



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**  
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN LOCALIZADA DE UN  
ACERO INOXIDABLE SUPERMARTENSÍTICO EN  
MEDIO AMARGO MEDIANTE UN SURFACTANTE  
GEMINI DERIVADO DEL ACEITE DE PALMA**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**M. I. ANDRÉS CARMONA HERNÁNDEZ**

**DIRECTOR(ES):**

**DR. GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ  
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARIN**

**SINODALES:**

**DRA. EDNA VAZQUEZ VELEZ  
DR. ISAI ROSALES CADENA  
DR. RENE GUARDIAN TAPIA  
DR. ROY LÓPEZ SESENE  
DRA. MARINA VLASOVA**

Cuernavaca, Morelos.

Marzo 2021



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



Cuernavaca, Morelos, a 16 de marzo de 2021.

**DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO EN**  
**INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**P R E S E N T E**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: “INHIBICIÓN DE LA CORROSION LOCALIZADA DE UN ACERO INOXIDABLE SUPERMARTENSITICO EN MEDIO AMARGO MEDIANTE UN SURFACTANTE GEMINI DERIVADO DEL ACEITE DE PALMA”, que presenta el alumno **ANDRÉS CARMONA HERNÁNDEZ**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

**Atentamente**

**DRA. MARYNA VASILIVNA VLASOVA**

**DR. RENE GUARDIÁN TAPIA**

**DR. ISAÍ ROSALES CADENA**

**DR. ROY LÓPEZ SESENES**

**DRA. EDNA VÁZQUEZ VELEZ**

**DR. JORGE URUCHURTU CHAVARIN**

**DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ**

Se adiciona efirma UAEM



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

### Sello electrónico

**EDNA VÁZQUEZ VELEZ | Fecha:2021-03-17 09:34:52 | Firmante**

SEk09ZPLn0e2SjZceZ3S9cnEsiDSQD9zewFTtonAfBQXwTB6L/ys0j0lQnKT7tDZby+nX7Cv5oN1HqLBke28HdL6p01Euc4/7ujhmqpZvZWNeoj1s4sUfCiC3rac8pSKrpgyQvT8zNxqN+z7ODptsZ1pq8PpgqGjK0RNNHP1pxpYIsnmWAC8mlfDCx7KD59pPqPbFlvAvdUlhcuU0yZ04kM7KDI0hyssxSqaSu97c1n3KtWNml/0jHdfxM5gTif5T3ecSy351PZPramnZwMpw3l5yTMoxji9MOxjd4N6cCn49SPKA51yRm7k1kLc2NA8vQHvCUMqKlKEfkaAo0ZbA==

**JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ | Fecha:2021-03-17 10:00:55 | Firmante**

Lrn+qVamQO7vpacn2KEQEo8qlgAVys8lvRrFZAISkdchP2UdQD946e3uY9Vg2JFNkqINY11MCOEhHMuGY9Leq4KaTVM8X2JR+6r+sW1hqpTzsvBDFN9RkYKCCm82r+d/gXQwd/66KJ0BjXvTsalmt53vQwUtSu1kca6pWyC2x7rNmH0nc/5P+hKLnRebWS+r7nHAOU/Rq+FR63n1.Jn2NDKvGsd+GwwkRtA7W7VeRoafijPZ8SkCc7kFmnJeskNNSAzBr2m0FTMB11st/29ES5l8klKE66LDZyYvCqyxutMnqemMyQCPrzcXs1qUhwOvJXm/G1GdXMRbtzbPg==

**ROY LOPEZ SESENES | Fecha:2021-03-17 10:35:00 | Firmante**

fEcUcqv4mVcRT+y2asC95t27XAnfDitBd5JTHyu9SfKZYxS3HIC4f4RU42sjiBsaWB+OadjDyvuclNicHFPd8MD9sewqPLXrc1pesVQFM4YqX7CWmv+xyAY7jdskfB5K4qGn1Ux/DYnrwyRe9Uzjf76U15NMAhHgQ07OwEPR/OoL/96x+MzEOhZL2AZVWdZEnWMyhf2BXvjbp+0mHY2CAwWHDKafN2BSmvdNktKQlytDL2LRwe+u1oLuA2ZbTFyq9XM9b/jl8hVxddz7sxPEKR50kteCSPKjq0qn5Nd3CnuVWf5JEbhFbSJ7WyoHMZQc1vNqoXuWalqbbd6kryQ==

**JORGE URUCHURTU CHAVARIN | Fecha:2021-03-17 10:38:30 | Firmante**

NUmNr4EIVPJPVGYONJLnKs8ioiAkaB3pulrtuSKOMrYoyVkkQA/dNremCFpFPtrLALpm8EG2BJDXFznACh4gB4DSPPHdfxd1Qj166WlZGaV3Vy8tkB5XFBUfkkqBO4Qm9HG+Pqd6pMmOjw/uUEdqI4OlhX5cT+g2SHfgMvNOTvN3GmpALGFssJaLNdHBUOfwr58hlnKQpYeunkBZKzzKuu8RfTtSjX7hBEakh/4xcMe1Qjr+Zr27Rb41SIBBJs4x+wBy30+g9Hl6jnAvvACDiMvMkGt+YWC78tM6aAacnHpPfyf4O7PsCxmZ9AKGqXPvUOFKxF2Gjrb4PPri49Gqg==

**RENE GUARDIAN TAPIA | Fecha:2021-03-17 12:29:32 | Firmante**

d1d4u4EVk69vQruFMfg1TqzSvSxj9E77B2mqdu6w5TV/BteEJIEAKHNkKbqhdEQ01WVpJLyr6sbx5E5HikEwNCqvDgKPNYSeIEX+LLIaW8csSW6wEZ1G4xfwd95JSTC2E8Tc0j3UhiFsOEWU0/OYhEqB6nRxY6QrmecxAktC6Q1+9hxulKKejWLMPrhpAsBslRg9vqKKW7fQGBKRf5z+SurQB9Ym6Xtr2g3rY3enEhHlzwK+cODLvr0mMPFHCDIXo7Ajzl/8X+Qclcf6X66FbQn/YJxQnqr3PQsGz0Y8lJ04CDFEoFV73/ciA+8ReD9MngByEayAIEXdAf4MtmSQ==

**ISAI ROSALES CADENA | Fecha:2021-03-18 11:38:33 | Firmante**

FcHk2GfNWb43+6pOVYgFTNhb2o/IBuDCtU6e6tc0rF8xOOravj9/ri4u3O4Cfj/AwP2/vS+8o14l8jbPUEiKyt7ZnGltQAsSfo6ppY21Tfkt0DrBiy0vSx5PqFgLGEE/eAUk+CYgxw7ue3kTfIQ8ufdrL3c5GT/GdVqFjBr/Fqeykn1Ej3UxlpxfikgTdGQTbs2nSqsXgOHBK1lNtmrWL1T8k9md0NBtd+s7VpZdwBwTzFU3smqLEUTww/1lHOk0EQcAb04wTBPBFEGl+PrTC36LGMCW/T1RRHBHAj8L/1d7B2430g9XKm5GwCWzaCysQ9AhL5lT9gkmBv3nww==

**MARYNA VASILIVNA VLASOVA | Fecha:2021-03-19 10:34:10 | Firmante**

nwyTspVhgJEv4cN05pn4sTkWLVZ9z+znkQIVZSrlHv7fD2M2FSXxNy4F/BNtu8Tzu4NkeMVGkp8kmf14QWpWlloQsKg1aY7D11aMhtAtHaws/o/9Y1br/vuH04xEjs6//c/+OaJzcuDvMzaYLTym/6sWIZTJ1/mlmtxN2bYLoYN8v8MiGZ7GuZpYuz2kh7JfLL2/Y7zSxRjS/OpGqjhl5NihRS+bUzTkJrvKJoYHbisUoi01mPu8deq6WPcWTwyLBP6s6o2ue5qgDclLmpeF6VFxZoZISXYlIk36hpPjByc40MHqsqR1zFxBelUwb25wJCGb95nSP43mxlzp0JA==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



sd27QB

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/dQ9Y3U9C2932d1sqUaQgD2aPVCr17LG8>



## RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se sintetizó un surfactante gemini no iónico derivado del aceite de palma de nombre bis(2-((2-palmitoamidoetil) amino) etil) 1H-imidazol-4,5-dicarboxilato y se evaluó como inhibidor de la corrosión del acero inoxidable supermartensítico UNS S41425 inmerso en la solución A de la norma NACE TM-177 modificada (se sustituyó el ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) por tiosulfato de sodio ( $Na_2S_2O_3$ ) en una concentración de  $1 \times 10^{-3}M$ ). La evaluación electroquímica del inhibidor se llevó a cabo en condiciones estáticas, hidrodinámicas y en condiciones de esfuerzo. En condiciones estáticas, la eficiencia de inhibición (EI%) aumentó con respecto al incremento de la concentración del inhibidor, alcanzando EI% mayores al 90% en concentraciones mayores a la concentración crítica de micelas (CMC) (CMC=6.5 ppm), siendo la máxima EI% obtenida del 99% a 100 ppm. La adsorción del inhibidor obedeció la isoterma de Langmuir e isoterma de Flory-Huggins, y el mecanismo de adsorción en la interfase metal-electrolito fue fisiorción y quimisorción, siendo predominante esta última. Posteriormente, se estudió el comportamiento del inhibidor de corrosión en su concentración óptima (100 ppm) en condiciones hidrodinámicas en un electrodo de cilindro rotatorio (RCE) a diferentes velocidades de rotación. Los resultados de las pruebas electroquímicas mostraron que, a velocidades de rotación igual o mayores a 1000 RPM, el flujo turbulento favoreció el transporte de masa de las moléculas del inhibidor desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. Por último, se realizaron pruebas de tensión de velocidad de deformación lenta (SSRT) para determinar el efecto inhibitorio del surfactante gemini en la susceptibilidad a la corrosión asistida por esfuerzo (SCC) del acero UNS S41425 en la solución amarga a diferentes concentraciones del inhibidor. Los resultados de las prueba SSRT y el análisis fractográfico indicaron que el inhibidor de corrosión fue capaz de inhibir el proceso de SCC con una concentración mayor o igual a 25 ppm. En concentraciones de 0 y 5 ppm la fractura fue frágil y el acero fue susceptible a SCC, mientras que, en las concentraciones de 25 a 100 ppm, la fractura fue dúctil y el acero fue prácticamente inmune a SCC. Los resultados de las mediciones electroquímicas y de permeabilidad de H, indicaron que el proceso de SCC fue

dominado por el mecanismo de fragilización con hidrogeno, sin descartar la contribución de la disolución anódica preferencial de alguna de las fases presentes en el acero inoxidable.

## ABSTRACT

In the present research work, A no-ionic gemini surfactant, namely bis(2-((2-palmitoamidoetil) amino) etil) 1H-imidazol-4,5-dicarboxilate, was synthesized from the palm oil and evaluated as corrosion inhibitor for UNS S41425 type supermartensitic stainless steel immersed in modified NACE TM0177 standard solution A (Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) was replaced by sodium thiosulfate (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with a concentration of 1x10<sup>-3</sup> M). Electrochemical evaluation of corrosion inhibitor was carried out in static, hydrodynamic and under stress conditions. In static conditions, inhibition efficiency (IE%) increased with increasing inhibitor concentration, reaching IE% above 90% at concentrations greater than the critical micelle concentration (CMC) (CMC=6.5 ppm). The maximum IE% was around 99% at 100 ppm. The adsorption of gemini surfactant obeyed the Langmuir and Flory-Huggins isotherms models, and the adsorption at metal–electrolyte interfaces involved both chemical and physical adsorption, but predominantly chemisorption mechanism. Once the optimal inhibitor concentration (100 ppm) was determined, the corrosion inhibitor behavior was studied under hydrodynamic conditions in a rotating cylinder electrode (RCE) at different rotation rates. The results of electrochemical measurements showed that turbulent flow enhanced the diffusion of the molecules of the inhibitor from the bulk of the solution towards the surface of the electrode when rotation rates were greater than or equal to 1000 RPM. Finally, slow strain rate tests (SSRT) were performed to investigate the inhibitory effect of gemini surfactant on stress corrosion cracking (SCC) susceptibility of UNS S41425 steel in the sour solution at different concentrations of the inhibitor. The results of the SSRT test and fractographic analysis indicated that the inhibitor was able to inhibit the SCC process with a concentration greater than or equal to 25 ppm. At concentrations of 0 and 5 ppm, the fracture was brittle, and the steel was susceptible to SCC, while at concentrations of 25-100 ppm, the fracture was ductile, and the steel was practically immune to SCC. Results of electrochemical and hydrogen permeation measurements showed that the dominating mechanism of SCC process was hydrogen embrittlement, without excluding the contribution of preferential anodic dissolution of any existing phases in the UNS S41525 steel.

## **AGRADECIMIENTOS**

Mis agradecimientos a las personas que contribuyeron con este trabajo de investigación con el compartimiento de su conocimiento. A los doctores que conformaron el comité de evaluación por sus aportaciones y sugerencias para mejorar este trabajo. A mis asesores, el Dr. Gonzalo González Rodríguez y el Dr. Jorge Uruchurtu Chavarin por su asesoría en la parte electroquímica, a la Dra. Edna Vázquez Vélez por su asesoría en la parte química, y a los doctores Isai Rosales Cadena y Rene Guardian Tapia por su asesoría en la parte metalúrgica. Por otra parte, agradezco al Dr. Antonio Contreras Cuevas por su apoyo para poder realizar las pruebas mecánicas.

Agradezco en general a la comunidad del Centro de Investigación en ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp). Por último, mi agradecimiento a CONACYT por el apoyo de manutención para poder realizar este trabajo de investigación y continuar mi desarrollo profesional.

# ÍNDICE GENERAL

I. ANTECEDENTES.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Surfactantes Gemini usados como inhibidores de corrosión en medios amargos y en aceros inoxidables.....	3
1.3. Uso del aceite de palma para la síntesis de inhibidores de corrosión .....	6
1.4 SSC o SCC en medios amargos en aceros inoxidables supermartensíticos (SMSS).....	8
1.5 Inhibición de SCC en aceros inoxidables en medios amargos.....	11
1.6 Planteamiento del problema.....	12
1.7 Justificación.....	13
1.8 Hipótesis.....	14
1.9 Objetivos.....	14
CAPITULO II: MARCO TEORICO.....	15
2.1 Corrosión por H <sub>2</sub> S.....	15
2.2 Fundamentos de la corrosión asistida por esfuerzo (SCC).....	16
2.2.1 Iniciación de grietas.....	17
2.2.2 Propagación de las grietas (Mecanismos y modelos de SCC).....	17
2.2.2.1 Mecanismo de ruptura de la película.....	18
2.2.2.2 Mecanismos de SCC basados en H.....	18
2.2.3 Agrietamiento asistido por esfuerzo y sulfuro (SSC).....	20
2.2.4 Evaluación de la SCC.....	21
2.2.4.1 Prueba de tensión de velocidad de deformación lenta (SSRT) .	22
2.3 Uso de soluciones salmuera con tiosulfato para simular soluciones amargas con H <sub>2</sub> S.....	23
2.4 Aceros inoxidables supermartensíticos (SMSS).....	25
2.5 Inhibidores de corrosión.....	27
2.5.1 Isotermas de adsorción.....	29
2.5.2 Surfactantes Gemini.....	30
2.5.2.1 Parámetros fisicoquímicos de actividad superficial de los surfactantes.....	31
2.5.3 Métodos químicos cuánticos.....	33
2.6 Técnicas electroquímicas.....	35

2.6.1 Curvas de polarización (CP) y Resistencia a la Polarización Lineal (LPR).....	35
2.6.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	37
2.6.3 Ruido electroquímico (EN) .....	39
2.6.3.1 Análisis en el dominio del tiempo.....	40
2.6.3.2 Análisis en el dominio de la frecuencia. ....	40
2.6.3.3 Análisis de EN con la transformada de Wavelet. ....	41
2.6.4 Método electroquímico para la valoración de la susceptibilidad a SCC (Curvas de polarización potenciodinámicas).....	42
2.6.5 Prueba de permeación de hidrogeno .....	43
CAPITULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	46
3.1 Material.....	46
3.2 Preparación del electrólito. ....	46
3.3 Obtención del Gemini surfactante derivado del aceite de palma .....	46
3.4 Caracterización química del aceite de palma, amida grasa y surfactante Gemini .....	47
3.5 Mediciones de la tensión superficial del surfactante gemini. ....	48
3.6 Cálculos cuánticos mediante química computacional.....	48
3.7 Pruebas electroquímicas .....	48
3.8 Condiciones hidrodinámicas .....	50
3.9 Pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta (SSRT).....	52
3.10 Pruebas de permeabilidad de hidrogeno .....	53
3.11 Análisis superficial mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) .....	54
IV. RESULTADOS .....	55
4.1 Microestructura del SSMS UNS S41425 .....	55
4.2. Caracterización química, mediciones de actividad superficial y cálculos cuánticos del surfactante gemini.....	57
4.2.1 Composición química del aceite de palma obtenida con cromatografía de gases.....	57
4.2.2 Análisis del espectro de FTIR del aceite de palma, amida de palma y surfactante gemini.....	58
4.2.3 Análisis del espectro RMN-1H del surfactante gemini.....	59
4.2.4 Mediciones de tensión superficial ( $\gamma$ ) y obtención de parámetros de	

actividad superficial del surfactante gemini.....	60
4.2.5 Determinación de propiedades electrónicas de los inhibidores de corrosión mediante métodos cuánticos.....	61
4.3 Evaluación del inhibidor de corrosión en condiciones estáticas.....	63
4.3.1 Desplazamiento del $E_{corr}$ al añadir el inhibidor de corrosión.....	63
4.3.2 Curvas de polarización (CP) a diferentes concentraciones del inhibidor.....	65
4.3.3 Resistencia a la polarización lineal (RPL) a diferentes concentraciones del inhibidor.....	67
4.3.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) a diferentes concentraciones del inhibidor.....	69
4.3.4.1 Análisis cuantitativo de los espectros de EIS.....	73
4.3.5 Ruido Electroquímico (EN) a diferentes concentraciones del inhibidor.....	76
4.3.5.1 Análisis visual de las series de tiempo de EN.....	76
4.3.5.2 Análisis estadístico de los registros de EN.....	79
4.3.5.4 Análisis de EN con la transformada de Wavelet.....	83
4.3.6 Isotherma de adsorción.....	86
4.3.7 Análisis superficial mediante SEM y EDS en condiciones estáticas.....	90
4.4 Evaluación del inhibidor de corrosión en su concentración optima en condiciones hidrodinámicas.....	98
4.4.1 Medición del $E_{corr}$ a diferentes velocidades de flujo.....	98
4.4.2 CP a diferentes velocidades de flujo.....	99
4.4.2.1. Transporte de masa en el RCE.....	101
4.4.3. RPL a diferentes velocidades de flujo.....	102
4.4.4 EIS a diferentes velocidades de flujo.....	103
4.4.4.1 Análisis cuantitativo de los espectros de EIS a diferentes velocidades de flujo.....	108
4.4.5 Análisis superficial mediante SEM y EDS.....	109
4.5 Estudio del efecto del inhibidor de corrosión en la susceptibilidad a SCC.....	113
4.5.1 Determinación de la susceptibilidad a SCC mediante CP.....	113
4.5.2 Determinación de la susceptibilidad a SCC con la prueba SSRT ...	114
4.5.3 Análisis de la superficie de fractura mediante SEM.....	116

4.5.3.1	Análisis del agrietamiento secundario mediante SEM .....	121
4.5.4	Comportamiento del $E_{corr}$ durante la prueba SSRT. ....	126
4.5.6	Mediciones de EIS durante la prueba SSRT .....	127
4.5.6.1	Análisis cuantitativo de los espectros de EIS a durante la prueba SSRT a diferentes concentraciones del inhibidor .....	134
4.5.7	Mediciones de EN durante la prueba SSRT .....	137
4.5.7.1	Análisis estadístico de EN .....	147
4.5.7.2	Análisis en el dominio de la frecuencia .....	149
4.5.7.2.1	Parámetros de la teoría del ruido de disparo basados en los PSD.....	153
4.5.7.3	Análisis de EN con la transformada de Wavelet. ....	156
4.5.8	Pruebas de permeabilidad de hidrogeno.....	158
4.5.9	Mecanismo de SCC .....	162
V.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	166
5.1	Conclusiones .....	166
5.2	Recomendaciones .....	168
APENDICE	.....	187
A.	Molécula optimizada del surfactante gemini oleico y palmítico-oleico....	187
B.	Resultados de EIS a diferentes concentraciones del inhibidor en condiciones estáticas.....	188
B.1	Ejemplos de los ajustes de los datos de EIS con los CEE.....	192
B.2	Parámetros electroquímicos de EIS a diferentes concentraciones del inhibidor en condiciones estáticas obtenidos a partir de los CEE. ....	193
C.	Parámetros electroquímicos de EIS a diferentes concentraciones del inhibidor en condiciones hidrodinámicas obtenidos a partir de los CEE. ....	195
D.	Parámetros electroquímicos de EIS a diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT obtenidos a partir de los CEE. ....	199
ANEXO	.....	200

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1</b>	Límites de SSC de SMSS (temperatura ambiente).....	8
<b>Tabla 2.1</b>	Composición química de los 3 grados de SMSS [79].....	26
<b>Tabla 2.2</b>	Isotermas de adsorción más utilizadas para el estudio de inhibidores	

de corrosión [90, 91, 92].....	30
<b>Tabla 3.1</b> Composición química del UNS S41425 (porcentaje en peso, %e.p.) .....	46
<b>Tabla 3.2</b> Valores de $V_p$ , $R_e$ y $\tau_{\text{corte}}$ correspondientes a la velocidad de rotación. .....	51
<b>Tabla 4.1</b> Composición química del aceite de palma. ....	57
<b>Tabla 4.2</b> Parámetros de actividad de superficie del surfactante Gemini obtenidos de las mediciones de tensión superficial a temperatura ambiente... 61	
<b>Tabla 4.3</b> Parámetros cuánticos obtenidos a partir del método DFT (B3LYP/6- 31G (d)/ solvatación IEFPCM).....	63
<b>Tabla 4.4</b> Parámetros electroquímicos obtenidos de las CP. ....	67
<b>Tabla 4.5</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17b, 4.17d y 4.17e del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a las diferentes concentraciones del inhibidor. ....	76
<b>Tabla 4.6</b> Valores de $\beta$ de los gráficos PSD las diferentes concentraciones del inhibidor.....	83
<b>Tabla 4.7</b> Intervalos de frecuencia y escala de tiempo para $J=8$ y $\Delta t = 1 \text{s}$ .....	84
<b>Tabla 4.8</b> Parámetros termodinámicos de adsorción obtenidos con la isoterma de Langmuir.....	88
<b>Tabla 4.9</b> Parámetros termodinámicos de adsorción obtenidos con la isoterma de Flory-Huggins .....	90
<b>Tabla 4.10</b> Parámetros electroquímicos obtenidos de las CP. ....	101
<b>Tabla 4.11</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17b, 4.17c y 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con concentraciones de 0 y 100 ppm del inhibidor a diferentes velocidades de flujo. ....	109
<b>Tabla 4.12</b> Parámetros mecánicos obtenidos de la prueba SSRT del UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a diferentes concentraciones del inhibidor. ....	115
<b>Tabla 4.13</b> Datos obtenidos de la prueba de permeación de H del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .con diferentes concentraciones del inhibidor.....	162
<b>Tabla B.1</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17a y 4.17b para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en ausencia del inhibidor.....	193
<b>Tabla B.2.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de	

EIS con el CEE de la figura 4.17b y 4.17d y 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con una concentración de 5 ppm del inhibidor. ....	194
<b>Tabla B.3.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17c y 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con una concentración de 10 ppm del inhibidor. ....	194
<b>Tabla B.4</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con una concentración de 25 ppm del inhibidor. ....	194
<b>Tabla B.5</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con una concentración de 50 ppm del inhibidor. ....	195
<b>Tabla B.6</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con una concentración de 100 ppm del inhibidor. ....	195
<b>Tabla C.1</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17a y 4.17b para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sin el inhibidor a una velocidad de flujo de 0 RPM. ....	195
<b>Tabla C.2</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17a, 4.17b y 4.17c para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sin el inhibidor a una velocidad de flujo de 100 RPM. ....	196
<b>Tabla C.3</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17a, 4.17b y 4.17c para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sin el inhibidor a una velocidad de flujo de 1000 RPM. ....	196
<b>Tabla C.4</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17a, 4.17b y 4.17c del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sin el inhibidor a una velocidad de flujo de 2000 RPM. ....	196
<b>Tabla C.5</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con 100 ppm del inhibidor. ....	197
<b>Tabla C.6</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS	

con el CEE de la figura 4.17b y 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con 100 ppm del inhibidor a una velocidad de flujo de 100RPM.....	197
<b>Tabla C.7</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17b y 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con 100 ppm del inhibidor a una velocidad de flujo de 1000RPM.....	197
<b>Tabla C.8.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17b y 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con 100 ppm del inhibidor a una velocidad de flujo de 2000RPM.....	198
<b>Tabla D.1</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con los CEE de la figura 4.17b y 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT.....	199

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Surfactante gemini a) sintetizado por Hegazy et al [12] .....	4
<b>Figura 1.2</b> Surfactante gemini sintetizado por Zhao y Li [13],.....	5
<b>Figura 1.3</b> Surfactantes gemini sintetizados por Kaczerewska et al [14]......	5
<b>Figura 1.4</b> Estructura general de una hidroxietilimidazolina, en la que R es un derivado de la cadena alquílica .....	7
<b>Figura 1.5</b> Surfactantes sintetizados por El-Lateef et al [22]. .....	7
<b>Figura 1.6.</b> Estructura general de la amida derivada del aceite de palma .....	8
<b>Figura 1.7</b> Representación esquemática de los mecanismos de iniciación y propagación de grietas observados en el Virgo™ 38 después de SSRT [36] ..	10
<b>Figura 2.1</b> Mecanismo general de la corrosión por $\text{H}_2\text{S}$ [49] .....	16
<b>Figura 2.2</b> Esquema del mecanismo de ruptura de película.....	18
<b>Figura 2.3</b> Esquemas del a) mecanismo HEDE: debilitamiento de los enlaces interatómicos por (i) hidrógeno en la red (ii) hidrógeno adsorbido e (iii) hidrógeno en las interfaces matriz/partículas; y b) mecanismo HELP [53, 58].	19
<b>Figura 2.4</b> Esquema del mecanismo de AIDE .....	20
<b>Figura 2.5</b> Mecanismo de SSC [2]......	21
<b>Figura 2.6</b> a) Diagrama de Pourbaix para el sistema S- $\text{H}_2\text{O}$ a $25^\circ \text{C}$ para una actividad de S disuelto de 0.01 [66]......	24
<b>Figura 2.7</b> Representación esquemática de un a) Surfactante convencional, b)	

surfactante gemini: .....	30
<b>Figura 2.8</b> Gráfico log C vs $\gamma$ para determinar la CMC. ....	31
<b>Figura 2.9</b> a) Método de extrapolación de Tafel en las CP y b) Esquema grafico del valor de la Rp [108]. ....	36
<b>Figura 2.10.</b> CP anódica y catódica de un metal pasivo donde las especies a reducirse están influenciadas por el transporte de masa [110].....	37
<b>Figura 2.11.</b> Principio de la técnica de EIS .....	38
<b>Figura 2.12</b> a) Diagrama de Nyquist b) Diagramas de Bode .....	38
<b>Figura 2.13</b> CEE de un proceso de corrosión controlado por activación. ....	39
<b>Figura 2.14</b> Curvas de polarización potenciodinámicas del acero dulce (C-Mn) en 1 N Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 1 N NaHCO <sub>3</sub> a 90 °C [124].....	43
<b>Figura 2.15</b> Esquema de la técnica de permeabilidad de hidrogeno por el método Devanathan-Stachurski .....	44
<b>Figura 3.1</b> Síntesis del surfactante gemini. R son las cadenas alquílicas de ácidos grasos presentes en el aceite de palma.....	47
<b>Figura 3.2</b> Celda electroquímica para condiciones estáticas.....	49
<b>Figura 3.3</b> a) RCE y b) Dimensiones de las probetas del RCE .....	51
<b>Figura 3.4</b> a) Maquina CERT, b) Dimensiones de la probeta utilizada para la prueba de SSRT.....	52
<b>Figura 3.5</b> Celda electroquímica para las pruebas de permeabilidad de hidrogeno .....	53
<b>Figura 4.1</b> Micrografía óptica de la microestructura del acero UNS S41425. Reactivo de ataque: Vilella. ....	55
<b>Figura 4.2.</b> Micrografía de SEM del acero UNS S41425 mostrando área gris clara: austenita ( $\gamma$ ), área gris oscuro: martensita ( $\alpha''$ ), límite de grano de austenita previo (LG- $\gamma$ ) .....	56
<b>Figura 4.3</b> Difractograma de rayos X del acero UNS S41425 .....	57
<b>Figura 4.4</b> Espectros de FTIR del aceite de palma, amida de palma y el surfactante Gemini. ....	58
<b>Figura 4.5</b> Espectro de RMN-H del surfactante gemini. ....	60
<b>Figura 4.6</b> Curva de $\gamma$ vs log C del surfactante Gemini en agua destilada a temperatura ambiente .....	61
<b>Figura 4.7</b> Estructura optimizada y orbitales moleculares de frontera (HOMO y LUMO) de la molécula del surfactante gemini. Color de átomos: H (blanco), C (gris), N (azul) y O (rojo).....	62
<b>Figura 4.8</b> E <sub>corr</sub> del UNS S41425 en la solución A NACE con 1x10 <sup>-3</sup> M de	

Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> durante la adición del inhibidor a diferentes concentraciones .....	64
<b>Figura 4.9</b> Comportamiento del valor del E <sub>corr</sub> durante las 24 hrs de exposición del acero UNS S41425 en la solución A NACE con 1x10 <sup>-3</sup> M de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes concentraciones del inhibidor. ....	65
<b>Figura 4.10.</b> CP del acero UNS S41425 en la solución A NACE con 1x10 <sup>-3</sup> M de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en presencia del inhibidor a diferentes concentraciones .....	66
<b>Figura 4.11</b> a) CP anódicas a diferentes concentraciones del inhibidor y b) Valores de E <sub>pit</sub> y i <sub>pass</sub> en función del log de la concentración del inhibidor (log C <sub>inh</sub> ) del acero UNS S41425 en la solución A NACE con 1x10 <sup>-3</sup> M de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 66	
<b>Figura 4.12</b> a) Valores de R <sub>p</sub> del acero UNS S41425 en la solución A NACE con 1x10 <sup>-3</sup> M de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes concentraciones del inhibidor .....	68
b) Eficiencias de inhibición obtenidas mediante R <sub>p</sub> . ....	68
<b>Figura 4.13</b> Valores de R <sub>p</sub> y E <sub>corr</sub> del acero UNS S41425 en la solución A NACE con 1x10 <sup>-3</sup> M de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a una concentración del inhibidor de 100 ppm. ....	69
<b>Figura 4.14.</b> a) Diagrama de Nyquist, y Bode en el formato b) módulo  Z  y c) ángulo de fase φ del acero UNS S41425 inmerso durante 24 hrs en la solución A NACE con 1x10 <sup>-3</sup> M de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	70
<b>Figura 4.15</b> a) Diagrama de Nyquist, y Bode en el formato b) modulo  Z  y c) ángulo de fase φ del acero UNS S41425 expuesto durante 4 hrs en la solución A NACE con 1x10 <sup>-3</sup> M de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes concentraciones del inhibidor. ....	72
<b>Figura 4.16</b> Diagrama de Bode en el formato de ángulo de fase φ del acero UNS S41425 expuesto durante 100 hrs en la solución A NACE con 1x10 <sup>-3</sup> M de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a una concentración de 100 ppm. ....	72
<b>Figura 4.17</b> Diagramas esquemáticos de la interfase metal/electrolito para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con 10 <sup>-3</sup> M de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con y sin el inhibidor. CEE utilizados para el ajuste de los datos de EIS. ....	75
<b>Figura 4.18</b> Series de tiempo de a) potencial (E) y b) corriente (I) del acero UNS S41425 en la solución A NACE con 1x10 <sup>-3</sup> M de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes concentraciones del inhibidor. ....	77
<b>Figura 4.19.</b> Series de tiempo de E y I del acero UNS S41425 en la solución A NACE con 1x10 <sup>-3</sup> M de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con diferentes concentraciones del inhibidor: a) 0ppm b) 5ppm c)10 ppm d) 25ppm e) 50ppm y f) 100ppm .....	78
<b>Figura 4.20</b> Valores de R <sub>n</sub> del acero UNS S41425 en la solución A NACE con 1x10 <sup>-3</sup> M de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con diferentes concentraciones del inhibidor .....	80
<b>Figura 4.21.</b> Valores de IL del acero UNS S41425 en la solución A NACE con 1x10 <sup>-3</sup> M de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con diferentes concentraciones del inhibidor. ....	81
<b>Figura 4.22</b> a) PSD <sub>E</sub> y b) PSD <sub>I</sub> de las mediciones de EN del acero UNS	

S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a diferentes concentraciones del inhibidor. ....	82
<b>Figura 4.23.</b> Información mecanicista sobre el proceso de corrosión que se puede obtener de los EDP [115].....	84
<b>Figura 4.24</b> Diagramas EDP del ruido en I del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a diferentes concentraciones del inhibidor. ....	86
<b>Figura 4.25</b> Isoterma de adsorción de Langmuir del surfactante gemini sobre el acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .....	88
<b>Figura 4.26.</b> Isoterma de adsorción de Flory-Huggins del surfactante gemini sobre el acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .....	90
<b>Figura 4.27</b> Micrografías de SEM del acero UNS S41425 expuesto durante 24 hrs en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en ausencia del inhibidor: a) con productos de corrosión b) sin productos de corrosión. ....	91
<b>Figura 4.28.</b> Análisis por EDS realizado sobre la superficie del acero UNS S41425 después de 24 hrs de exposición en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ : a) sin inhibidor con productos de corrosión, b) sin inhibidor sin productos de corrosión y c) con el Inhibidor a 25 ppm. ....	92
<b>Figura 4.29</b> a) Estado de resonancia en equilibrio de la molécula del surfactante gemini y b) forma protonada de la molécula. ....	95
<b>Figura 4.30</b> Esquema de las interacciones entre la molécula del surfactante gemini y la superficie del acero UNS S41425 en la solución amarga. ....	96
<b>Figura 4.31</b> Modelo de adsorción del surfactante gemini sobre la superficie del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a una concentración de: a) 5 ppm y b) 10, 25, 50 y 100 ppm. ....	97
<b>Figura 4.32.</b> $E_{\text{corr}}$ del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a diferentes velocidades de flujo: a) sin el inhibidor y b) una concentración de 100 ppm del inhibidor. ....	98
<b>Figura 4.33</b> Comportamiento del $E_{\text{corr}}$ durante 24 hrs de exposición del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a diferentes velocidades de flujo con una concentración de 100 ppm del inhibidor .....	99
<b>Figura 4.34</b> CP del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a las velocidades de rotación de 0, 100, 1000 y 2000 RPM a una concentración del inhibidor de a) 0 ppm y b) 100 ppm. ....	100
<b>Figura 4.35.</b> Valores de la $i_{\text{Lim}}$ e $i_{\text{corr}}$ en función de la velocidad de rotación del RCE elevada a la 0.7. ....	102
<b>Figura 4.36.</b> a) Valores de Rp del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con 0 y 100 ppm del inhibidor a diferentes velocidades	

de flujo. b) El obtenidas a partir de Rp.....	103
<b>Figura 4.37.</b> Diagrama de Nyquist y Bode ( $\phi$ vs log f) del acero UNS S41425 inmerso durante 24 hrs en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a una velocidad de flujo de a) y b) 0 RPM, c) y d) 100 RPM, e) y f) 1000 RPM, g) y h) 2000 RPM, respectivamente. ....	105
<b>Figura 4.38.</b> Diagrama de Nyquist y Bode ( $\phi$ vs log f) del acero UNS S41425 inmerso durante 24 hrs en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con 100 ppm del inhibidor a una velocidad de flujo de a) y b) 0 RPM, c) y d) 100 RPM, e) y f) 1000 RPM, g) y h) 2000 RPM, respectivamente. ....	107
<b>Figura 4.39</b> Imágenes de SEM del espesor de la capa de productos de corrosión del acero UNS S41425 expuesto en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en ausencia del inhibidor a diferentes velocidades de flujo: a) 0 RPM con análisis EDS, b) 100 RPM, c) 1000RPM y d) 2000 RPM.....	110
<b>Figura 4.40.</b> Imágenes de SEM de la superficie del acero UNS S41425 expuesto en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en a diferentes velocidades de flujo en ausencia: a) b) c) 1000 RPM y e) 2000 RPM; y presencia del inhibidor (100 ppm): b) 100 RPM, d) 1000 RPM y f) 2000 RPM	111
<b>Figura 4.41.</b> Análisis por EDS en una picadura sobre la superficie del acero UNS S41425 expuesto durante 24hrs en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y con una concentración de 100ppm del inhibidor a una velocidad de flujo de 1000 RPM.....	112
<b>Figura 4.42</b> CP a diferentes velocidades de barrido de potencial(E) del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . ....	113
<b>Figura 4.43</b> Curvas $\sigma$ vs $\epsilon$ del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a diferentes concentraciones del inhibidor.....	114
<b>Figura 4.44</b> Imágenes de SEM de la superficie de fractura del acero UNS S41425 para la determinación de RA en: a) Aire; y en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con concentraciones del inhibidor de: b) 0 ppm, c) 5 ppm, d) 25 ppm, e) 50 ppm y f)100 ppm .....	117
<b>Figura 4.45</b> Imágenes de SEM de la morfología de la fractura del acero UNS S41425 en aire: a) y b); y en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con concentraciones del inhibidor de 0 ppm: c) y d) 5 ppm: e) y f), 25 ppm: g) y h) 50 ppm: i) y j) y 100 ppm: k) y l) .....	118
<b>Figura 4.46.</b> a) Esquema que ilustra el crecimiento de grietas dúctiles y b) Esquema del mecanismo de AIDE para SCC transgranular [58, 60] .....	120
<b>Figura 4.47.</b> Agrietamiento secundario del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a diferentes concentraciones del inhibidor: 0 ppm a) y b); 5 ppm c) y d); 25 ppm e) y f); 50 ppm g) y h) y 100 ppm i) y j)...	122
<b>Figura 4.48.</b> Análisis de EDS en inclusión de Ti (C, N) y en la superficie de la	

sección delgada de la probeta SSRT. ....	123
<b>Figura 4.49.</b> Imágenes de SEM de la sección transversal de la probeta SSRT del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con diferentes concentraciones del inhibidor 0 ppm: a) y b); 5 ppm: c) y d); 25 ppm: e) y f); 50 ppm: g) y h) y 100 ppm: i) y j).....	125
<b>Figura 4.50.</b> Comportamiento del $E_{\text{corr}}$ del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT.....	127
<b>Figura 4.51.</b> Diagrama de Nyquist b) y Bode ( $\phi$ vs log f) del acero UNS S41425 expuesto en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en ausencia del inhibidor durante la prueba SSRT.....	129
<b>Figura 4.52.</b> Diagrama de Nyquist y b) Bode ( $\phi$ vs log f) del acero UNS S41425 expuesto en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con 5 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT.....	130
<b>Figura 4.53.</b> Diagrama de Nyquist y b) Bode ( $\phi$ vs log f) del acero UNS S41425 expuesto en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con 25 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT.....	131
<b>Figura 4.54.</b> Diagrama de Nyquist y b) Bode ( $\phi$ vs log f) del acero UNS S41425 expuesto en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con 50 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT.....	132
<b>Figura 4.55.</b> Diagrama de Nyquist y b) Bode ( $\phi$ vs log f) del acero UNS S41425 expuesto en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con 100 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT.....	133
<b>Figura 4.56.</b> CEE de una grieta con el TLM [211]......	134
<b>Figura 4.57.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con los CEE de la figura 4.17b y 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT a) $R_{\text{tc}}$ , b) $C_{\text{dc}}$ , c) $R_{\text{f}}$ y d) $E_{\text{i}}$ .....	136
<b>Figura 4.58.</b> Series de tiempo en E e I del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ durante la prueba SSRT en los puntos: a) T0, b) ZE, c) YS, d) ZP, e) UTS y f) AF.....	138
<b>Figura 4.59.</b> Series de tiempo en E e I del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con 5 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT en los puntos: a) T0, b) ZE, c) YS, d) ZP, e) UTS y f) AF.....	140
<b>Figura 4.60.</b> Series de tiempo en E e I del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con 25 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT en los puntos: a) T0, b) ZE, c) YS, d) ZP, e) UTS y f) AF.....	142
<b>Figura 4.61.</b> Series de tiempo en E e I del acero UNS S41425 en la solución A	

NACE con $1 \times 10^{-3}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con 50 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT en los puntos: a) T0, b) ZE, c) YS, d) ZP, e) UTS y f) AF .....	144
<b>Figura 4.62</b> Series de tiempo en E e I del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con 100 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT en los puntos: a) T0, b) ZE, c) YS, d) ZP, e) UTS y f) AF. ....	146
<b>Figura 4.63.</b> Variación de los valores de $R_p$ y $R_n$ con el tiempo del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3}$ M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT .....	148
<b>Figura 4.64.</b> Variación de los valores de IL del acero UNS S41425 con el tiempo en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3}$ M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT .....	149
<b>Figura 4.65.</b> Gráficos $\text{PSD}_E$ y $\text{PSD}_I$ de las mediciones de EN del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3}$ M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en ausencia y presencia del inhibidor durante la prueba SSRT: a) y b) 0 ppm, c) y d) 5 ppm, e) y f) 25 ppm, g) y h) 50 ppm y i) y j) 100 ppm .....	150
<b>Figura 4.66.</b> Valores de $\beta$ en función del tiempo a diferentes concentraciones del inhibidor: a) $\beta_E$ y c) $\beta_I$ .....	153
<b>Figura 4.67.</b> Diagrama esquemático de la determinación del tipo de corrosión en base al análisis de ruido de disparo [222]. ....	154
<b>Figura 4.68.</b> Gráfico $q$ vs $f_n$ obtenidos a partir de los espectros PSD correspondientes a las mediciones de EN del acero UNS S41425 inmerso en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3}$ M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT y en condiciones estáticas.....	156
<b>Figura 4.69.</b> Diagramas EDP del ruido en I del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3}$ M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a diferentes concentraciones del inhibidor a) 0 ppm, b) 5 ppm, c) 25 ppm, d) 50 ppm y e) 100 ppm, .....	157
<b>Figura 4.70.</b> Curvas de densidad de corriente de permeación de H normalizada ( $i_p/i_p^{ss}$ ) vs tiempo del acero en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3}$ M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con diferentes concentraciones del inhibidor.....	158
<b>Figura 4.71</b> Valores de $RA$ , $i_{corr}$ e $i_p^{ss}$ en función de la concentración del inhibidor. ....	163
<b>Figura 4.72</b> Difractograma de rayos X de la superficie corroída del acero UNS S41425 después de ser expuesto en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3}$ M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ por 24 hrs .....	164
<b>Figura 4.73</b> Imágenes de SEM de las puntas de la grieta del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3}$ M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con una concentración del inhibidor de: a) 0 ppm y b) 5 ppm. ....	165
<b>Figura 4.74</b> Esquema de la disolución preferencial de la fase martensita ( $\alpha''$ ) y	

la evolución de H <sub>2</sub> en la fase austenita ( $\gamma_R$ ) en el acero UNS S41425. Imagen modificada de Gayton [36] .....	165
<b>Figura A.1</b> Estructura optimizada y orbitales moleculares de frontera (HOMO y LUMO) de la molécula del surfactante gemini oleico y palmítico-oleico. Color de átomos: H (blanco), C (gris), N (azul) y O (rojo) .....	187
<b>Figura B.1.</b> a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode ( $ Z $ vs log f) c) Diagrama de Bode ( $\phi$ vs log f) del acero UNS S41425 inmerso durante 24 hrs en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} M$ de $Na_2S_2O_3$ con una concentración de 5 ppm del inhibidor. ....	188
<b>Figura B.2.</b> a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode ( $ Z $ vs log f) c) Diagrama de Bode ( $\phi$ vs log f) del acero UNS S41425 inmerso durante 24 hrs en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} M$ de $Na_2S_2O_3$ con una concentración de 10 ppm del inhibidor. ....	189
<b>Figura B.3.</b> a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode ( $ Z $ vs log f) c) Diagrama de Bode ( $\phi$ vs log f) del acero UNS S41425 inmerso durante 24 hrs en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} M$ de $Na_2S_2O_3$ con una concentración de 25 ppm del inhibidor .....	189
<b>Figura B.4.</b> a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode ( $ Z $ vs log f) c) Diagrama de Bode ( $\phi$ vs log f) del acero UNS S41425 inmerso durante 24 hrs en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} M$ de $Na_2S_2O_3$ con una concentración de 50 ppm del inhibidor. ....	190
<b>Figura B.5.</b> a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode ( $ Z $ vs log f) c) Diagrama de Bode ( $\phi$ vs log f) del acero UNS S41425 inmerso durante 24 hrs en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} M$ de $Na_2S_2O_3$ con una concentración de 100 ppm del inhibidor. ....	191
<b>Figura B6.</b> Ejemplos de los ajustes de los datos de EIS del acero con los CEE utilizados para simular la interfase del acero UNS S41425 inmerso durante 24 hrs en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} M$ de $Na_2S_2O_3$ a diferentes concentraciones del inhibidor. a), c) e) g) y i) Diagramas de Nyquist. b), d), f), h) y j) Diagramas de Bode .....	192

### I. ANTECEDENTES.

#### 1.1 Introducción

La industria petrolera utiliza materiales metálicos para la extracción, transporte, procesamiento y almacenamiento de los diferentes productos derivados del petróleo y gas natural, sin embargo, estos materiales suelen sufrir de daños por corrosión [1]. La corrosión es un fenómeno electroquímico que produce la degradación de los metales y en la industria petrolera se puede clasificar en corrosión externa y corrosión interna. La primera ocurre cuando el metal interactúa con el medio circundante (suelo, agua de mar, atmosfera) y la segunda se debe a especies corrosivas presentes en los hidrocarburos, tales como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) y cloruros ( $\text{Cl}^-$ ), en combinación con condiciones de operación agresivas (presión, temperatura, velocidad de flujo [2]).

