion*, vol. 52, no. 1, pp. 16–22, 1996.
- [2] E. J. Talbot and D. R. Talbot, *Corrosion Science and Technology*, CRC Press, New York, NY, USA, 2007.
- [3] J. R. Davis, "Corrosion fundamentals, testing and protection," ASM International and The materials Information Society, Ohio, EE.UU, 2000, <http://www.asm.intl.org/>.
- [4] R. Francis, "Galvanic corrosion of high alloy stainless steels in sea water," *British Corrosion Journal*, vol. 29, no. 1, pp. 53–57, 1994.
- [5] P. R. Roberge, *Corrosion Engineering: Principles and Practice*, McGraw-Hill, New York, NY, USA, 2008.
- [6] I. Carrillo, *Inhibition of the corrosion in galvanic couples copper and carbon steel of Heat Exchangers for heavy machinery industry*, M.S. thesis, Instituto de Ingenieria de la Universidad Autonoma de Baja California for Engineering Master Degree, 2009.
- [7] M. R. Ali, C. M. Mustafa, and M. Habib, "Effect of molybdate, nitrite, zinc ions on the corrosion inhibition of Mild steel in aqueous chloride media containing cupric ions," *Journal of Scientific Research*, vol. 1, pp. 82–91, 2009.
- [8] M. Saremi, C. Dehghanian, and M. M. Sabet, "The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water," *Corrosion Science*, vol. 48, no. 6, pp. 1404–1412, 2006.
- [9] V. S. Sastri, *Corrosion Inhibitors Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Ontario, Canada, 1998.
- [10] K. C. Emregül and A. A. Aksüt, "The effect of sodium molybdate on the pitting corrosion of aluminum," *Corrosion Science*, vol. 45, no. 11, pp. 2415–2433, 2003.
- [11] E. Fujioka, H. Nishihara, and K. Aramaki, "The inhibition of pit nucleation and growth on the passive surface of iron in a borate buffer solution containing Cl⁻ by oxidizing inhibitors," *Corrosion Science*, vol. 38, no. 11, pp. 1915–1933, 1996.
- [12] M. Shams and L. Wang, "Mechanism of corrosion inhibition by sodium molybdate," in *Proceedings of the Material Testing Laboratory, Government of Abu Dhabi Water*, vol. 5, pp. 181–202, Electricity Department, Umm Al Nar Station, Abu Dhabi, UAE, 1996.
- [13] M. Meziane, F. Kermiche, and C. Fiaud, "Effect of molybdate ions as corrosion inhibitors of iron in neutral aqueous solutions," *British Corrosion Journal*, vol. 33, no. 4, pp. 302–308, 1998.
- [14] D. G. Kolman and S. R. Taylor, "Sodium molybdate as a corrosion inhibitor of mild steel in natural waters part 2: molybdate concentration effects," *Corrosion*, vol. 49, no. 8, pp. 635–643, 1993.
- [15] D. G. Kolman and S. R. Taylor, "Sodium molybdate as a corrosion inhibitor of mild steel in natural waters. Part 1: flow rate effects," *Corrosion*, vol. 49, no. 8, pp. 622–634, 1993.

Electrochemical Study of Oxyanions Effect on Galvanic Corrosion Inhibition

I. Carrillo¹, B. Valdez^{1,*}, R. Zlatev¹, M. Stoytcheva¹, M. Carrillo¹, R. Bäßler²

¹ Corrosion laboratory, Engineering Institute, Autonomous University of Baja California, Mexicali, Mexico

² Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany

*E-mail: benval@uabc.edu.mx

Received: 19 July 2012 / Accepted: 10 August 2012 / Published: September 2012

A comparative study of how oxyanions, e.g. molybdates, in combination with silicate, nitrite and phosphate prevent and control the galvanic corrosion was carried out in order to evaluate their effectiveness and to investigate the corrosion inhibition mechanism. Specimens of copper (Cu) and carbon steel (CS) were studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) under coupled and uncoupled conditions in inhibited soft water. Stagnant and circulating flow solutions at different temperatures were also employed. The results show that the diffusion of species is affected by the hydrodynamic conditions and temperature. An inhibition mechanism was proposed through equivalent circuits. The calculated nominal polarization resistance (R_{po}) indicates different levels of inhibition performance when Cu, CS and Cu-CS galvanic couple were separately evaluated. We show that molybdate anions in combination with nitrite, silicate and phosphate form deposits with an oxide/hydroxide layer in anodic sites where the metal dissolves. Since the inhibition process begins with adsorption at the metal–solution interface, protection performance depends on the properties of the complex formed by the inhibitor ions and metals.

Keywords: oxyanions, molybdate, galvanic couple, corrosion inhibition

1. INTRODUCTION

Many oxyacid salts such chromates, molybdates, nitrites, phosphates, borates and tungstates have been employed in previous research because of their inhibitory properties against corrosion [1–9]. Since chromate toxicity is a limiting factor in the use of chromate as an inhibitor, molybdate-based corrosion inhibitors represent a good alternative because of their very low levels of toxicity [9, 10]. Molybdates are known for their effectiveness as corrosion inhibitors, which allows them to protect CS,

steel alloys, aluminum and other metals [3, 4, 6, 10–19]. They were earlier recognized as anodic inhibitors [2, 4, 9–10] in neutral and alkaline waters and as mixed inhibitors in strong acidic media [20]. Further, molybdates are considered to promote the active–passive state on the surface of steel, which reduces the passivation current through the formation of a stable film and extends the anodic passive range [7, 10, 15, 21]. The inhibition of localized corrosion in CS and aluminum using single, binary and ternary mixtures with molybdates has also been reported [5, 7, 22–27]. Moreover, many previous authors [4, 13, 15–16] have suggested the adsorption of molybdate anions on the oxide film of the surface, which repairs the defects and pores. However, because the disadvantage of molybdate inhibition in low oxygen content solutions is its weak oxidizing power, molybdates require oxidizing agents to increase their performance [1–4, 12–14]. That said, this shortcoming could prove to be an advantage for the inhibition of galvanic corrosion [1].