Actualmente, debido a la creciente preocupación por el agotamiento de los recursos petrolíferos, las etapas de perforación y producción en la industria petrolera se están moviendo a aguas cada vez más profundas (profundidades mayores a 10000 m) y los pozos petroleros operan a presiones y temperaturas cada vez más altas (160 MPa y  $300^\circ\text{C}$ , respectivamente) [3]. Uno de los mecanismos de corrosión que ocurren con frecuencia bajo estas condiciones severas es la corrosión asistida por esfuerzo (SCC, por sus siglas en inglés). La SCC se caracteriza por la iniciación y propagación de grietas en un material susceptible y se lleva a cabo bajo la acción simultánea de esfuerzos de tensión constantes (ya sea aplicados o residuales) y un medio corrosivo específico [4]. Cuando el agrietamiento sucede en presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  en solución acuosa, al proceso se le conoce como agrietamiento asistido por esfuerzo y sulfuro (SSC, por sus siglas en inglés). El SSC es un mecanismo que implica la fragilización localizada por el ingreso del hidrógeno atómico (H) proveniente de la reacción catódica al interior del metal [2].

Las aleaciones resistentes a la corrosión (CRA, por sus siglas en inglés) se utilizan en ambientes severos para la fabricación de tuberías de perforación,

tubulares de pozos y otros equipos de producción. Las CRA incluyen aceros inoxidables dúplex (DSS), superduplex (SDSS), martensíticos (MSS) y supermartensíticos (SMSS), aleaciones base níquel y aleaciones níquel-cobalto. Estas aleaciones exhiben una alta resistencia a la corrosión uniforme en estos ambientes debido a su pasividad. Sin embargo, pueden sufrir diferentes formas de corrosión localizada dependiendo de las condiciones metalúrgicas y ambientales [5].

Uno de los métodos más eficaces y flexibles para controlar la corrosión en la industria petrolera es el uso de inhibidores de corrosión. Los inhibidores de corrosión son productos químicos, que cuando se añaden en pequeñas concentraciones (regularmente menos de 100 ppm) al sistema de corrosión, reducen significativamente la velocidad de corrosión del metal. Los surfactantes son compuestos orgánicos muy utilizados como inhibidores de corrosión. Estos tienen una estructura anfifílica, es decir, en un extremo tienen un grupo polar (hidrofílico) que se adsorbe sobre la superficie metálica y en el otro extremo tienen un grupo hidrofóbico que se orienta perpendicularmente a la superficie, formando una barrera que repele al electrolito y protege al metal [6]. En los últimos años, se ha tenido un particular interés en el estudio de un nuevo tipo de surfactantes denominados diméricos o gemini, los cuales poseen dos o más grupos hidrofílicos y dos o más cadenas hidrófobas unidas por un grupo espaciador [7]. Los surfactantes gemini han demostrado ser inhibidores de la corrosión muy superiores a los surfactantes convencionales, por tener eficiencias de inhibición más altas con concentraciones más bajas en comparación con sus homólogos de monómeros correspondientes [8].

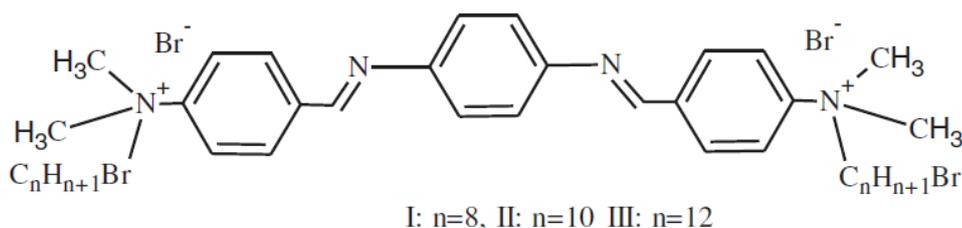
En el presente trabajo de investigación se sintetizó un surfactante gemini no iónico derivado del aceite de palma y se evaluó como inhibidor de la corrosión y del proceso de SCC en un acero inoxidable supermartensítico (SMSS) inmerso en una solución amarga con tiosulfato, el cual ha sido empleado como sustituto del  $H_2S$ , puesto que este es un gas tóxico de difícil manipulación para la realización de pruebas en laboratorio. A continuación, se presenta una

revisión bibliográfica sobre trabajos de investigación en los que se han sintetizado y evaluado surfactantes gemini como inhibidores de la corrosión en aceros al carbono y aceros inoxidable en medios amargos. Además de algunos trabajos en donde se han sintetizados inhibidores utilizando al aceite de palma como materia prima. Por último, se muestra una revisión sobre investigaciones en la evaluación de la susceptibilidad a SCC/SSC en SMSS y la inhibición de SCC en aceros inoxidable inmersos en medios amargos

### **1.2 Surfactantes Gemini usados como inhibidores de corrosión en medios amargos y en aceros inoxidable.**

En la literatura existe un gran número de publicaciones relacionados con la aplicación de surfactantes gemini como inhibidores de corrosión. Heakal y Elkholy [9] realizaron una extensa revisión sobre estudios recientes de surfactantes gemini utilizados para la inhibición del acero al carbono en diferentes medios agresivos, con particular énfasis en el estudio del efecto del grupo espaciador y la cadena hidrofóbica de la molécula en el grado de inhibición. En cuanto a la cadena hidrofóbica, algunos autores [10, 11] han confirmado que conforme más larga sea la cadena, mayor será la eficiencia de inhibición, debido a que la estabilidad de la monocapa del surfactante gemini se incrementa a medida que aumenta la longitud de la cadena por el aumento de la interacción hidrofóbica. No obstante, para el efecto del grupo espaciador han existido contradicciones, debido a que algunos estudios [10, 11, 12] sugieren que la eficiencia de la inhibición disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena espaciadora. Este comportamiento se ha atribuido a que entre más corta sea la distancia entre las dos cadenas alquílicas, mayor será la interacción hidrofóbica entre ellas. Por otra parte, se han reportado trabajos [13, 14] en donde la eficiencia de inhibición es mayor a medida que aumenta la longitud de la cadena espaciadora y sugieren que, al ser mayor longitud de la cadena, aumenta el grado de cobertura de superficie, así como el área ocupada por cada molécula adsorbida.

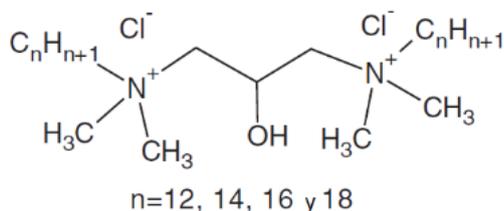
La mayoría de los surfactantes gemini sintetizados y examinados como inhibidores de corrosión contienen espaciadores flexibles y no polares en su estructura. En el caso concreto del presente trabajo de investigación, la molécula del surfactante Gemini no contiene grupos metileno como espaciador, sino un grupo imidazol, el cual es un espaciador rígido y polar. La razón por la cual se diseñó a la molécula de esta manera fue porque un grupo polar al ser hidrofílico puede tener mayor interacción con la superficie metálica y la rigidez puede mejorar la adsorción de la molécula. Existen muy pocos trabajos sobre el uso de surfactantes gemini con un grupo espaciador rígido [12]. por ejemplo, Hegazy et al [12] sintetizaron tres surfactantes gemini catiónicos (figura 1.1), con un anillo de benceno como grupo espaciador, variando entre ellos únicamente la longitud de la cadena alquílica hidrofóbica. Los tres surfactantes fueron estudiados como inhibidores de corrosión en un acero al carbono en una solución 1M HCl. Los resultados de las pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), Curvas de Polarización (CP) y pérdida de peso indicaron que la eficiencia de inhibición disminuyó al aumentar la temperatura en el intervalo de 30–40 °C y aumentó en el intervalo de 40-60°C. Además, la eficiencia fue mayor conforme más larga fue la cadena hidrofóbica, es decir, III>II>I.



**Figura 1.1** Surfactante gemini a) sintetizado por Hegazy et al [12]

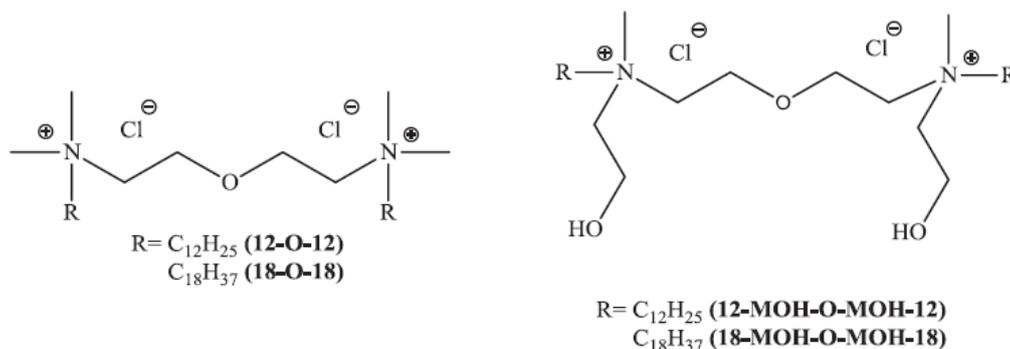
Además, son pocas las investigaciones en las que se ha evaluado un surfactante gemini para la inhibición de la corrosión en presencia de H<sub>2</sub>S. Zhao & Li, [13] que sintetizaron cuatro surfactantes gemini (figura 1.2) (identificados como n-3OH-n donde n = 12, 14, 16 y 18) y evaluaron su acción inhibitoria a la corrosión con las técnicas de pérdida de peso, CP y EIS sobre un acero al carbono en solución de salmuera saturada con H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>. El orden de mayor

a menor de los inhibidores de acuerdo con sus eficiencias obtenidas fue la siguiente: 14-3OH-14 > 12-3OH-12 > 16-3OH-16 > 18-3OH-18, siendo la eficiencia máxima del 14-3OH-14 de 97,3% a una concentración de 35 mg/l.



**Figura 1.2** Surfactante gemini sintetizado por Zhao y Li [13],

Los surfactantes gemini se han estudiado principalmente como inhibidores de corrosión para el acero dulce y acero al carbono [9]. Muy pocos se han empleado para la inhibición de aceros inoxidables [14, 15, 16], por ejemplo, Kaczerewska et al [14] en el que sintetizaron cuatro surfactantes gemini catiónicos (figura 1.3), los cuales fueron probados como inhibidores en un acero inoxidable AISI 304 en 3M HCl. Los autores determinaron las eficiencias de inhibición mediante CP y EIS. Las mediciones de CP mostraron que los inhibidores actuaron como inhibidores tipo mixto. Los resultados de EIS indicaron que la mayor eficiencia se alcanzó en concentraciones alrededor de los valores de la concentración crítica de micelas (CMC) (12-O-12: 95% a 2 mM, 18-O-18: 96% a 0.01 mM, 12-MOH-O-MOH-12: 97% a 3 mM y 18-MOH-O-MOH-18: 65% a 0.05 mM). Además, los autores correlacionaron los resultados experimentales con resultados teóricos de química cuántica en base al análisis de Teoría Funcional de la Densidad (DFT). El proceso de adsorción de los cuatro surfactantes obedeció al isoterma de adsorción de Langmuir.



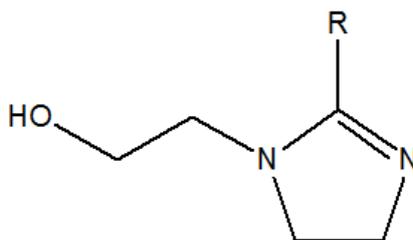
**Figura 1.3** Surfactantes gemini sintetizados por Kaczerewska et al [14].

### 1.3. Uso del aceite de palma para la síntesis de inhibidores de corrosión

El aceite de palma es obtenido del mesocarpio del fruto de la palma y está constituido en su mayoría por una mezcla de triglicéridos. Se han sintetizado inhibidores de corrosión basados en las cadenas de hidrocarburos del aceite de palma, los cuales algunos han demostrado tener éxito en el campo de la industria petrolera [17].

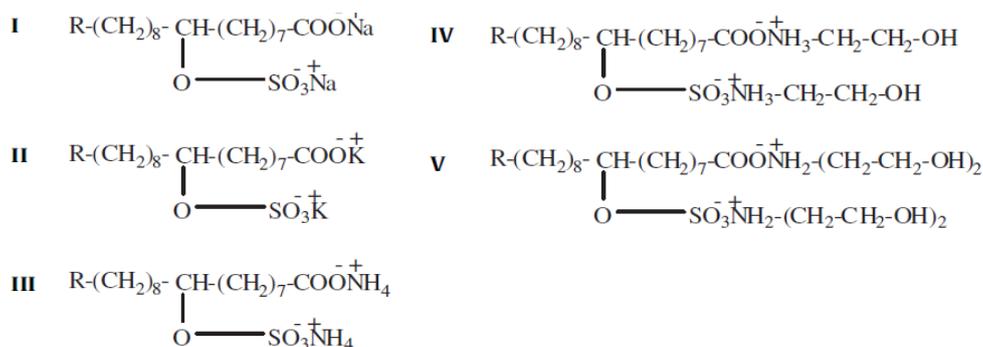
Daniyan et al [18] investigaron el efecto del aceite de palma como inhibidor de la corrosión en hierro dúctil y acero dulce expuesto en NaOH 1M, agua dulce y agua de mar sintética. Se aplicó directamente el aceite en cupones antes de la exposición, y emplearon la pérdida de peso para determinar la eficiencia de inhibición. Los autores concluyeron que el aceite de palma demostró una alta eficiencia en el medio alcalino para ambos aceros.

Yoo et al [19] sintetizaron imidazolinias basadas en biodiesel de aceites vegetales (palma, soya y castor), las cuales fueron evaluadas en acero dulce en una solución 1M de HCl, con las técnicas de EIS y CP. Cuando la concentración de los inhibidores fue mayor a 100 ppm, estos presentaron eficiencias alrededor del 98%. Los autores concluyeron que dichas eficiencias estuvieron relacionadas con el grado de insaturación y la longitud de la cadena alquílica y la concentración del inhibidor. Mas adelante, González-Rodríguez et al [20] sintetizaron la misma imidazolina con aceite de palma (figura 1.4) como inhibidor de la corrosión del Cu en una solución de NaCl al 3,5% y la evaluaron con las técnicas de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), CP, y EIS. Las eficiencias del inhibidor fueron mayores al 90% en concentración de 100 ppm. Los autores atribuyeron la eficiencia del inhibidor por su estructura molecular con heteroátomos que actúan por quimisorción en la superficie, siguiendo un tipo de isoterma de Langmuir.



**Figura 1.4** Estructura general de una hidroxietilimidazolina, en la que R es un derivado de la cadena alquílica [21].

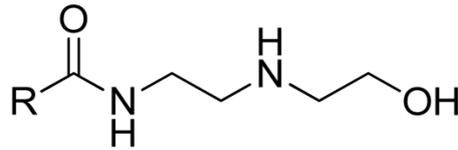
El-Lateef et al [22] sintetizaron 5 surfactantes derivados de ácidos grasos a base de aceite de palma (figura 1.5) e investigaron su acción inhibitoria contra la corrosión del acero al carbono en una solución de 1% de NaCl saturada de CO<sub>2</sub> a 50°C con las técnicas de CP y EIS. De acuerdo con los resultados de las pruebas electroquímicas, el surfactante V alcanzó la mayor eficiencia (98,95% a 100 ppm). La adsorción de los inhibidores en la superficie de acero obedeció a la isoterma de Langmuir por quimisorción. Por otra parte, los autores investigaron la correlación entre las eficiencias de inhibición de los surfactantes y sus estructuras moleculares mediante química computacional, y los resultados teóricos obtenidos fueron respaldados por los datos experimentales.



**Figura 1.5** Surfactantes sintetizados por El-Lateef et al [22].

Por último, Porcayo et al [17] realizaron la síntesis de amidas de ácidos grasos derivados del aceite de palma (figura 1.6) como inhibidores de la corrosión. La eficiencia de los inhibidores se evaluó mediante el uso de técnicas electroquímicas como RPL y EIS en un acero 1018 en una solución que consistió en una mezcla 9:1 de salmuera con diésel saturada con CO<sub>2</sub>. Las eficiencias de los inhibidores fueron superiores al 98% con una concentración

de 10 ppm.



**Figura 1.6.** Estructura general de la amida derivada del aceite de palma [17]

#### 1.4 SSC o SCC en medios amargos en aceros inoxidables supermartensíticos (SMSS).

Los primeros trabajos referentes al estudio de SSC o SCC de los SMSS en medios amargos fueron enfocados a la influencia del pH, presión parcial de H<sub>2</sub>S, concentración de Cl<sup>-</sup> y temperatura del medio. La susceptibilidad a SSC en los SMSS aumenta a medida que se reduce el pH y se aumenta la presión parcial de H<sub>2</sub>S y concentración de Cl<sup>-</sup> [23]. En la tabla 1.1 se resume los valores límite de estas variables reportados por diferentes autores para producir SSC en algunos SMSS. Los métodos de prueba de la tabla 1.1 fueron a carga constante al 90% del esfuerzo del límite elástico ( $\sigma_{YS}$ ) para las pruebas de tensión y 100% del  $\sigma_{YS}$  para las pruebas de flexión. Scoppio et al [24] fueron los pioneros en investigar el proceso de SCC en un SMSS con la norma NACE TM0177 utilizando la prueba de velocidad de deformación lenta (SSRT) [25]. Los autores observaron una mayor resistencia a SSC del SMSS que el acero martensítico convencional en medios ligeramente amargos (0.005 MPa de H<sub>2</sub>S).

**Tabla 1.1** Límites de SSC de SMSS (temperatura ambiente)

SSMS	[Cl <sup>-</sup> ] (mg/l)	pH	Presión de H <sub>2</sub> S (mbar)	Método de prueba	Ref.
4-6Ni, 0.7-1.5Mo	No especificado	3.0-3.5	10	No especificado	[26]
4-6Ni, 2-2.5Mo	65,200	4.5-5.0	30	Tensión	[27]
0.01C, 5Ni, 2Mo	65,200	4.0	>20	Tensión	[27]
0.007C, 6.2Ni, 2.5Mo	31,400	3.17	>10	Flexión 4 puntos	[28]
6.5Ni, 2.5Mo	68,000	4.0	>40	Flexión 4 puntos	[29]

La influencia de la temperatura sobre la resistencia a SSC/SCC en los SSMS fue documentada por Sakamoto et al [30]. y Olsen et al. [31]. Ellos reportaron una mejora en la resistencia a picaduras y SSC debido al aumento en la estabilidad de la película pasiva a temperaturas mayores a 50°C. Además, en esta temperatura ocurre el cambio del mecanismo de agrietamiento de SSC a SCC, donde el primero es impulsado por disolución anódica y el segundo por la fragilización por hidrógeno.

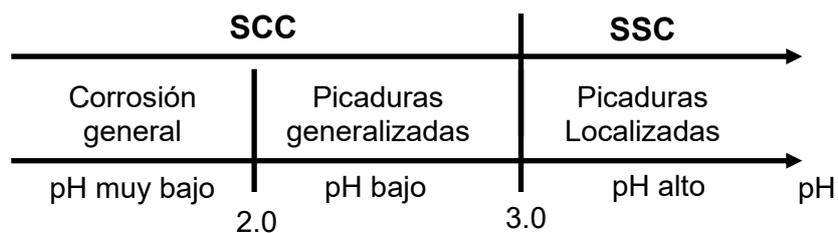
En otros trabajos relacionados con la influencia de las características de la aleación en la resistencia a SSC, Mesquita et al [32] estudiaron dos SMSS (grados EN 1.4542 y EN 1.4418) considerando los efectos de la microestructura y diferentes etapas del tratamiento térmico en la resistencia a SSC utilizando anillos de prueba inmersos en la solución B de la norma NACE TM0177. El análisis metalográfico reveló que ambos grados de aceros presentaron altos contenidos de ausenita retenida, lo cual no tuvo una influencia significativa en su resistencia a la corrosión, sin embargo, el EN 1,4418 presentó una mayor resistencia a SSC y un menor pH de despasivación ( $pH_D$ ) en comparación con el EN 1.4542 atribuido a una mayor concentración de molibdeno en su composición química.

En lo que respecta al monitoreo del proceso de SSC mediante el uso de técnicas electroquímicas, Ortiz et al [33, 34] usaron las técnicas de EIS y Ruido Electroquímico (EN) para monitorear el desarrollo de SSC en un SMSS (UNS S41425) en una solución 3.5% de NaCl en presencia de  $H_2S$  (simulado con  $Na_2S$ ) durante la prueba SSRT. En las mediciones de EIS, el módulo de Bode y el ángulo de fase disminuyeron conforme el esfuerzo aumentó entre 0.1 y 10 Hz y con el circuito de Randles simulaban los datos de EIS, encontrando que la resistencia de la capa de difusión y la resistencia a la transferencia de la carga en la grieta, disminuyeron después del límite elástico. Por otro parte, las mediciones de EN mostraron que los registros de corriente consistieron en transitorios de baja intensidad cuando el acero fue inmune a SSC y cuando el acero fue susceptible, los registros consistieron en

transitorios periódicos de alta intensidad. Además, la resistencia de ruido disminuyó durante el esfuerzo, atribuido a la generación de un mayor número de eventos de corrosión localizada y aumentó cerca del punto de fractura por la repasivación del acero.

Monnot et al [35], estudiaron el papel de los productos de corrosión en el mecanismo de agrietamiento de un SMSS (EN 1.4418) en presencia de H<sub>2</sub>S. Las pruebas de SSC fueron a carga constante en anillos, siguiendo la norma NACE TM-177 en la solución B, las cuales se complementaron con mediciones electroquímicas (CP y EIS). Posteriormente los productos de corrosión se caracterizaron por espectrometría de dispersión de rayos X (EDX) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). El acero mostró un comportamiento pasivo protector sin SSC cuando se expuso en solución con pH ≥ 4, pero sufrió una fuerte disminución de su resistencia a la corrosión en condiciones de pH más bajo. Los resultados indicaron que esta pérdida abrupta de resistencia a la corrosión se debió a que a un pH < 4.0 la superficie metálica está cubierta por una capa gruesa de productos de corrosión porosos ricos en sulfuro, que se relacionó directamente con el inicio de SSC.

Por último, Gayton [36] estudió el mecanismo de agrietamiento de un acero SMSS (Virgo™ 38) en una solución con 0.06% de NaCl y H<sub>2</sub>S (1bar) a diferentes velocidades de deformación y diferentes pHs mediante la prueba SSRT. Mediante las observaciones de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) de la sección delgada de la probeta y la superficie de fractura, el autor determinó el proceso de iniciación de la grieta y el mecanismo de propagación dominante en función del pH, tal como se muestra en la figura 1.7.



**Figura 1.7** Representación esquemática de los mecanismos de iniciación y propagación de grietas observados en el Virgo™ 38 después de SSRT [36]

**1.5 Inhibición de SCC en aceros inoxidable en medios amargos.**

De acuerdo con la literatura disponible hoy en día sobre el uso de inhibidores para inhibir el proceso de SCC en aceros inoxidable, los primeros estudios fueron enfocados en la inhibición de SCC por cloruros en soluciones acidas [37, 38, 39]. Por ejemplo, Frignani et al, [37] estudiaron la eficiencia de inhibición del feniltiourea (PTC), 2-tiol-benzimidazol (BIT) y 2-tiol-benzotiazol (BTT) a una concentración 1mM en la SCC de un acero inoxidable 304 en una solución 1M de HCl mediante la prueba SSRT y los autores encontraron que todos fueron efectivos al inhibir SCC. Ellos atribuyeron el efecto de inhibición de estos compuestos orgánicos sobre la disolución anódica del metal. Mas tarde, Ashour y Hegazy [40] investigaron el efecto de inhibición del benzotriazol (BTAH) sobre la SCC de un acero inoxidable 316 en una solución con 3,4% de NaCl con diferentes concentraciones de tiosulfato durante la prueba SSRT. El modo de agrietamiento de la probeta cambió de una fractura frágil transgranular, a una fractura dúctil conforme la concentración de BTAH ( $10^{-2}$  M) fue mayor.

En cuanto a los estudios realizados en presencia de  $H_2S$ . Zhang & Gu [41] estudiaron la inhibición a SCC de un acero 08Cr2AlMo, utilizando una imidazolina y dietilentriamina en una solución saturada con  $H_2S$ . Los resultados de la prueba SSRT indicaron que el acero fue muy susceptible a SCC y el acero presentó una fractura de cuasi-clivajes, sin embargo, con la presencia de los inhibidores a una concentración mayor de 0.3% en peso, se inhibió la SCC. En base a los resultados obtenidos en las pruebas de CP y EIS, los investigadores concluyeron que los inhibidores pudieron reducir el potencial de reducción del hidrogeno, evitando el ingreso de este hacia el interior del metal, y a vez ambos inhibidores formaron una película enlazada químicamente con la superficie del acero y el efecto inhibidor de la dietilentriamina fue mejor que el de la imidazolina. Por su parte, Qi et al [42] estudiaron la inhibición del proceso de SCC de un acero inoxidable 316L en una solución de  $CO_2-H_2S-Cl^-$  con 1.65 % en peso de metildietanolamina (MDEA) como inhibidor, en una autoclave en condiciones de  $140^\circ C$  y

presiones parciales de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> de 1.5 y 1 MPa respectivamente. Los resultados de la prueba SSRT y las fractografías obtenidas por SEM mostraron que el material fue muy susceptible a SCC sin el inhibidor y en presencia de este, los índices de susceptibilidad mostraron valores de inmunidad a SCC. Ellos asociaron la alta resistencia a SCC con la remoción del H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> inducida por la adsorción del MDEA sobre la superficie.

En un estudio reciente, Soudani et al [43] utilizaron un extracto de la planta de *ruta chalepensis* (ruda) como inhibidor de la corrosión en un acero API 5L X52 en una solución 1M de HCl. Los autores realizaron pruebas mecánicas de tensión durante 7 días de inmersión y obtuvieron las curvas esfuerzo-deformación del acero expuesto en aire y en la solución de prueba sin presencia del inhibidor y con 30% en peso de este. Las propiedades mecánicas obtenidas de las curvas indicaron que, en HCl, el acero mostró degradación de las propiedades mecánicas por la fragilización por hidrogeno, y en presencia del inhibidor, las propiedades mecánicas fueron similares a las obtenidas en aire. Los autores atribuyeron el hecho anterior a la adsorción química de inhibidor en la superficie del metal, la cual formó una barrera para la difusión del hidrógeno.

### 1.6 Planteamiento del problema

La aplicación de los SMSS en la industria petrolera ha ido en aumento, principalmente porque tienen un mayor punto de cedencia y resistencia a la tracción y un menor precio que los inoxidables dúplex [44]. Sin embargo, a pesar de su resistencia a la corrosión, en campo se han reportado fallos por fractura mecánica de estos aceros por SCC en presencia de H<sub>2</sub>S [45]. Las consecuencias de estas fallas pueden resultar catastróficas, traduciéndose en grandes pérdidas humanas y económicas [3]. Un aspecto que puede contribuir a la ocurrencia de fallas por SCC en los SSMS, es que estos materiales son considerados inmunes a la corrosión, por lo que, en la práctica, muchas veces no se considera necesario el uso de métodos para su protección contra la corrosión, tales como recubrimientos o inhibidores de corrosión [32]. Otra

problemática radica en que muchos de los inhibidores de corrosión utilizados comercialmente son tóxicos y tienen un impacto negativo al medio ambiente. Por lo que actualmente las investigaciones se han centrado en la evaluación de inhibidores ecológicos, provenientes de fuentes renovables [46].

### 1.7 Justificación

La comprensión, predicción y control de SCC en medios amargos es uno de los retos claves en la industria petrolera, debido a la presencia de ambientes más duros y agresivos en la exploración de nuevas fuentes de petróleo y gas, y a pesar de la gran cantidad de información reportada sobre este tipo de corrosión, la mayoría de la literatura sigue siendo confusa y algo contradictoria [47], razones por las cuales se requiere más investigación en esta área.

Como medida de control de la corrosión por H<sub>2</sub>S y SCC en los SMSS, y en cualquier material resistente a la corrosión, en el presente trabajo de investigación se propone utilizar como inhibidor un surfactante Gemini derivado del aceite de palma. Cabe señalar que el número de trabajos sobre la inhibición del proceso de SCC son limitados y la mayoría de los inhibidores evaluados no son amigables con el medio ambiente y han sido utilizados a muy altas concentraciones. Por tales razones se deben de buscar inhibidores no tóxicos, biodegradables y ecológicos que puedan inhibir, además de la corrosión uniforme, procesos de corrosión localizada a bajas concentraciones.

El inhibidor propuesto en el presente estudio es derivado de una fuente renovable como el aceite de palma. Cabe señalar que se utiliza un aceite de palma que no es comestible por su baja calidad y se utiliza para la producción de jabón, velas, cosméticos, biocombustibles, entre otros productos. Su uso para aplicaciones no alimentarias es de gran interés debido a que tiene un menor consumo de energía y menor costo de producción en comparación con otras materias primas [17]. En este sentido, el uso de aceite de palma de baja calidad para la síntesis de inhibidores de la corrosión promete ser una buena alternativa.

### 1.8 Hipótesis

Es posible inhibir el proceso de SCC de un acero inoxidable supermartensítico en una solución que contiene H<sub>2</sub>S mediante un inhibidor surfactante Gemini derivado del aceite de palma.

### 1.9 Objetivos

#### *Objetivo general.*

Evaluar el proceso de inhibición de SCC en un acero inoxidable supermartensítico inmerso en una solución que contiene H<sub>2</sub>S, en presencia de un inhibidor surfactante gemini derivado del aceite de palma.

#### *Objetivos específicos*

- Caracterizar químicamente el inhibidor de corrosión
- Evaluar el grado de inhibición de la corrosión de un SMSS en condiciones estáticas e hidrodinámicas a diferentes concentraciones del inhibidor.
- Evaluar el grado de inhibición del surfactante gemini derivado del aceite de palma sobre el proceso de SCC.

## CAPITULO II: MARCO TEORICO

2.1 Corrosión por H<sub>2</sub>S

El sulfuro de hidrógeno o ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), es un gas inflamable, tóxico y corrosivo presente en los campos de gas y petróleo. La corrosión por H<sub>2</sub>S es conocida como corrosión amarga y la norma NACE MR0175 [48] establece que la concentración crítica de H<sub>2</sub>S en términos de presión parcial para que se consideren condiciones amargas es de 0.05 psia. El gas H<sub>2</sub>S una vez disuelto en agua se disocia actuando como fuente de protones H<sup>+</sup> (reacciones 2.1 y 2.2) [49].



En la figura 2.1 se muestra un esquema general del mecanismo de corrosión por H<sub>2</sub>S en el acero al carbono, donde el proceso anódico involucra la disolución de la matriz de hierro y la formación de capas de sulfuros de hierro. Estas capas rigen la cinética de corrosión, debido a que pueden disminuir la velocidad de corrosión produciendo una barrera de difusión para las especies involucradas en el proceso de corrosión. Sin embargo, su ruptura local es el principal factor en la iniciación de corrosión localizada [47] La composición exacta de la capa de sulfuro puede cambiar en función del pH, la presión parcial de H<sub>2</sub>S y el medio, siendo el producto de corrosión inicial la mackinawita (FeS) [50]. Sin embargo, en presencia de otros elementos aleantes, se puede formar una capa con diferente composición química. Para los aceros inoxidable que contienen Ni, se ha demostrado que la capa más estable que tiende a formarse es NiS [35] En cuanto al proceso catódico, los protones H<sup>+</sup> generados por la ionización de H<sub>2</sub>S se reducen a H<sub>2</sub>. Sin embargo, la diferencia entre el protón H<sup>+</sup> aislado y el protón procedente del H<sub>2</sub>S radica en el hecho de que la cinética de ambos procesos no es la misma. De hecho, la cinética de absorción del hidrógeno aumenta cuando el H<sub>2</sub>S está presente en el medio, ya que actúa como catalizador para la penetración del hidrógeno en el interior del metal induciendo a fallas por SCC o SSC [36], los cuales se

explicarán en las secciones siguientes. Iyer et al [51] sugieren que el H<sub>2</sub>S se adsorbe en los mismos sitios que el hidrógeno, evitando su recombinación para formar H<sub>2</sub> y favoreciendo así la entrada del hidrógeno al metal.

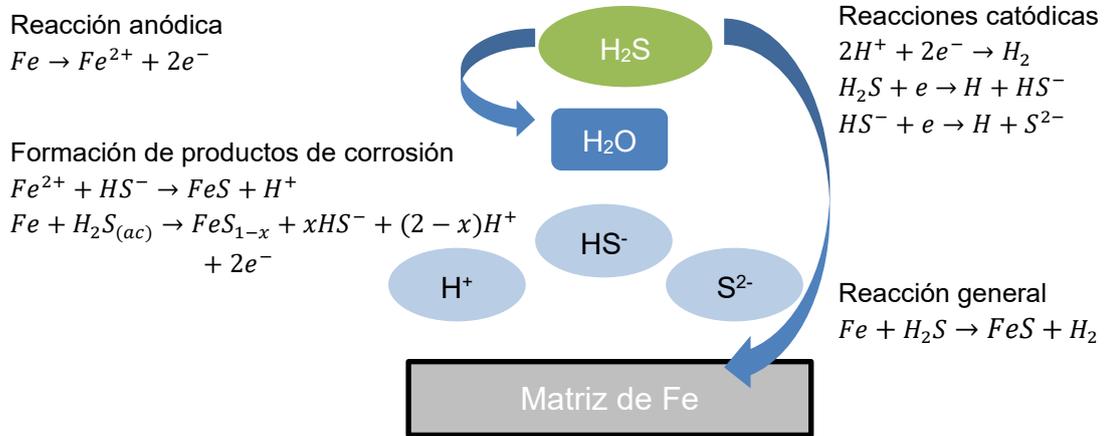


Figura 2.1 Mecanismo general de la corrosión por H<sub>2</sub>S [49]

## 2.2 Fundamentos de la corrosión asistida por esfuerzo (SCC)

La SCC es un proceso de corrosión localizada que se caracteriza por la iniciación y propagación de grietas sobre un material susceptible y se lleva a cabo bajo la acción simultánea de esfuerzos de tensión nominalmente estáticos (ya sea esfuerzos aplicados o residuales) y un ambiente corrosivo específico [52]. El término "nominalmente estático" incluye la carga dinámica lenta o de baja amplitud [53]. Para una aleación específica, la SCC puede ser causada solo por algunas cuantas especies químicas y suele ocurrir cuando en el sistema metal-electrolito se presenta la formación de una película protectora sobre la superficie metálica [54]. El modo de agrietamiento por SCC puede ser intergranular (las grietas crecen a lo largo de los límites de grano) y transgranular (las grietas crecen a través de los granos), dependiendo de algunos factores como el tratamiento térmico, el medio, el nivel de esfuerzo y la temperatura [55]. La secuencia de eventos involucrados en el proceso de SCC se divide generalmente en tres etapas: iniciación, propagación de la grieta y la fractura del material. A continuación, se describen las primeras dos etapas, puesto que la tercera etapa está relacionada más que nada con la mecánica de la fractura [56].

### 2.2.1 Iniciación de grietas

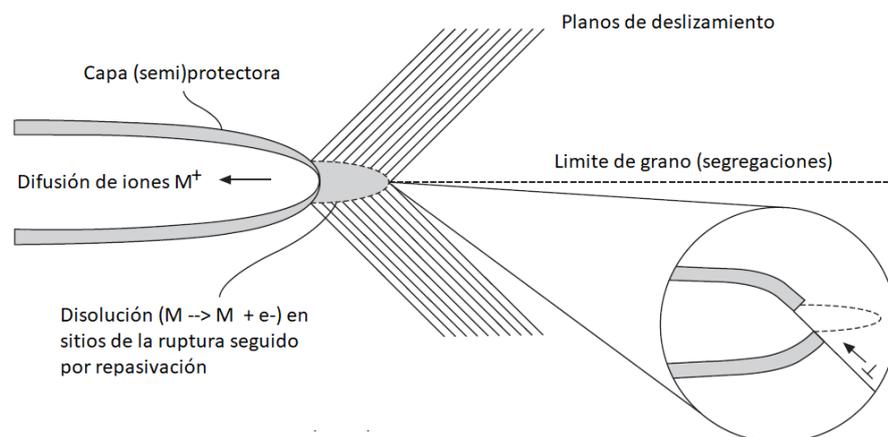
En un principio, los componentes metálicos pueden contener defectos en la superficie, tales como surcos profundos, ralladuras y grietas preexistentes producidos durante los procesos de maquinado y soldadura, por lo que el inicio de SCC solo requiere el desarrollo de condiciones ambientales específicas dentro de las grietas. La iniciación de SCC también ocurre con frecuencia en picaduras que están asociadas con defectos metalúrgicos como inclusiones y límites de grano, donde pueden existir diferencias en la actividad electroquímica entre estos defectos y la matriz del metal, lo cual resulta en un efecto galvánico y la disolución preferencial de alguna de las fases [57]. La transición de las picaduras (y otros sitios de corrosión localizada) a grietas depende de la profundidad y geometría de la picadura, así como de la concentración de esfuerzos y deformación plástica dentro de la misma [58]. Sin embargo, existen pocos modelos cuantitativos que puedan describir la iniciación de las grietas por SCC, debido a que dicho punto es muy difícil de determinar experimentalmente [59].

### 2.2.2 Propagación de las grietas (Mecanismos y modelos de SCC)

Un gran número de teorías y modelos mecanísticos han sido desarrollados para intentar explicar diferentes formas de agrietamiento por SCC observados experimentalmente en diversos materiales. Algunos autores [54, 57] han clasificado tales mecanismos en mecanismos basados en la disolución anódica y mecanismos basados en la fractura mecánica, en donde la esencia de los primeros radica en que la grieta avanza por la disolución anódica preferencial en la punta de la grieta y los segundos suponen que la concentración de esfuerzo desarrollada en la base de los defectos mecánicos aumenta hasta el punto de la deformación plástica, de manera que la grieta se propaga por disolución anódica y posteriormente la aleación falla por fractura mecánica. En la presente sección únicamente se hará una descripción breve de los mecanismos de SCC que pueden ser factibles que ocurran en los SMSS.

### 2.2.2.1 Mecanismo de ruptura de la película.

Este mecanismo supone que el esfuerzo rompe la capa pasiva o protectora del metal mediante la deformación plástica localizada en la punta de la grieta, exponiendo superficie desnuda y produciendo la disolución rápida en la punta de la grieta y su posterior crecimiento. La propagación de la grieta será continua si la velocidad de ruptura de la película es mayor que la velocidad de repasivación y discontinua si la velocidad de repasivación es mayor, debido a que la capa pasiva en la punta de la grieta se romperá periódicamente por la aparición de dislocaciones o planos deslizantes (figura 2.2). Este mecanismo se ha usado ampliamente para explicar la SCC intergranular, debido a la disolución preferencial de precipitados anódicos o segregados presentes a lo largo de los límites de grano [58].



**Figura 2.2** Esquema del mecanismo de ruptura de película [58].

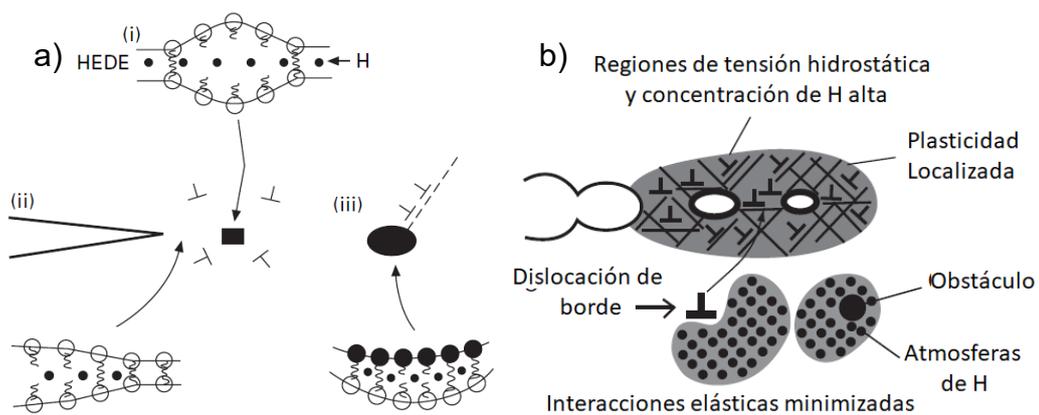
### 2.2.2.2 Mecanismos de SCC basados en H

La degradación mecánica de los metales y el daño producido por el hidrogeno puede ocurrir de diferentes maneras (agrietamiento, ampollamiento, formación de hidruros) dependiendo de la forma (atómico o molecular) y fuente del hidrógeno. En el presente trabajo únicamente se enfocará en la fragilización por hidrogeno que implica el agrietamiento de materiales sometidos bajo esfuerzos constantes en presencia de medios en el que el hidrógeno atómico se puede generar en las puntas de las grietas por disociación química de las moléculas de agua o por reacciones

electroquímicas, el cual se adsorbe y difunde a través de la matriz metálica. A continuación, se describirán los modelos más comunes que se han desarrollado para explicar la fragilización por hidrogeno.

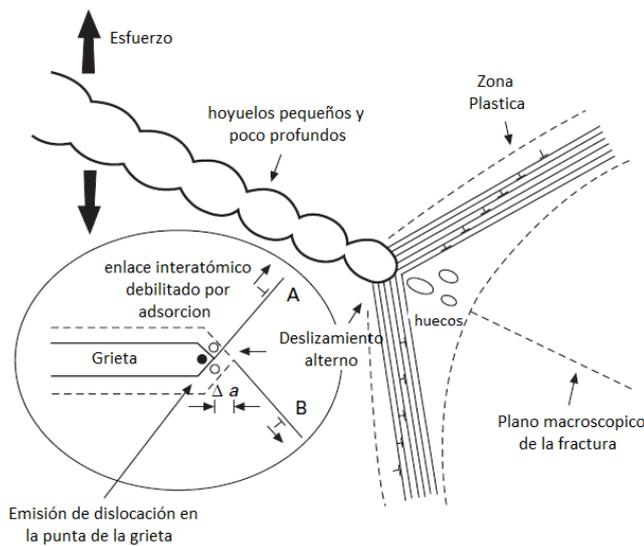
*Mecanismo de descohesión inducida hidrógeno (HEDE):* Se refiere a la separación por tensión secuencial de los átomos del metal debido al debilitamiento de los enlaces interatómicos por la presencia del hidrogeno. HEDE implica la concentración de H en regiones de alto estrés hidrostático donde la red está ligeramente dilatada, en las interfaces entre la matriz/partículas (tales como precipitados o inclusiones), o en los límites de los granos (figura 2.3a).

*Mecanismo de plasticidad localizada inducida por hidrógeno (HELP):* Al igual que HEDE, involucra concentraciones de hidrógeno localizadas delante de la punta de la grieta debido a altos esfuerzos hidrostáticos (o la entrada de hidrógeno en la punta de la grieta), y se basa en la presencia de atmósferas de hidrógeno alrededor o en el núcleo de las dislocaciones, facilitando el movimiento de estas en las regiones localizadas donde se concentra el hidrógeno. HELP establece que el crecimiento de las grietas ocurre por un proceso de coalescencia de microhuecos más localizado que el que ocurriría en medios inertes (figura 2.3b) [60, 36].



**Figura 2.3** Esquemas del a) mecanismo HEDE: debilitamiento de los enlaces interatómicos por (i) hidrógeno en la red (ii) hidrógeno adsorbido e (iii) hidrógeno en las interfaces matriz/partículas; y b) mecanismo HELP [53, 58]

*Mecanismo de emisión de dislocación inducida por adsorción (AIDE):* En AIDE (figura 2.4), la adsorción de especies como el H debilita los enlaces interatómicos en las puntas de las grietas y, por lo tanto, facilita la nucleación de las dislocaciones en lugar de la descohesión. La facilitación de la emisión de dislocación de las puntas de las grietas promueve la coalescencia de la punta de la grieta con huecos formados en la zona plástica antes de las grietas, de modo que se produzcan fracturas macroscópicamente frágiles o fracturas intergranulares.

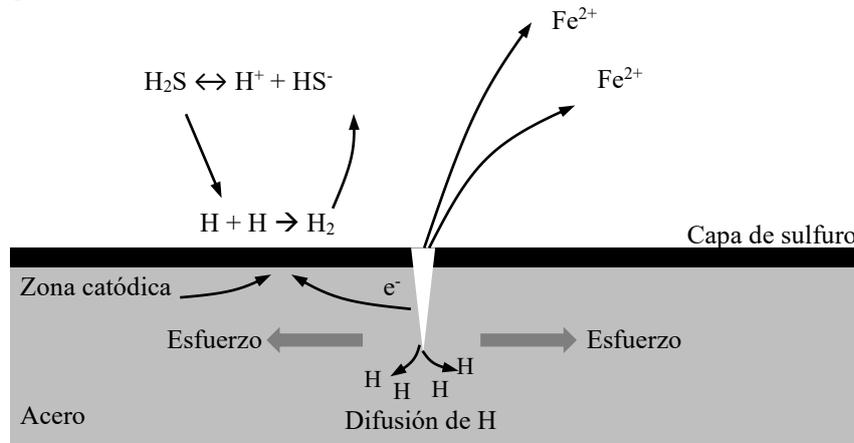


**Figura 2.4** Esquema del mecanismo de AIDE [60].

### 2.2.3 Agrietamiento asistido por esfuerzo y sulfuro (SSC)

El agrietamiento asistido por esfuerzo y sulfuro (SSC) ocurre cuando un material susceptible es sometido a esfuerzos de tensión en medios que contienen  $H_2S$ . El mecanismo por el cual el  $H_2S$  produce fragilización en el acero se muestra en la figura 2.5. Como se mencionó en la sección 2.1, el  $H_2S$  disuelto en la fase acuosa produce iones  $H^+$  los cuales se reducen en H en los sitios catódicos. Una porción del H producido difunde hacia la matriz del metal y se acumula en los huecos e inclusiones. Este H acumulado evita una mayor relajación de la tensión del acero mediante el movimiento de las dislocaciones, dando como resultado la fragilización del acero [2]. El grado de difusión de H en la matriz del metal depende de la presencia de películas de

sulfuro en la superficie, ya que estas películas tienden a aumentar la difusión del H [35].



**Figura 2.5** Mecanismo de SSC [2].

La SSC es considerada como una forma de fragilización por hidrogeno debido a que la pérdida de ductilidad es máxima a bajas velocidades de deformación, potenciales catódicos aplicados muy negativos, a pH bajo y temperaturas cercanas a la temperatura ambiente [23]. Sin embargo, algunos autores consideran a SCC como una forma de SCC en presencia de  $H_2S$ , ya que para la el SCC en algunos materiales puede involucrar la generación e ingreso de H en la punta de la grieta y las características y mecanismos de SCC y fragilización por hidrogeno pueden ser muy similares [61, 58].

#### 2.2.4 Evaluación de la SCC

Las pruebas de SCC se pueden llevar a cabo en especímenes lisos bajo una carga estática a diferentes niveles de tensión, y medir el tiempo de falla del espécimen en el medio. Asimismo, las pruebas se pueden realizar en especímenes pre-agrietados en los que se les aplica una carga constante, y se mide la velocidad de propagación de la grieta ( $da/dt$ ) y el factor de intensidad de esfuerzo (K) que cuantifica la magnitud de la distribución del esfuerzo en la punta de la grieta. Por último, se pueden emplear cargas dinámicas para determinar la susceptibilidad a SCC con la prueba de tensión de velocidad de deformación lenta (SSRT, por sus siglas en inglés) la cual se describirá a continuación.

### 2.2.4.1 Prueba de tensión de velocidad de deformación lenta (SSRT)

La prueba SSRT consiste básicamente en una máquina de tensión llamada M-CERT que tira de un espécimen (liso o preagrietado) que está expuesto en ambiente corrosivo a una velocidad de deformación lenta (velocidades de  $10^{-5}$  a  $10^{-9}$  s $^{-1}$ ), obteniéndose así la curva esfuerzo-deformación del metal [54].

El grado de susceptibilidad a SCC con la prueba de SSRT se evalúa de acuerdo a la norma NACE TM-198 [62], mediante la observación de las diferencias en el comportamiento de las propiedades mecánicas del material en pruebas realizadas tanto en un ambiente específico (la solución de prueba) como en un ambiente controlado (aire) [63]. La susceptibilidad a SCC se puede expresar en términos de la reducción en área (RA), y la elongación ( $\eta$ ) del material de acuerdo con las ecuaciones (2.3), (2.4) y (2.5), respectivamente.

$$RA_{(S,0)} = (D_i^2 - D_f^2)/D_i^2 \quad (2.3)$$

$$I_{RA} = RA_S/RA_0 \quad (2.4)$$

$$I_\eta = \eta_S/\eta_0 \quad (2.5)$$

Los subíndices S y 0 indican que la prueba se realizó en la solución de prueba y en aire, respectivamente.  $D_f$  y  $D_i$  son los diámetros finales e iniciales de la zona delgada de los especímenes respectivamente,  $I_{RA}$  y  $I_\eta$  son los índices de susceptibilidad en función de  $\Psi$  y  $\eta$  respectivamente. De modo similar, se puede evaluar la susceptibilidad por SCC usando la deformación plástica en la falla del material ( $\varepsilon_p$ ) de acuerdo con las expresiones (2.6) y (2.7):

$$\varepsilon_{p(0,S)} = \left[ \frac{\eta_f}{Li} - \left( \frac{\sigma_f}{\sigma_{YS}} \right) \left( \frac{\eta_{LE}}{Li} \right) \right] \quad (2.6)$$

$$I_\varepsilon = \frac{\varepsilon_{pS}}{\varepsilon_{p0}} \quad (2.7)$$

Donde  $\eta_f$  es la elongación final,  $Li$  es la longitud inicial del espécimen en la zona delgada,  $\eta_{LE}$  es la elongación en el límite elástico,  $\sigma_f$  es el esfuerzo en el punto de fractura,  $\sigma_{YS}$  es el esfuerzo en límite elástico e  $I_\varepsilon$  es el índice de

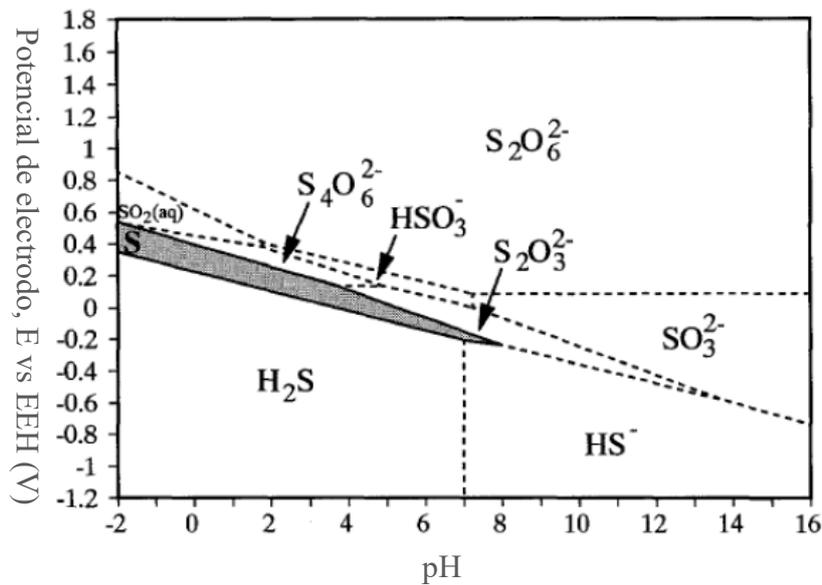
susceptibilidad en términos de la deformación plástica. Los índices ( $I_{RA}$ ,  $I_{\eta}$  e  $I_{\epsilon}$ ) con valores de 0.8-1.0 denotan alta resistencia a SCC, mientras que valores bajos (es decir,  $<0.5$ ) muestran una alta susceptibilidad. Se debe realizar un examen metalográfico complementario para determinar si existe o no SCC sobre las muestras, principalmente cuando existe cierta incertidumbre en la evaluación de las propiedades mecánicas [64].

### **2.3 Uso de soluciones salmuera con tiosulfato para simular soluciones amargas con H<sub>2</sub>S.**

La realización de pruebas de laboratorio para el estudio de corrosión por H<sub>2</sub>S y SSC resulta complicado debido a que el H<sub>2</sub>S es un gas muy tóxico e inflamable, y se requiere de una infraestructura costosa y medidas de seguridad estrictas para su manipulación. En consecuencia, su uso con fines de investigación solo es posible en un número limitado de laboratorios acreditados. Una alternativa para contrarrestar los inconvenientes mencionados anteriormente es simular las condiciones amargas mediante el uso de sustancias que generen H<sub>2</sub>S in situ. Tsujikawa et al [65] fueron los primeros en proponer la posibilidad de reemplazar el H<sub>2</sub>S con tiosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para estudiar la susceptibilidad por picaduras y SCC en aceros en medios amargos. Posteriormente, Kappes [66] confirmó las afirmaciones de Tsujikawa et al y aclaró algunos problemas no resueltos relacionados con la química de las soluciones, la cinética de la generación de H<sub>2</sub>S, la permeabilidad de hidrógeno y la formación de la película sobre el acero al carbono en la solución A NACE TM-0177 con diferentes concentraciones de tiosulfato. Kappes [66] determinó que las soluciones con 10<sup>-4</sup> M y 10<sup>-3</sup> M de tiosulfato pueden reemplazar el burbujeo continuo de mezclas diluidas de H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub>, con presiones parciales de H<sub>2</sub>S que oscilan entre 0.03 y 0.56 kPa.

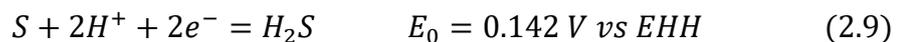
La base termodinámica para el uso del tiosulfato como sustituto del H<sub>2</sub>S se puede explicar con el diagrama de Pourbaix S-H<sub>2</sub>O a temperatura ambiente mostrado en la figura 2.6. En el caso específico del acero UNS S41425

empleado en el presente trabajo de investigación, el potencial de circuito abierto del acero ( $E_{ocp}$ ) en la solución con  $1 \times 10^{-3} M$  tiosulfato (pH 2.7) es alrededor de  $-500 \text{ mV vs } E_{Ag/AgCl}$  ( $-278 \text{ mV vs EEH}$ ), lo cual corresponde a la región estable del  $H_2S$  (figura 2.6) [67].



**Figura 2.6** a) Diagrama de Pourbaix para el sistema S-H<sub>2</sub>O a 25 °C para una actividad de S disuelto de 0.01 [66].

El  $H_2S$  se produce mediante la reducción del tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ) de acuerdo con las reacciones (2.8) y (2.9), las cuales son espontáneas en el  $E_{ocp}$  del acero [68].



Las reacciones (2.8) y (2.9) son dependientes de la reacción anódica del metal, ya que proporciona los electrones necesarios para la reducción del tiosulfato.

En años recientes, se ha reportado en varios estudios el uso exitoso del tiosulfato como sustituto del  $H_2S$  [69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76] . Por ejemplo, Schwartzman et al [72] estudiaron la viabilidad de sustituir el  $H_2S$  por el tiosulfato para evaluar la susceptibilidad a la corrosión por picadura en ambientes ácidos de un SMSS. Ellos aplicaron la técnica de CP en la solución

C de la norma NACE TM0177 (con 3% de H<sub>2</sub>S/Ar) y con 1x10<sup>-3</sup>M de tiosulfato. El comportamiento electroquímico de ambas curvas fue similar, con el potencial de picaduras en 322.5 y 338.8 mV vs E<sub>Ag/AgCl</sub>, respectivamente. Asimismo, la morfología de las picaduras en la superficie del acero fue muy parecida en ambas soluciones.

Por otra parte, Zanotto et al [73] estudiaron el efecto del envejecimiento térmico en la resistencia a la SCC en un acero inoxidable dúplex (LDSS) en la solución A de la norma NACE TM-0177 sin y con tiosulfato a concentraciones de 1x10<sup>-3</sup>M y 1x10<sup>-4</sup>M de tiosulfato. La susceptibilidad a SCC se obtuvo mediante el porcentaje de RA, mostrando el acero una alta susceptibilidad a SCC tanto en condiciones de llegada como envejecido en presencia de tiosulfato a una concentración de 1x10<sup>-4</sup>M.

#### **2.4 Aceros inoxidables supermartensíticos (SMSS).**

Los aceros inoxidables son esencialmente aceros de bajo carbono que contienen al menos 11% de Cr. A partir de este contenido de Cr, se puede formar espontáneamente una película pasiva de óxido de cromo, la cual tiene un espesor de 3-5 nm aproximadamente, que protege la aleación del medio y le confiere el termino de “inoxidable” [77]. Las clasificaciones más comunes de los aceros inoxidables se basan en su microestructura o su principal elemento de aleación. Los aceros inoxidables martensíticos (MSS) son aleaciones de Fe-Cr-C con contenidos de Cr que no exceden el 13% y con contenidos de C medio o alto (hasta 1,2% en peso) y su microestructura es predominantemente martensítica. El acero inoxidable AISI 410 es un ejemplo clásico de esta familia de aceros [36]. Estos aceros fueron utilizados por muchos años para la fabricación de tuberías de líneas de flujo en mar adentro. No obstante, estos aceros presentaban una disminución en su resistencia a la corrosión y fallas en condiciones ambientales agresivos en presencia de H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> o en medios con alta concentración de cloruros [78]. Por lo que el requerimiento de una mayor resistencia a la corrosión, en particular a SSC en combinación con propiedades mecánicas superiores condujo al desarrollo de

los aceros inoxidable supermartensíticos (SMSS). En comparación con sus antecesores, los SMSS contienen Ni, Mo, lo que les confieren una mejor resistencia a la corrosión general y localizada y una mayor resistencia a SSC a temperatura ambiente. Además, los SMSS tienen un menor contenido de C lo que les confiere una mejor soldabilidad [44]. Tal como se muestra en la tabla 2.1, existen tres grados de SMSS descritos como baja, media y alta aleación de acuerdo con los niveles de Ni y Mo en su composición química [79].

**Tabla 2.1** Composición química de los 3 grados de SMSS [79]

Elementos (% en peso)	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	N
Baja	<0.015	1.5	0.2	<0.01	<0.02	11	2	-	<0.01
Media	<0.015	1	0.2	<0.01	<0.02	12	4.5	1.5	<0.01
Alta	<0.015	1	0.2	<0.01	<0.02	12	6	2.5	<0.01

El diseño de un SMSS es un cuidadoso equilibrio en la concentración de los elementos de aleación para obtener un balance entre buenas propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión, evitar la formación de fases indeseables y que el SMSS no muy costoso. A continuación, se resume el papel de cada uno de los elementos de aleación que aparecen en la tabla 2.1.

- El bajo contenido de C reduce la dureza, mejora la tenacidad y permite un mayor contenido de Cr para la resistencia a la corrosión, disminuyendo así la formación de carburos.
- La adición de Ni sirve para estabilizar la austenita y mantener la fase martensítica sin formación de ferrita delta ( $\delta$ ), la cual es una fase indeseable que tiene un impacto negativo en la resistencia a SSC.
- El Mo mejora la resistencia a la corrosión por picadura y al SSC.
- El Si y Mn son utilizados como desoxidantes, este último también es añadido para sustituir un poco de Ni, el cual es más caro, como estabilizador de austenita.
- Los elementos de impureza como S y P siempre se mantienen a concentraciones lo más bajas posibles para mantener una buena trabajabilidad en caliente y reducir la susceptibilidad a SSC [44, 80].

Los valores de algunas propiedades mecánicas de los SMSS están comprendidos dentro de los siguientes rangos: 25–32 HRC de dureza, 650–750 MPa en el  $\sigma_{YS}$  (0.2%), 880–950 MPa para  $\sigma_{UTS}$ , porcentaje de  $\eta$  de hasta el 20% y energías de impacto de hasta 150 J. En cuanto al comportamiento electroquímico, el potencial de picado ( $E_{pit}$ ) de los SMSS varía de 0.18 a 0.3 V [81].

Por otra parte, en comparación con los aceros inoxidable dúplex (DSS), los SMSS poseen un mayor  $\sigma_{YS}$  y  $\sigma_{UTS}$  y son aproximadamente un 25% más baratos. Esta combinación de factores convierte a los SMSS en una de las mejores alternativas para la fabricación de tuberías en líneas de flujo y de perforación para aguas profundas en la industria petrolera. La norma NACE MR0175/ISO 15156 [48] es la encargada de especificar los límites ambientales de los SSMS para su aplicación, tales como una concentración de  $H_2S$  menor a 10 KPa con un  $pH \geq 3.5$  para cualquier combinación de temperatura y concentración de  $Cl^-$  que ocurra en ambientes de producción de petróleo y gas. Los niveles máximos de dureza también se describen en dicha norma.

### 2.5 Inhibidores de corrosión.

Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas que se añaden en pequeñas concentraciones al sistema para reducir la velocidad de corrosión del metal. El parámetro más importante para definir si un inhibidor es adecuado para un metal y medio específicos es su eficiencia de inhibición, el cual es una medida del porcentaje en que disminuye la velocidad de corrosión.

Por su naturaleza química, los inhibidores se clasifican en inorgánicos y orgánicos y por su mecanismo de inhibición, en inhibidores anódicos, catódicos y mixtos [82]. Los inhibidores inorgánicos suelen ser, por un lado, oxianiones como cromatos, molibdatos y nitritos, que actúan como inhibidores anódicos que promueven la pasividad del metal mediante la reparación de

defectos en la capa pasiva y por el otro, están las sales de fosfatos, silicatos o boratos que en soluciones alcalinas inhiben la reducción del  $O_2$  actuando como inhibidores catódicos, además de carbonatos que, debido a su baja solubilidad, precipitan bloqueando los sitios catódicos [83]. Por su parte, los inhibidores orgánicos están compuestos de carbono y otros heteroátomos como nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo, y la presencia de grupos funcionales que sirven como centros activos para la adsorción en la superficie del metal. Estos compuestos suelen actuar como inhibidores mixtos al absorberse tanto en los sitios anódicos como catódicos de la superficie metálica, formando una película protectora. Sin embargo, muchos de los inhibidores orgánicos e inorgánicos utilizados comercialmente son caros, tóxicos y no biodegradables, especialmente los inhibidores inorgánicos como los cromatos, los cuales son cancerígenos. Actualmente, la comunidad científica está dedicando un gran esfuerzo a buscar y producir inhibidores provenientes de plantas que combinen una baja toxicidad con alta eficiencia de inhibición. Este tipo de inhibidores se conocen como "amigables con el medio ambiente", "inhibidores verdes" o "inhibidores ecológicos" [84]. El Ibrahim et al [85] también clasifica a los inhibidores ecológicos en inorgánicos y orgánicos. Ejemplos de los primeros son los inhibidores a base de tierras raras y de los segundos se encuentran los extractos de plantas, frutos y semillas, medicamentos caducados, biopolímeros, aminoácidos, líquidos iónicos y surfactantes. En secciones posteriores se abordarán un poco más sobre los surfactantes, específicamente los surfactantes gemini.

Obot et al [49] realizaron una amplia revisión sobre los inhibidores que se han reportado tanto en publicaciones científicas como en patentes para la mitigar la corrosión amarga en aceros al carbono y aceros inoxidables. Siendo los más empleados los inhibidores base amina, base imidazolina, inhibidores poliméricos y los surfactantes. Ellos recalcan que en la actualidad existe información muy limitada sobre la inhibición de la corrosión localizada y corrosión por picaduras en medios amargos.

### 2.5.1 Isotermas de adsorción

La relación entre la cantidad de inhibidor adsorbido por unidad de área de la superficie del metal y la concentración de las moléculas del inhibidor en la solución a una temperatura específica está dada por la isoterma de adsorción, la cual proporciona información termodinámica básica sobre la naturaleza de la interacción entre la molécula inhibidora y la superficie metálica para determinar si la adsorción es por quimisorción, fisisorción o ambas [86, 87].

En la tabla 2.2 se muestran las isotermas más utilizadas para describir la adsorción de los inhibidores en diferentes superficies metálicas. Donde  $C$  es la concentración del inhibidor,  $\theta$  es la cobertura de la superficie y  $K_{ads}$  es la constante de equilibrio del proceso de adsorción-desorción. La isoterma de Langmuir es el modelo más simple, cuyos postulados establecen la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas, donde todos los sitios de la superficie tienen la misma probabilidad de ser ocupados y no hay interacción entre las moléculas [88]. La isoterma de Frumkin considera las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas mediante el parámetro  $f$ , un valor positivo de  $f$  significa atracción entre las moléculas y un valor negativo, repulsión entre las moléculas. Cuando  $f$  es igual a cero (sin interacciones), la isoterma de Frumkin se reduce a la isoterma de Langmuir. La isoterma de Temkin considera la heterogeneidad de la superficie, mientras que la isoterma de Freundlich se utiliza para sistemas de energía de superficie heterogéneos y para la descripción de la adsorción multicapa con interacción entre las moléculas adsorbidas. Por último, en la isoterma de Flory-Huggins, la adsorción se considera un proceso de sustitución, donde la molécula en solución a adsorberse hace espacio en la superficie metálica desplazando algunas de las moléculas de agua. Esta isoterma también tiene en cuenta el tamaño de las moléculas [89]

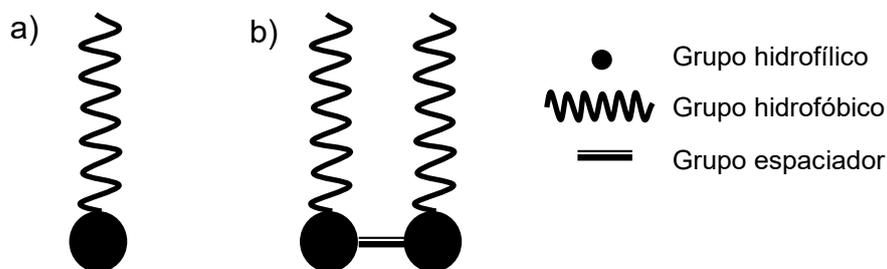
**Tabla 2.2** Isotermas de adsorción más utilizadas para el estudio de inhibidores de corrosión [90, 91, 92].

Isoterma	Modelo	grafico
Langmuir	$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = K_{ads}C$	$\frac{C}{\theta}$ vs $C$
Frumkin	$\left[\frac{\theta}{(1 - \theta)}\right] e^{f\theta} = K_{ads}C$	$\log \frac{\theta}{C(1 - \theta)}$ vs $\theta$
Temkin	$e^{f\theta} = K_{ads}C$	$\theta$ vs $\ln C$
Freudlich	$\theta = K_{ads}C^{1/n}$	$\log \theta$ vs $\log C$
Flory-Huggins	$\frac{\theta}{x(1 - \theta)^x} = K_{ads}C$	$\log(1 - \theta)$ vs $\log C$

C=Concentración del inhibidor,  $\theta$ =Cobertura de la superficie y  $K_{ads}$ =Constante de equilibrio del proceso de adsorción-desorción.

### 2.5.2 Surfactantes Gemini

Los surfactantes son compuestos orgánicos que poseen una estructura anfifílica, es decir, están constituidos en un extremo por grupo polar o hidrofílico (cabeza) y en el otro por un grupo hidrofóbico (cola) que generalmente es una cadena alquílica larga (figura 2.7a). De acuerdo con la naturaleza de la carga del grupo hidrofílico, los surfactantes se pueden clasificar en: aniónicos (carga negativa), catiónicos (carga positiva), zwitteriónicos (ambas cargas) y no iónicos (porción de la molécula con actividad superficial sin carga aparente) [93]. Los surfactantes gemini poseen dos o más grupos hidrofílicos y dos o más cadenas hidrofóbicas unidas por un grupo espaciador (figura 2.7b), el cual puede ser rígido o flexible; corto o largo dependiendo de número de grupos metileno que contenga; y polar o apolar [7].

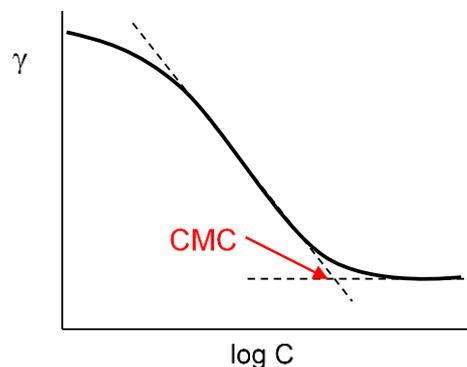


**Figura 2.7** Representación esquemática de un a) Surfactante convencional, b) surfactante gemini:

### 2.5.2.1 Parámetros fisicoquímicos de actividad superficial de los surfactantes.

La adsorción del surfactante en la interfase líquido/aire se considera de gran importancia desde el punto de vista práctico y teórico. A continuación, se definen algunos parámetros de superficie de los surfactantes, los cuales se determinan a partir de la medición de la tensión superficial en la interfase líquido/aire.

**Concentración crítica de micelas (CMC):** La CMC es un parámetro clave para determinar el uso de algún surfactante como inhibidor de corrosión, ya que se relaciona con la eficiencia de inhibición. La CMC es la concentración cuando las moléculas de surfactante comienzan a formar micelas y alrededor de esta concentración, los surfactantes tienden a adsorberse en la superficie y formar una monocapa protectora [94]. La CMC se puede determinar como el punto de inflexión en las gráficas de tensión superficial ( $\gamma$ ) en función del logaritmo de la concentración del surfactante en la solución (figura 2.8) [93].



**Figura 2.8** Gráfico  $\log C$  vs  $\gamma$  para determinar la CMC.

**Efectividad ( $\Pi_{CMC}$ ):** La  $\Pi_{CMC}$  es una medida de la máxima disminución de la tensión superficial que el surfactante puede producir en el disolvente independientemente de la concentración [95]. La  $\Pi_{CMC}$  esta dada por la ecuación (2.10).

$$\Pi_{CMC} = \gamma_0 - \gamma_{CMC} \quad (2.10)$$

Donde  $\gamma_0$  es la tensión superficial del agua a 25°C y  $\gamma_{CMC}$  es la tensión superficial en la CMC.

*Concentración superficial de exceso máxima* ( $\Gamma_{max}$ ): La  $\Gamma_{max}$  es una medida de la adsorción de surfactante en la interfase aire/solución. La concentración del surfactante es siempre mayor en la superficie que en el seno de la solución. El cálculo de la  $\Gamma_{max}$  del surfactante en la interfase aire/agua se puede llevar a cabo mediante la ecuación de Gibbs (2.11):

$$\Gamma_{max} = \frac{-1}{2.303nRT} \left( \frac{d\gamma}{d \log C} \right)_T \quad (2.11)$$

Donde  $d\gamma/d \log C$  es la pendiente de la línea recta por debajo de la CMC en el gráfico de  $\gamma$  vs  $\log C$ , la cual indica una adsorción saturada de las moléculas del surfactante en la interfase; R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta, y n es el número de especies o iones disociados que se originan por la presencia del surfactante. La constante n toma el valor de 1 para surfactantes no iónicos, 2 para un surfactante iónico donde el ion surfactante y el contraión son univalentes, y 3 para un surfactante gemini compuesto por un ion divalente y dos contraiones univalentes [96, 97].

*Área superficial mínima* ( $A_{min}$ ): El  $A_{min}$  se define como el área (en  $\text{nm}^2$ ) ocupada por cada molécula de surfactante en la interfase líquido/aire y puede ser obtenida mediante la ecuación 2.12 [98]

$$A_{min} = \frac{10^{14}}{N_A \Gamma_{max}} \quad (2.12)$$

Donde  $N_A$  el número de Avogadro.

*Energía libre estándar de micelización* ( $\Delta G_{mic}^0$ ): La  $\Delta G_{mic}^0$  se relaciona con el cambio de energía libre asociado con la agregación de las moléculas de surfactante individuales para formar micelas. Por lo tanto, este parámetro termodinámico es una medida de la tendencia del surfactante a formar micelas y se calcula utilizando la ecuación (2.13) [93].

$$\Delta G_{mic}^0 = -RT \ln CMC \quad (2.13)$$

### 2.5.3 Métodos químicos cuánticos

Los métodos químicos cuánticos proporcionan una herramienta para estudiar la estructura y el comportamiento de los inhibidores de la corrosión. Los métodos químicos cuánticos han demostrado ser muy útiles para determinar la estructura electrónica de las moléculas y poder correlacionarla con la eficiencia de inhibición, debido a que el efecto de inhibición depende principalmente de algunas propiedades fisicoquímicas y electrónicas del inhibidor [99]. Estos métodos cuánticos, en específico, la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) se basan en la resolución de la ecuación de Schrödinger para los electrones de un sistema molecular en función de las posiciones de los núcleos atómicos, en un estado estacionario [100]. A continuación, se describen algunos de los parámetros cuánticos que se pueden relacionar con la eficiencia de inhibición de la corrosión:

*Energías de orbitales moleculares de frontera:* El orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO, por sus siglas en inglés) que es el orbital más externo (energía más alta) que contiene electrones. Por su parte, el orbital molecular desocupado de más baja energía (LUMO, por sus siglas en inglés) es el orbital más interno (energía más baja) que tiene espacio para aceptar electrones. La energía del HOMO (está directamente relacionada con el potencial de ionización ( $I_p$ ) y la energía del LUMO con la afinidad electrónica ( $A_e$ ) mediante las ecuaciones (2.14) y (2.15) [99, 101]:

$$I_p = -E_{HOMO} \quad (2.14)$$

$$A_e = -E_{LUMO} \quad (2.15)$$

El Gap de energía ( $\Delta E_{gap}$ ) es la diferencia entre las energías de los orbitales frontera y está dada por la ecuación (2.16):

$$\Delta E_{Gap} = E_{HOMO} - E_{LUMO} \quad (2.16)$$

La capacidad reactiva del inhibidor está estrechamente relacionada con el valor de  $\Delta E_{Gap}$ . Valores bajos de  $\Delta E_{Gap}$  proporcionarán buenas eficiencias de

inhibición, porque la energía necesaria para quitar un electrón del último orbital ocupado de la molécula para su respectiva donación a los orbitales desocupados del metal será baja. [102].

*Dureza química* ( $\eta_Q$ ):  $\eta_Q$  proporciona información sobre la resistencia de una molécula a la transferencia de carga [14].  $\eta_Q$  se calcula con la ecuación (2.17):

$$\eta_Q = -\frac{E_{HOMO} - E_{LUMO}}{2} \quad (2.17)$$

*Electronegatividad* ( $\chi$ ):  $\chi$  se define como la capacidad de un átomo para atraer los electrones en un enlace químico [103]. El valor de  $\chi$  se puede calcular en términos de  $I_p$  y  $A_e$  según la ecuación 2.18.

$$\chi = \frac{I_p + A_e}{2} = -\frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2} \quad (2.18)$$

Valores altos de  $\chi$  sugieren una gran capacidad para atraer electrones del metal, lo que conduce a mayores interacciones y mayor protección contra la corrosión [14].

*Fracción de electrones transferidos* ( $\Delta N$ ): Si una superficie metálica y una molécula inhibidora interactúan, los electrones fluirán desde la entidad menos electronegativa a la más electronegativa hasta que los valores del potencial químico sean iguales. La  $\Delta N$  entre la molécula inhibidora y la superficie del metal se puede calcular mediante la ecuación 2.19 [7].

$$\Delta N = \frac{\chi_M - \chi_{inh}}{2(\eta_M + \eta_{inh})} \quad (2.19)$$

Donde  $\chi_M$  y  $\chi_{inh}$  son la electronegatividad absoluta del metal y el inhibidor, respectivamente; y  $\eta_M$  y  $\eta_{inh}$  son la dureza absoluta del metal y el inhibidor, respectivamente. Para el Fe, el valor teórico de  $\chi_M$  es de 7 eV y el valor de  $\eta_M$  es de 0 eV [104]. Si  $\Delta N < 0$ , los electrones se transfieren de la superficie del metal a la molécula del inhibidor, mientras que si  $\Delta N > 0$  los electrones se transfieren de la molécula inhibidora a la superficie del metal. [101].