The synergistic inhibition of molybdates with other oxyanions has also been studied [3, 5–6, 8, 17, 28–30]. Because Cu and copper alloys are used with CS in the metalworking industry, it would thus be worthwhile evaluating the performance of combinations of oxyanions under galvanic corrosion conditions. Corrosion inhibition in cooling water systems, reverse osmosis water and soft-treated water of low conductivity used for industrial processes often involves metals of distinct nature. The inhibition process, therefore, depends on temperature, the hydrodynamic conditions of the solution, dissolved oxygen (DO) and pH. The correct application of inorganic inhibitors is thus of great importance in the industrial field.

The present work evaluates sodium molybdate alone and that combined with nitrite, phosphate and silicate in order to compare their effectiveness under galvanic conditions. Different temperatures and hydrodynamic conditions for the aqueous solutions for the working electrodes of Cu, CS and the Cu–CS galvanic couple are studied during the inhibition process and their effects compared.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1 Materials.

Coupons of Cu UNS C10300 and CS UNS G10200 were employed to construct the working electrodes. The galvanic contact between the Cu–CS coupons was created by using a copper wire fit into small holes on one side of each coupon. The electrode was encapsulated in epoxy resin. The final area of the coupled working electrode was 1.2 cm². The Cu:CS area ratio was of 2:1. Working electrodes of Cu and CS were also analyzed separately. The final exposed area for each electrode was 1 cm². The surfaces were polished using 600-grit SiC paper, washed with distilled water and then acetone-washed and dried according to ASTM G1-03 and ASTM G3-89 standards [31, 32].

2.2 Inhibited solutions.

Soft-treated water for industrial processes (deionized water) of very low conductivity (3 ± 2 μ S/cm) was used to prepare the test solution. Analytical grade Na₂MoO₄, and mixtures using a

1.5:1 ratio with NaNO_2 , Na_2HPO_4 and Na_2SiO_3 were dissolved in the aqueous solution. The electrical conductivity increased to $178 \mu\text{S}/\text{cm}$ in the MoO_4^{2-} solution, $307 \mu\text{S}/\text{cm}$ in the $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$ solution, $342 \mu\text{S}/\text{cm}$ in the $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ solution and $580 \mu\text{S}/\text{cm}$ in the $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ solution. Cu, CS and the Cu–CS galvanic couple were analyzed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). This technique can be appropriately used in low conductivity media, because the solution resistance (R_s) is a separable quantity and does not interfere with the determination of the polarization resistance (R_{po}) [12, 33].

2.3 Electrochemical test

EIS experiments were carried out with a GAMRY potentiostat PC4-FAS1. The analyses were performed from 10^5 Hz to 0.01 Hz frequency range. The amplitude of the sinusoidal voltage signal was 10mV and scan rate of 10 points per decade. All EIS scans were run in a conventional cell of three-electrode configuration using potentiostatic control. A silver/silver chloride electrode was used as a reference and a high density graphite bar as a counter electrode. All experiments were immersed in the solution 1 hour before the experiments began. The open circuit potential remained stable during EIS measurements. The experiments were carried out in stagnant solution and under stirring provided by a recirculating water system (1200 rpm) at 25 °C and at 77 °C.

2.4 Surface evaluation.

Micrographs of the exposed surface during 24 hours of immersion in the inhibited solutions were obtained by scanning electron microscopy (SEM). Further, the chemical composition surface was analyzed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 EIS.

The R_{po} values of the different mixtures was calculated by subtracting R_s from the low frequency intercepts with Z' axes. Equivalent circuits were proposed for each inhibitor system in order to describe the electrochemical behavior according to the EIS results. The fit of these equivalent circuits was developed using the Z-View impedance software.

3.2 Molybdate system.

The R_{po} values for EIS applied to Cu, CS and the Cu–CS couple in the system of 200 ppm of MoO_4^{2-} are plotted in Figure 1.

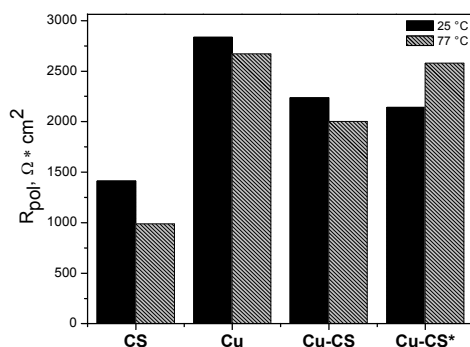


Figure 1. Polarization resistance of CS, Cu, and the Cu–CS couple at 25 °C and at 77 °C in the 200 ppm Na_2MoO_4 solution (stagnant and 1200 rpm circulating rate).

Figure 1 shows the effect of the galvanic conditions on the corrosion inhibition of CS, being the anodic metal of the couple. The MoO_4^{2-} ions have a slightly positive effect on the corrosion inhibition of Cu [10, 15, 17]. As expected, since Cu has a more positive potential than CS [17], the R_{po} of the Cu electrode is greater than that of CS and the Cu–CS couple. CS corrosion resistance improves under the aqueous inhibition of molybdates when CS is coupled with Cu. It has been suggested that galvanic contact promotes $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ion formation [17]. Molybdates thus promote the active–passive transition by interacting with the cations and metal oxide. Many authors have also suggested that MoO_4^{2-} ions are adsorbed on the superficial oxide through the hydrogen bonding of the dangling hydroxyl group of the oxide [8, 17]. However, we find that the R_{po} of the Cu–CS couple is greater than that of CS in the presence of molybdates.

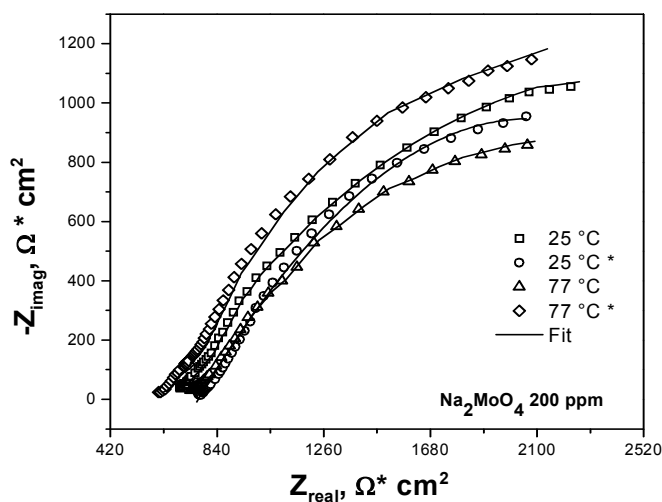


Figure 2. Nyquist plot of the Cu–CS couple at 25 °C and at 77 °C in the 200 ppm Na_2MoO_4 solution (stagnant and 1200 rpm circulating rate).

Therefore, the formation of the iron cations generated by the galvanic effect favors the inhibition process because their interaction with the molybdate forms a protective film. Further, the

inhibition process by molybdates is improved under flow conditions. It has been established that hydrodynamics is a critical factor to control the rate of oxygen transport. At high rotation rates, oxygen transport increases. An initially passive film is formed by the chemisorption of OH^- and O^{2-} , as previously observed on iron in high purity water [34]. The DO is the first passivator of the metal and the molybdate is incorporated later into the passive oxide layer, thus forming the protective compound ferric molybdate [1–9]. The inhibitory properties of molybdates are affected by temperature; however, when the temperature and flow conditions are combined, they promote a synergistic effect that enhances R_{po} .

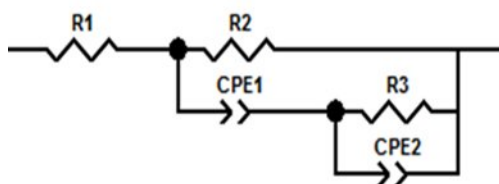


Figure 3. Equivalent circuit proposed for the Cu–CS couple in the Na_2MoO_4 system.

Figure 2 shows the Nyquist plot for galvanic conditions at room temperature and at 77°C , in stagnant solution and under a flow rate of 1200 rpm. In order to describe the electrochemical behavior of the galvanic couple in the aqueous inhibition of molybdates, an equivalent circuit was proposed (Fig. 3). At high frequency, we observed a slight tendency of points to increase in the direction of Z'' (imaginary component). This shape may occur because of the adsorbed species from the inhibited solutions. A medium frequency semicircle of the great resistance of transfer charge was recorded mainly under flow conditions. This indicates the passive state formed by the protective oxide and the incorporation of MoO_4^{2-} that stabilizes the layer through the formation of an insoluble complex. The equivalent circuit proposed for this system suggests a process controlled more by a charge transfer process than by a diffusion process. When the CS surface was coupled with Cu, it presented localized corrosion after 24 hours of exposure at 77°C (see Fig. 13a). These results suggest searching for a complementary inhibitor in order to increase the performances of molybdate-based corrosion inhibitors.

3.3 Molybdate and nitrite system.

The synergistic effect of $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$ in neutral and alkaline solutions has already been reported in many works [17, 35–37]. We found that the R_{po} calculated in the 180 ppm $\text{MoO}_4^{2-} + 120$ ppm NO_2^- system is greater than that in the 200 ppm MoO_4^{2-} system (Fig. 4). As suggested earlier, molybdates improve inhibition efficiency in the presence of an oxidizing agent, while corrosion inhibition by nitrite mainly occurs because of its oxidizing property. The ferrous ion produced by galvanic corrosion is converted into an insoluble and stable hydrous ferric oxide that inhibits corrosion in the oxide stability region in near-neutral pH solutions [8]. It is thus expected that during the

inhibition of synergistic corrosion, NO_2^- maintains continuously an oxide layer on the surface and promotes the formation of ferric oxide, especially at defect sites where corrosion takes place. The adsorbed MoO_4^{2-} therefore negatively charges the outer layer and stabilizes the oxide layer, thus avoiding the diffusion of Fe cations [8, 38].

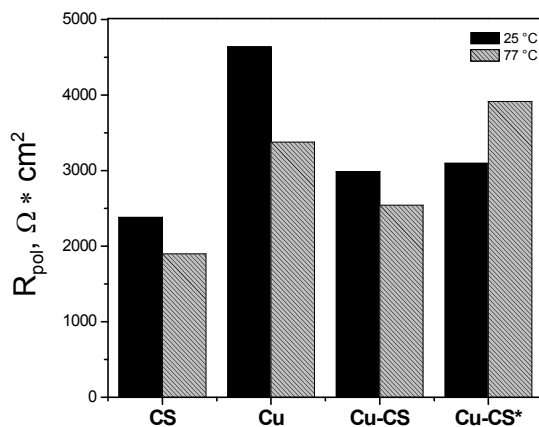


Figure 4. Polarization resistance in CS, Cu, and the Cu–CS couple at 25°C and at 77°C in the $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaNO}_2$ solution (stagnant and 1200 rpm circulating rate).

The Nyquist plot (Fig. 5) consists of two semicircles: the first semicircle of a small charge transfer at high frequency and the second semicircle at a low frequency followed by the Warburg impedance.