*Momento dipolar ( $\mu$ ):* El momento dipolar ( $\mu$ ) es una medida de la polaridad global de una molécula. La unidad de medida de  $\mu$  es el Debye (D).

## 2.6 Técnicas electroquímicas

### 2.6.1 Curvas de polarización (CP) y Resistencia a la Polarización Lineal (LPR)

Las técnicas electroquímicas de corriente directa tienen su piedra angular en la ecuación de Wagner y Traud, la cual relaciona la variación de la corriente medida ( $i_m$ ) en función de la diferencia de potencia o polarización aplicada ( $E - E_{corr}$ ) al sistema electroquímico (ecuación 2.20)

$$i_m = i_{corr} \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_a n F}{RT} (E - E_{corr}) \right] - \exp \left[ \frac{\alpha_c n F}{RT} (E - E_{corr}) \right] \right\} \quad (2.20)$$

Donde  $i_{corr}$  es la densidad de corriente de corrosión,  $E_{corr}$  es el potencial de corrosión,  $n$  es el número de electrones transferidos y  $\alpha_a$  y  $\alpha_c$  son los coeficientes de transferencia de carga.

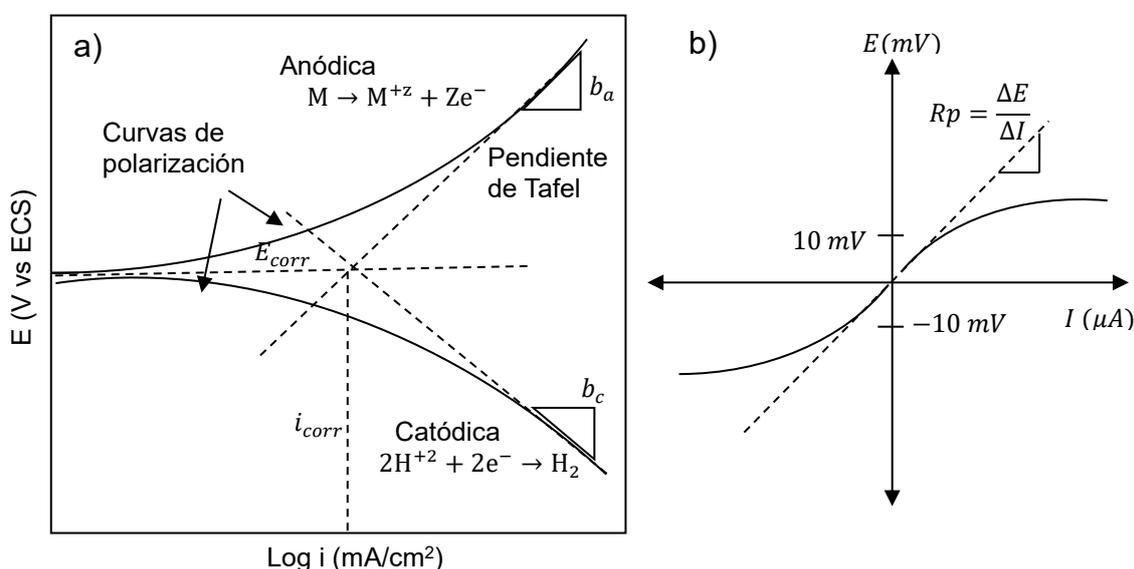
La técnica de CP consiste en la aplicación de altos potenciales elevados del  $E_{corr}$  en sentido anódico y catódico (aproximadamente mayores a  $\pm 300$  mV), en donde la  $i_m$  refleja la cinética de una sola de las reacciones de corrosión, eliminándose uno de los términos de la ecuación (2.20) [105]. El cálculo de la velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) con las CP se realiza con el método de extrapolación de Tafel, que consiste en el trazado de la zona lineal (zona tafeliana) de las ramas anódica y catódica en un diagrama experimental de potencial (E) vs logaritmo de la densidad de corriente (log i), tal como se muestra en la figura 2.9a. La intersección de ambas líneas rectas en el  $E_{corr}$ , es el valor de la  $i_{corr}$ , la cual es directamente proporcional a la  $V_{corr}$  [106].

Por otra parte, en la técnica de LPR se aplica una pequeña polarización a la celda del orden de los  $\pm 10$  mV con respecto al  $E_{corr}$ . El sobrepotencial debe ser pequeño debido a que en la vecindad del  $E_{corr}$ , la variación de la corriente con respecto al potencial es lineal, tal como se observa en la gráfica E vs I de la figura 2.9b. Stern y Geary establecieron la correlación entre la  $i_{corr}$  y la

pendiente de la línea recta ( $\Delta E/\Delta I$ ) con la siguiente expresión, la cual resulta de la linealización de la ecuación (2.21) [105]:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a b_c}{2.3 i_{corr} (b_a + b_c)} = \frac{B}{2.3 i_{corr}} \quad (2.21)$$

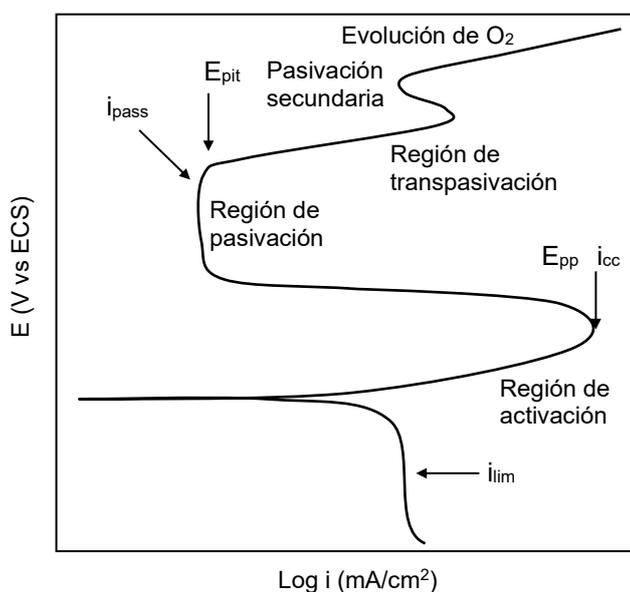
Donde  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente, las cuales tienen valores cercanos a 120 mV/década cuando el proceso de corrosión es controlado por transferencia de carga [107].  $B$  es la constante de Stern-Geary y  $R_p$  es la resistencia a la polarización, también es la pendiente de la recta y es inversamente proporcional a la  $V_{corr}$ .



**Figura 2.9** a) Método de extrapolación de Tafel en las CP y b) Esquema grafico del valor de la  $R_p$  [108].

En términos generales, LPR proporciona un valor puntal e instantáneo de la  $V_{corr}$  del metal bajo estudio, mientras que las CP además de la  $V_{corr}$ , permite obtener información sobre procesos de transferencia de masa en la curva catódica y procesos electroquímicos que ocurren sobre la superficie del metal, tal como se muestra en la figura 2.10. En la curva anódica, existe una región de disolución activa del material, la cual alcanza un pico máximo conocido como densidad de corriente crítica ( $i_{cc}$ ). A medida que aumenta el potencial, el metal se pasiva, es decir, se forma una capa de óxido protectora y la densidad de corriente disminuye a un valor mínimo llamado densidad de

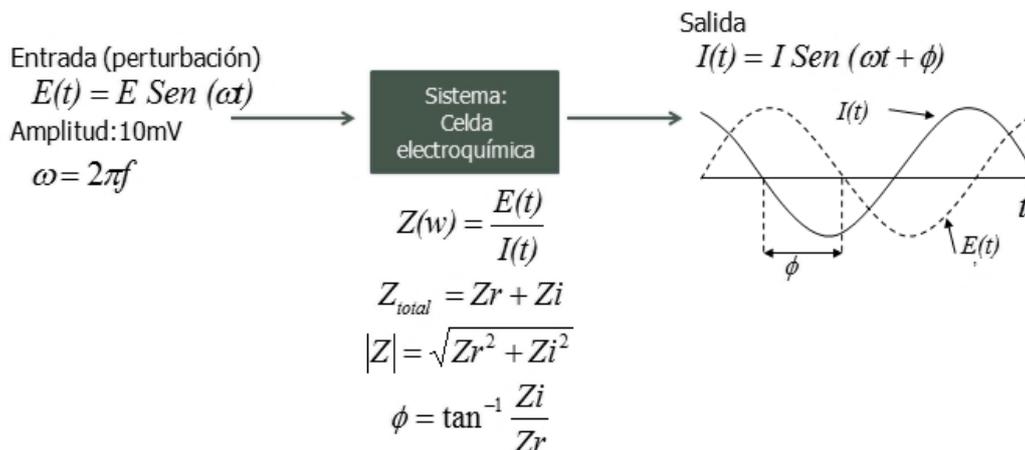
corriente de pasivación ( $i_{pass}$ ) y el potencial en que empieza a disminuir la densidad de corriente es el potencial primario de pasivación ( $E_{pp}$ ). Al seguir aumentando el potencial, se inicia nuevamente un aumento en la densidad de corriente, a este punto se le conoce como potencial de picado ( $E_{pit}$ ). Cuando se excede este punto, ocurre una ruptura local de la capa pasiva y el posterior crecimiento de picaduras [23]. En el caso de la curva catódica, a potenciales más negativos, la densidad de corriente puede alcanzar una densidad de corriente límite ( $i_{Lim}$ ), indicativo de que la concentración de las especies a reducirse tiende a cero en la interfase metal-electrolito y debe difundir hacia la interfase. La  $i_{Lim}$  está en función de las condiciones hidrodinámicas del sistema [109].



**Figura 2.10.** CP anódica y catódica de un metal pasivo donde las especies a reducirse están influenciadas por el transporte de masa [110].

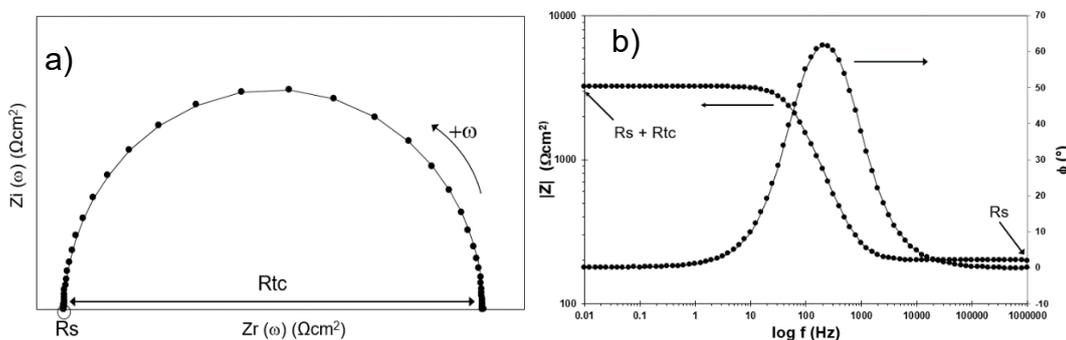
### 2.6.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

EIS es una técnica electroquímica de corriente alterna basada en la aplicación de una señal de perturbación de potencial sinusoidal ( $E(t)$ ) de pequeña amplitud (aproximadamente 10 mV) a un sistema electroquímico bajo estudio a diferentes frecuencias y medir su respuesta en corriente ( $I(t)$ ), en cada una de las frecuencias. El cociente entre  $E(t)$  e  $I(t)$  en función de la frecuencia se conoce como la función de transferencia o impedancia  $Z(\omega)$  [111]. En la figura 2.10 se muestra un esquema del fundamento de la técnica.



**Figura 2.11.** Principio de la técnica de EIS.

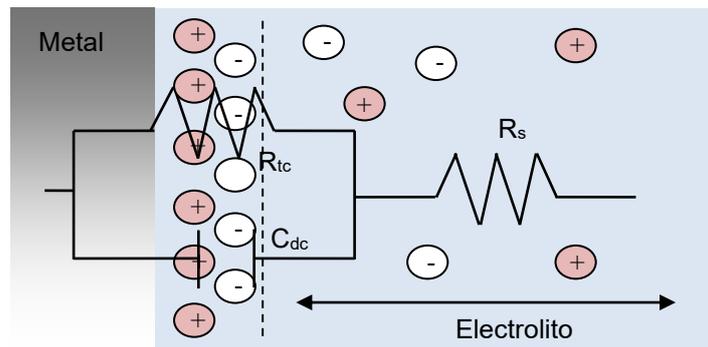
Tal como se muestra en la figura 2.11, la impedancia puede ser representada como un vector definido por el módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) y el ángulo de fase ( $\phi$ ) o bien como un número complejo con su respectiva parte real ( $Zr(\omega)$ ) e imaginaria ( $Zi(\omega)$ ). Mediante las variables anteriores se construyen los diagramas de EIS, los cuales permiten un análisis cualitativo de los datos de EIS y obtener una idea general del comportamiento cinético del sistema bajo estudio. El diagrama de Nyquist es la representación gráfica de  $Zi(\omega)$  vs  $Zr(\omega)$ , mientras que los diagramas de Bode son la representación gráfica del  $|Z|$  y  $\phi$  vs  $\log f$ . Como se observa en la figura 2.12, en ambos diagramas se pueden estimar aproximadamente la resistencia de la solución ( $R_s$ ) y la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ), la cual está asociada directamente con la  $V_{corr}$  [112].



**Figura 2.12** a) Diagrama de Nyquist b) Diagramas de Bode

Existen dos métodos para el análisis cuantitativo de los sistemas electroquímicos mediante EIS. En el primer método se analiza la respuesta de

la impedancia a través del desarrollo de modelos basados en ecuaciones cinéticas y termodinámicas adecuadas al proceso de estudio y en el segundo, se emplean circuitos eléctricos equivalentes (CEE) como modelos de ajuste de los datos de EIS. [113]. La representación de la interfase metal-electrolito en un proceso de corrosión controlado por activación mediante un CEE se muestra en la figura 2.13, en donde  $C_{dc}$  es la capacitancia de la doble capa electroquímica producida por la separación de cargas en la interfase metal-electrolito.



**Figura 2.13** CEE de un proceso de corrosión controlado por activación.

### 2.6.3 Ruido electroquímico (EN)

La técnica de EN consiste en el registro de las fluctuaciones espontáneas de potencial ( $E$ ) y corriente ( $I$ ) que se producen cuando un electrodo se corroe libremente. La medición del ruido de  $E$  se realiza a través de la medición del  $E_{corr}$  con respecto a un electrodo de referencia, y el registro del ruido de  $I$  corresponde a la corriente que pasa entre dos electrodos de trabajo nominalmente "idénticos", cuya  $I$  es medida con un amperímetro de resistencia cero (por sus siglas en inglés, ZRA) [114]. La principal ventaja de EN frente a otras técnicas electroquímicas es que esta permite obtener información del sistema electroquímico sin necesidad de perturbarlo (polarizarlo). Los métodos de análisis de RE se pueden clasificar de acuerdo con las herramientas matemáticas empleadas para llevar a cabo dicho análisis [115, 116]. A continuación, se describen los métodos de análisis empleados en el presente trabajo de investigación.

### 2.6.3.1 Análisis en el dominio del tiempo.

En el dominio del tiempo, el primer método de análisis empleado suele ser la inspección visual de las señales, en donde se trata de detectar la existencia de ciertas características que se puedan relacionar con los diferentes mecanismos de corrosión. Una característica importante es la presencia o ausencia de transientes, que son fluctuaciones rápidas, de las señales de E o I. Otra herramienta utilizada para el análisis en este dominio es la aplicación de métodos estadísticos. Los parámetros estadísticos más importantes son la Resistencia de Ruido ( $R_n$ ) y el Índice de localización (IL), los cuales se obtienen de las ecuaciones (2.22) y (2.23), respectivamente.

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I} \quad (2.22)$$

$$IL = \frac{\sigma_I}{I_{RMS}} \quad (2.23)$$

onde  $\sigma_E$  y  $\sigma_I$  son la desviación estándar de las señales de E y I respectivamente, y  $I_{RMS}$  es la raíz cuadrática media de I.  $R_n$ , al igual que la  $R_p$ , se emplea como indicador de la resistencia a la corrosión del metal bajo estudio y el valor de IL se ha utilizado para distinguir entre los diferentes tipos de corrosión [117, 118]

### 2.6.3.2 Análisis en el dominio de la frecuencia.

El dominio de la frecuencia puede proporcionar más información bajo inspección visual de la que estaría disponible en el dominio del tiempo. Por ejemplo, los transientes en el dominio del tiempo pueden ser difíciles de determinar visualmente, como resultado de la superposición de eventos de ruido; sin embargo, en el dominio de la frecuencia, la amplitud de los transientes está asociada con la frecuencia específica del fenómeno involucrado y, por lo tanto, puede determinarse más fácilmente [119]. El parámetro más empleado para el análisis en este dominio es la densidad de potencia espectral (PSD), el cual es un gráfico que contiene la amplitud de las distintas frecuencias presentes en una señal. El método más utilizado para

estimar la PSD es la transformada rápida de Fourier (FFT), el cual expresa a la señal como una combinación de funciones senos y cosenos. La pendiente del grafico PSD (en una escala logarítmica) se suele usar para diferenciar entre los tipos de corrosión que ocurren en el sistema [120].

**2.6.3.3 Análisis de EN con la transformada de Wavelet.**

El análisis de datos mediante el uso de wavelets es una herramienta matemática que se plantea como una alternativa al análisis mediante la FFT. En el análisis con Wavelet, se suele utilizar la transformada rápida de wavelet (FWT), cuyo algoritmo consiste en que una señal de EN (serie de tiempo)  $X_n$  ( $n=1 \dots N$ ), se puede representar como una combinación lineal de funciones básicas  $\Phi_{j,k}$  y  $\Psi_{j,k}$  que se generan a partir de una pareja de funciones denominadas wavelets madre  $\Psi(t)$  y wavelets padre  $\Phi(t)$  mediante procesos de dilatación de escala y traslación en el tiempo. Para la descomposición completa de una señal de longitud finita,  $2^j=N$ . Entonces, la serie de tiempo se representa como se muestra en la ecuación (2.24):

$$x(t) = \sum_k s_{j,k} \Phi_{j,k}(t) + \sum_k d_{j,k} \Psi_{j,k}(t) + \sum_k d_{j-1,k} \Psi_{j-1,k}(t) + \dots + \sum_k d_{1,k} \Psi_{1,k}(t) \quad (2.24)$$

Donde  $j$  y  $k$  pertenecen al conjunto de números enteros,  $k=1,2 \dots N/2$ ,  $N$  es el número de datos de la señal, y  $j=1,2, \dots, J$ ,  $j$  es un número natural pequeño que depende de  $N$  y  $s$  y  $d$  son los coeficientes de detalle y coeficientes de aproximación, respectivamente. Cada conjunto de coeficientes,  $D_1, D_2, \dots, D_j$  y  $S_j$  se le denomina cristal. El conjunto de coeficientes de aproximación,  $S$ , contiene información sobre la tendencia general de la señal y el conjunto de coeficientes de detalle,  $D$ , contiene información sobre las fluctuaciones locales en la señal [121]. El intervalo de escala para cada cristal esta dado por:

$$(C_1^j, C_1^j) = (2^j \Delta t, 2^{j-1} \Delta t) \quad (2.25)$$

donde  $\Delta t$  es el intervalo de muestreo. Los resultados de la transformada Wavelet se pueden representar utilizando la distribución de energía de los cristales [122]. La energía,  $E$ , de una señal,  $x_n$ , que contiene  $N$  número de

puntos de datos, está dada por la ecuación (2.25):

$$E_{Xn} = \sum_{n=1}^N x_n^2 \quad (2.25)$$

La fracción de energía de cada cristal se estima mediante las siguientes ecuaciones:

$$:E_j^d = \frac{1}{E_{Xn}} \sum_{n=1}^{N/2^j} d_{j,n}^2 \quad j = 1, \dots, J \quad (2.26)$$

$$E_j^s = \frac{1}{E_{Xn}} \sum_{n=1}^{N/2^j} s_{j,n}^2 \quad j = 1, \dots, J \quad (2.27)$$

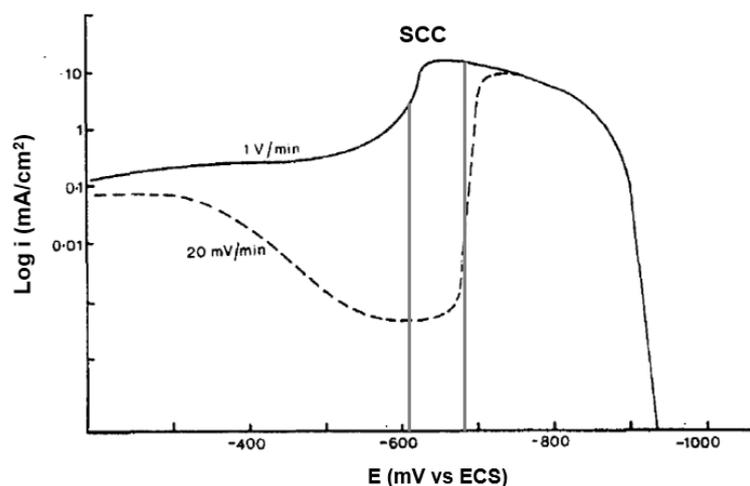
La representación de la energía relativa acumulada por cada cristal frente al nombre del cristal,  $j$ , se denomina diagrama de distribución de energía (EDP). Los diagramas EDP pueden considerarse como una “huella dactilar” para identificar el tipo de corrosión al cual se encuentra sometido el sistema. Los coeficientes correspondientes a pequeña escala estarían relacionados con un proceso de corrosión uniforme mientras que los cristales de gran escala lo estarían con un proceso de corrosión localizada [123].

#### 2.6.4 Método electroquímico para la valoración de la susceptibilidad a SCC (Curvas de polarización potenciodinámicas)

Las curvas de polarización potenciodinámicas permiten predecir los intervalos de  $E$  en donde puede ocurrir la SCC. La técnica consiste, primeramente, en hacer un barrido de  $E$  en sentido anódico a una velocidad de barrido alta (1000 mV/min aproximadamente), para indicar las regiones en donde es probable una actividad anódica intensa, y, en segundo lugar, en las mismas condiciones se realiza una velocidad de barrido lenta (10 mV/min aproximadamente), que indicará las regiones en donde es probable cierta inactividad. El barrido rápido se realiza con el fin de minimizar la formación de la película de productos de corrosión, mientras que la velocidad de barrido lenta es para darle tiempo suficiente a la superficie para que se forme la película, de manera que, la diferencia del comportamiento en las dos curvas indicará el rango de  $E$  dentro

del cual el agrietamiento por SCC es probable. La figura 2.14 muestra un ejemplo de las curvas de polarización anódica a dos velocidades de barrido para un acero dulce en una solución de  $\text{CO}_3^{2-}$ - $\text{HCO}_3^-$ , mostrando que el rango de E de susceptibilidad a SCC fue entre los -600 y -700 mV vs ECS. Sin embargo, la interpretación de la posición exacta del rango de E podría parecer subjetiva, puesto que el E entre -400 y -600 mV también existen diferencias apreciables entre las densidades de corriente anódicas asociadas a las curvas de barrido rápido ( $i_{af}$ ) y barrido lento ( $i_{as}$ ). Parkins [124] propuso que el rango de E se define tomando cualquiera de los siguientes criterios:

- Las  $i_{af}$  por debajo de  $1 \text{ mA/cm}^2$  deben considerarse como insignificantes,
- El valor de la diferencia de las densidades de corriente ( $i_{af} - i_{as}$ ) dividida por la  $i_{as}$  a un E dado, debe ser mayor a 1000.

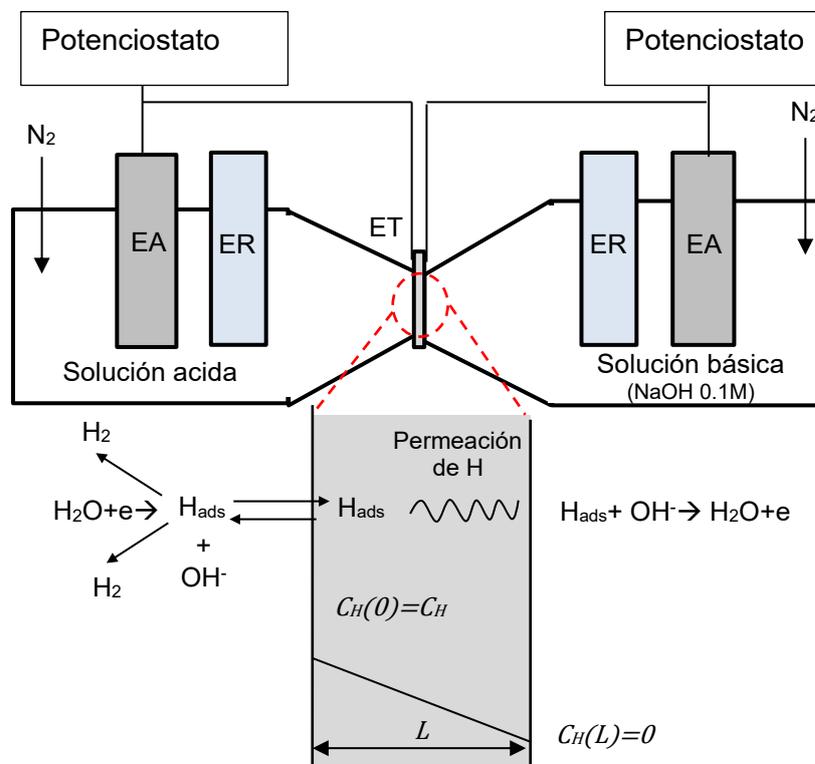


**Figura 2.14** Curvas de polarización potenciodinámicas del acero dulce (C-Mn) en  $1 \text{ N Na}_2\text{CO}_3 + 1 \text{ N NaHCO}_3$  a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  [124]

### 2.6.5 Prueba de permeación de hidrogeno

Debido a la importancia práctica del transporte del hidrógeno en la susceptibilidad a la fragilización por hidrogeno en los materiales, muchas investigaciones en diferentes aleaciones sobre este fenómeno abordan la difusión de H utilizando la técnica de permeación electroquímica de hidrogeno, ya sea en condiciones de polarización catódica o en un medio amargo [125]. Cabe señalar que, aunque la polarización electroquímica cambie las condiciones de la superficie metálica y la difusividad de hidrógeno medida tal

vez no refleja completamente la difusión real que se tendría lugar sobre el metal en condiciones normales, esta prueba puede proporcionar información valiosa sobre parámetros de difusión de y sitios de atrapamiento de H [126]. Las mediciones de permeación de hidrogeno se llevan a cabo mediante la técnica de Devanathan-Stachurski [127]. El principio de esta técnica (figura 2.15) consiste en generar un gradiente de concentración de hidrógeno entre dos celdas separadas por una membrana de la muestra metálica. Una de las celdas contiene una solución con alta concentración de iones  $H^+$  (solución acida) en donde el lado de la membrana correspondiente a dicha celda se polariza catódicamente o se deja a potencial de circuito abierto y ocurre la producción de H por la reducción de los iones  $H^+$  que se adsorben sobre la membrana. Por su parte, la otra celda contiene una solución básica y el lado de la membrana correspondiente se polariza anódicamente para oxidar en  $H^+$  el H que difundió a través de la red metálica debido al gradiente de concentración de H [128].



**Figura 2.15** Esquema de la técnica de permeabilidad de hidrogeno por el método Devanathan-Stachurski [36].

La densidad de corriente requerida para la oxidación del H es una medida directa de la cantidad de H que emerge de la pared metálica. Idealmente, esta corriente aumenta hasta alcanzar un valor estable, y se le denomina densidad de corriente de permeación de hidrógeno atómico en estado estacionario ( $i_p^{ss}$ ) (ecuación 2.28):

$$i_p^{ss} = F \frac{D_{lat} C_0}{L} \quad (2.28)$$

Donde  $D_{lat}$  es el coeficiente de difusión de H a través de la red metálica,  $C_0$  es la concentración superficial de hidrógeno difusible en el lado catódico, controlada por el potencial y el medio,  $L$  es el espesor de la membrana y  $F$  la constante de Faraday. Por último, el valor del coeficiente de difusión efectivo  $D_{eff}$  (cm<sup>2</sup>/s) se puede estimar con la ecuación (2.29):

$$D_{eff} = \frac{L^2}{6t_L} \quad (2.29)$$

Donde  $t_L$  es el tiempo transcurrido para que la corriente de oxidación del hidrógeno alcance el 63% del valor en estado estacionario [129].

## CAPITULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL

**3.1 Material**

El metal bajo estudio es el acero inoxidable supermartensítico UNS S41425. La composición química del UNS S41425 se muestra en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Composición química del UNS S41425 (porcentaje en peso, %e.p.)

Elem.	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	P	Cu	N	Fe
%e.p.	0.02	0.75	0.3	13.5	4.7	1.7	0.0003	0.016	0.07	0.07	Balance

De acuerdo con la información proporcionada por el fabricante FORONI S.p.A, el tratamiento térmico del acero UNS S41425 en condiciones de llegada fue austenitización a 932°C por 30 min/pulgada, seguido de 1h de enfriamiento en aire por debajo de los 32°C, posteriormente se realizó un revenido a 611°C durante 11 h y enfriamiento en aire [130].

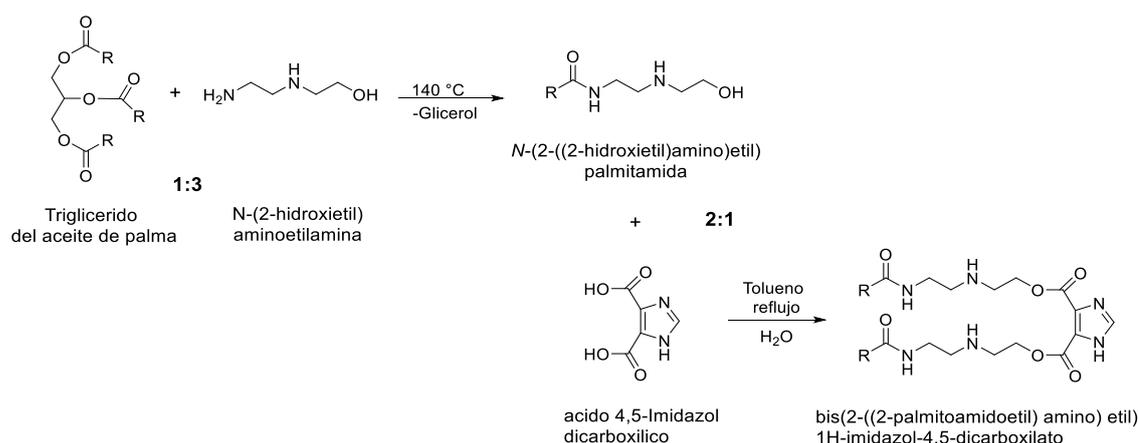
**3.2 Preparación del electrólito.**

El electrólito de prueba es la solución A señalada en la norma NACE TM177-96 [25]. La solución A esta compuesta por 0.5% de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ) y 5% de cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) en peso y saturada con  $\text{H}_2\text{S}$ . Sin embargo, se implementará una variación de la solución A al sustituir al  $\text{H}_2\text{S}$  por tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )  $1 \times 10^{-3}\text{M}$ , debido a que el  $\text{H}_2\text{S}$  es difícil de manipular por ser un gas tóxico e inflamable y se requieren características especiales de seguridad. Por último, la solución A fue desaireada con  $\text{N}_2$  para evitar la reacción del sulfuro con el oxígeno la cual produce óxido de azufre.

**3.3 Obtención del Gemini surfactante derivado del aceite de palma**

La síntesis del inhibidor se realizó en dos etapas, tal como se muestra en la figura 3.1 En la primera etapa, el aceite de palma se transformó en amida grasa mediante la aminólisis directa del aceite con hidroxietil etilendiamina en una relación molar 1:3, respectivamente. La mezcla se agitó en un matraz de bola durante 2 horas a una temperatura de 140 °C. El progreso de la reacción se confirmó mediante cromatografía en capa fina (TLC). Las condiciones de

TLC fueron el uso de sílice como soporte y una solución de heptano-acetato de etilo (relación en volumen 9:1) como eluyente. El producto de la reacción se lavó con salmuera caliente para eliminar el glicerol y posteriormente se secó al vacío. En la segunda etapa, se llevó a cabo la reacción de condensación de 2 moles de la amida grasa con 1 mol de ácido 4, 5-imidazoldicarboxílico, en tolueno (relación 7:1) a reflujo durante 6 hrs. El sistema fue equipado con un aparato Dean Stark, para eliminar el agua y completar la reacción. Al igual que la primera etapa, el progreso de la reacción se registró con TLC, con la diferencia de que se usó una solución metanol-cloruro de metileno (2:8) como eluyente y una solución de bromocresol verde como revelador. Después de haberse completado la reacción, se eliminó el disolvente y se obtuvo el producto en forma de una pasta ligeramente amarilla.



**Figura 3.1** Síntesis del surfactante gemini. R son las cadenas alquílicas de ácidos grasos presentes en el aceite de palma.

### 3.4 Caracterización química del aceite de palma, amida grasa y surfactante Gemini

Para conocer el perfil de los ácidos grasos contenidos en el aceite de palma, el triglicérido fue transesterificado. El éster metílico del ácido graso se analizó mediante cromatografía de gases con un detector de ionización de llama (GC-FID). Los picos de ésteres metílicos de los ácidos grasos se identificaron haciendo coincidir sus tiempos relativos con los de los estándares comerciales. Por otra parte, se determinaron los grupos funcionales presentes

en el aceite de palma, la amida grasa y el surfactante gemini mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) con un Espectrofotómetro Bruker Alpha. Por último, la caracterización molecular del surfactante gemini se realizó con Resonancia magnética nuclear del protón (RMN-H1) en un equipo Bruker Avance III de 300 MHz.

### **3.5 Mediciones de la tensión superficial del surfactante gemini.**

Con el objetivo de determinar propiedades de actividad de superficie del surfactante gemini, se realizaron mediciones de la tensión superficial ( $\gamma$ ) del surfactante gemini a diferentes concentraciones (intervalo de  $5 \times 10^{-7}$  a  $1 \times 10^{-4}$  M) en agua destilada se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un tensiómetro Tantec ST-PLUS mediante el método de la placa de Wilhelmy. Las mediciones se realizaron por triplicado para cada concentración. La  $\gamma$  del agua destilada fue de 70.65 mN/cm.

### **3.6 Cálculos cuánticos mediante química computacional**

El cálculo de los parámetros cuánticos de la molécula del surfactante gemini se realizó con el programa Gaussian 09 utilizando el método DFT con el funcional B3LYP, el cual está compuesto por el funcional de intercambio Becke 3 (B3) y el funcional de correlación Lee-Yang-Parr (LYP), con los orbitales expandidos en un conjunto base 6-31G (d). Además, se empleó el modelo continuo de solvatación IEFPCM, usando al agua como solvente. Esto para encontrar la optimización o estado fundamenta de la molécula en fase acuosa. La construcción de las moléculas de los inhibidores y la configuración de los cálculos se llevó a cabo en la interfase del software Gauss View 5.0.

### **3.7 Pruebas electroquímicas**

Las pruebas electroquímicas se efectuaron en un potenciostato marca Gamry modelo Interface 1000. La celda electroquímica (figura 3.2) consistió en un matraz de bola con 5 bocas con un arreglo de 3 electrodos:

- Electrodo de trabajo (ET): Especímenes del UNS S41425

- Electrodo auxiliar (EA): Barra de grafito
- Electrodo de referencia (ER): Electrodo de Ag/AgCl ( $E_{Ag/AgCl}$ )

En primera instancia, las pruebas electroquímicas se realizaron en condiciones estáticas, con especímenes embebidos en resina epoxica. El área expuesta de los especímenes fue de  $2.8352 \text{ cm}^2$ . El barrido de concentración del inhibidor fue de 0, 5, 10, 25, 50 y 100 ppm en un tiempo de exposición de 24 hrs.



**Figura 3.2** Celda electroquímica para condiciones estáticas.

Antes de cada prueba electroquímica, la solución se burbujeó con  $N_2$  durante una hora para remover el oxígeno del sistema. Después se colocó el electrodo de trabajo en la solución y se dejó precorroer durante 30 min y posteriormente se midió el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) entre el ET y el ER, para asegurar condiciones estables antes de aplicar la prueba. A continuación, se enlistan las pruebas electroquímicas y los parámetros que se aplicaron para la evaluación del comportamiento electroquímico del acero UNS S41425 en la solución amarga y el grado de inhibición de la corrosión del Gemini surfactante.

- *Resistencia a la polarización Lineal (RPL)*: Prueba basada en la norma ASTM G59-97 [131]. El sobrepotencial aplicado fue de  $\pm 15 \text{ mV}$  con respecto al  $E_{corr}$  con una velocidad de barrido de  $1 \text{ mV/s}$ .
- *Curvas de Polarización (CP)*: Las CP se llevaron a cabo en base a las normas ASTM G5-94 [132] y ASTM G 61-86 [133]. Se implementaron

CP convencionales y CP cíclicas. En las primeras se aplicó un sobrepotencial de -0.8 a +1 V con respecto al  $E_{corr}$  y en las segundas, se aplicaron los mismos potenciales de las CP convencionales, seguido de un barrido de potencial en sentido catódico para obtener la curva de histéresis. La velocidad de barrido de potencial fue de 1mV/s.

- *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)*: Se aplicó una amplitud de perturbación de  $\pm 10$  mV en un intervalo de frecuencias de 10000 a 0.01 Hz, tomando como lectura 10 puntos por cada década de frecuencia.
- *Ruido electroquímico (RE)*: En el caso de RE, el arreglo de la celda electroquímica sufre una modificación, ya que se empleó un segundo electrodo de trabajo (ET2) nominalmente idéntico a ET1. ET2 sustituye al electrodo auxiliar de grafito en la celda electroquímica. Las mediciones de RE se obtuvieron en un amperímetro de resistencia cero (ZRA) de ACM instruments. Dichas mediciones consistieron en series de tiempo del potencial entre ET1 y ER y series de tiempo de corriente entre ET1 y ET2. La frecuencia de muestreo y longitud de las series de tiempo fue 1 Hz y 1024 segundos, respectivamente.

### 3.8 Condiciones hidrodinámicas

Después de determinar la concentración óptima del inhibidor en condiciones estáticas, es decir, la concentración en la cual se presenta una mayor eficiencia de inhibición de la corrosión se procedió a evaluar el comportamiento del inhibidor en condiciones hidrodinámicas con la ayuda de un Electrodo de Cilindro Rotatorio (RCE) de acuerdo con la norma ASTM G185 [134]. En la tabla 3.2 se muestra las velocidades de rotación utilizadas en RPM, su respectiva velocidad periférica ( $V_p$ ) en m/s, el número de Reynolds (Re) y la tensión de corte del flujo ( $\tau_{corte}$ ) en N/m<sup>2</sup>, los cuales fueron calculados con las siguientes ecuaciones:

$$V_p = RPM * \frac{\pi D}{60} \quad (3.1)$$

$$Re = \frac{V_p D}{\nu} \quad (3.2)$$

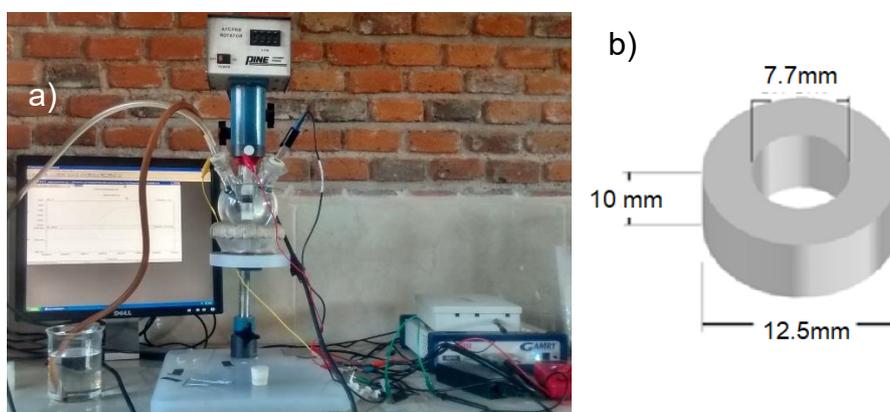
$$\tau_{corte} = 0.079 Re^{-0.3} \rho V_p^2 \quad (3.3)$$

Donde  $D$  es el diámetro externo de la probeta cilíndrica (ver figura 3.3b),  $\nu$  es la velocidad cinemática de la solución. Se utilizó un valor de  $\nu = 9.31 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  para la solución A de la norma NACE TM-177 que tiene 5% en peso de NaCl [66]. En el RCE, en valores de  $Re < 100$ , el flujo se encuentra en régimen laminar, mientras que la zona de transición se ubica entre un  $Re$  de 100-200 [135]. Por lo tanto, las condiciones hidrodinámicas en el presente estudio fueron flujo turbulento.

**Tabla 3.2** Valores de  $V_p$ ,  $Re$  y  $\tau_{corte}$  correspondientes a la velocidad de rotación.

RPM	$V_p$ (m/s)	Re	$\tau_{corte}$ (N/m <sup>2</sup> )
0	0	0	0
100	0.115	1361	0.14
1000	1.152	13610	7.21
2000	2.303	27220	23.43

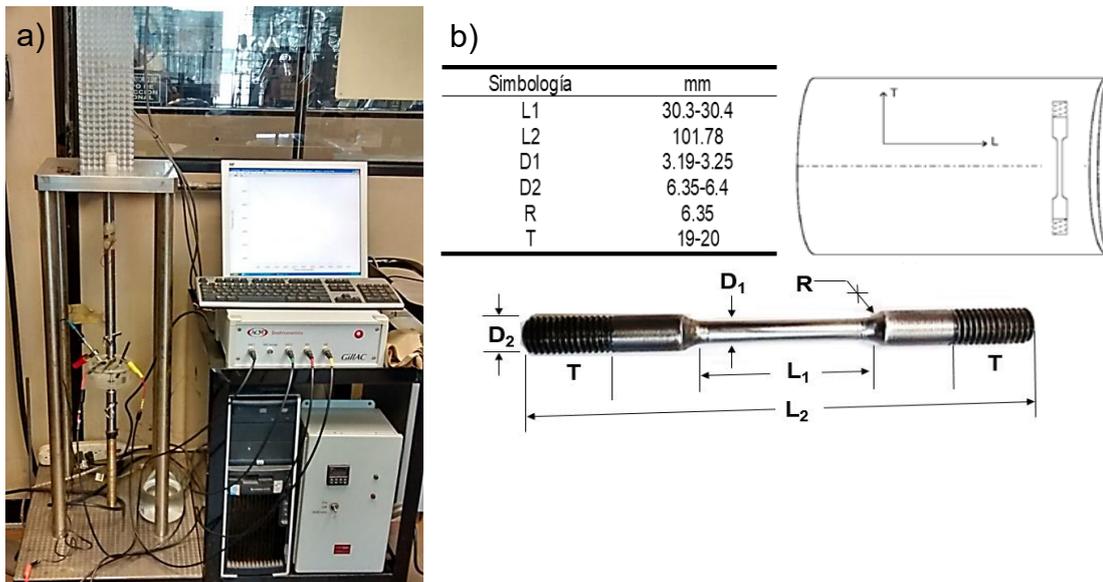
El montaje de la celda en el RCE y las dimensiones de las probetas cilíndricas se muestran en la figura 3.3. El área expuesta de los cilindros fue de 3.927 cm<sup>2</sup>. Las pruebas electroquímicas aplicadas en condiciones hidrodinámicas fueron RPL, CP y EIS con los parámetros mostrados en la sección anterior.



**Figura 3.3** a) RCE y b) Dimensiones de las probetas del RCE

**3.9 Pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta (SSRT)**

Las pruebas SSRT se realizaron en una máquina M-CERT marca Inter-Corr (figura 3.4a) con capacidad de carga de 44 kN y una extensión total de 50 mm. La velocidad de deformación empleada fue de  $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  y las probetas cilíndricas de tensión del acero inoxidable UNS S41425 fueron maquinadas de acuerdo con las especificaciones de la figura 3.4b. La prueba SSRT se llevó a cabo tanto en aire como en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con una concentración de 0, 5, 25, 50 y 100 ppm del inhibidor con el fin de determinar la susceptibilidad del UNS S41425 a SCC de acuerdo con la norma NACE TM198 [62]. Las pruebas electroquímicas de EIS y EN se llevaron de a cabo de manera simultánea con la prueba SSRT mediante un potencióstato ACM Instruments. En el caso de EN, las mediciones del ruido en I se obtuvieron entre dos probetas SSRT del mismo material y de las mismas dimensiones.



**Figura 3.4** a) Máquina CERT, b) Dimensiones de la probeta utilizada para la prueba de SSRT

### 3.10 Pruebas de permeabilidad de hidrogeno

Con el fin de estudiar la difusión de hidrogeno en el SSMS, se realizaron mediciones de permeación de hidrogeno mediante la técnica de Devanathan-Stachurski [127]. En la figura 3.5 se muestra la celda utilizada para las mediciones de permeabilidad de hidrogeno. En ambas celdas se utilizó un potencióstato, un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y grafito como electrodo auxiliar. Las dimensiones de las membranas del acero UNS S41425 fueron de 20x30 mm y un espesor de 360  $\mu\text{m}$ , se pulieron hasta la lija de SiC grado 1200 y el área efectiva expuesta en las celdas fue de 0.7854  $\text{cm}^2$ . Una vez que se colocó la membrana entre las dos celdas, en la celda de oxidación de H se usó una solución de 0.1M NaOH desaireada con  $\text{N}_2$ , y se polarizó anódicamente a un potencial constante de +250 mV vs  $E_{\text{Ag/AgCl}}$ , registrando la densidad de corriente generada en función del tiempo. Se decidió no depositar paladio sobre la superficie expuesta en la celda de oxidación, ya que la película pasiva del acero UNS S41425 se puede considerar lo suficientemente estable en la solución básica y puede permitir una buena recombinación del hidrógeno. Una vez que se alcanzó el valor mínimo y estable de densidad de corriente, se llenó la celda de reducción de H con la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  desaireada con  $\text{N}_2$  y se polarizó catódicamente a -1000 mV vs  $E_{\text{Ag/AgCl}}$ . Posteriormente se tomaron las lecturas de densidad de corriente de oxidación del hidrógeno.



**Figura 3.5** Celda electroquímica para las pruebas de permeabilidad de hidrogeno.

**3.11 Análisis superficial mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)**

El análisis superficial para determinar la morfología de corrosión después de que las probetas fueron expuestas en la solución con y sin el inhibidor se realizó en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) SU5000 de HITACHI. Por otro lado, se realizó un microanálisis elemental en puntos y superficies sobre las probetas metálicas con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDS) Bruker XFlash 6|60, con el fin de determinar la composición química de los productos de corrosión y la capa formada del inhibidor. hydro

En el caso de los especímenes para la prueba SSRT, una vez fracturados se limpiarán por decapado de acuerdo con la norma ASTM G1-90 [136], para su posterior examinación en el FESEM para determinar el tipo de fractura y el agrietamiento secundario del espécimen.

**3.13 Determinación de la fracción de austenita retenida ( $\gamma_r$ ) mediante difracción de rayos X (XRD)**

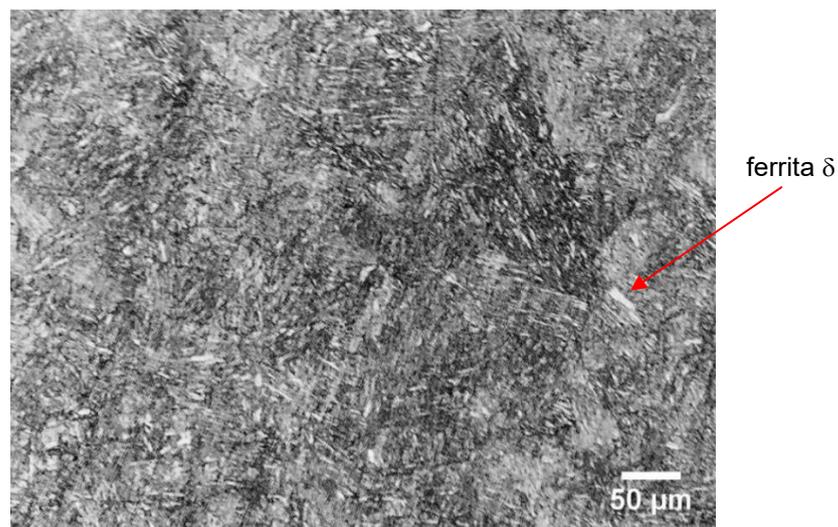
Se realizó la preparación metalográfica del espécimen del SSMS UNS S41425 para la obtención de las fases presentes en la microestructura mediante un difractómetro de rayos X 2D Phaser Bruker, en un intervalo  $2\theta$  de 35 a 100° y una velocidad de barrido de 0.5  $2\theta$ /min.

Las fracciones en volumen de martensita ( $\alpha''$ ) y austenita retenida ( $\gamma_r$ ) en el acero se determinaron a partir de los difractogramas de XRD mediante el método de Rietveld utilizando el software MAUD. Esta técnica no requiere calibración externa y proporciona contenidos de austenita precisos cuando la fracción en volumen supera el 2%. Sin embargo, el contenido de austenita retenida suele ser subestimado con la presente técnica [36].

## IV. RESULTADOS

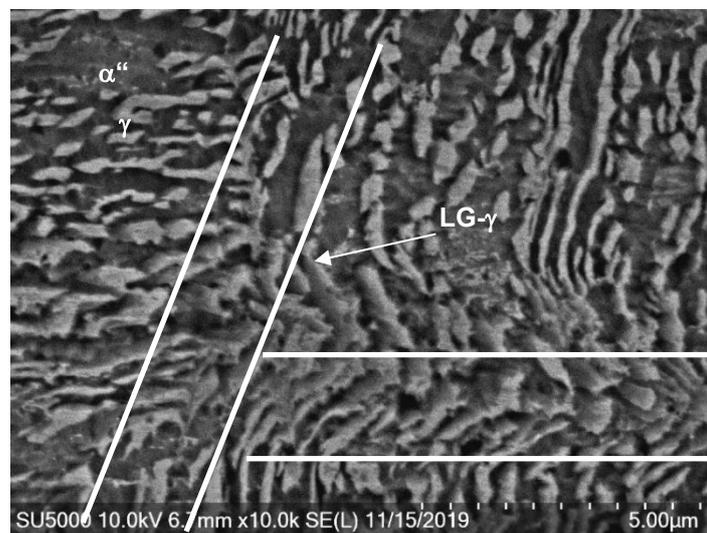
### 4.1 Microestructura del SSMS UNS S41425

En la figura 4.1 se muestra la micrografía de la microestructura del acero UNS S421425 después de ser atacado con el reactivo Vileila. La microestructura consistió principalmente en martensita revenida en forma de listón con austenita retenida finamente dispersa entre los listones de martensita. La austenita retenida suele ser el resultado de una transformación martensítica incompleta debido a la temperatura de enfriamiento inicial y la duración del procedimiento de enfriamiento. También puede introducirse mediante el tratamiento térmico que sigue al enfriamiento, el revenido. Cuando esta fase se distribuye finamente entre los listones martensíticos, disminuye la dureza de la aleación y mejora su ductilidad [137]. Por otro lado, también se observaron granos alargados de ferrita  $\delta$ . La presencia de esta fase puede ser resultado de las variaciones en el equilibrio entre los elementos estabilizadores de ferrita y austenita. Por un lado, el Cr y Mo son elementos estabilizadores de ferrita, mientras que, por el otro, el Ni y Mn son estabilizadores de austenita, los cuales evitan la aparición de ferrita  $\delta$ , sin embargo, pueden quedar algunas trazas en la microestructura del SMSS [36].



**Figura 4.1** Micrografía óptica de la microestructura del acero UNS S41425.  
Reactivo de ataque: Vilella.

Los límites de grano de la austenita previos no se revelaron en la micrografía de la figura 4.1. En la figura 4.2 se muestra una micrografía SEM donde se observan estos límites de grano. De acuerdo con Bojack [80], la austenita retenida se forma preferentemente a lo largo de los límites de los listones de martensita y a lo largo de los límite de grano de austenita previos. Las agujas de color gris más claro son la fase austenitica, y los límites de grano de austenita previos se pueden observar en las zonas donde se aprecian diferentes orientaciones de las agujas de austenita.



**Figura 4.2.** Micrografía de SEM del acero UNS S41425 mostrando área gris clara: austenita ( $\gamma$ ), área gris oscuro: martensita ( $\alpha''$ ), límite de grano de austenita previo (LG- $\gamma$ )

En la figura 4.3 se muestra el difractograma de rayos X del acero UNS S421425. Los picos corresponden a las fases de martensita ( $\alpha''$ ) y austenita ( $\gamma$ ) y los planos fueron identificados de acuerdo con la literatura [138, 139]. De acuerdo con el análisis del espectro XRD con el método de Rietveld, la cantidad de austenita retenida en el acero UNS 41425 fue de 16%. La cantidad de ferrita  $\delta$  no se puede determinar con espectro XRD ya que su patrón de difracción es igual a la martensita.

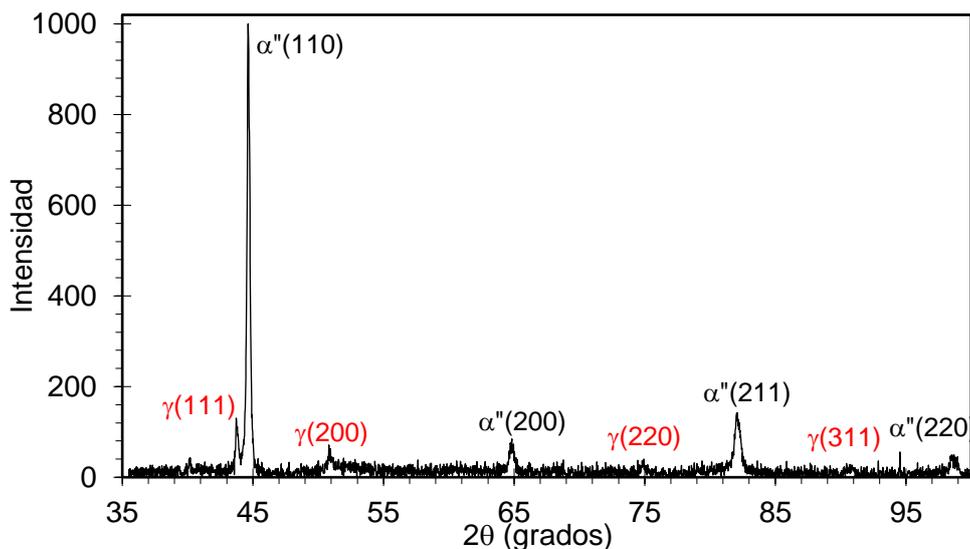


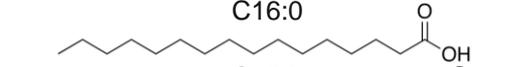
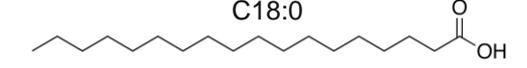
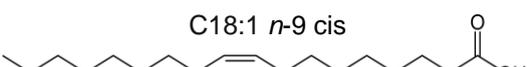
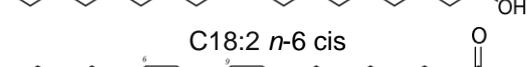
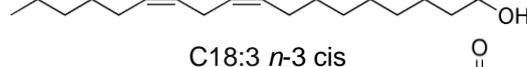
Figura 4.3 Difractograma de rayos X del acero UNS S41425

## 4.2. Caracterización química, mediciones de actividad superficial y cálculos caticos del surfactante gemini.

### 4.2.1 Composición química del aceite de palma obtenida con cromatografía de gases.

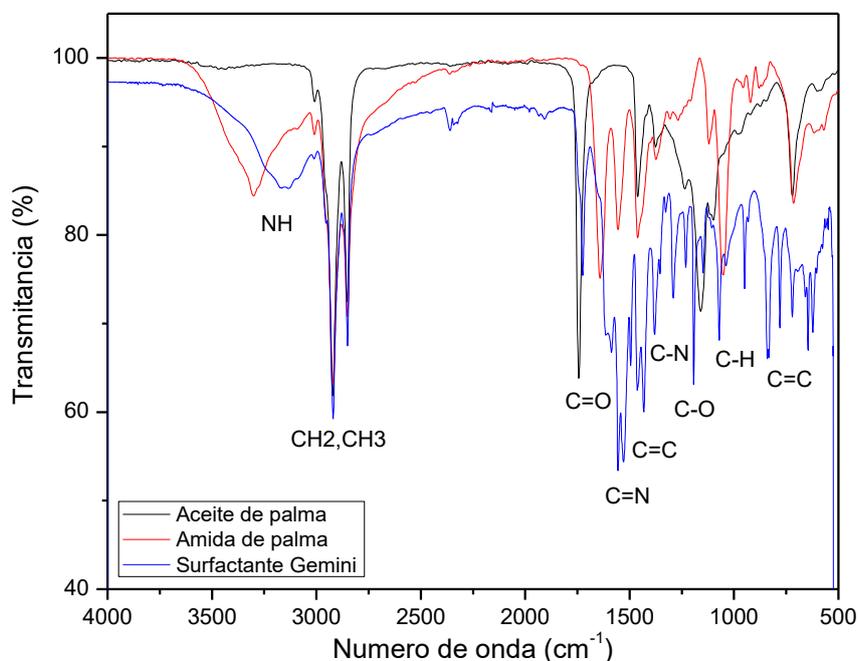
En la tabla 4.1 se presenta el perfil de los ácidos grasos contenidos en el aceite de palma. El ácido oleico es el ácido graso con mayor porcentaje en peso con 44.9%, seguido por 35.11% de ácido palmítico. Los porcentajes de los ácidos grasos del aceite de palma están en concordancia con lo reportado en la literatura [140].

Tabla 4.1 Composición química del aceite de palma.

Ácidos grasos	Estructura	Tipo de ácido graso	% en peso
Ácido palmítico	C16:0 	Saturado	35.12
Ácido esteárico	C18:0 	Saturado	4.32
Ácido oleico	C18:1 <i>n</i> -9 cis 	Insaturado	45.74
Ácido linoleico	C18:2 <i>n</i> -6 cis 	Insaturado	10.23
Ácido linolénico	C18:3 <i>n</i> -3 cis 	Insaturado	0.44

#### 4.2.2 Análisis del espectro de FTIR del aceite de palma, amida de palma y surfactante gemini

En la figura 4.4 se muestran los espectros de IR del aceite de palma, amida de palma y el surfactante gemini. El espectro IR del aceite de palma presentó una señal muy fuerte en  $1743\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del estiramiento del grupo carbonilo (C=O) del éster. Esta señal se desplazó a una frecuencia más baja de  $1642\text{ cm}^{-1}$  para la amida grasa [141]. Para el surfactante Gemini, esta señal se devuelve a  $1720\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo éster. El heterociclo de imidazol presentó dos bandas en  $1560$  y  $1470\text{ cm}^{-1}$  asociados al estiramiento de los enlaces C=C y C=N dentro del anillo, respectivamente. A  $1080\text{ cm}^{-1}$  la señal indicó el estiramiento del enlace C-H en el anillo. El imidazol N-H presentó una banda ancha a  $3150\text{ cm}^{-1}$  debido a la aromaticidad del anillo, y en esa misma banda se identificó la presencia del enlace N-H de la amida grasa. Los picos en  $1280\text{ cm}^{-1}$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  se asignaron al estiramiento de los enlaces C-N y C-O. Por último, los grupos metilo y metileno aparecen a  $2920\text{ cm}^{-1}$  y  $2852\text{ cm}^{-1}$ .

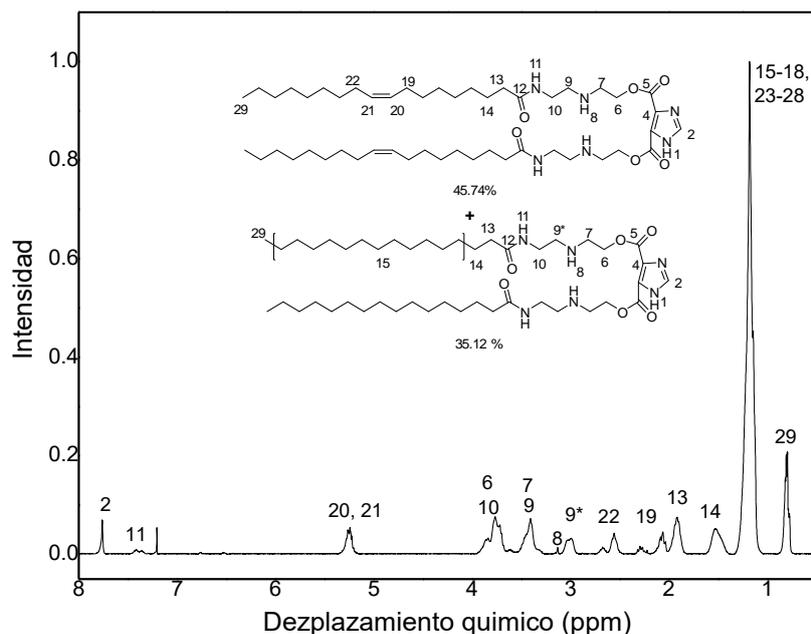


**Figura 4.4** Espectros de FTIR del aceite de palma, amida de palma y el surfactante Gemini.

### 4.2.3 Análisis del espectro RMN-1H del surfactante gemini

En el espectro de RMN del surfactante gemini (figura 4.5) se observa principalmente la mezcla de los compuestos bis(2-((2-oleamidoetil) amino) etil) 1H-imidazol-4,5-dicarboxilato (gemini oleico, 45.7%) y bis (2 -((2-palmitoamidoetil) amino) etil) 1H-imidazol-4,5-dicarboxilato (gemini palmítico, 35%). El desplazamiento químico simétrico para el RMN-1H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>  $\delta=7.3$ ) del surfactante Gemini fue  $\delta = 0.87$  (td, 11H, 29), 1.236 (m, 79H, 15-18 y 23-28 (40) para el gemini oleico y 15 para el gemini palmítico), 1.595 (m, 7H, 14), 1.989 (t, 7H, 13), 2.139 y 2.342 (2t, 4H, 19), 2.632 y 2.735 (t y q, 4H, 22), 3.096 (td, 4 H, 7), 3.206 (s, NH), 3.488 (m, 8H, 7 y 9), 3.792 y 3.944 (m, 12H, 6 y 10), 5.32 (td, 4 H<sub>20</sub>, 21), 7.44 y 7.49 (2s, CONH), 7.82 (s, 2 H<sub>2</sub>). RMN-13C (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>  $\delta = 77$ ):  $\delta = 14.06$  (C29), 22.63 (C28), 25.64 (C14), 27.5 (C19 y 22), 29.04 - 29.72 (C29), 31.86 (C27), 36.37 y 36.02 (C13), 43.21 y 43.34 (C10), 48.71 y 49.11 (C9), 50.51 y 51.78 (C7), 57.67 y 58.67 (C6), 129.69 y 129.96 (C20 y 21), 132.43 (C4), 137.27 (C2), 165.04 (C5), 170.82 y 174.54 (C12).

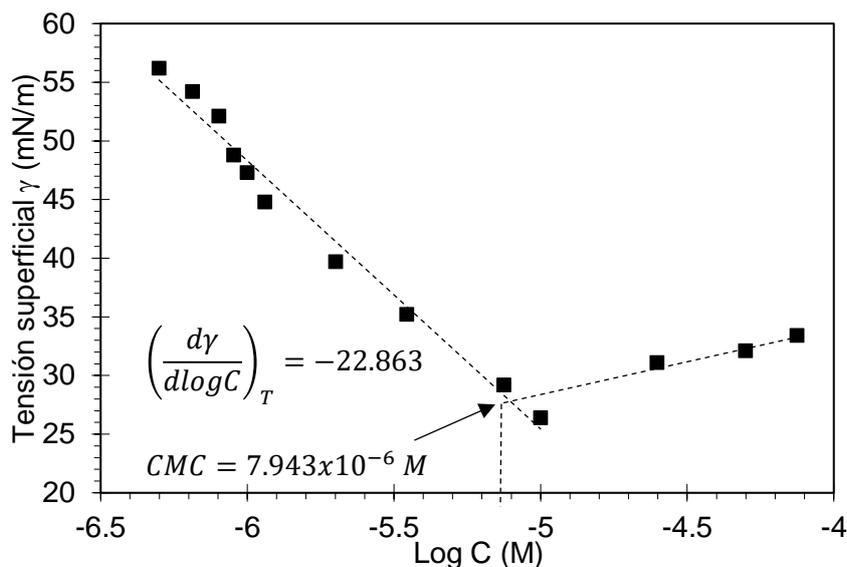
Un punto importante con respecto a la estructura molecular del surfactante gemini, es que contiene grupos éster y amida, los cuales son grupos fácilmente lábiles [142]. Liu et al [143] mencionan que la inserción de un enlace de amida en la molécula del surfactante puede mejorar su solubilidad agua y biodegradabilidad. Por otra parte, algunas investigaciones [144, 145] han demostrado que los surfactantes gemini que contienen éster también tienen buena biodegradabilidad.



**Figura 4.5** Espectro de RMN-H del surfactante gemini.

#### 4.2.4 Mediciones de tensión superficial ( $\gamma$ ) y obtención de parámetros de actividad superficial del surfactante gemini.

En la figura 4.6 se muestran los valores de  $\gamma$  obtenidos a diferentes concentraciones del surfactante gemini en solución acuosa. Se calculó el valor de la CMC de manera gráfica, tal como se explicó en la sección 2.5.2.1, el cual fue de  $7.94 \times 10^{-6}$  M (6.5 ppm) aproximadamente. La CMC es un indicador clave para determinar la efectividad de un surfactante como inhibidor de corrosión, ya que por debajo de la CMC, las moléculas individuales del surfactante tienden a adsorberse en las interfases expuestas (superficie metálica), por lo que la agregación interfacial reduce la tensión superficial y está relacionada con la inhibición de la corrosión, y por encima de la CMC, la superficie metálica está cubierta con una monocapa de moléculas de surfactante y las moléculas adicionales se combinan para formar micelas o capas múltiples. Por lo tanto, un excelente inhibidor de surfactante es uno con un valor muy bajo de CMC [146].



**Figura 4.6** Curva de  $\gamma$  vs  $\log C$  del surfactante Gemini en agua destilada a temperatura ambiente.

En la tabla 4.2 se presentan los parámetros de actividad superficial del surfactante Gemini. Los valores de obtenidos son del orden de magnitud similares a los reportados en la literatura por otros surfactantes [142, 10]. No obstante, el valor de la CMC del surfactante del presente trabajo fue mucho menor con respecto a los valores reportados para surfactantes gemini usados como inhibidor de corrosión (CMC entre  $1 \times 10^{-4}$  y  $1 \times 10^{-5}$  M).

**Tabla 4.2** Parámetros de actividad de superficie del surfactante Gemini obtenidos de las mediciones de tensión superficial a temperatura ambiente.

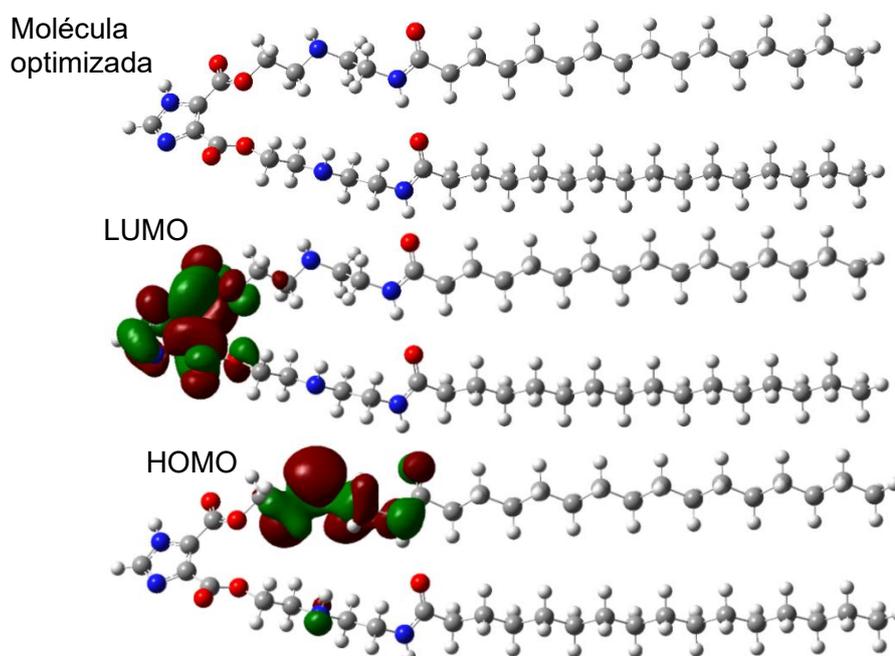
CMC (mM)	$\gamma_{CMC}$ (mN/cm)	$\pi_{CMC}$ (mN/cm)	$\Gamma_{max} \times 10^{-10}$ (mol/cm <sup>2</sup> )	$A_{min}$ (nm <sup>2</sup> )	$\Delta G_{mic}^0$ (kJ/mol)
0.00794	28.5	42.15	4	0.41	-29.09

#### 4.2.5 Determinación de propiedades electrónicas de los inhibidores de corrosión mediante métodos cuánticos.

Se optimizó la estructura molecular del surfactante gemini con dos grupos hidrofóbicos palmíticos (gemini palmítica), dos grupos oleicos (gemini oleico) y un grupo palmítico y el otro oleico (gemini palmítico-oleico), debido a que el ácido oleico y palmítico son los ácidos grasos de mayor presencia en el aceite de palma. En la figura 4.7 se muestra únicamente la molécula optimizada del

surfactante gemini palmítico con los orbitales HOMO y LUMO. Las moléculas gemini oleico y gemini palmítico-oleico también presentaron los orbitales moleculares en los mismos sitios. En la figura A.1 del apéndice A se muestran estas dos moléculas optimizadas.

Generalmente, las regiones del HOMO son susceptibles al ataque electrofílico y representan los centros más activos que tienen la capacidad de unirse a la superficie metálica y las regiones LUMO pueden recibir electrones del orbital d del metal [7]. Por lo tanto, de acuerdo con la figura 4.7, el anillo del imidazol y los grupos amida, amino y carbonilo serían los mayores centros activos para la adsorción sobre la superficie del acero.



**Figura 4.7** Estructura optimizada y orbitales moleculares de frontera (HOMO y LUMO) de la molécula del surfactante gemini. Color de átomos: H (blanco), C (gris), N (azul) y O (rojo)

En la tabla 4.3 se presentan los parámetros cuánticos calculados para las moléculas surfactante gemini palmítico, oleico y palmítico-oleico. También se calcularon dichos parámetros para las amidas grasas, las cuales a pesar de ser reactivos para la obtención del surfactante gemini, han sido reportadas como buenos inhibidores de la corrosión [17]. Comparando los valores de  $\eta_0$ ,  $\chi$ , y principalmente del  $\Delta E_{\text{Gap}}$  resulta evidente que el surfactante gemini tiene

mejores propiedades como inhibidor de la corrosión que las amidas grasas, especialmente el gemini oleico, ya que los valores de los primeros 3 parámetros fueron mayores para el surfactante gemini y el  $\Delta E_{\text{Gap}}$  tuvo un menor valor para este mismo. Además, el valor de  $\mu$  fue mayor para el surfactante gemini palmítico-oleico. Obot y Obi-Egbedi [147] encontraron una alta correlación entre  $\mu$  y la eficiencia de inhibición del benzimidazol (BI) y dos de sus derivados. Sus resultados obtenidos mediante DFT indicaron que mientras mayor  $\mu$ , mayor fue la eficiencia de inhibición. Por otra parte, el valor positivo de  $\Delta N$  indicó que los electrones se transfieren de la molécula del surfactante a la superficie metálica. Por último, se debe señalar que los valores  $\Delta E_{\text{Gap}}$  reportados para algunos surfactantes gemini evaluados como inhibidores de corrosión ha oscilado entre los 5 y 8.4 eV [7, 95, 14, 142]. El valor de  $\Delta E_{\text{Gap}}$  de 4.6-4.4 eV obtenido en el presente estudio sugiere que el surfactante gemini es un excelente inhibidor de la corrosión.

**Tabla 4.3** Parámetros cuánticos obtenidos a partir del método DFT (B3LYP/6-31G (d)/ solvatación IEFPCM)

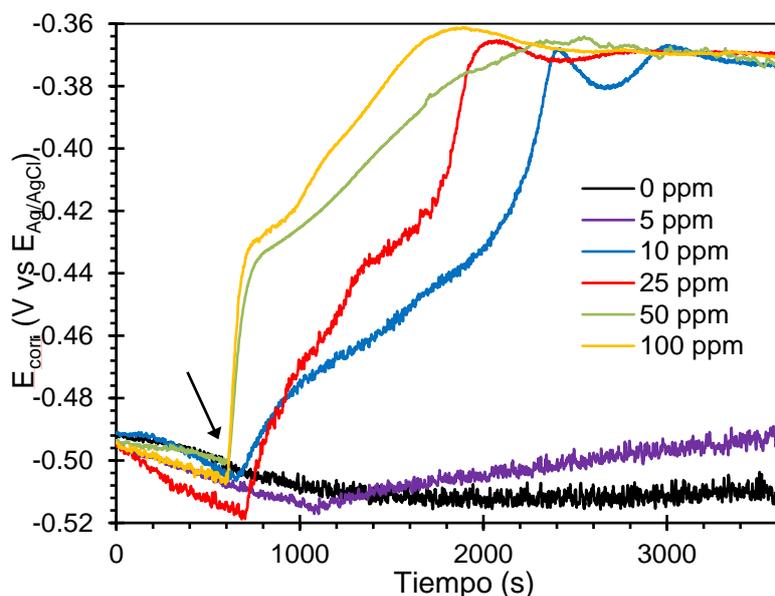
Molécula	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{Gap}}$ (eV)	$\eta_Q$ (eV)	$\chi$ (eV)	$\Delta N$	$\mu$ (Debye)
Amida oleica	-6.421	0.749	7.17	3.585	2.835	0.580	4.4673
Amida palmítica	-6.079	0.809	6.888	3.444	2.635	0.633	7.1967
Gemini palmítico	-6.237	-1.598	4.639	2.319	3.918	0.664	8.1331
Gemini oleico	-6.353	-1.751	4.601	2.300	4.052	0.640	8.524
Gemini palmítico-oleico	-6.058	-1.650	4.407	2.203	3.854	0.713	10.647

### 4.3 Evaluación del inhibidor de corrosión en condiciones estáticas.

#### 4.3.1 Desplazamiento del $E_{\text{corr}}$ al añadir el inhibidor de corrosión.

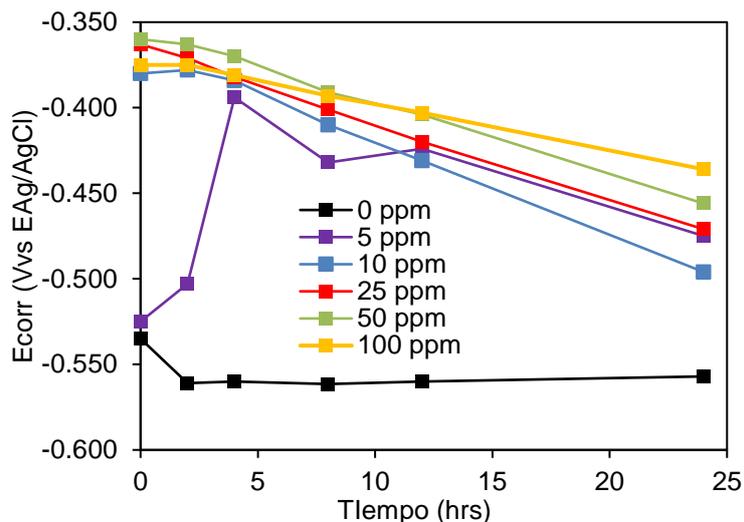
En la figura 4.8 se muestra el efecto de la adición del inhibidor en el valor del  $E_{\text{corr}}$ . En ausencia del inhibidor, el  $E_{\text{corr}}$  del acero estuvo comprendido entre -490 y -520 mV vs  $E_{\text{Ag/AgCl}}$ . Este valor de  $E_{\text{corr}}$  es muy activo para un acero inoxidable, lo cual es indicativo de que la capa pasiva de óxido de cromo no puede formarse en las condiciones estas condiciones de prueba. En presencia del inhibidor, con excepción de la concentración de 5 ppm, el  $E_{\text{corr}}$  se desplazó

más de 150 mV en sentido anódico, oscilando entre -380 y -360 mV, tomando menor tiempo en alcanzarse dicho intervalo conforme la concentración del inhibidor fue mayor. De acuerdo con Satapathy et al [148], un inhibidor puede clasificarse en catódico o anódico si el desplazamiento del  $E_{\text{corr}}$  es superior a 85 mV con respecto al  $E_{\text{corr}}$  del blanco. Por lo tanto, el surfactante gemini estaría actuando como un inhibidor anódico, retardando la reacción de oxidación al reaccionar posiblemente con los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica.



**Figura 4.8**  $E_{\text{corr}}$  del UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  durante la adición del inhibidor a diferentes concentraciones

En la figura 4.9 se presenta la variación del  $E_{\text{corr}}$  durante el tiempo de exposición a las diferentes concentraciones del inhibidor. En el blanco, el  $E_{\text{corr}}$  se mantuvo en potenciales muy activos (entre -560 y -550 mV) y en presencia del inhibidor, una vez de haber desplazado el  $E_{\text{corr}}$  100 mV en sentido anódico al inicio de la prueba (ver figura 4.8), este empezó a disminuir de manera pronunciada después de las 4hrs de exposición, posiblemente por el deterioro de la capa del inhibidor por la desorción de las moléculas del surfactante. En el caso particular de 5 ppm, el valor del  $E_{\text{corr}}$  fue muy cercano al del blanco al inicio y después de las 4hrs se desplazó en sentido anódico alcanzando valores de  $E_{\text{corr}}$  similares a los obtenidos en las demás concentraciones.

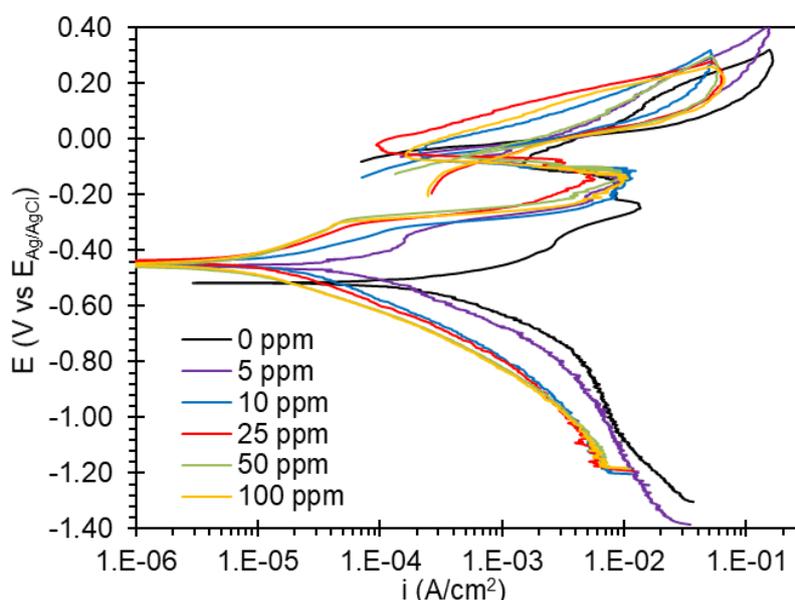


**Figura 4.9** Comportamiento del valor del  $E_{corr}$  durante las 24 hrs de exposición del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  a diferentes concentraciones del inhibidor.