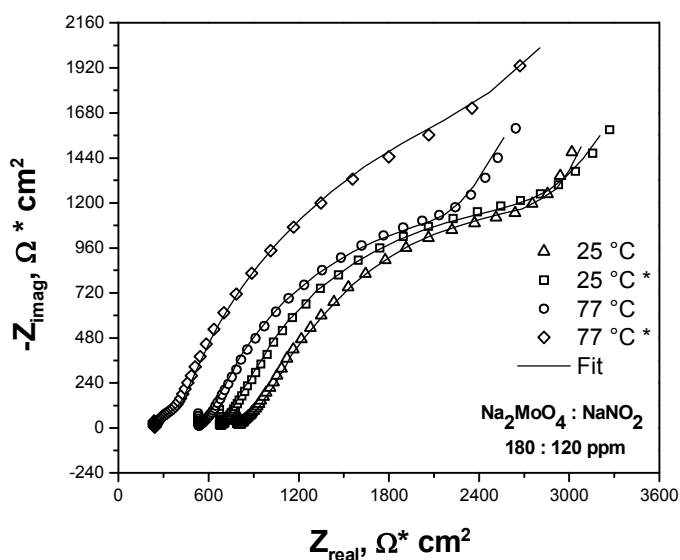


Figure 5. Nyquist plot of the Cu–CS couple at 25 °C and at 77 °C in the $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaNO}_2$ solution (stagnant and 1200 rpm circulating rate).

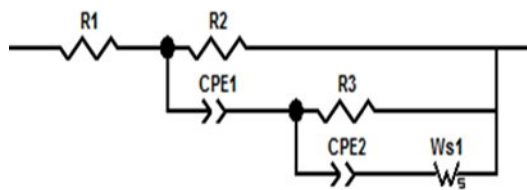


Figure 6. Equivalent circuit proposed for the Cu–CS couple in the $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaNO}_2$ system.

Table 1. Element values calculated from the impedance measurements of the Cu–CS couple at 25 °C and at 77 °C in the presence of MoO_4^{2-} and NO_2^- (stagnant and 1200 rpm circulating rate).

[Na_2Mo_4] ppm	[NaNO_2] ppm	Flow condition s	T °C	R_1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Y_2 , s	R_3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Y_3 , s	W s
200	---	stagnant	25	720	480	1.84e-5	2150	1.46e-4	--
			77	675	500	1.91e-5	1983	1.71e-4	--
		flow	25	743	633	1.75e-5	2411	3.11e-5	--
			77	480	633	1.62 e-5	2700	4.87e-5	--
180	120	stagnant	25	508	908	7.45e-6	8341	1.16e-4	0.800
			77	411	1109	2.68e-5	1900	1.36e-4	0.757
		flow	25	552	652	3.79e-6	3200	1.89e-5	0.59
			77	280	458	2.79e-6	4000	1.76e-5	0.57

The equivalent circuit proposed is shown in Figure 6. The fitted calculated values of the impedance plots for 200 ppm of MoO_4^{2-} and 180 ppm $\text{MoO}_4^{2-} + 120$ ppm NO_2^- are described in Table 1. We found that the capacitance values decreased in the presence of $\text{MoO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$, which could indicate the great resistance property of the protective layer formed by molybdate–nitrite systems. Unlike the equivalent circuit in the presence of only molybdates (Fig. 3), this equivalent circuit (Fig. 6) considers the Warburg element. The Warburg or diffusional impedance indicates that mass transfer by diffusion controls the electrochemical system. This behavior is because of the diffusion of molybdate and nitrite anions towards the surface electrode in order to protect it. The oxidation of anodic metals using nitrite and DO is recorded by the charge transfer process at a medium frequency (Fig.5). The resistance of the charge transfer at a low frequency semicircle seemed to increase under flow conditions. This step suggests that the oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} forms ferric molybdate. Further, although R_{po} is affected by temperature, it is enhanced when the system is under active hydrodynamic conditions.

3.4 Molybdate and phosphate system.

Figure 7 shows the R_{po} calculated from the EIS measurements for CS, Cu and the Cu–CS galvanic couple in the presence of the $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ mixture. We found that the Cu electrode

showed the highest R_{po} . The effectiveness of phosphates for inhibiting Cu [39] and that of molybdate-phosphates for inhibiting steel alloys [3] has been well established.

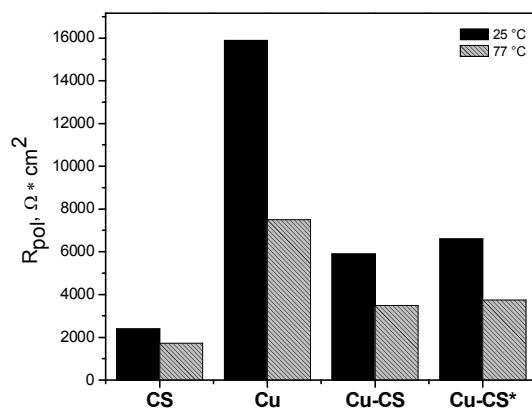


Figure 7. Polarization resistance in CS, Cu, and the Cu–CS couple at 25 °C and at 77 °C in the $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ solution (stagnant and 1200 rpm circulating rate).

Greater R_{po} values were recorded from EIS at room temperature than at 77 °C. This indicated that the $\text{MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-}$ system was susceptible to fluctuations in temperature [10]. The galvanic contact also favors CS inhibition. The cations generated from the anodic metal and formed oxides interact with the molybdate and phosphate ions [5, 9]. Moreover, phosphorous could exist in the outer part of the passive film, while molybdenum could exist throughout, albeit to a small degree [5].

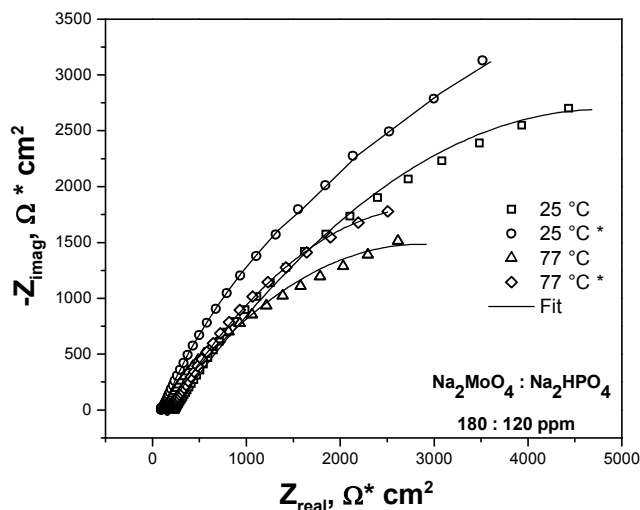


Figure 8. Nyquist plot of the Cu–CS couple at 25 °C and at 77 °C in the $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ solution (stagnant and 1200 rpm circulating rate).

Figure 8 shows the Nyquist plot for the $\text{MoO}_4 + \text{HPO}_4$ system. The impedance measurement recorded a charge transfer process of high resistance. The proposed equivalent circuit is shown in Figure 9 and the calculated values are presented in Table 2. The electrochemical behavior acts as a mixed process of mass transfer by charge transfer and diffusion. As expected, the double layer

capacitance value (Table 2) decreases at room temperature. The Warburg element thus represents the diffusion of the phosphate and molybdate species, which are then incorporated into the oxide passive layer.

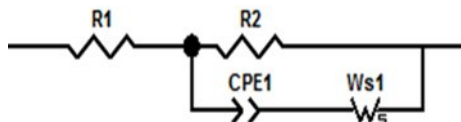


Figure 9. Equivalent circuit proposed for the Cu–CS couple in the $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ and $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ systems.

Phosphates are effective inhibitors in the presence of oxygen [9], because DO oxidizes iron to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and the discontinuities in the oxide film are repaired by ferric phosphate. Therefore, the formation of this compound is the main factor that protects steel in phosphate-inhibited solutions [3, 5, 9].

Table 2. Element values calculated from the impedance measurements of the Cu–CS couple at 25 °C and 77 °C in the presence of MoO_4^{2-} , HPO_4^{2-} and SiO_3^{2-} (stagnant and 1200 rpm circulating rate).

[Na_2Mo_4] ppm	[Na_2HPO_4] ppm	[NaSiO_3] Ppm	Flow conditions	T °C	R_1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Y_2 , s	n	W s
180	120	---	stagnant	25	351.7	4105	1.84e-5	0.86	0.59
				77	301	6218	1.91e-5	0.87	0.57
			flow	25	297	4423	1.63e-5	0.77	0.69
				77	258	6702	1.78e-5	0.81	0.59
180	---	120	stagnant	25	376	908.9	7.45e-6	0.82	0.55
				77	279	1109	2.68e-5	0.71	0.57
			flow	25	355	18700	1.35e-5	0.77	0.59
				77	280	22863	1.24e-5	0.79	0.56

3.5 Molybdate and silicate system.

The effectiveness of silicate as a corrosion inhibitor for CS has shown a good performance and synergistic features when mixed with other inorganic compounds [20, 40-41]. Indeed, silicates have been used for over 60 years [9]. The R_{po} values showed synergistic behavior with molybdates in the inhibition process (Fig. 10). Even though the silicates were affected by fluctuating temperature [9], the combination of 180 ppm MoO_4^{2-} + 120 ppm SiO_3^{2-} showed high stability and the highest R_{po} values. The inhibition process also improved under flow conditions, as in the other systems.

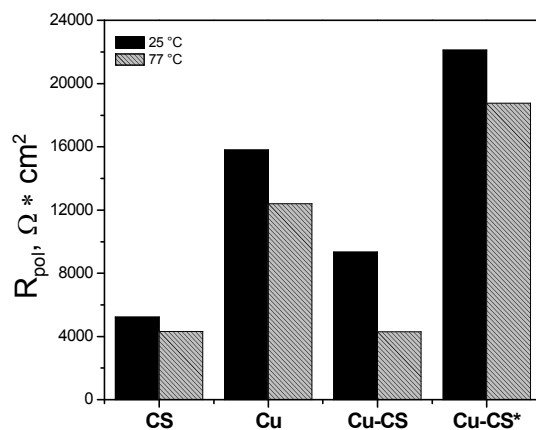


Figure 10. Polarization resistance in CS, Cu, and the Cu–CS couple at 25 °C and at 77 °C in the $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ solution (stagnant and 1200 rpm circulating rate).

Figure 11 shows the Nyquist plot for the Cu–CS galvanic couple in a solution inhibited by the $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ mixture. The semicircle represents the high resistance of charge transfer owing to the protective film formed from the hydrated gel of silica [30] and the ferric molybdate. The capacitive behavior is pronounced from high frequencies and recorded an active–passive transition, which thereby offers good protection against galvanic corrosion. Both corrosion inhibitors have been considered to inhibit Cu [27]. The total surface of the galvanic couple is protected under a $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ system. The hydrodynamic conditions improve inhibition performance, as in the previously tested systems. Solution flow promotes the diffusion of the species towards the electrode surface, and thus the passive state is faster and R_{p0} increases. The structure of the oxide layer in the presence of the MoO_4^{2-} and SiO_3^{2-} system is $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}/\text{Fe}$ [30]. This layer is stabilized by MoO_4^{2-} and a hydrated gel film of silica.