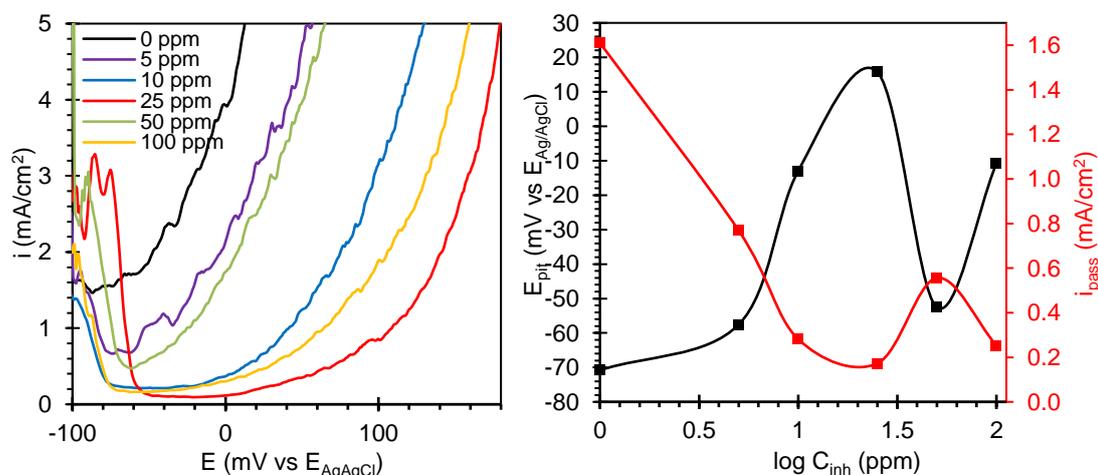
#### 4.3.2 Curvas de polarización (CP) a diferentes concentraciones del inhibidor

En la figura 4.10 se muestran las CP del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  con las concentraciones de 0, 5, 10, 25, 50 y 100 ppm del inhibidor. En la rama catódica se observó que los valores de la densidad de corriente catódica ( $i_c$ ) fueron cercanos en 0 y 5 ppm, y en el caso de las demás concentraciones, la disminución de los valores de  $i_c$  fue significativa. Por su parte, en la rama anódica, los valores de la densidad de corriente anódica ( $i_a$ ) disminuyeron hasta 2 órdenes de magnitud en la zona de activación con la presencia del inhibidor, teniendo una mayor influencia en la disolución anódica que en la reacción catódica de reducción de  $H^+$ . Además, otra evidencia de la influencia del inhibidor sobre el comportamiento de la rama anódica se puede observar en la figura 4.11a, en donde la densidad corriente de pasivación ( $i_{pass}$ ) disminuyó y el intervalo de potencial de pasivación aumentó en presencia del inhibidor. En la figura 4.11b se muestra la relación entre el potencial de picado ( $E_{pit}$ ) y la  $i_{pass}$  con respecto a la concentración del inhibidor. Un inhibidor que suprime la corrosión localizada produce un desplazamiento del valor de  $E_{pit}$  a valores más nobles y una disminución del valor de  $i_{pass}$  conforme se incrementa la concentración del inhibidor. No obstante, en el caso del surfactante gemini el máximo valor de

$E_{pit}$  y el mínimo valor de  $i_{pass}$  se obtuvo a 25 ppm, lo cual sugiere que, a concentraciones mayores del surfactante, ya no se mejora la estabilidad de las películas de óxido mediante la adsorción de las moléculas del inhibidor sobre superficie metálica [149]. Por lo tanto, se puede concluir a partir de las CP que la inhibición del surfactante gemini fue predominantemente en la reacción anódica, por lo que, en presencia de las moléculas del surfactante, se pudo haber formado una capa protectora sobre la superficie, bloqueando los sitios activos y modificando el estado de la superficie, lo cual condujo a la disminución de la  $i_a$  [150].



**Figura 4.10.** CP del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en presencia del inhibidor a diferentes concentraciones



**Figura 4.11** a) CP anódicas a diferentes concentraciones del inhibidor y b) Valores de  $E_{pit}$  y  $i_{pass}$  en función del log de la concentración del inhibidor ( $\log C_{inh}$ ) del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

En la tabla 4.4 se indican los parámetros electroquímicos obtenidos mediante las CP. Con el inhibidor presente en la solución, los valores de la pendiente catódica ( $b_c$ ) disminuyeron y los de la pendiente anódica ( $b_a$ ) aumentaron con respecto a los valores de  $b_c$  y  $b_a$  del blanco, indicando que el inhibidor tuvo un efecto en el mecanismo de la disolución anódica, así como en la reacción de reducción de  $H^+$  [151]. La eficiencia de inhibición (EI) del surfactante Gemini se obtuvo a partir de los valores de la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) de acuerdo con la ecuación (4.1).

$$\%EI = \frac{i_{corr(0)} - i_{corr}^*}{i_{corr(0)}} \times 100 \quad (4.1)$$

donde  $i_{corr(0)}$  e  $i_{corr(0)}^*$  son las  $i_{corr}$  en ausencia y presencia del inhibidor, respectivamente. La  $i_{corr}$  se obtuvo gráficamente mediante la intersección de las rectas de la pendiente anódica y catódica con el  $E_{corr}$ . Como se puede observar en la tabla 4.4, la eficiencia aumentó conforme se incrementó la concentración del inhibidor, mejorando significativamente el grado de inhibición al aumentar de 5 a 10 ppm la concentración del inhibidor.

**Tabla 4.4** Parámetros electroquímicos obtenidos de las CP.

Concentración (ppm)	$E_{corr}$ (mV)	$E_{corrCP}$ (mV)	$b_a$ (mV/dec)	$b_c$ (mV/dec)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	E.I (%)
0	-501.4	-517	117.5	-187.6	2.37E-01	---
5	-384	-456	150.5	-176.7	4.82E-02	79.68
10	-402.5	-443	110.7	-180.2	1.46E-02	93.85
25	-390.8	-437	137.2	-144.4	7.94E-03	96.65
50	-383	-456	174	-132.3	6.31E-03	97.34
100	-381.5	-450	155.6	-138.4	5.82E-03	97.55

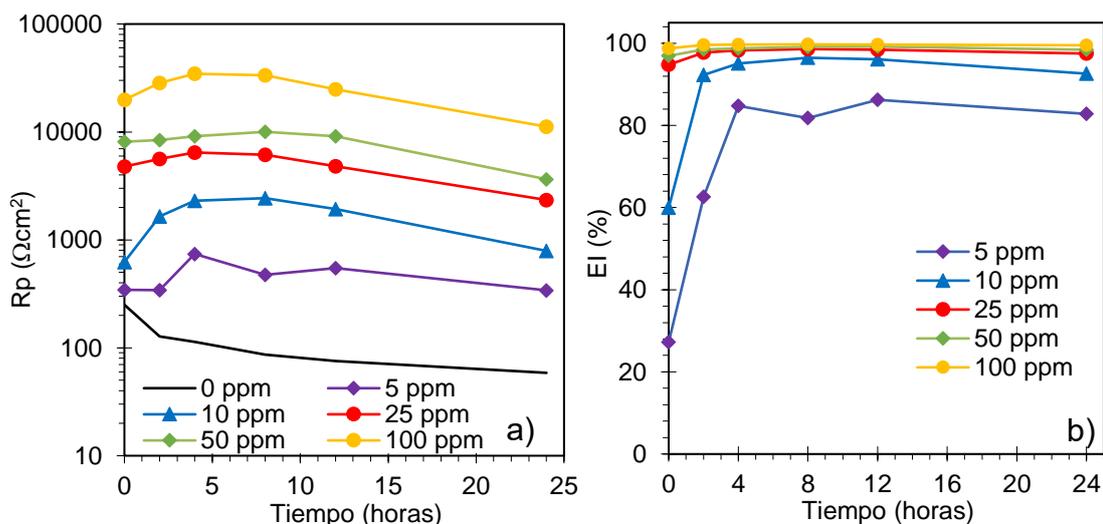
### 4.3.3 Resistencia a la polarización lineal (RPL) a diferentes concentraciones del inhibidor.

En la figura 4.12a se observó que los valores de  $R_p$  del acero en la solución amarga disminuyeron durante el tiempo de exposición, indicativo de las condiciones agresivas del medio para este acero inoxidable. Por otra parte, los valores de  $R_p$  con una concentración del inhibidor mayor a 50 ppm aumentaron casi 2 órdenes de magnitud con respecto a los valores de  $R_p$  del

blanco. En todas las concentraciones, la Rp alcanzó un máximo entre las 4 y 8 hrs y posteriormente disminuyó, sugiriendo que el inhibidor tuvo un tiempo de residencia entre este intervalo de tiempo. Los valores de EI del surfactante gemini a partir de la Rp se obtuvieron con la ecuación (4.2):

$$EI = \frac{Rp^* - Rp_{(0)}}{Rp^*} \times 100 \quad (4.2)$$

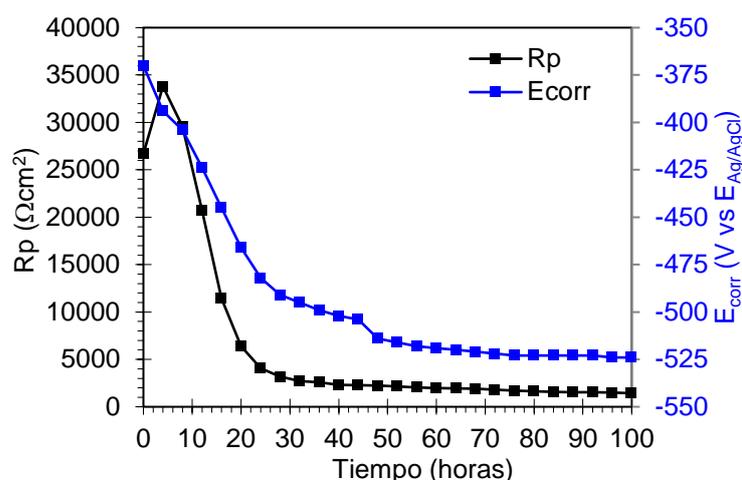
donde Rp\* y Rp(0) son las Rp obtenidas con y sin el inhibidor respectivamente. En la figura 4.12b se muestra la variación de EI con respecto al tiempo de exposición en las diferentes concentraciones del inhibidor. Después de 4hrs de exposición, las EI fueron mayores al 95% con concentraciones mayores a 10 ppm. Al igual que en las EI obtenidas mediante las CP, existió un aumento significativo de las eficiencias al pasar de una concentración de 5 a 10 ppm.



**Figura 4.12** a) Valores de Rp del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  a diferentes concentraciones del inhibidor  
b) Eficiencias de inhibición obtenidas mediante Rp.

Además, se realizaron mediciones electroquímicas para monitorear el comportamiento del inhibidor en su concentración óptima en un periodo de tiempo más largo. En la figura 4.13 se muestran los valores de Rp y E<sub>corr</sub> del acero inmerso en la solución amarga con una concentración del inhibidor de 100 ppm. El valor de la Rp alcanzó un máximo en las 4 hrs de exposición y disminuyó rápidamente (hasta un orden de magnitud en las 28 hrs), posteriormente la disminución de la Rp fue estable. El mismo comportamiento

se puede describir para el  $E_{\text{corr}}$ , cuyo valor descendió a valores más activos, alcanzado un valor estable muy similar al valor del  $E_{\text{corr}}$  del blanco a las 50 hrs. Lo anterior confirmó que cuando el  $E_{\text{corr}}$  tendió a valores más negativos, la protección del inhibidor disminuyó. No obstante, aunque pareciera que el tiempo de residencia del inhibidor fue muy limitada, la eficiencia de inhibición se mantuvo por encima del 90% si se compara el valor de  $R_p$  del blanco con el valor de la  $R_p$  con el inhibidor en el mismo tiempo de exposición.

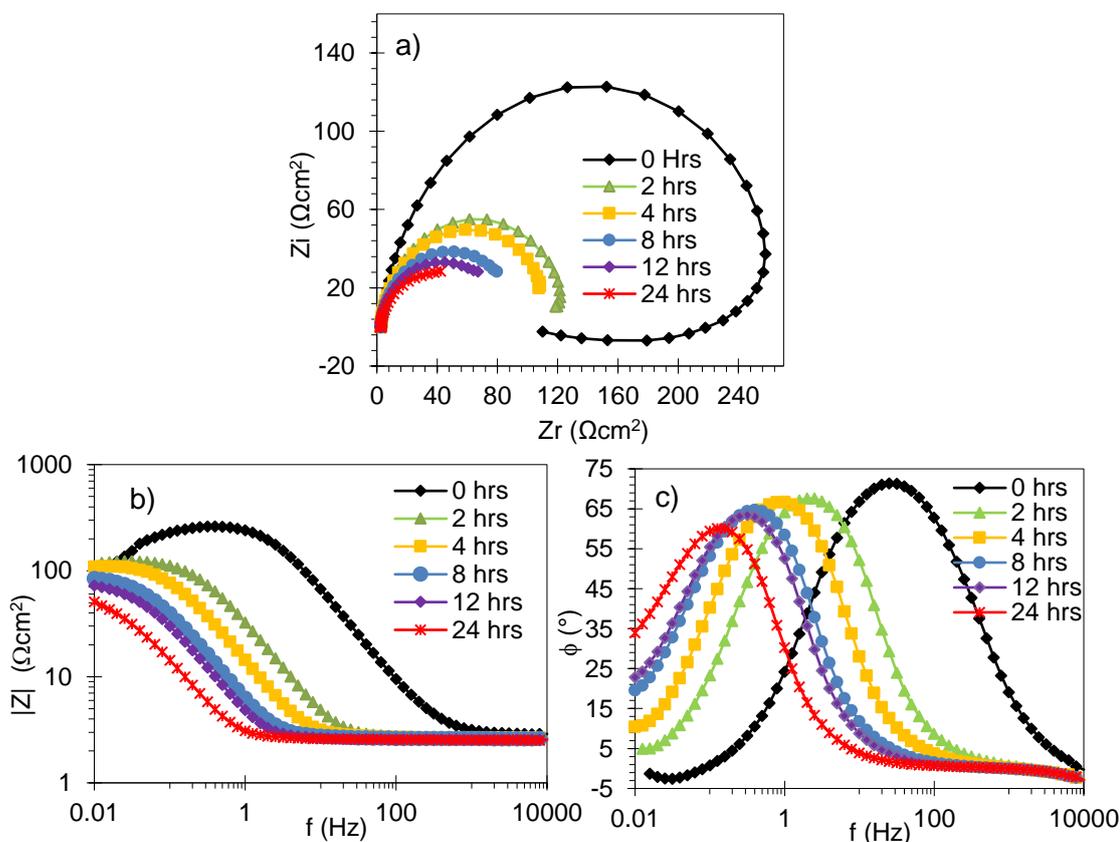


**Figura 4.13** Valores de  $R_p$  y  $E_{\text{corr}}$  del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a una concentración del inhibidor de 100 ppm.

#### 4.3.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) a diferentes concentraciones del inhibidor

En la figura 4.14 se presenta la evolución de los diagramas de Nyquist y Bode ( $|Z|$  y  $\phi$ ) del acero en la solución amarga en ausencia del inhibidor durante 24hrs de exposición. En las curvas de Nyquist (figura 4.14a), al inicio de la prueba se presentó un bucle inductivo en la zona de baja frecuencia. Este comportamiento se ha atribuido a reacciones faradaicas que implican especies intermedias adsorbidas. En este caso podrían ser los productos intermedios de la disolución del hierro o de la reacción de reducción [152]. El diámetro del semicírculo, el cual está relacionado con la  $R_{\text{tc}}$ , disminuyó con respecto al tiempo, y el comportamiento capacitivo aumentó, el cual se puede observar en ambos diagramas de bode (figura 4.14b y 4.14c), en los que los valores de  $|Z|$  y  $\phi$  se desplazaron a frecuencias más bajas. Lo anterior se

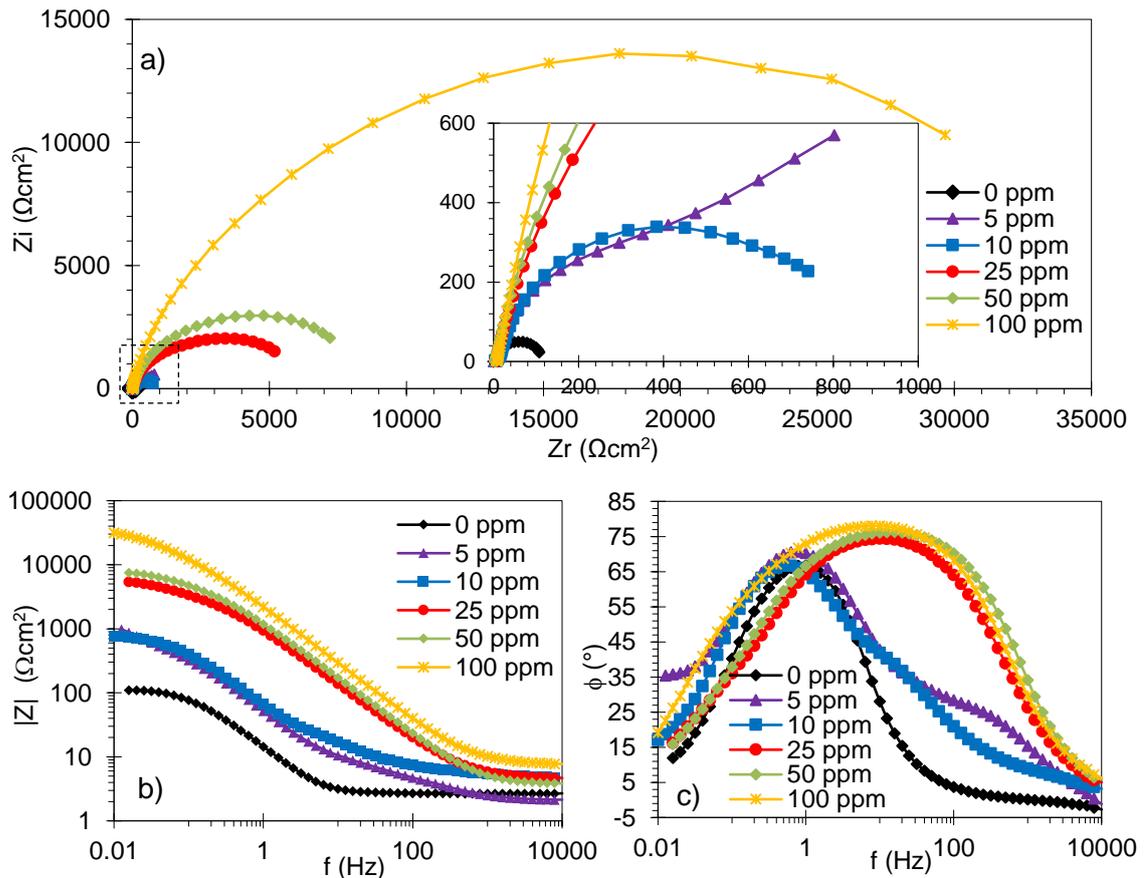
puede atribuir a la formación de productos de corrosión conductores y porosos sobre la superficie, lo cual produce un aumento en el área efectiva [66].



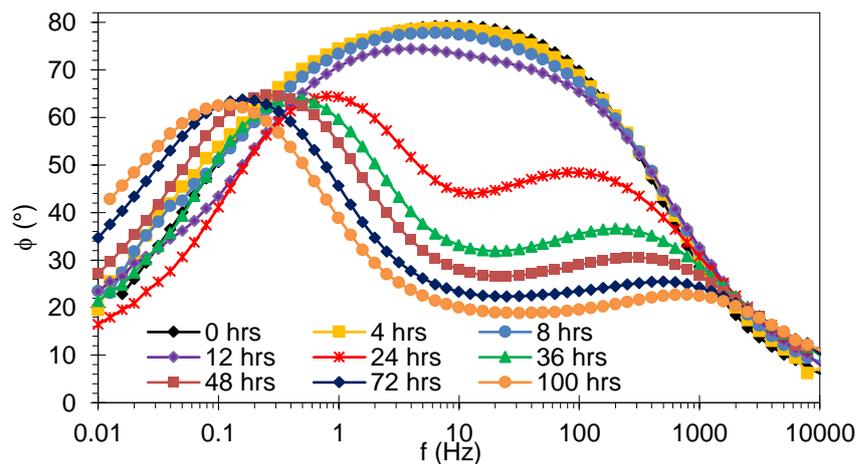
**Figura 4.14.** a) Diagrama de Nyquist, y Bode en el formato b) módulo  $|Z|$  y c) ángulo de fase  $\phi$  del acero UNS S41425 inmerso durante 24 hrs en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

En la figura 4.15 se muestran los diagramas de Nyquist y Bode ( $|Z|$  y  $\phi$ ) del acero UNS S41425 expuesto durante 4hrs en la solución amarga con diferentes concentraciones del inhibidor. Se escogió el tiempo de 4hrs debido a que entre las 4 y 8hrs el surfactante presentó el mayor grado de inhibición. En el apéndice B se muestran los diagramas de EIS de cada una de las concentraciones del inhibidor durante las 24 hrs. En los diagramas de Nyquist (figura 4.15a) se observó que el diámetro del semicírculo aumentó con el incremento de la concentración del inhibidor, indicando que las moléculas adsorbidas del surfactante forman una película protectora sobre la superficie del electrodo y actúan como barrera para obstaculizar la transferencia de carga en la interfase [153]. En lo que respecta al  $|Z|$  (figura 4.15b), en la zona

de alta frecuencia se observa un aumento de la resistencia de la solución, y en la zona de baja frecuencia un aumento de los valores de  $|Z|$ , conforme se incrementó la concentración del inhibidor. En el diagrama de  $\phi$  (figura 4.15c), en el blanco se presentó una sola constante de tiempo (una sola campana) relacionada con el proceso de transferencia de carga. No obstante, en presencia del inhibidor se presentaron dos constantes de tiempo, la constante a altas frecuencias se atribuyó a la resistencia de la película del inhibidor y la constante a bajas frecuencias se asoció al proceso de transferencia de carga. En el caso particular de 5 ppm, apareció una tercer constante de tiempo a bajas frecuencias relacionada con procesos de difusión de especies. Por otro lado, cabe mencionar que, en concentraciones mayores a 10 ppm, ambas constantes de tiempo se traslaparon, dando la apariencia de una sola constante de tiempo. Esto ocurre cuando las constantes de tiempo de los procesos que ocurren en la interfase son aproximadamente del mismo orden de magnitud [154]. En la evolución del  $\phi$  con respecto al tiempo a las concentraciones de 25, 50 y 100 ppm se puede apreciar la separación de ambas constantes de tiempo después de las 24 hrs de exposición (ver Apéndice B). En la figura 4.16 del diagrama del  $\phi$  del acero inmerso en la solución amarga a una concentración de 100 ppm del inhibidor durante 100 hrs de exposición se puede observar como el valor del ángulo de fase máximo ( $\phi_{\max}$ ) de la campana ubicada a altas frecuencias disminuyó con respecto al tiempo, indicativo de la degradación de la capa del inhibidor debido a la desorción las moléculas del surfactante, además lo anterior demuestra que la constante de tiempo a alta frecuencia es debido a la presencia del inhibidor, ya que dependiendo del mecanismo de inhibición, algunos autores han asociado la constante de tiempo de la adsorción del inhibidor a bajas frecuencias [155, 156, 157]. Por último, es evidente que la presencia del inhibidor afectó el comportamiento de los diagramas de EIS, por lo que el surfactante no actuó únicamente por cobertura de la superficie, sino que también afectó el mecanismo de las reacciones electroquímicas [158].



**Figura 4.15** a) Diagrama de Nyquist, y Bode en el formato b) modulo  $|Z|$  y c) ángulo de fase  $\phi$  del acero UNS S41425 expuesto durante 4 hrs en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  a diferentes concentraciones del inhibidor.



**Figura 4.16** Diagrama de Bode en el formato de ángulo de fase  $\phi$  del acero UNS S41425 expuesto durante 100 hrs en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  a una concentración de 100 ppm.

#### 4.3.4.1 Análisis cuantitativo de los espectros de EIS

El análisis cuantitativo de los datos de EIS correspondientes al proceso de inhibición de la corrosión del acero UNS S41425 en la solución amarga se llevó a cabo mediante el ajuste con circuitos eléctricos equivalentes (CEE), los cuales imitan la respuesta de la impedancia en la interfase. Se empleó el software EIS Spectrum Analyser 1.0 para la realización del ajuste. Los CEE propuestos para describir la interfase metal-electrolito se muestran en la figura 4.17. En ausencia del inhibidor, al inicio de la prueba se utilizó el CEE de la figura 4.17a, ya que el metal se encuentra en un estado activo, sin productos de corrosión sobre su superficie y la adsorción de especies intermedias relacionadas con los procesos anódicos y catódicos [159]. Los parámetros  $R_s$ ,  $R_{tc}$  y  $C_{dc}$  fueron definidos en la sección 2.6.2,  $R_{ads}$  y  $L_{ads}$  son la resistencia de adsorción y la inductancia de adsorción, respectivamente,  $CPE_{dc}$  es la capacitancia no ideal de la doble capa electroquímica, representada por un elemento de fase constante (CPE), debido a que en los sistemas reales, el comportamiento capacitivo del electrodo no es ideal, el cual se ve reflejado en la depresión en el eje y de las curvas de Nyquist, tal comportamiento se ha atribuido a la dispersión de la constante de tiempo por la heterogeneidad de la superficie metálica, en otras palabras, la superficie se considera como una distribución de electrodos adyacentes muy pequeños, cada uno con sus propias constantes de tiempo [160]. La impedancia del CPE ( $Z_{CPE}$ ) está dada por la ecuación (4.3):

$$Z_{CPE} = Y_0(\omega j)^{-n} \quad (4.3)$$

Donde  $\omega$  es la frecuencia angular,  $j$  la unidad imaginaria,  $Y_0$  y  $n$  son parámetros del CPE. El valor de  $n$  se ha relacionado con el grado de heterogeneidad de la superficie resultante de su rugosidad, la adsorción del inhibidor, la formación de capas porosas, etc. [161]. Se utilizó la ecuación (4.4) desarrollada por Brug et al [162] para estimar el valor de la  $C_{dc}$  a partir de los parámetros del CPE.

$$C_{dc} = Y_0^{\frac{1}{n}}(R_s^{-1} + R_{tc}^{-1})^{\frac{n-1}{n}} \quad (4.4)$$

Posteriormente, durante la exposición del metal en el medio amargo, se

formaron productos de corrosión conductores y poco protectores, por lo que en los diagramas de EIS (figura 4.14) únicamente se observó una constante de tiempo, en este caso se utilizó el CEE de la figura 4.17b para el ajuste. En presencia del inhibidor, en 5 ppm se emplearon los CEE de la figura 4.17b, 4.17d y 4.17e, y a 10 ppm los CEE de las figuras 4.17c y 4.17e. [163, 164, 165]. Donde los elementos  $R_f$  y  $CPE_f$  son la resistencia y la capacitancia no ideal de la capa del inhibidor, respectivamente.  $Z_W$  es el elemento de difusión semi-infinita de Warburg debido a la difusión de especies electroactivas [165]. La impedancia de  $Z_W$  se define de acuerdo con la ecuación (4.5):

$$Z_W = \frac{\sigma_W}{\sqrt{\omega}}(1 - j) \quad (4.5)$$

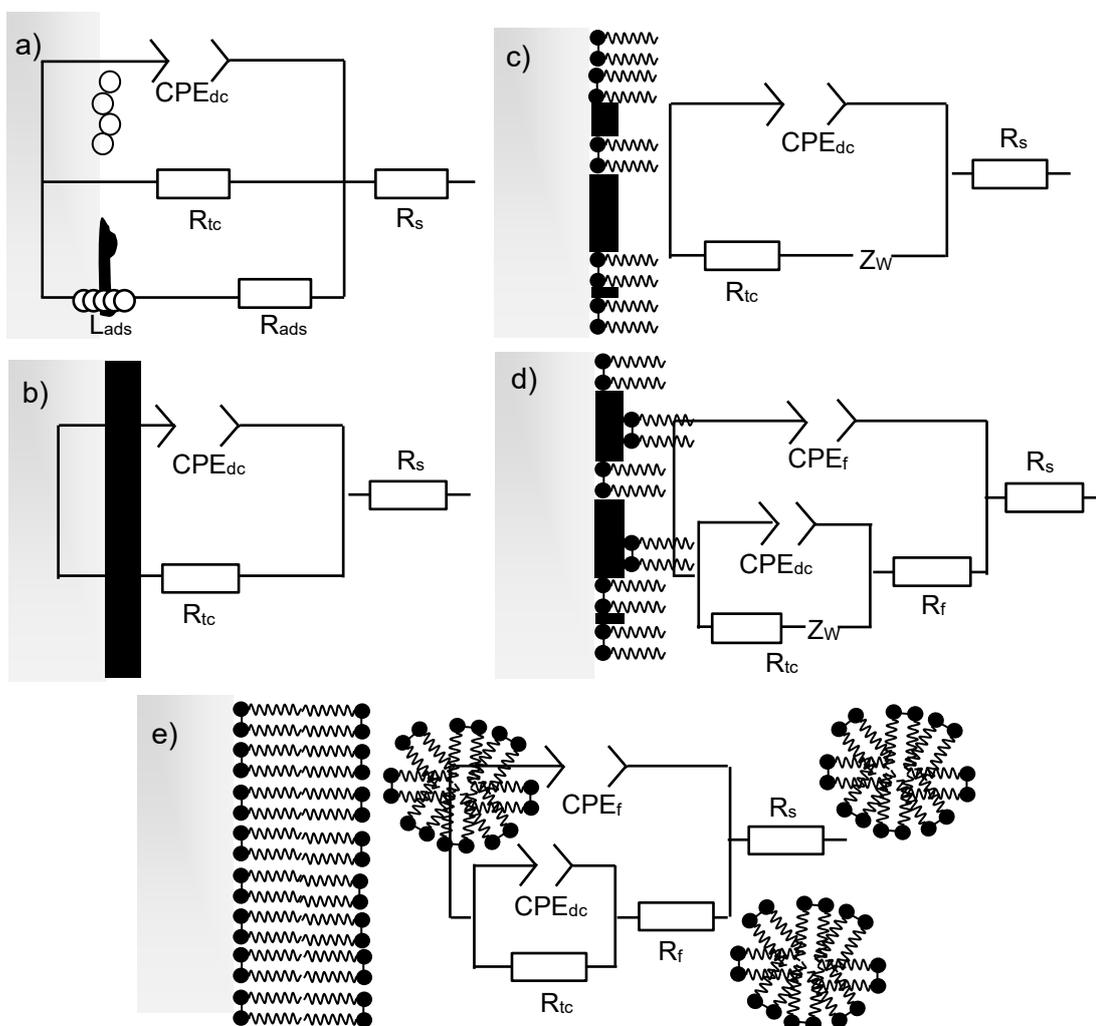
Donde  $\sigma_W$  es el coeficiente de difusión de Warburg el cual está dado por la ecuación (4.6):

$$\sigma_W = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[ \frac{1}{\sqrt{D_{SO} C_{SO}}} + \frac{1}{\sqrt{D_{SR} C_{SR}}} \right] \quad (4.6)$$

Donde  $C_{SO}$  y  $C_{SR}$  son las concentraciones superficiales de las especies oxidantes y reductoras, respectivamente, y  $D_{SO}$  y  $D_{SR}$  son los coeficientes de difusión de las especies oxidantes y reductoras, respectivamente [166].

El uso de diferentes CEE para estas concentraciones fue debido a que las condiciones en interfase evolucionaron con respecto al tiempo por la heterogeneidad de la capa del inhibidor a dichas concentraciones. En cambio, para las concentraciones de 25, 50 y 100 ppm, las cuales están muy por encima de la CMC, los diagramas de EIS se ajustaron únicamente con el CEE de la figura 4.17e, donde se espera que existan micelas en la solución y el arreglo de las moléculas del surfactante adsorbidas en la superficie metálica sea por multicapas [167]. En el apéndice B.1 se muestran ejemplos del ajuste con cada uno de los CEE y en el apéndice B.2 se encuentran los parámetros electroquímicos obtenidos a partir del ajuste con los CEE durante las 24 hrs de exposición. A continuación, en la tabla 4.5 únicamente se muestran los parámetros electroquímicos derivados del ajuste de los diagramas de EIS de la figura 4.15 con los CEE. En la tabla 4.5 se puede notar que los valores de

$R_f$  y  $R_{tc}$  aumentaron conforme se incrementó la concentración del inhibidor, lo que sugiere que, al aumentar la cantidad de moléculas adsorbidas del surfactante en la superficie metálica, se mejora el carácter protector de la capa del inhibidor. Por otro lado, los valores de  $CPE_f$  y  $C_{dc}$  disminuyeron, lo cual puede ser resultado de una disminución en la constante dieléctrica local y/o un aumento en el espesor de la doble capa eléctrica, indicativo de que las moléculas del surfactante actúan por adsorción en la interfase metal/electrolito reemplazando las moléculas de agua previamente adsorbidas [168]. La EI se determinó con la ecuación (4.2), sustituyendo los valores de  $R_p$  por los de  $R_{tc}$ . Los valores de EI obtenidos a partir de mediciones de CP, RPL y EIS tuvieron buena correlación.



**Figura 4.17** Diagramas esquemáticos de la interfase metal/electrolito para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $10^{-3}M$  de  $Na_2S_2O_3$  con y sin el inhibidor. CEE utilizados para el ajuste de los datos de EIS.

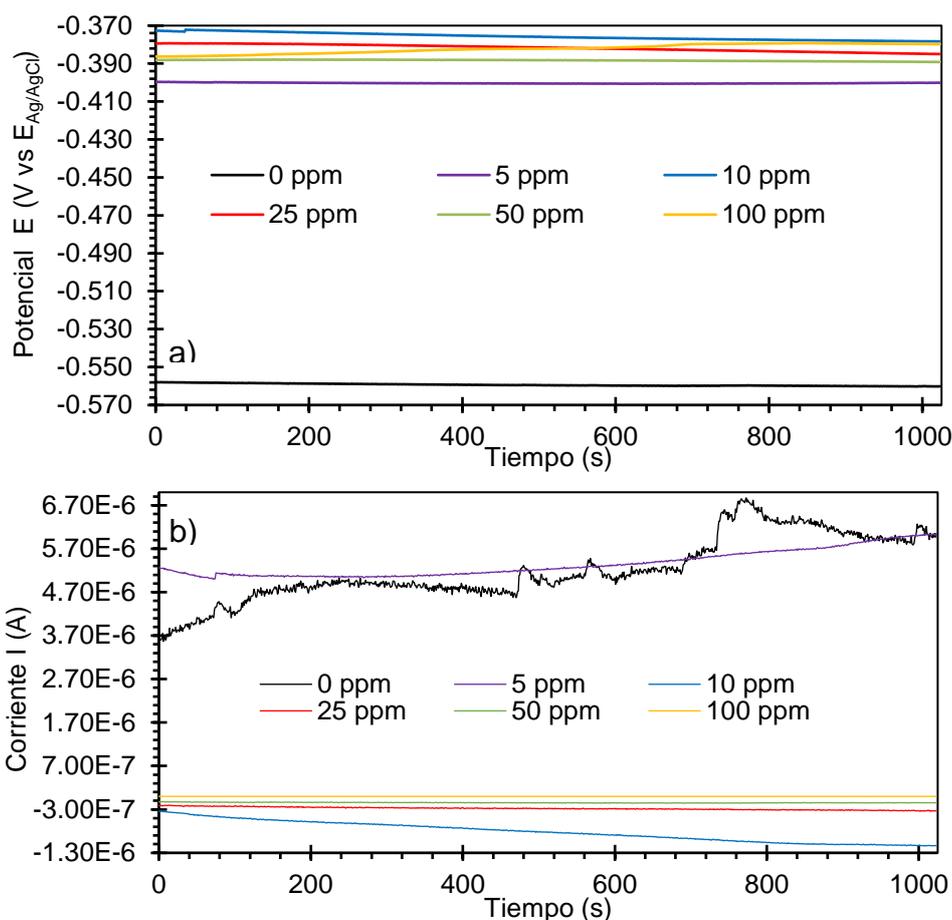
**Tabla 4.5** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17b, 4.17d y 4.17e del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a las diferentes concentraciones del inhibidor.

Conc. (ppm)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_f$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}n$	$R_{tc}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}n$	$\sigma$ ( $\Omega\text{s}^{-0.5}$ )	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	EI (%)
0	2.66				111.4	1.34E-02	0.93		10466.37	--
5	2.12	9.47	1.97E-03	0.75	803.05	1.89E-03	0.96	74.98	1577.96	86.12
10	4.88	965.8	6.00E-04	0.89	1148.3	9.92E-04	0.85		392.52	90.29
25	4.64	3844.7	2.03E-04	0.86	2697.6	1.12E-03	0.79		290.37	95.87
50	3.71	5459.6	1.55E-04	0.88	3277.5	7.62E-04	0.83		236.12	96.60
100	7.78	18844	8.69E-05	0.88	17735	1.45E-04	0.81		30.57	99.37

### 4.3.5 Ruido Electroquímico (EN) a diferentes concentraciones del inhibidor

#### 4.3.5.1 Análisis visual de las series de tiempo de EN

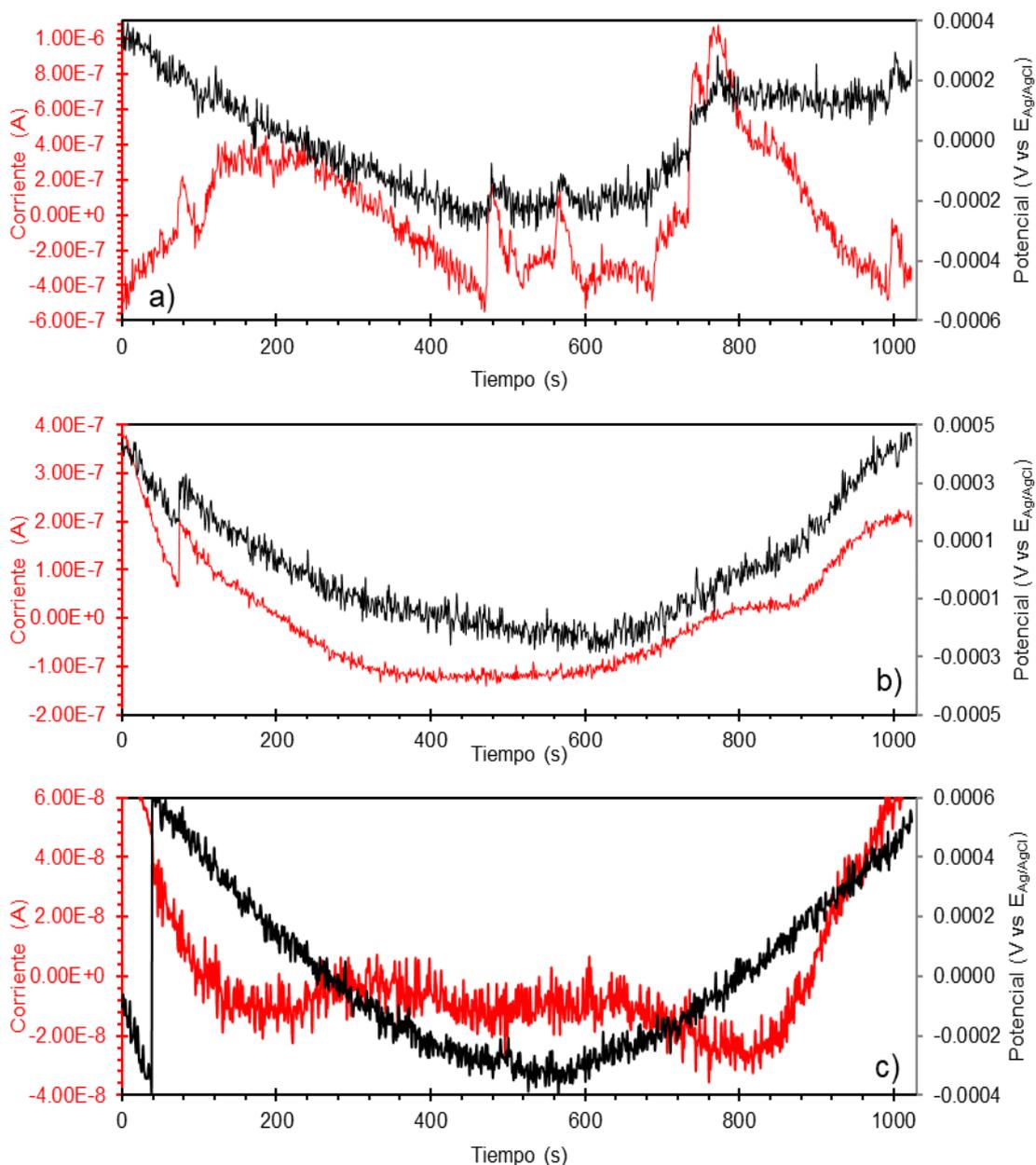
Las series de tiempo de potencial (E) y corriente (I) correspondientes a las 4hrs de exposición del acero UNS S41425 en la solución amarga a diferentes concentraciones del inhibidor se muestran en la figura 4.18. En la figura 4.18a se puede notar que el inhibidor desplazó el valor del  $E_{corr}$  entre 150 y 200 mV hacia valores más nobles, actuando como un inhibidor preferentemente anódico, tal como se explicó en la sección 4.3.1. Por otra parte, en la figura 4.18b, la amplitud de las fluctuaciones de I en ausencia del inhibidor fue significativamente mayor que en presencia de este, indicando que la adsorción del inhibidor disminuyó la actividad anódica sobre la superficie metálica.



**Figura 4.18** Series de tiempo de a) potencial (E) y b) corriente (I) del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a diferentes concentraciones del inhibidor.

En la figura 4.19 se muestran las series de E y I con la tendencia removida mediante la substracción de la recta que mejor se ajustara a los datos experimentales [169]. En términos generales, las series de E con y sin el inhibidor tuvieron un carácter estocástico con fluctuaciones de muy baja amplitud y alta frecuencia, siendo aproximadamente del intervalo de 0.15-0.12 mV para las concentraciones de 0 y 5 ppm, y de 0.08-0.04 mV para 10, 25 y 100 ppm. En las series de I, en 0 ppm, se presentaron transientes de baja frecuencia y alta amplitud ( $1 \mu\text{A}$  aproximadamente), los cuales tenían un aumento repentino, seguido de una disminución del valor de I a una velocidad lenta. Estos transientes son característicos de un tipo de corrosión localizada. No obstante, con el inhibidor a las diferentes concentraciones, con excepción de 100 ppm, los transientes de las series de I fueron bidireccionales con una

baja amplitud ( $0.02\text{-}0.01\ \mu\text{A}$  aproximadamente) y alta frecuencia, indicativo de un tipo de corrosión uniforme o pasivación. Por último, a 100 ppm en la serie de I aparecieron transientes discretos de alta amplitud con respecto al valor medio de la serie, característicos a eventos de corrosión localizada [114], no obstante, la amplitud de dichos transientes es muy baja ( $0.1\ \text{nA}$ ) si se compara con los transientes que aparecen en las series de I de las demás concentraciones del inhibidor.