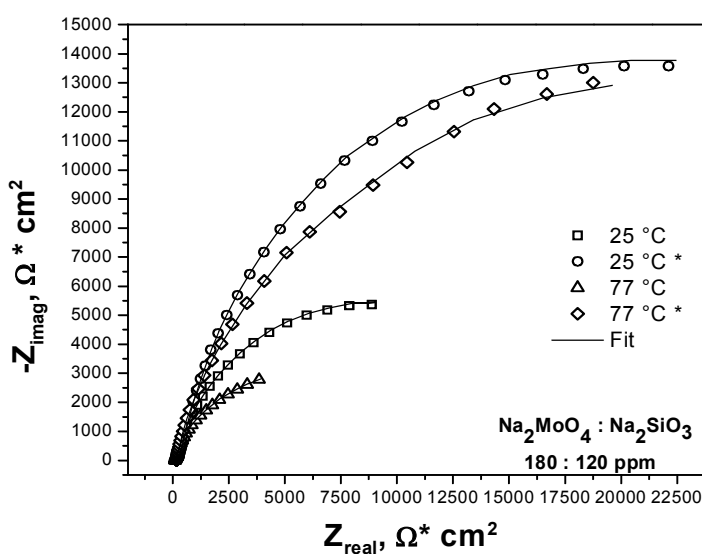


Figure 11. Nyquist plot of the Cu–CS couple at 25 °C and at 77 °C in the $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ solution (stagnant and 1200 rpm circulating rate).

MoO_4^{2-} combined with HPO_4^{2-} or SiO_3^{2-} seems to display a similar electrochemical behavior. The same equivalent circuit was proposed for both systems (Fig. 9). The difference to the NO_2^- combination is the oxidizing power and the fact that the inhibition process changes under galvanic conditions.

3.6 Surface evaluation.

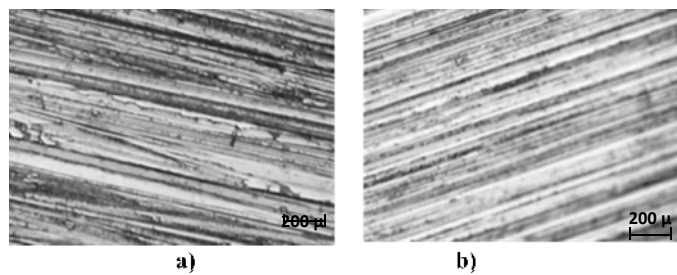


Figure 12. Surface prepared before immersion. **a)** Cu and **b)** CS.

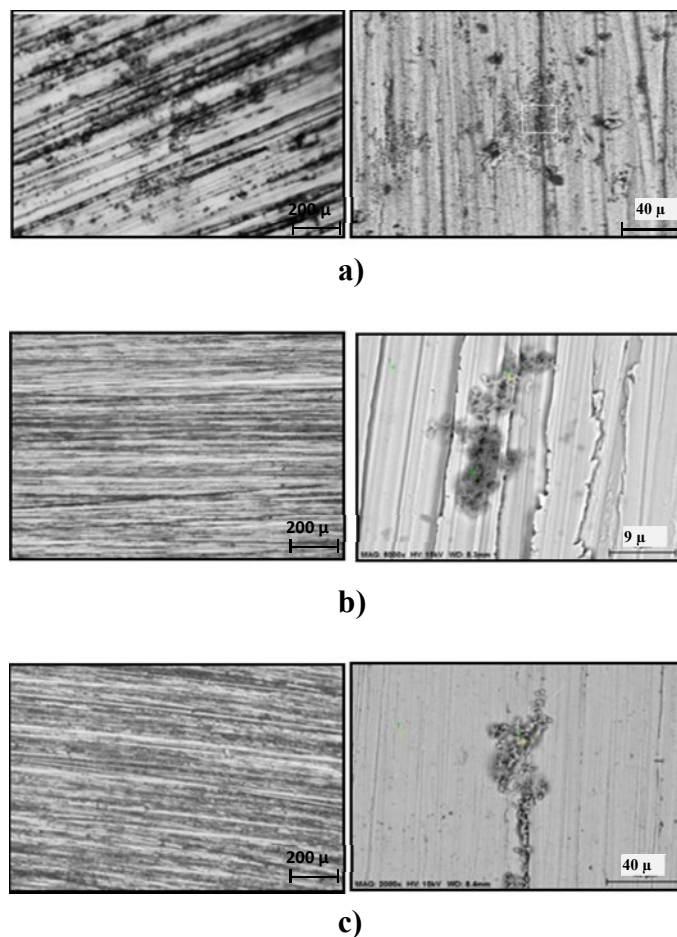


Figure 13. Surface micrograph after exposure **a)** CS coupled with Cu in the 200 ppm molybdate solution at 77 °C, **b)** Cu coupled with CS in 180:120 ppm of the $\text{Na}_2\text{MoO}_4:\text{Na}_2\text{SiO}_3$ solution at 77 °C under flow conditions and **c)** CS coupled with Cu in 180:120 ppm of the $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ solution at 77 °C under flow conditions.

In order to compare the lowest R_{po} recorded (obtained only in the MoO_4^{2-} system) with the highest R_{po} (obtained in the $\text{MoO}_4^{2-} + \text{SiO}_3^{2-}$ system), the respective surfaces were analyzed by SEM. Figure 12 shows the surfaces before exposure.

The CS surface (Fig. 13a) initially presents surface defects because of localized corrosion promoted by the insufficient inhibition of molybdates at 77 °C. The surface areas presented in Figure 13b for Cu and Figure 13c for CS, magnified by SEM, show the local deposition of the molybdate–silicate combination. Further, the experiments performed by EDS identified traces of Si and Mo in the layer composition (Fig. 14).

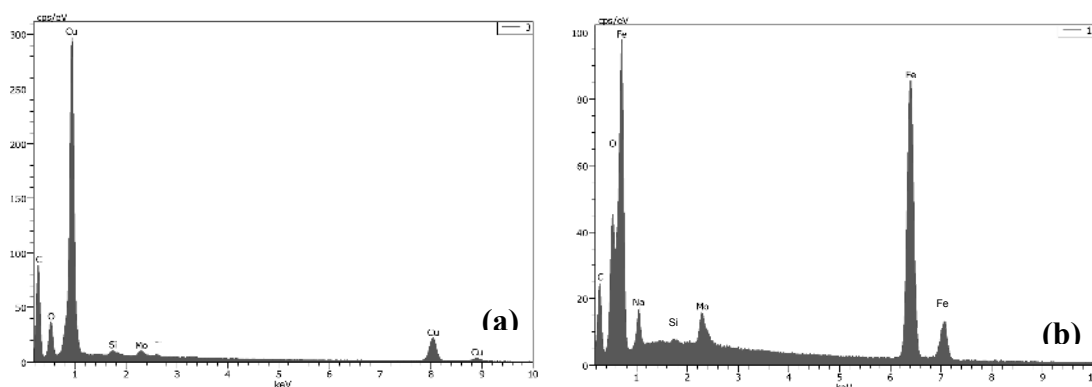


Figure 14. EDS spectrum after exposure **a)** Cu coupled with CS in 180:120 ppm of the $\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{Na}_2\text{SiO}_3$ solution at 77°C under flow conditions and **b)** CS coupled with Cu in 180:120 ppm of the $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ solution at 77 °C under flow conditions.

3.7 Summary.

Based on the obtained results, we observed the need to combine molybdates with other oxyanions in order to improve performance. Different values of R_{po} were recorded for the metals separately and coupled, thus implying the importance of applying effective inhibitor combinations to protect against galvanic corrosion. The roll of oxygen was of great importance to the four systems presented in this work. In all cases, the flow conditions improved inhibition performance, suggesting that the first passivator is DO. Therefore, the oxyanions are incorporated into the oxide layer with the exception of nitrite. The equivalent circuit proposed for the combination of silicate/phosphate with molybdates differs from molybdates alone and combined with nitrite. When molybdates are alone and under galvanic conditions, a transfer charge process, enhanced by temperature, controls the metal–solution interface and a porous oxide layer is thus formed because of the insufficient inhibition by molybdates at the proposed concentration. A double constant phase element was proposed in the presence of nitrite but with a Warburg element, because the polarization resistance was a combination of diffusional impedance and charge transfer resistance. In the presence of phosphates and silicates, this behavior acts as a capacitor of the great resistance of charge transfer, even when this oxyanion increases the conductivity of the solution. Phosphates and silicates act as passivators, thereby decreasing and stabilizing the anodic current and incorporating it into the oxide film. An advantage of

phosphates and silicates in iron inhibition is the increase in the pH of the solution. The stability of the iron oxide surfaces thus increases with a rise in pH [8]. Molybdate-phosphate system showed high R_{po} when they were applied at Cu alone. Nevertheless, the effectiveness of the molybdates and phosphates combination decreases with the temperature increase under galvanic conditions. Moreover, the molybdate-silicate system showed greater R_{po} values compared with molybdate and nitrite combination. Finally, these results suggested that the molybdate-silicate system was effective to protect Cu, CS and the galvanic couple Cu-CS from corrosion in four different conditions of flow (stagnant and 1200 rpm) and temperature (25 °C and 77 °C). In the industry branch, these data can be apply directly to reduce cost and product manages using the same combination of inhibitors in different hydrodynamic conditions and temperature to protect Cu, CS and inhibit the Cu-CS galvanic corrosion that can be generated within industrial processes.

4. CONCLUSIONS

Three mechanisms for the formation of passive layers during corrosion inhibition were analyzed in this paper using EIS. We showed that the effect of DO, the diffusion process, solubility and the salt dissociation rate combined correctly improves corrosion inhibition. To improve the effectiveness of molybdates as corrosion inhibitors we thus suggest combining them with the correct oxyanion in order to obtain synergistic results of inhibition. Even though temperature affects some systems, the hydrodynamic conditions still improve the corrosion inhibition of the Cu–Cs couple, thus promoting oxygen and the oxyanions towards the electrode surface, reaching the highest R_{po} at $22000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ in the presence of molybdates and silicates. Molybdates can be adsorbed by the cations and oxides of the metal in anodic zones through the process of electrostatic attraction. Therefore, the galvanic contact favors the formation of iron ions, which increases the R_{po} of the protective layer.

ACKNOWLEDGMENTS

This research work was carried out thanks to the support of the National Council of Science and Technology (CONACYT) through the scholarship 208739 to Irene Carrillo, intern of this Council.

References

1. W. D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, 98, (1951), 94
2. M. J. Pryor and M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 100, (1952), 203
3. A. Al-Borno, M. Islam and r. Khraishi, *Corrosion*, 45, (1989), 970
4. A.M. Shams and L. Wang, *Desalination*, 107, (1996), 29
5. H. Yashiro, A. Oyama and K. Tanno, *Corrosion*, 53, (1997), 290
6. D.B. Alexander and A.A. Moccari, *Corrosion*, 49, (1993), 922
7. C. R. Alentejano, I. V. Aoki, *Electrochim acta*, 49, (2004), 2779
8. M.R. Ali, C.M. Mustafa and M. Habib, *J. Sci. Res.*, 1, (2009), 82
9. V.S. Sastri, *Green Corrosion inhibitors*, John Wiley & Son, New Jersey (2011).
10. M.S. Vukasovich and J.P. G. Farr, *Polyhedron*, 5, (1986), 551