**Figura 4.19.** Series de tiempo de E y I del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3}\text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con diferentes concentraciones del inhibidor: a) 0ppm b) 5ppm c) 10 ppm d) 25ppm e) 50ppm y f) 100ppm

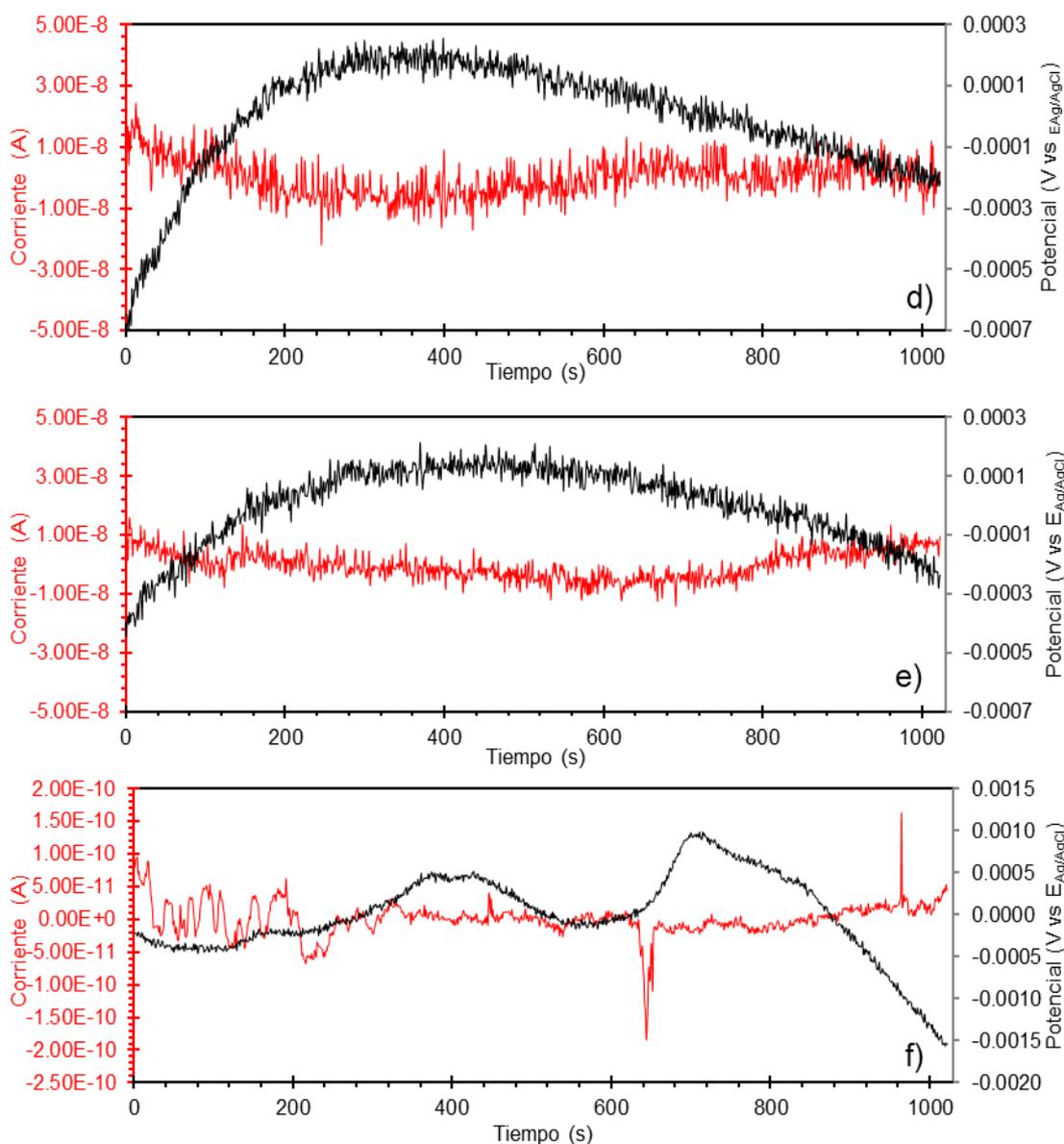
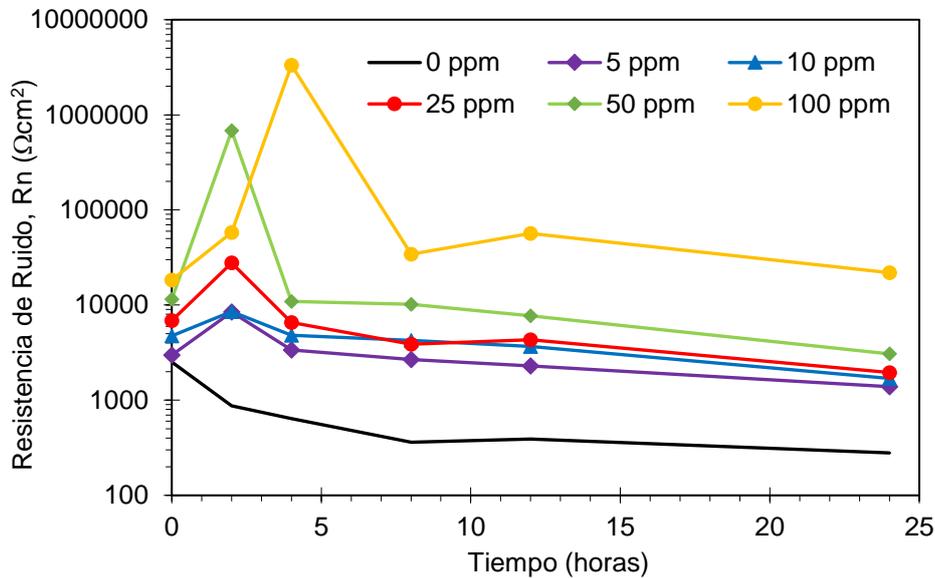


Figura 4.19 (Continuación)

#### 4.3.5.2 Análisis estadístico de los registros de EN

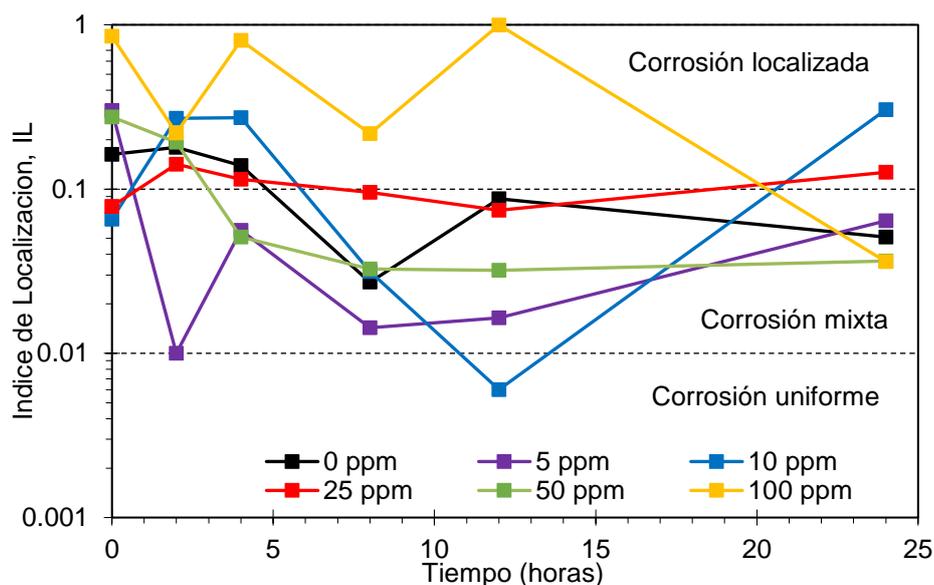
Los parámetros de resistencia de ruido ( $R_n$ ) e índice de localización (IL) se determinaron mediante las ecuaciones (2.22) y (2.23), respectivamente. En la figura 4.20 se muestra los valores  $R_n$  del acero UNS S41425 en la solución amarga con diferentes concentraciones del inhibidor.  $R_n$  es un parámetro indicativo de la resistencia a la corrosión del metal y se considera análogo a la  $R_p$ , aunque se debe señalar que  $R_n$  puede ser estrictamente equivalentes a este último, sólo cuando el proceso corrosivo es uniforme y el proceso está

controlado por transferencia de carga [114]. En comparación con la figura 4.12a, se observó un comportamiento de los valores de Rp y Rn similar, aumentando ambos al incrementarse la concentración del inhibidor.



**Figura 4.20** Valores de Rn del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  con diferentes concentraciones del inhibidor

En la figura 4.21 se presentan los valores de IL durante el tiempo de inmersión del acero UNS S41425 en la solución de prueba con y sin el inhibidor a diferentes concentraciones. De acuerdo con la literatura, el valor de IL se ha utilizado para distinguir entre los diferentes mecanismos de corrosión. Valores de IL de 1-0.1 se considera corrosión localizada, valores entre 0.1-0.01, corrosión mixta y valores de 0.01-0.001 corrosión uniforme [117]. En las primeras horas de la prueba, los valores de IL correspondieron principalmente a corrosión localizada, sin embargo, durante el resto de la prueba, los valores de IL en su mayoría indicaron corrosión mixta, es decir, la corrosión general y localizada ocurrieron simultáneamente. En el caso del inhibidor a una concentración de 100 ppm, los valores de IL indicaron corrosión localizada, lo cual confirma la forma de la serie de I en esta concentración. Probablemente, a 100 ppm la capa formada por el inhibidor fue más homogénea sobre la superficie metálica, sin embargo, existieron pequeños defectos de la capa que fungieron como sitios anódicos en donde se produjo la corrosión localizada.

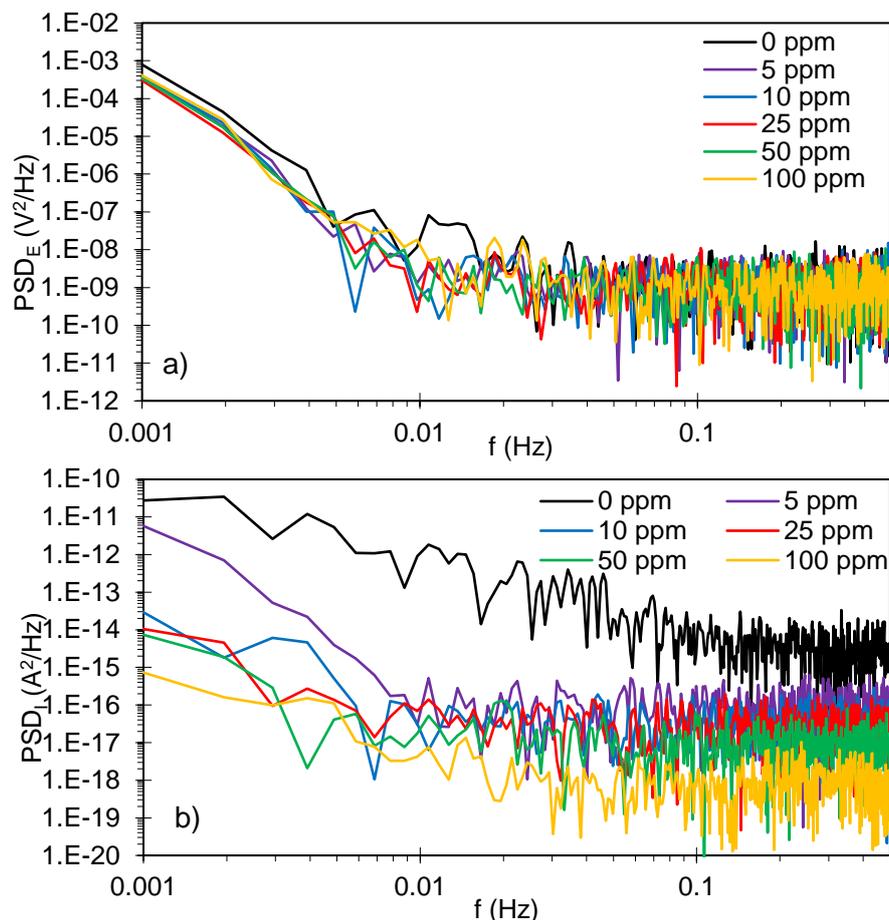


**Figura 4.21.** Valores de IL del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con diferentes concentraciones del inhibidor.

#### 4.3.5.3 Análisis en el dominio de la frecuencia

Previo al tratamiento de los datos de EN para convertirlos al dominio de la frecuencia, se eliminó la tendencia con el objetivo de obtener series de tiempo estacionarias y evitar errores en la interpretación de los resultados. Se utilizó el software ENAnalyse para la estimación de la densidad de potencia espectral del potencial ( $\text{PSD}_E$ ) y corriente ( $\text{PSD}_I$ ) con el método FFT [170]. En la figura 4.22 se muestran los  $\text{PSD}_E$  y  $\text{PSD}_I$  correspondiente a las series de E e I de la figura 4.19. Un gráfico de PSD típico muestra una meseta en la zona de bajas frecuencias, seguida de una zona donde la potencia disminuye a medida que aumenta la frecuencia, de acuerdo con la expresión:  $\text{PSD} = f^{-\beta}$  y posteriormente una meseta a altas frecuencias la cual se asocia a menudo con el ruido instrumental [120]. En el caso del  $\text{PSD}_E$  no se distinguió alguna diferencia significativa entre los espectros a diferentes concentraciones del inhibidor. En cuanto al gráfico  $\text{PSD}_I$ , se observó que tanto la región de ruido blanco a altas frecuencias y la región dependiente de la frecuencia se ubicó a potencias más elevadas en comparación con los  $\text{PSD}_I$  en presencia del inhibidor. Además, la potencia límite en bajas frecuencias, la cual está relacionada con la corriente que pasa por el ZRA, y, en consecuencia, con la

cantidad de material disuelto, disminuyó conforme la concentración del inhibidor fue mayor, indicativo de que la severidad del proceso de corrosión disminuyó al incrementarse la concentración del inhibidor [171]. Por otra parte, muchos investigadores [172, 173, 174] han utilizado el valor de la pendiente en la zona dependiente de la frecuencia ( $\beta$ ) para distinguir entre procesos de corrosión localizada y corrosión uniforme, principalmente en el  $PSD_E$ . Valores de  $\beta$  en el intervalo de -2 a -4 se han asociado con la corrosión por picaduras y valores mayores a -4 se han relacionado con corrosión uniforme [172, 122]. Sin embargo, en la literatura existe mucha controversia sobre la identificación del tipo de corrosión mediante el valor de  $\beta$ , y se sugiere que solo puede ser aplicado en algunos sistemas específicos [115].



**Figura 4.22** a)  $PSD_E$  y b)  $PSD_I$  de las mediciones de EN del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  a diferentes concentraciones del inhibidor.

En la tabla 4.6 se muestran los valores de  $\beta$  obtenidos de los espectros  $PSD_E$  y  $PSD_I$ . De acuerdo con los valores de  $\beta$  con el  $PSD_E$ , la corrosión que ocurre en ausencia del inhibidor sería localizada y en presencia del inhibidor a las diferentes concentraciones la corrosión general estaría presente. En cambio, en los valores de  $\beta$  con el  $PSD_I$ , la corrosión localizada estaría presente en las concentraciones de 0 y 100 ppm y en las concentraciones de 5 a 50 ppm, la pendiente fue próxima a 0 en casi todo el intervalo de frecuencias, y no se pudo determinar el valor de la pendiente  $\beta$  en una década de frecuencia. De acuerdo con Legat y Govekar [175] los PSDI asociados a sistemas bajo corrosión uniforme son constantes en todo el registro de frecuencias.

**Tabla 4.6** Valores de  $\beta$  de los gráficos PSD las diferentes concentraciones del inhibidor

Concentración (ppm)	$\beta_E$ ( $V^2/Hzdec$ )	$\beta_I$ ( $A^2/Hzdec$ )
0	-3.35	-2.06
5	-4.45	-4.36*
10	-4.42	-3.09*
25	-4.7	-1.89*
50	-4.74	--2.26*
100	-4.66	-2.07

\*El intervalo donde  $PSD=f^\beta$  no alcanza la década de frecuencia

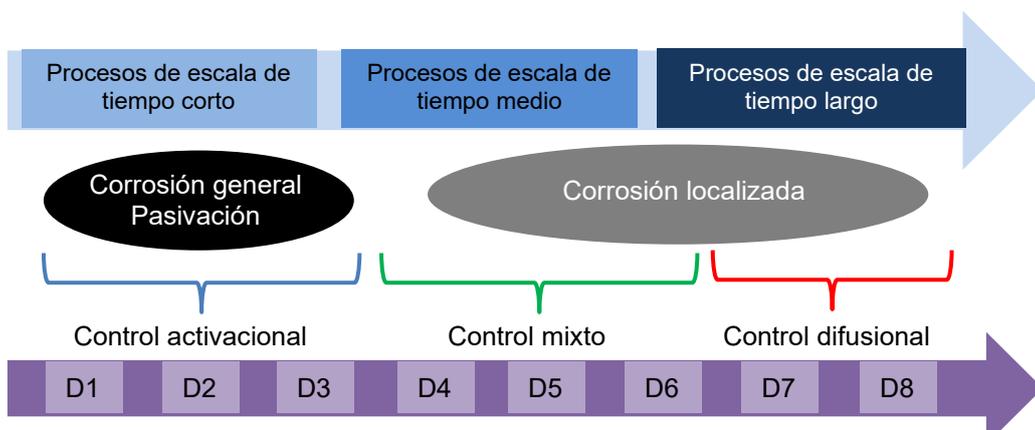
#### 4.3.5.4 Análisis de EN con la transformada de Wavelet.

La descomposición de las señales de EN mediante la FWT se llevó a cabo utilizando la función wavedec del software MATLAB. Se uso un nivel de descomposición  $j=8$  por la función ortogonal wavelet Daubechies de cuarto orden (db4). Estas funciones wavelets están altamente localizadas en el tiempo, lo cual es bueno para los estudios de EN, donde los eventos de corta duración son comunes [119]. En la tabla 4.7 se muestran los intervalos de escala para cada cristal calculados a partir la ecuación (2.25). En general, estas 8 escalas de tiempo representan un cierto rango de frecuencia que puede estar relacionado con un proceso de corrosión específico, y la posición de la distribución de energía relativa máxima de un cristal corresponde al proceso dominante que contribuye a la señal. De acuerdo con Ríos et al [176],

los cristales de D1-D4 pueden atribuirse a la corrosión general, mientras que los cristales restantes, de D5-D8, pueden asociarse con procesos de corrosión localizados como la formación de picaduras y corrosión intergranular. Por otra parte, otros autores [122, 177] sugieren que el EDP se puede dividir en tres segmentos: (1) la región D1-D3 que se caracteriza principalmente un fenómeno razonablemente rápido como la nucleación de picaduras metaestables. (2) la región media de D3-D6 asociada a la repasivación y propagación de picaduras y (3) la región D6-D8 que coincide con un proceso relativamente lento como el transporte de masa y el crecimiento de picaduras. En la figura 4.23 se muestra un esquema de los intervalos de los cristales con su respectiva información del proceso de corrosión.

**Tabla 4.7** Intervalos de frecuencia y escala de tiempo para  $J=8$  y  $\Delta t = 1s$ .

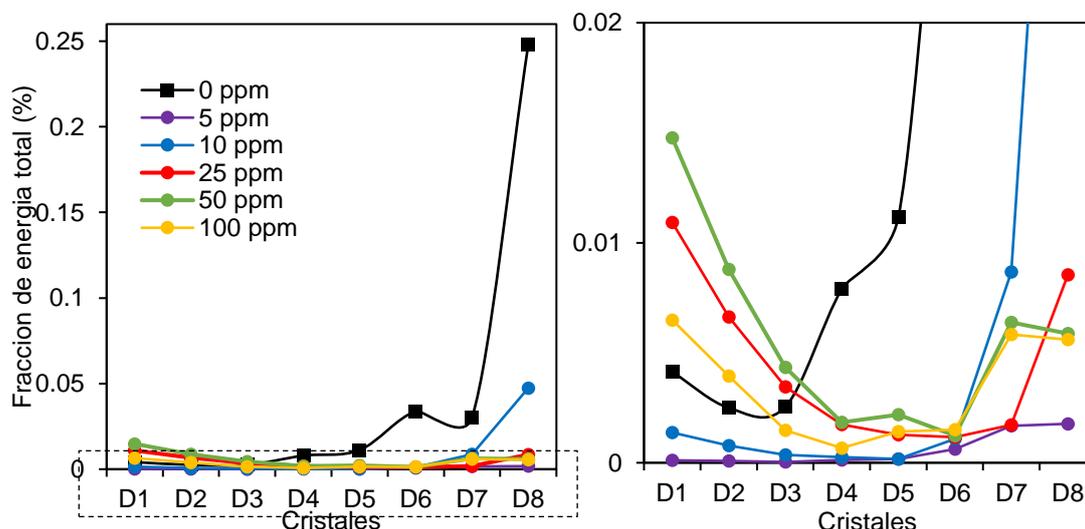
Cristales	Intervalo de $f$ (Hz)	Intervalo de escala (s)
D1	1-0.5	1-2
D2	0.5-0.25	2-4
D3	0.25-0.125	4-8
D4	0.125-0.0625	8-16
D5	0.0625-0.0312	16-32
D6	0.0312-0.0156	32-64
D7	0.156-0.00781	64-128
D8	0.00781-0.0039	128-256



**Figura 4.23.** Información mecanicista sobre el proceso de corrosión que se puede obtener de los EDP [115]

En la figura 4.24 se muestran diagramas EDP correspondiente a las series de tiempo de I (figura 4.19) del acero UNS S41425 inmerso en la solución amarga a diferentes concentraciones del inhibidor. No se consideró el cristal S8 porque su valor suele ser varios ordenes de magnitud más grande que los valores de los coeficientes de detalle y en él quedan incluidos los efectos de la tendencia de la señal [178]. En el blanco se observó que la energía relativa se incrementó partir del cristal D4 y alcanzó un valor máximo en D8, indicativo de que existió un predominio de corrosión localizada en estas condiciones [176]. Por su parte, en presencia del inhibidor en concentraciones igual o mayor a 25 ppm la mayor fracción de energía de los cristales se concentró en D1 y posteriormente la energía disminuyó hasta un mínimo en D6 y nuevamente aumentó en los cristales D7 y D8. Lo anterior indicaría la presencia de dos componentes que actuaron a diferente escala de tiempo, es decir, ocurrieron de manera simultánea procesos de corrosión localizada y corrosión uniforme. Mohammadi et [179] al obtuvieron EDPs similares en su estudio del dietilditiocarbamato de sodio como inhibidor de la corrosión en una aleación de aluminio. Ellos atribuyeron que en el blanco se concentra la mayor contribución de energía relativa en los cristales D7 y D8 por la ocurrencia de reacciones catódicas y anódicas intensivas debido a la carga y descarga de la capacitancia interfacial en la superficie del electrodo a bajas frecuencias. En cambio, en presencia del inhibidor, la mayor contribución de la energía relativa en el cristal D1 según los autores indicó que el proceso de corrosión más importante fue la corrosión localizada, principalmente en defectos de la película del inhibidor. No obstante, es bien sabido que las fluctuaciones producidas por procesos de corrosión uniforme están asociadas con señales de ruido cuyas frecuencias son más altas que las relacionadas con la corrosión localizada [180]. Smith y McDonald [119] mencionan que los eventos de picaduras y su repasivación tienen intervalos de tiempo más largos que los eventos rápidos en los sitios anódicos y catódicos de la corrosión uniforme, por lo que sus contribuciones de energía estarían en los cristales de baja frecuencia. Por lo tanto, en el presente trabajo en presencia del inhibidor, la mayor contribución de la energía relativa en los cristales D1 y D2 se atribuye

que a que la superficie metálica se encuentra en un estado de pseudopasivación por la presencia del inhibidor la cual reprime la disolución anódica y las reacciones catódicas y el aumento de los cristales D7 y D8 se puede asociar a que simultáneamente pueden estar ocurriendo eventos de corrosión localizada en los defectos puntuales de la capa del inhibidor.



**Figura 4.24** Diagramas EDP del ruido en I del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a diferentes concentraciones del inhibidor.

#### 4.3.6 Isoterma de adsorción

Si la adsorción molecular en la interfase metal/solución es el mecanismo a través del cual se produce la inhibición de la corrosión, se puede describir el proceso de adsorción mediante un isoterma. El ajuste de los datos experimentales se probó con los isotermas de adsorción de la tabla 2.2. La isoterma de adsorción más adecuada que describa mejor la naturaleza de adsorción del inhibidor en la superficie metálica dará un valor de coeficiente de correlación ( $R^2$ ) muy cercano o igual a 1. El mejor ajuste se presentó con la isoterma de Langmuir con todas las pruebas electroquímicas. La isoterma de Langmuir se basa en la suposición de que todos los sitios de adsorción son equivalentes y que la unión de moléculas se produce independientemente de los sitios cercanos que están ocupados o no [168]. La expresión matemática de la isoterma de Langmuir está dada por la ecuación (4.7):

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (4.7)$$

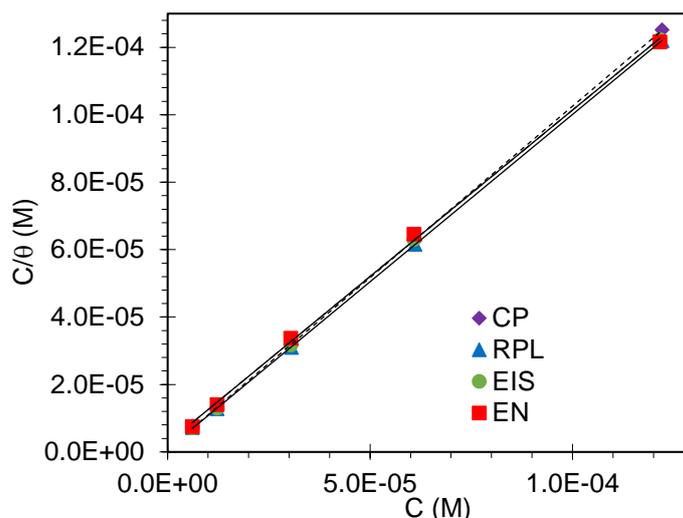
donde  $C_{inh}$  es la concentración del inhibidor,  $K_{ads}$  es la constante de equilibrio para el proceso de adsorción-desorción y  $\theta$  es la cobertura de la superficie. Esta última se puede definir como [181]:

$$\theta = \frac{EI}{100} \quad (4.8)$$

donde EI es la eficiencia de inhibición, la cual fue obtenida mediante las técnicas electroquímicas de CP, RPL, EIS y RE. En grafico  $C_{inh}/\theta$  vs  $C_{inh}$  (figura 4.25) se obtuvo una buena correlación de los datos de EI en todas las técnicas electroquímicas, por lo que el proceso de adsorción del surfactante gemini en la superficie del acero inoxidable obedeció a la isoterma de Langmuir. El valor de  $K_{ads}$  se determinó mediante la intersección de la recta en la ordenada y la energía libre de adsorción ( $\Delta G_{ads}$ ) mediante la ecuación (4.9).

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{solv}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (4.9)$$

donde  $C_{solv}$  es la concentración molar del agua (55.5 M). Ambos parámetros termodinámicos de adsorción se muestran en la tabla 4.8. El valor negativo del  $\Delta G_{ads}$  es indicativo de que la adsorción del inhibidor en la superficie del acero es un proceso espontáneo. De acuerdo con la literatura [182], valores de  $\Delta G_{ads}$  del orden de -20 kJ/mol indican una interacción electrostática de las moléculas del inhibidor en la superficie metálica (fisorción); mientras que valores del orden de -40 kJ mol implican la transferencia de carga de las moléculas del inhibidor a la superficie del metal para formar un enlace covalente coordinado (quimisorción). Los valores obtenidos para el surfactante Gemini indicaron que las moléculas se adsorbieron sobre la superficie por quimisorción.



**Figura 4.25** Isotherma de adsorción de Langmuir del surfactante gemini sobre el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

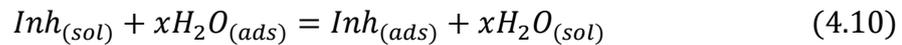
**Tabla 4.8** Parámetros termodinámicos de adsorción obtenidos con la isoterma de Langmuir.

Prueba	Pendiente	Intersección.	$K_{\text{ads}}$ (L/mol)	$\Delta G_{\text{ads}}$ (KJ/mol)	$R^2$
RPL	0.9963	8.55E-07	1169043.7	-44.54	0.9999
CP	1.0167	8.56E-07	1167965	-44.54	0.9999
EIS	1.0001	1.19E-06	834724.5	-43.7	0.9998
EN	0.9869	2.68E-06	372654.9	-41.71	0.9991

Un punto importante que señalar es que a pesar de que los datos experimentales se ajusten a la ecuación (4.7) no significa que realmente se cumplan todas las suposiciones en los que se basa el modelo de Langmuir. En el caso de los surfactantes, estas suposiciones, particularmente la ausencia de interacciones laterales, casi nunca son ciertas. Sin embargo, muchos surfactantes obedecen a la isoterma de Langmuir debido a la compensación mutua de varios factores que afectan la forma de la isoterma, tales como la orientación y el empaquetamiento del surfactante en la interfase, la velocidad a la que ocurre esta adsorción y cambios de energía en el sistema [93].

Por otra parte, se debe señalar que los datos experimentales de las pruebas de RPL y EIS tuvieron un ajuste aceptable con la isoterma de Flory-Huggins.

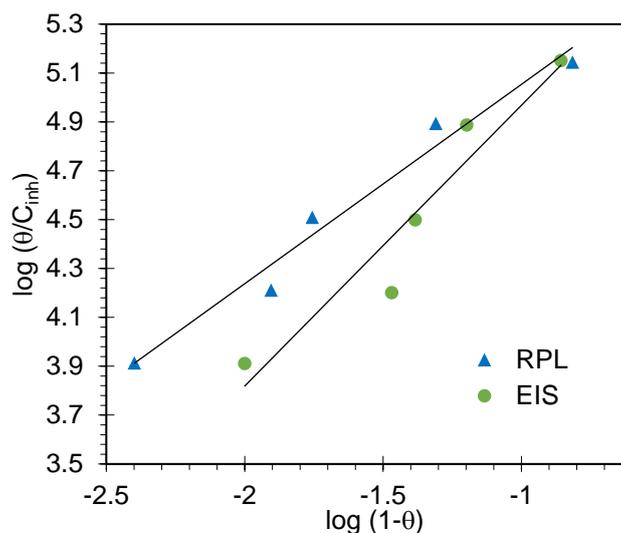
La adsorción del inhibidor en la interfase metal/solución se puede representar como un proceso de adsorción por sustitución entre las moléculas del inhibidor en la solución acuosa  $Inh_{(sol)}$  y la molécula de agua en la superficie metálica  $H_2O_{(ads)}$  (reacción 4.10).



donde  $Inh_{(sol)}$  es la molécula del inhibidor absorbida y  $H_2O_{(sol)}$  es la molécula de agua sustituida en solución.  $x$  es la relación de tamaño que representa el número de moléculas de agua reemplazadas por una molécula del inhibidor. La forma lineal de la isoterma de Flory-Huggins está dada por la ecuación (4.11):

$$\log\left(\frac{\theta}{C_{inh}}\right) = x\log(\theta - 1) + \log(xK_{ads}) \quad (4.11)$$

En la figura 4.26 se muestra la gráfica  $\log(\theta/C_{inh})$  vs  $\log(1-\theta)$ , en donde se muestra el comportamiento lineal en ambas pruebas electroquímicas. Los valores de  $x$  y  $K_{ads}$  obtenidos de la isoterma de Flory-Huggins junto con el valor de  $\Delta G_{ads}$  calculado mediante la ecuación (4.9) se presentan en la Tabla 4.9. Los valores de  $\Delta G_{ads}$  obtenidos por ambas técnicas electroquímicas (-44 kJ/mol) fueron muy similares a los obtenidos por la isoterma de Langmuir, sugiriendo también que la adsorción del inhibidor fue por quimisorción. Los valores de  $x$  fueron de 0.8162 y 1.1497, lo cual indicaría que cada molécula del inhibidor ocupa aproximadamente un sitio activo en la superficie del acero. Motamedi et al [96] estudiaron un surfactante gemini catiónico en acero dulce en una solución de ácido sulfámico sus datos experimentales también se ajustaron con la isoterma de Langmuir y la isoterma de Flory-Huggins, obteniendo con esta última un valor de  $x$  de 0.68



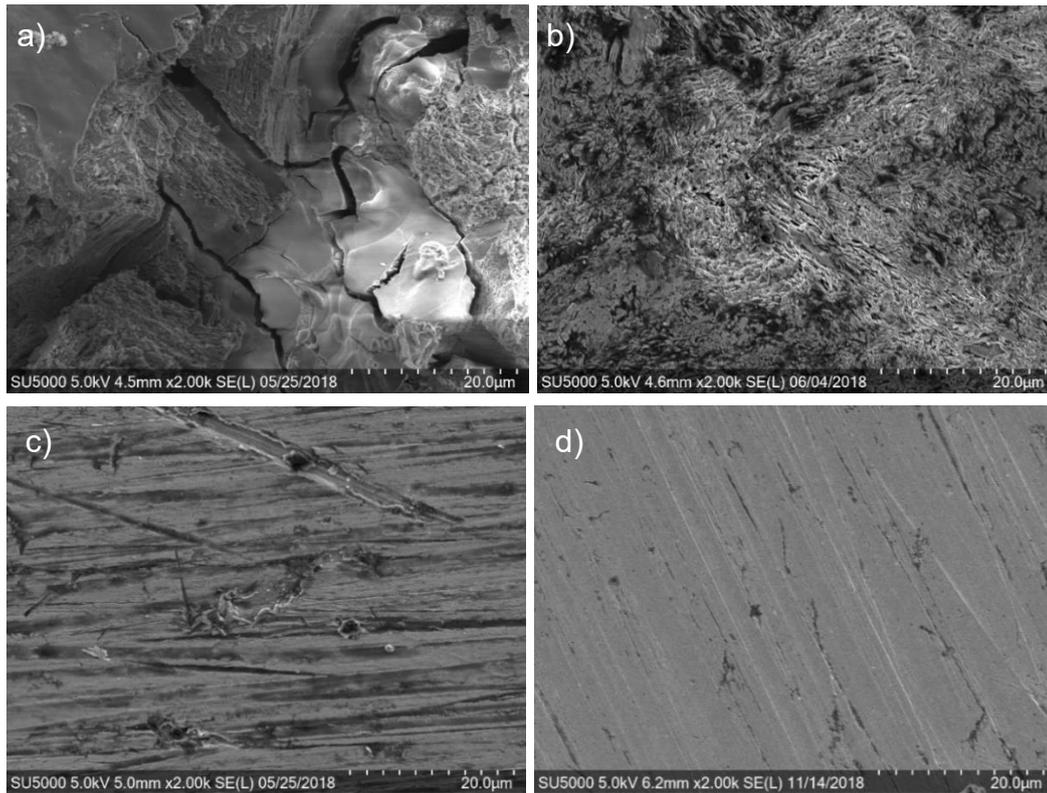
**Figura 4.26.** Isotherma de adsorción de Flory-Huggins del surfactante gemini sobre el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

**Tabla 4.9** Parámetros termodinámicos de adsorción obtenidos con la isoterma de Flory-Huggins

Prueba	Pendiente	Intersección.	x	$K_{ads}$ (L/mol)	$\Delta G_{ads}$ (KJ/mol)	$R^2$
RPL	0.8162	5.8701	0.8162	908455	-43.91	0.9715
EIS	1.1497	6.1182	1.1497	1141867	-44.48	0.9175

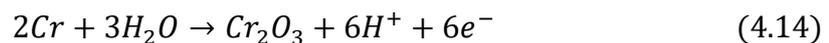
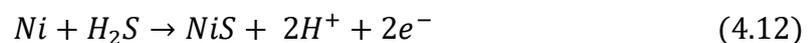
#### 4.3.7 Análisis superficial mediante SEM y EDS en condiciones estáticas

En la figura 4.27 se muestran las imágenes de SEM de la superficie del acero UNS S41425 después de 24hrs de exposición en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a las concentraciones de 0, 25 y 100 ppm. En la figura 4.27a, correspondiente al acero en la solución sin el inhibidor, se observó la formación de productos de corrosión frágiles y poco protectores, ya que al remover los productos de corrosión por decapado (figura 4.27b), se observó una superficie muy rugosa con un ataque apreciable del medio por corrosión uniforme. En cambio, en presencia del inhibidor a las concentraciones de 25 y 100 ppm (figura 4.27c y 4.27d, respectivamente) se observó una superficie lisa con rayaduras propias de la preparación superficial antes de la inmersión en la solución, con un menor ataque conforme se incrementó la concentración del inhibidor. La morfología de la corrosión en presencia del inhibidor fue localizada ya que se apreciaron picaduras sobre la superficie metálica.



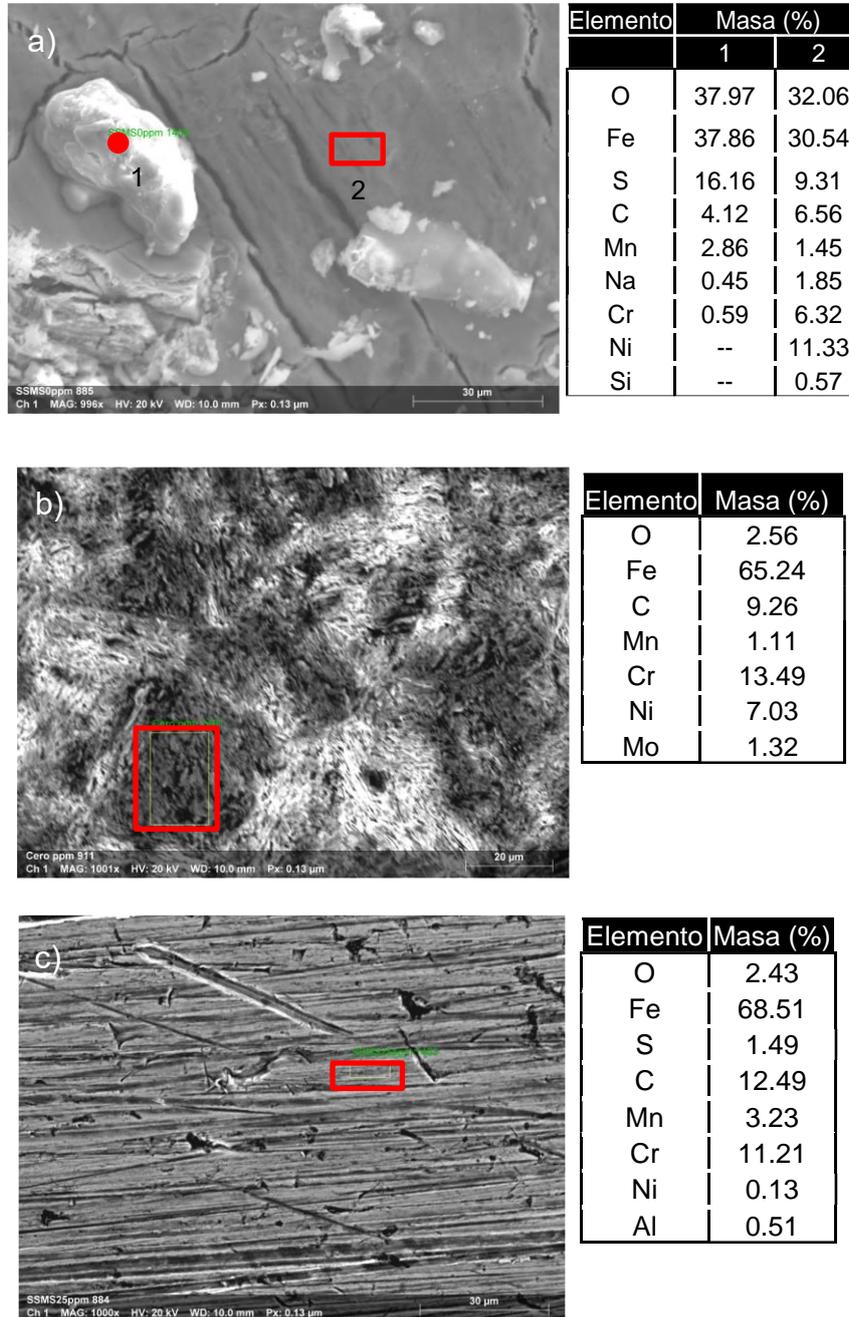
**Figura 4.27** Micrografías de SEM del acero UNS S41425 expuesto durante 24 hrs en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en ausencia del inhibidor: a) con productos de corrosión b) sin productos de corrosión.