11. M.A Stranick, *Corrosion*, 40, (1984), 296
12. D.G. Kolman and S.R. Taylor, *Corrosion*, 49, (1993), 622
13. R. A. Majed, *Eng. & Tech. Journal*, 27, (2009), 16
14. A.M. Shamms, R.A. Mohamed and H.H. Haggag, *Desalination*, 114, (1997), 85
15. J.P.G. Farr and Saremi, *Surf. Technol.*, 19, (1983), 137
16. M. Saremi, C. Dehghanian, M. Mohammadi Sabet, *Corrs. Sci.*, 48, (2006), 1406
17. C.M Mustafa and S.M. Shahinoor, *Corrosion*, 52, (1996), 16
18. Y. Y. Thangam, M. Kalanithi, C. M. Ambarasi, *Arab. J. Sci. Eng.*, 34, (2009), 49
19. M. Cenoui, N. Dkhireche, O. Kassou, M. Ebn Touhnam, R. Tour, A. Dermaj, N. Hajjaji, *J. Mater. Environ. Sci.*, 1, (2010), 84
20. G. Mu, X. Li, Q. Qu, J. Zhou, *Corrs. Sci.*, 48, (2006), 445
21. K. Aramaki, *Corrosion*, 55, (1999), 1020
22. G. Ruijini and M. B. Ives, *Corrosion*, 45, (1989), 572
23. J. M. Zhao, Y. Zuo, *Corrs. Sci.*, 44, (2002), 2119
24. G.O. Ilevbare, G.T. Burstein, *Corrs. Sci.*, 45, (2003), 1545
25. K.C. Emregül, A. A. Aksüt, *Corrs. Sci.*, 45, (2003), 2415
26. V. Moutarlier, S. Pelletier, F. Lallemand, M.P. Gigandet, Z. mekhalif, *Appl. Surf. Sci.*, 252, (2005), 1739
27. V. S. Saji, *Recent Patents on Corrs. Sci.*, 2, (2010), 6
28. J.P.G. Farr and M. Saremi, *Surf. Technol.*, 17, (1982) 19
29. T.R Weber, M.A Stranick, M.S. Vukasovich, *Corrosion*, 42, (1986), 542
30. J. R. Chen, H. Y. Chao, Y. L. Lin, I. J. Yang, J. C. Oung and F. M. Pan, *Surf. Sci.*, 247, (1991), 352
31. ASTM G1-03: *Standard practice for preparing, cleaning and evaluating, corrosion test specimens*, ASTM International, 03.02 (1999)
32. ASTM G3-89 : *Standard practice for convention applicable to electrochemical measurements in corrosion testing*, ASTM International, 03.02, (2004)
33. J.R. Scully, D.C. Silverman, M.W. Kendig, *Electrochemical Impedance: Analysis e Interpretation*, ASTM International, Philadelphia (1993)
34. N. Murray, P.J. Moran, E. Gileadi, *Corrosion*, 44, (1988), 533
35. A.A. Al-Refaie, J. Walton, R.A. Cortis and R. Lindsay, *Corrs. Sci.*, 52, (2010), 422
36. I. Carrillo, B. Valdez, R. Zlatev, M. Stoycheva and M. Schorr, *Int. J. Corrs.*, 2011, (2011), 1
37. A.A. Al-Refaie, R. A. Cottis and R. Lindsay, *NACE Corrs. conf. and expo.*, Atlanta, Georgia, (2009)
38. J. P. G. Farr A. M. Saremi, A. M. Seeney, A. J. Bentley and L.G. Earwker, *Polyhedron*, 5, (1986), 547
39. M. M. Antonijevic and B. Petrovic., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, (2008), 1
40. O. Giriciene, R. Ramanauskas, L. Gudavi ^ci and A. Martušiene, *Corrosion*, 67, (2011), 125001-1
41. N. Fujita, C. Matsuura and K. Ishigure, *Corrosion*, 45, (1989), 901

AGRADECIMIENTOS

Mediante este medio quiero expresar un profundo agradecimiento a quienes con su ayuda, apoyo y comprensión, contribuyeron para que el aprendizaje y aportación de este proyecto, se encuentren plasmados en esta tesis de doctorado.

Mi más sincero agradecimiento quienes han sido mi principal fuerza y apoyo para continuar adelante, mis padres Oscar Carrillo y Irene Salgado, a mi hermana Janín Carrillo, quien con todo su amor de padres y hermana, han sido el apoyo incondicional en mi crecimiento profesional y personal, quienes han luchado junto conmigo para superar cada etapa de mi vida y me han levantado en tiempos difíciles.

Un agradecimiento especial a quien sin su apoyo y valiosa contribución no habría sido posible concluir este trabajo, mi director de tesis: el Doctor Benjamín Valdez Salas, quien me abrió las puertas del instituto y que gracias a su conocimiento, apoyo, consejo y orientación he llegado a concluir esta gran meta.

Al Dr. Roumen Zlatev, Dra. Margarita Stoycheva, Dra. Mónica Carrillo, Dra. Gisela Montero, Dr. Juan Cobo, Dr. Nicola Radnev, Dr. Michael Schorr, Dr Rogelio Ramos y Dr Gustavo Lopez del Instituto de Ingeniería de la UABC y Al Dr Ralph Bäsler de Instituto Federal de Investigación y Prueba de Materiales (BAM) por su gran apoyo profesional, orientación y ayuda brindada.

A la UABC y CONACYT que me han brindado el apoyo y proporcionado el tiempo para el desarrollo de esta tesis. Al Instituto Federal de Investigación y Prueba de Materiales (BAM), de Berlín Alemania, quienes me abrieron sus puertas para realizar dos estancias doctorales, contribuyendo así también, a mi desarrollo profesional.