En la figura 4.28 se muestra el análisis microquímico por EDS. Los productos de corrosión (figura 4.28a) tuvieron un alto porcentaje en masa de S y O, indicativo de la extensiva formación de sulfuros, principalmente de Fe y Ni. De acuerdo con la literatura [183], las reacciones anódicas de una aleación Fe-Cr-Ni en términos de los productos de corrosión comúnmente observados son las siguientes:



Los productos de corrosión suelen consistir en capas de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y sulfuro de níquel (NiS) y el sulfuro de hierro (FeS) se precipita en el seno de la solución. El análisis EDS de los productos de corrosión podría confirmar la presencia estos compuestos. El alto contenido de O, además de

la formación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , puede deberse a la oxidación de los sulfuros en sulfatos por la exposición de las probetas al aire [35].



**Figura 4.28.** Análisis por EDS realizado sobre la superficie del acero UNS S41425 después de 24 hrs de exposición en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ : a) sin inhibidor con productos de corrosión, b) sin inhibidor sin productos de corrosión y c) con el Inhibidor a 25 ppm.

En el análisis por EDS de la superficie libre de productos de corrosión (figura 4.28b) se obtuvo la presencia de Mo, un mayor contenido de Cr y la ausencia de S, confirmando así que la capa de productos de corrosión estuvo constituida por sulfuros y la capa protectora de óxido de cromo, característica de los inoxidable no se formó bajo las condiciones de prueba.

Por último, en el análisis realizado por EDS de la superficie metálica expuesta en la solución con el inhibidor a una concentración de 25 ppm (figura 4.28c) se presentó un aumento significativo en contenido de C, indicando la presencia de la capa formada por el inhibidor, el cual tiene cadenas alquilas con alto número de átomos de C. [184]

#### **4.3.8 Mecanismo de adsorción del surfactante gemini en la superficie metálica**

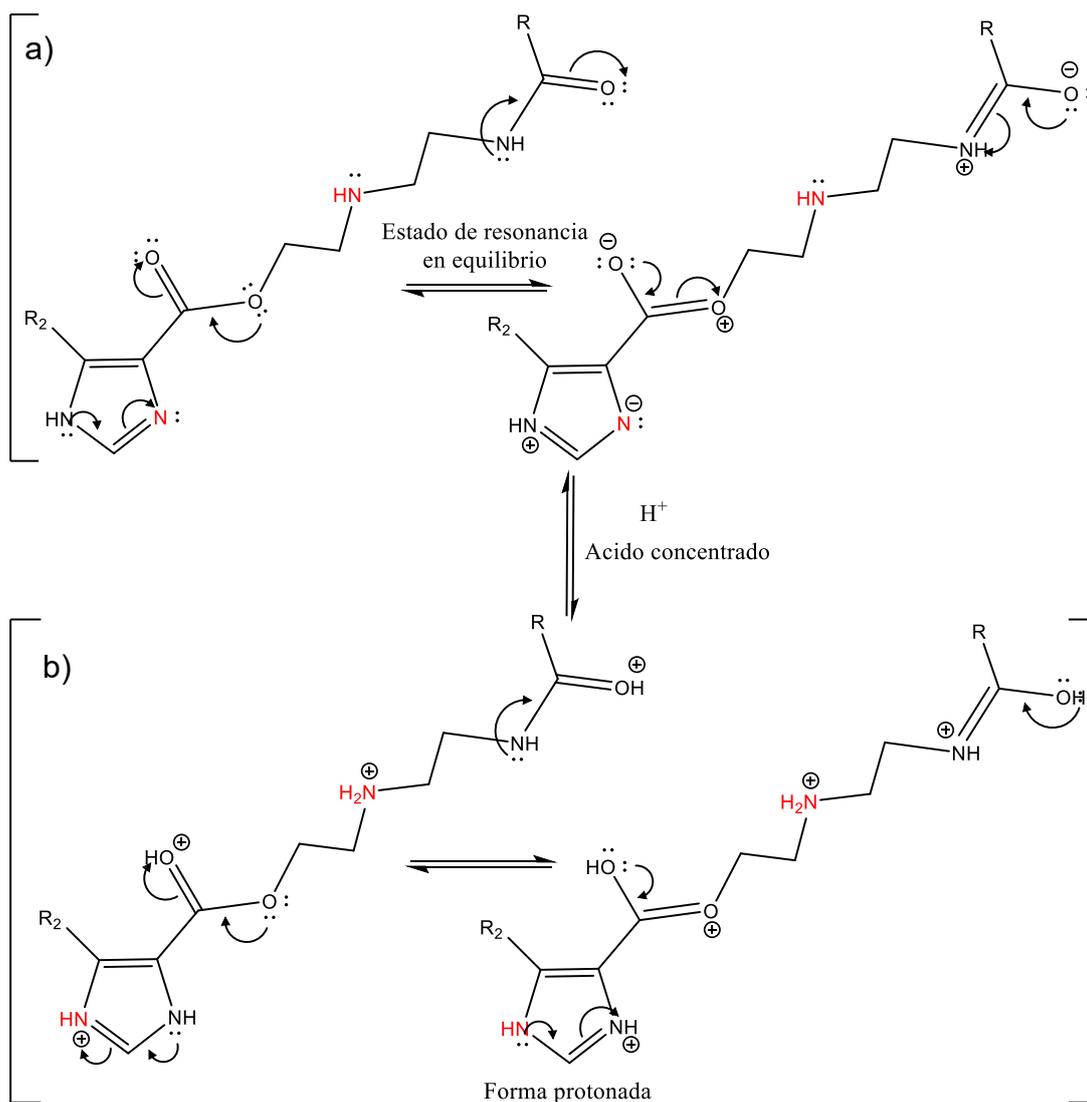
La inhibición de la corrosión del acero UNS S41425 por las moléculas del surfactante gemini depende de su adsorción y formación en mono o multicapas en la superficie, además de otros factores como la estructura química del surfactante, naturaleza del medio corrosivo y carga superficial del metal [1]. Este último factor se debe al campo eléctrico que emerge en la interfase al sumergirse en el electrolito y se puede determinar a partir del valor proveniente de  $E_{corr} - E_{q=0}$ , donde  $E_{q=0}$  es el potencial de carga cero [184]. Si el valor de la resta es negativo, significa que la superficie está cargada negativamente y si el valor es positivo, la superficie está cargada positivamente. La solución de prueba del presente estudio tiene una concentración de iones  $Cl^-$  de 50.000 ppm y el pH es ácido (pH de 2.7), por lo que se espera que la superficie del acero inoxidable adquiera una carga negativa por la adsorción de los iones  $Cl^-$  [95] y, además, durante el proceso de corrosión puede haber una acumulación de electrones en la superficie metálica, lo cual hace que la superficie tenga una carga negativa.

Por otra parte, en solución ácida, la molécula del surfactante gemini puede protonarse adquiriendo carga positiva. En la figura 4.29a se muestra el estado

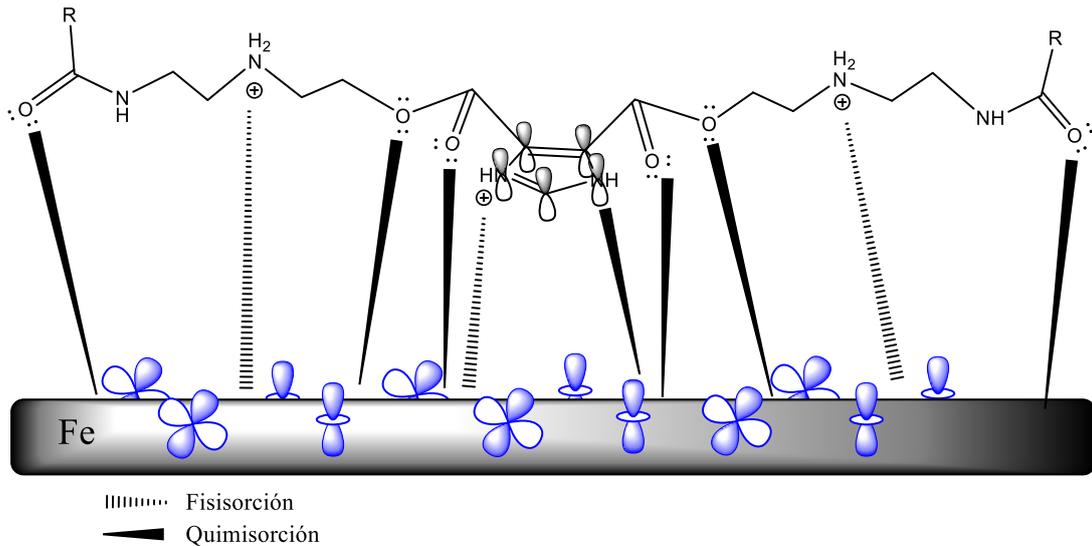
de resonancia en equilibrio de la molécula del surfactante gemini y en la figura 4.29b la forma protonada de la molécula. La protonación en la molécula afecta principalmente al nitrógeno (N), debido a que este es un buen donante de electrones y se protona fácilmente [185]. El protón del ácido acético en la solución puede ser removido fácilmente para reaccionar con el N del anillo de imidazol y el N del grupo amina (indicados en la figura 4.29 en color rojo), los cuales tienen un carácter básico fuerte. La protonación en estos grupos es estable, es decir, no están en equilibrio con otro estado y una vez que se protonan permanecen de esta forma a menos que se aumente el pH de la solución. Por otro lado, Mobin et al [184] mencionan que el O del grupo carbonilo también puede protonarse y estar en equilibrio con su forma molecular (neutra), debido a que, en medio ácido, las moléculas protonadas adsorbidas pueden competir con los iones  $H^+$  por los electrones en la superficie metálica. Esto da como resultado la liberación de gas  $H_2$  y el retorno del grupo carbonilo a su forma neutra. De acuerdo con lo mencionado anteriormente, el inhibidor actuaría como un surfactante catiónico con el grupo amino y el anillo imidazol como las porciones de actividad superficial con carga positiva y con el ion acetato ( $CH_3COO^-$ ) como contraión. Por lo tanto, la adsorción de las moléculas catiónicas del surfactante puede desplazar a los iones  $Cl^-$  adsorbidos, haciendo que la superficie del acero quede cargada positivamente, produciendo así un desplazamiento del  $E_{corr}$  a valores más positivos, tal como se observó en la figura 4.8.

En la figura 4.30 se muestra un esquema de las interacciones entre la molécula del surfactante gemini y la superficie metálica. Las moléculas del surfactante gemini pueden ser adsorbidas químicamente en la interfase metal/solución por interacción entre los electrones  $\pi$  del anillo imidazol o los pares de electrones libres de los heteroátomos de N y O con los orbitales d sin llenar de los átomos de Fe en la superficie mediante enlaces coordinados. Asimismo, los orbitales llenos de los átomos de Fe de la superficie también podrían devolver los electrones hacia los orbitales antienlazantes vacíos de la molécula del inhibidor mediante el fenómeno conocido como retrodonación,

con el fin de reducir el exceso de carga negativa sobre la superficie metálica [7, 186]. Por otro lado, a pesar de que el valor obtenido de  $\Delta G$  indicaría quimisorción (ver sección 4.6.3), no se puede descartar la interacción electrostática entre las cargas positivas de los N protonados y la carga negativa en la superficie en la superficie del acero.

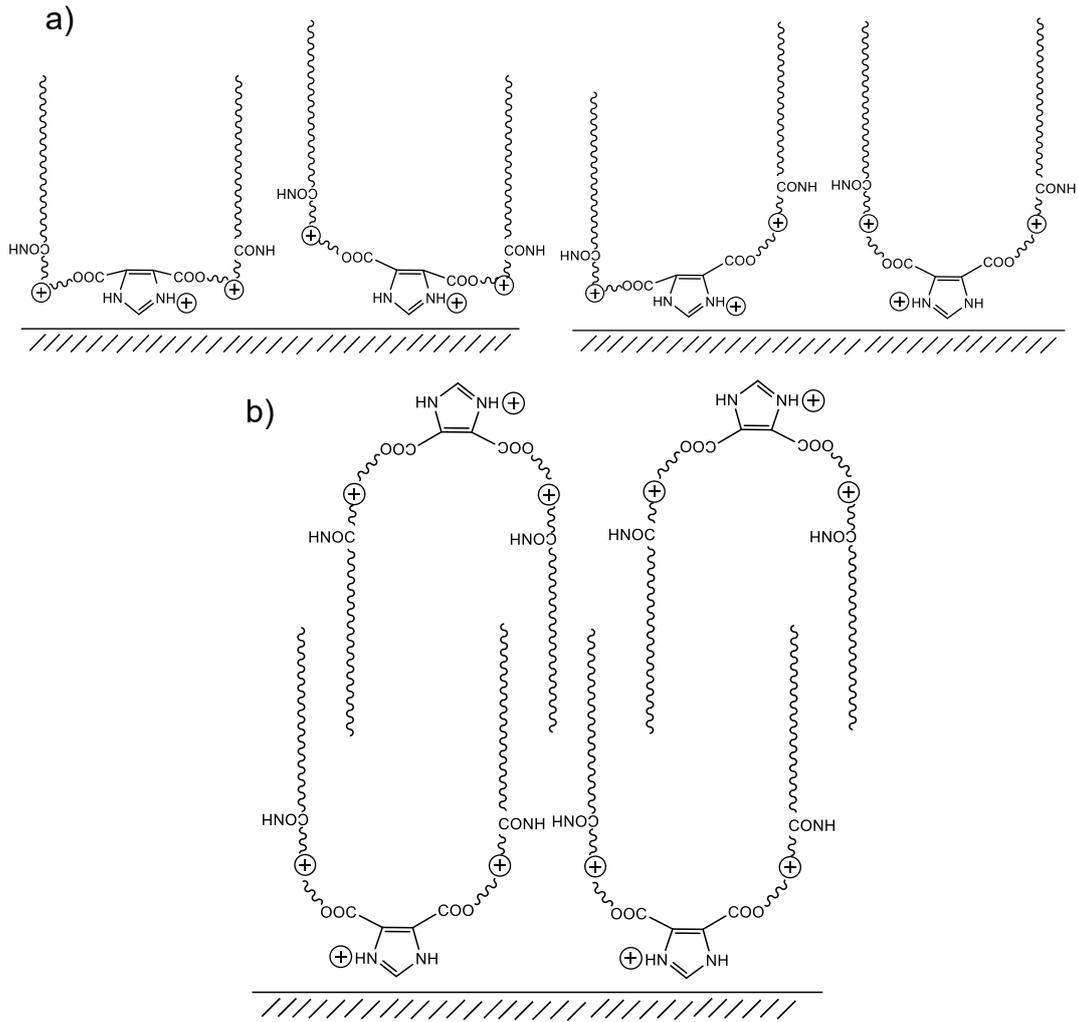


**Figura 4.29** a) Estado de resonancia en equilibrio de la molécula del surfactante gemini y b) forma protonada de la molécula.



**Figura 4.30** Esquema de las interacciones entre la molécula del surfactante gemini y la superficie del acero UNS S41425 en la solución amarga.

La concentración del surfactante es otro de los factores que determinarán como se absorberá este sobre la superficie metálica. Las concentraciones empleadas en la evaluación del surfactante gemini como inhibidor, a excepción de la concentración de 5 ppm, estuvieron por encima de la CMC (6.5 ppm). Como se mencionó anteriormente, se pueden formar multicapas en la superficie del metal a concentraciones superiores a la CMC. Sin embargo, antes de que se formen las multicapas, el surfactante gemini se puede adsorber en la superficie a través de los dos grupos hidrofílicos, con uno solo o con ninguno debido a que a medida que aumenta la concentración del surfactante, las interacciones laterales de las cadenas hidrofóbicas se harán más fuertes, lo que puede conducir a la desorción de uno o los dos grupos [187, 8]. En la figura 4.31a se muestra un esquema de cómo se adsorbería la molécula del surfactante gemini a la concentración de 5 ppm, la cual es una concentración cercana a la CMC y se esperaría interacción entre las cadenas hidrofóbicas y en la figura 4.31b se muestra el arreglo de las moléculas del surfactante gemini en las demás concentraciones, en donde el aumento de la concentración conduciría a la formación gradual de multicapas.

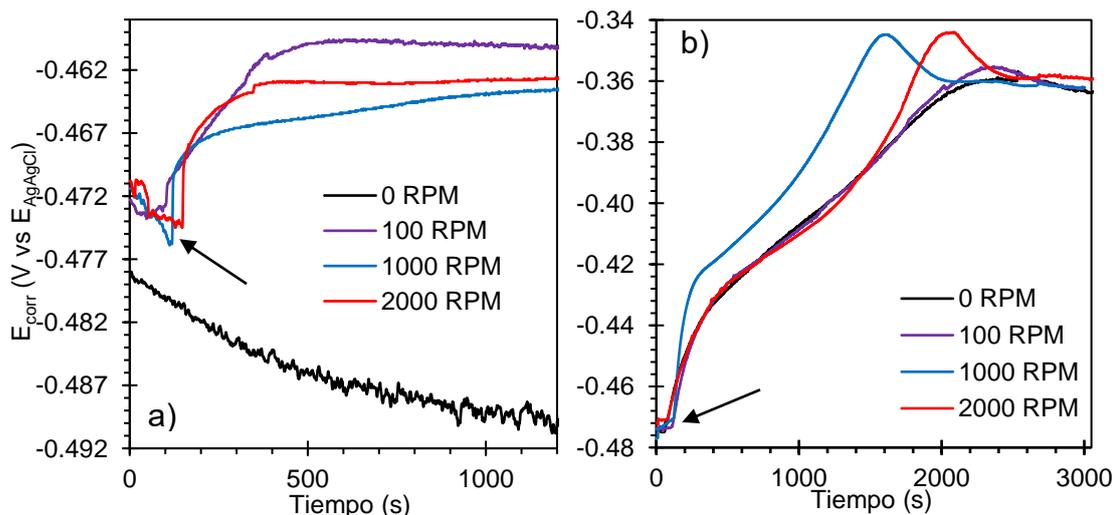


**Figura 4.31** Modelo de adsorción del surfactante gemini sobre la superficie del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a una concentración de: a) 5 ppm y b) 10, 25, 50 y 100 ppm.

#### 4.4 Evaluación del inhibidor de corrosión en su concentración óptima en condiciones hidrodinámicas.

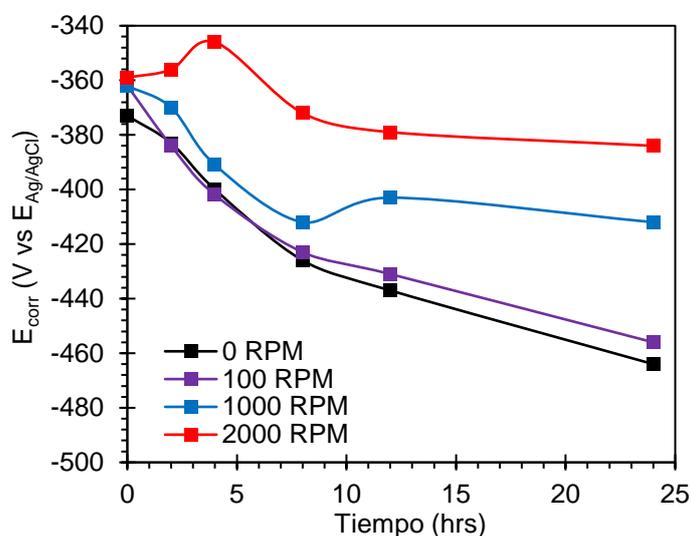
##### 4.4.1 Medición del $E_{corr}$ a diferentes velocidades de flujo

En la figura 4.32a y 4.32b se muestra el valor inicial del  $E_{corr}$  del acero en la solución amarga a diferentes velocidades de flujo con una concentración de 0 y 100 ppm del inhibidor, respectivamente. La flecha en figura 4.32a indica el inicio de las condiciones hidrodinámicas, donde el  $E_{corr}$  se desplazó a valores más nobles al pasar de condiciones estáticas a hidrodinámicas, este desplazamiento puede deberse a que la presencia del reactivo catódico como los iones  $H^+$  aumenta por la mejora del transporte de masa en condiciones de flujo turbulento, lo cual puede conducir a la formación de más óxido [188]. Cabe señalar que en las condiciones hidrodinámicas la capa oscura de óxido se formó en un menor tiempo que en condiciones estáticas. En la figura 4.32b, la flecha indica la adición del inhibidor, el cual desplazó el  $E_{corr}$  más de 100 mV en sentido anódico. En presencia del inhibidor, pareció no haber influencia de la velocidad de flujo en el valor del  $E_{corr}$ , lo cual constituye una posible evidencia de que el proceso de corrosión no está bajo control total de transferencia de masa [189].



**Figura 4.32.**  $E_{corr}$  del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  a diferentes velocidades de flujo: a) sin el inhibidor y b) una concentración de 100 ppm del inhibidor.

Por otra parte, en la figura 4.33 se muestra que, durante el periodo de exposición, el valor del  $E_{corr}$  se hizo más activo debido al desprendimiento de la capa del inhibidor y/o productos de corrosión. No obstante, el valor del  $E_{corr}$  fue más estable a partir de las 8hrs de exposición en las velocidades de rotación de 1000 y 2000 RPM, además, el  $E_{corr}$  se desplazó a valores más nobles a medida que la velocidad de rotación fue mayor. Olvera Martínez et al [109] mencionan que dicho comportamiento está asociado con el hecho de que el flujo turbulento favorece la difusión de las moléculas del inhibidor desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo.

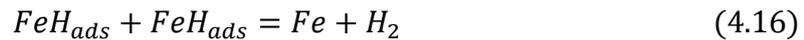
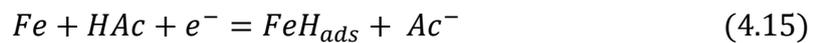


**Figura 4.33** Comportamiento del  $E_{corr}$  durante 24 hrs de exposición del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  a diferentes velocidades de flujo con una concentración de 100 ppm del inhibidor

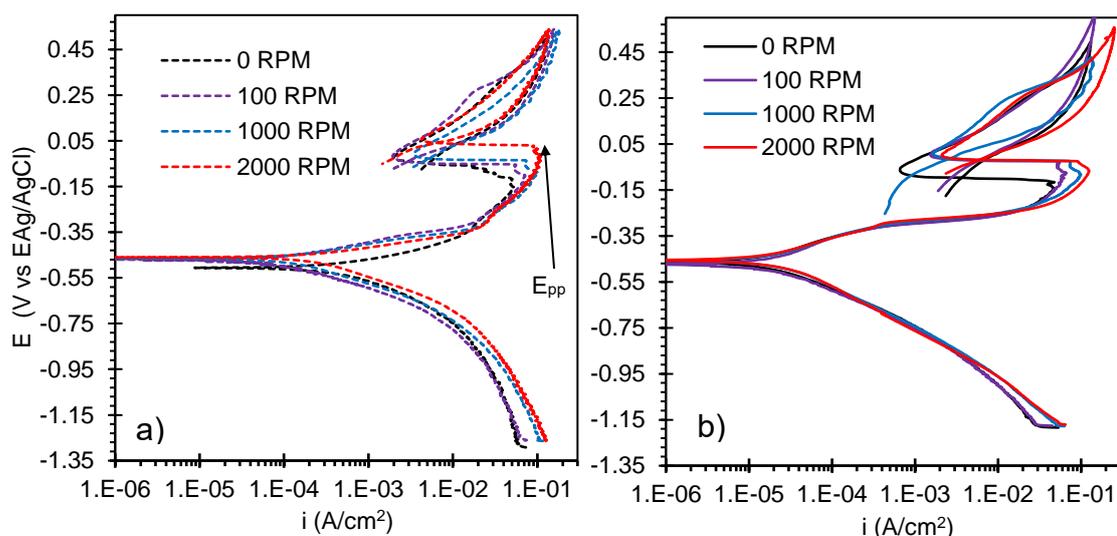
#### 4.4.2 CP a diferentes velocidades de flujo.

En la figura 4.34 se muestran las CP del acero UNS S41425 en la solución amarga a diferentes velocidades de rotación sin y con la presencia del inhibidor a una concentración de 100 ppm. En ausencia del inhibidor (figura 4.34a), en la rama anódica, el potencial primario de pasivación ( $E_{pp}$ ) y el intervalo de E pasivación se desplazaron a valores más positivos, y la  $i_{pass}$  aumentó conforme se incrementó la velocidad de flujo. En la rama catódica, en la zona tafeliana, no hubo una tendencia del incremento de los valores de  $i_c$  con la velocidad de flujo, sin embargo, a potenciales más negativos, se presentó una zona de polarización por concentración, es decir, una densidad

de corriente limite ( $i_{Lim}$ ), la cual fue mayor conforme se incrementó la velocidad de flujo. De acuerdo con Kappes [66], a potenciales muy negativos, el transporte de masa puede estar controlado por la difusión del ácido acético no disociado en la solución. El ácido acético (HAc) participa activamente en la evolución de hidrogeno de acuerdo con las siguientes reacciones [190]:



Por otra parte, con el inhibidor, el flujo no presentó una influencia significativa en las CP, sobre todo en la rama catódica, donde los valores de  $i_c$  fueron similares en todas las velocidades de rotación. En la rama anódica, la disminución del intervalo de E de pasivación y el aumento de la  $i_p$  fue significativo al pasar de condiciones estáticas a dinámicas, no obstante, el incremento de la velocidad de rotación no tuvo una influencia significativa en ambos parámetros. Un aspecto que señalar es que la presencia del inhibidor produce una disminución de dos órdenes de magnitud en los valores de  $i_a$  y casi un orden de magnitud en los valores de  $i_c$ . Por último, con el inhibidor (figura 4.34b), la zona de polarización por concentración no aparece a potenciales muy negativos, indicando que el inhibidor tiene también una influencia importante en el mecanismo de las reacciones catódicas.



**Figura 4.34** CP del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  a las velocidades de rotación de 0, 100, 1000 y 2000 RPM a una concentración del inhibidor de a) 0 ppm y b) 100 ppm.

De acuerdo con los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las CP (tabla 4.10) se observó que, sin el inhibidor, los valores de  $b_a$ ,  $b_c$  y la  $i_{corr}$  disminuyeron al cambiar de condiciones estáticas a condiciones dinámicas, no obstante, no se observó alguna tendencia con el incremento de la velocidad de flujo. En cambio, en presencia del inhibidor, los valores de  $b_a$ ,  $b_c$  e  $i_{corr}$ , aumentaron ligeramente con la velocidad de rotación, por consecuencia de este último, la eficiencia de inhibición (EI) disminuyó en condiciones de flujo turbulento, debido al desprendimiento de la capa del inhibidor y/o productos de corrosión producido por el flujo.

**Tabla 4.10** Parámetros electroquímicos obtenidos de las CP.

Conc. (ppm)	Flujo	$E_{corr}$ (mV)	$E_{corrCP}$ (mV)	$b_a$ (mV/dec)	$b_c$ (mV/dec)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	EI (%)
0	0	-490.2	-504.9	108.4	-166.4	5.81E-01	--
	100	-461.4	-468.8	69.86	-129.7	9.46E-02	--
	1000	-463.5	-468.4	54.41	-121.4	1.01E-01	--
	2000	-463	-460.2	55.79	-132.4	2.18E-01	--
100	0	-384.1	-463.3	93.77	-155.5	1.30E-02	97.7
	100	-376.1	-473.2	113	-159.9	1.57E-02	83.4
	1000	-378.9	-457.9	99.41	-172.2	1.73E-02	82.9
	2000	-370.4	-455.5	99.94	-195.6	1.91E-02	91.2

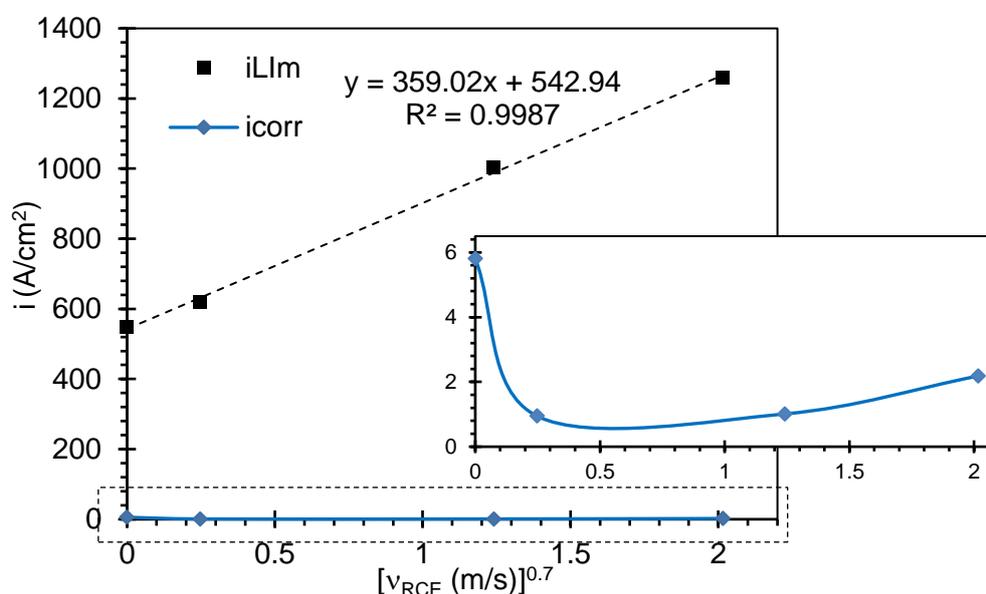
#### 4.4.2.1. Transporte de masa en el RCE.

Eisenberg et al [191] determinaron la relación entre la  $i_{Lim,i}$  para una especie dada "i" en solución y la velocidad de rotación del RCE ( $u_{RCE}$ ), a temperatura constante, tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$i_{lim,i} = 0.0791nFC_{b,i}d_{RCE}^{-0.3}v^{-0.344}D_i^{0.644}u_{RCE}^{-0.7} \quad (4.17)$$

Donde  $i_{lim,i}$  esta dada en A/m<sup>2</sup>, F es la constante de Faraday, n es el número de electrones transferidos durante las reacciones electroquímicas,  $d_{RCE}$  es el diámetro del electrodo del RCE (m),  $v$  es la viscosidad cinemática de la solución (m<sup>2</sup>/s),  $C_{b,i}$  es la concentración de la especie "i", en la mayor parte de la solución involucrada en la reacción electroquímica (mol/m<sup>3</sup>),  $D_i$  es el coeficiente de difusión (m<sup>2</sup>/s) y  $u_{RCE}$  es la velocidad periférica del RCE. En la figura 4.35 se muestra el grafico  $i$  vs  $v_{RCE}^{0.7}$ , los valores de  $i_{Lim}$  e  $i_{corr}$

corresponden a los del acero en ausencia del inhibidor. En la figura 4.35 se puede corroborar la relación lineal entre la  $i_{lim}$  y  $v_{RCE}^{0.7}$ , tal como predice la ecuación (4.17). Sin embargo, la línea recta no interceptó en el eje y en un valor diferente de 0. Este hecho se ha asociado con un componente independiente de la velocidad de flujo, el cual está relacionado con la densidad corriente límite de una o más reacciones químicas ( $i_{lim, R}$ ) [109]. Además, la figura 4.35 mostró que la  $i_{corr}$  fue prácticamente independiente de la velocidad de flujo. De acuerdo con George y Nesic [192], la reacción catódica en el  $E_{corr}$  fue controlada por transferencia de carga, debido a que el valor de la  $i_{Lim}$  fue dos órdenes de magnitud mayor que el de  $i_{corr}$ .

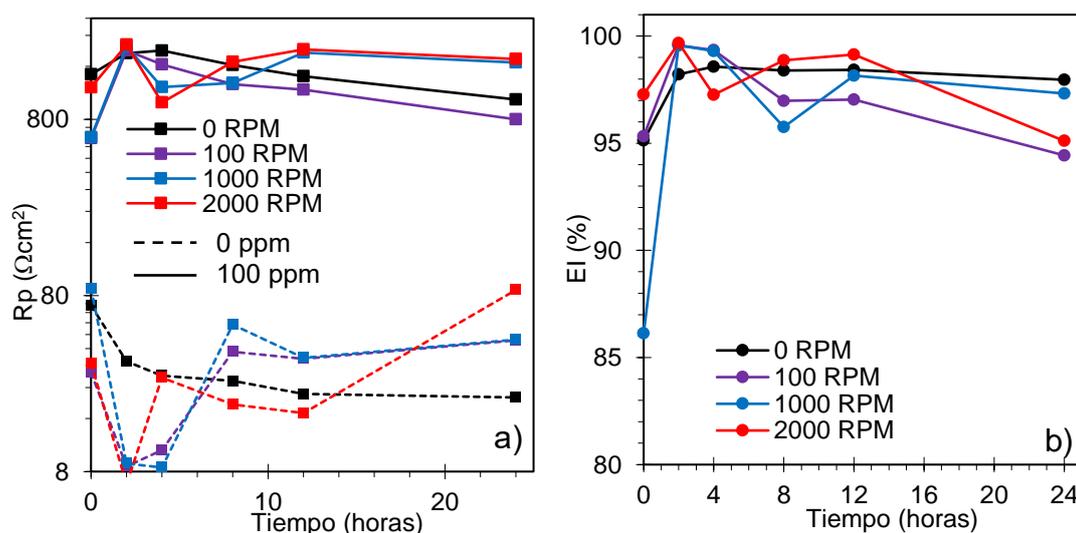


**Figura 4.35.** Valores de la  $i_{Lim}$  e  $i_{corr}$  en función de la velocidad de rotación del RCE elevada a la 0.7.

#### 4.4.3. RPL a diferentes velocidades de flujo.

En la figura 4.36a se muestran los valores de  $R_p$  con respecto al tiempo del acero UNS en la solución amarga a una concentración de 0 y 100 ppm del inhibidor a diferentes velocidades de rotación. Como ya se mencionó en la sección 4.x.x, en condiciones estáticas, a 0 ppm, el valor de  $R_p$  disminuyó con respecto al tiempo, y con el inhibidor, el valor de  $R_p$  alcanzó un máximo a las 4hrs de exposición y posteriormente disminuyó. No obstante, en condiciones hidrodinámicas el comportamiento fue distinto, ya que, con y sin el inhibidor,

los valores de  $R_p$  tendieron a incrementarse después de las 4hrs, excepto a 100 RPM con el inhibidor, donde el comportamiento de la  $R_p$  fue similar que en condiciones estáticas. Generalmente, se ha reportado que la velocidad de corrosión disminuye conforme aumenta la velocidad de flujo [109]. Sin embargo, en el presente estudio, en condiciones de flujo, el valor de  $R_p$  llego a ser mayor que en condiciones estáticas a partir de las 8 hrs de exposición. En la figura 4.36b se muestran las EI obtenidas a partir del valor de  $R_p$  en las diferentes velocidades de rotación. Los valores de EI estuvieron comprendidos entre 95 y 98%, indicativo de que el inhibidor se adsorbió fuertemente sobre la superficie metálica por quimisorción y la tensión de corte ejercida por la velocidad de flujo no afecto significativamente en la desorción de las moléculas del inhibidor sobre la superficie metálica.

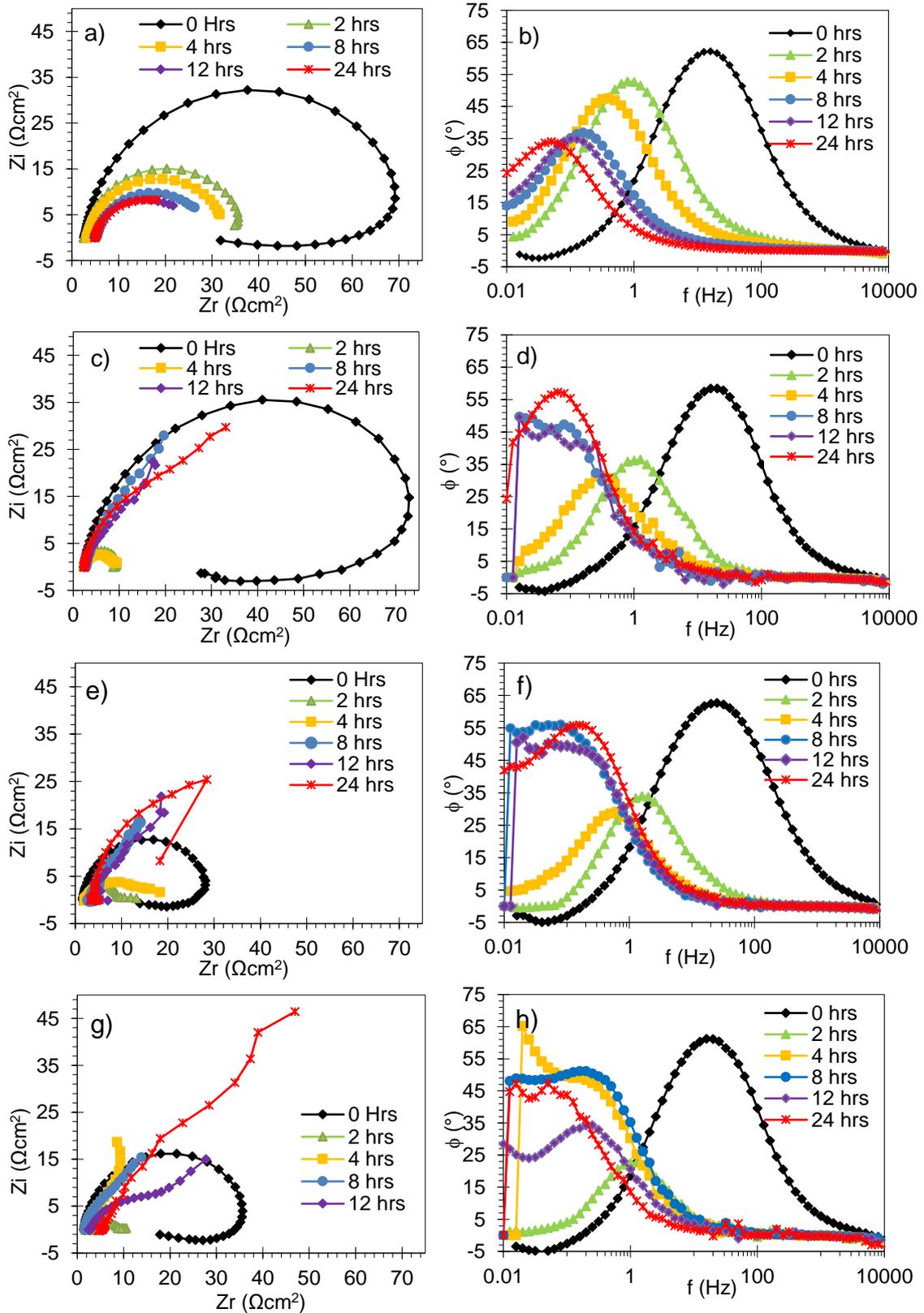


**Figura 4.36.** a) Valores de  $R_p$  del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con 0 y 100 ppm del inhibidor a diferentes velocidades de flujo. b) EI obtenidas a partir de  $R_p$ .

#### 4.4.4 EIS a diferentes velocidades de flujo.

En la figura 4.37 se presentan los diagramas de EIS del acero UNS S41425 en la solución amarga sin la adición del inhibidor a diferentes velocidades de flujo. Los diagramas de Nyquist en todas las velocidades de rotación (figuras 4.37a, 4.37c y 4.37e) al inicio de la prueba presentaron un semicírculo capacitivo a frecuencias altas e intermedias, seguido por un lazo inductivo a

bajas frecuencias, indicativo de un proceso controlado por la adsorción/desorción de especies intermedias. Después de 2 y 4hrs de exposición, se observó un único semicírculo capacitivo en todo el intervalo de frecuencias, indicativo de un proceso controlado por transferencia de carga. Además, el diámetro de los semicírculos en estos tiempos disminuyó, indicando un aumento en la actividad electroquímica en la interfase. Esto último también se puede observar en los diagramas de Bode de  $\phi$  (figura 4.37b, 4.37d y 4.37f) en donde los valores del  $\phi$  en la campana disminuyeron al pasar del tiempo 0 a las 2hrs de exposición [193]. No obstante, después de las 8 hrs, el comportamiento de los diagramas de Bode cambió, debido a que en bajas frecuencias apareció una segunda constante de tiempo y el valor de  $\phi$  tendió hacia valores entre  $45^\circ$  y  $55^\circ$ . De acuerdo con la literatura [194] este comportamiento se ha atribuido a procesos de transporte de masa. En condiciones de flujo turbulento existen patrones de flujo conocidos como vórtices o corrientes de Eddy, los cuales pueden intensificar el transporte de masa [195]

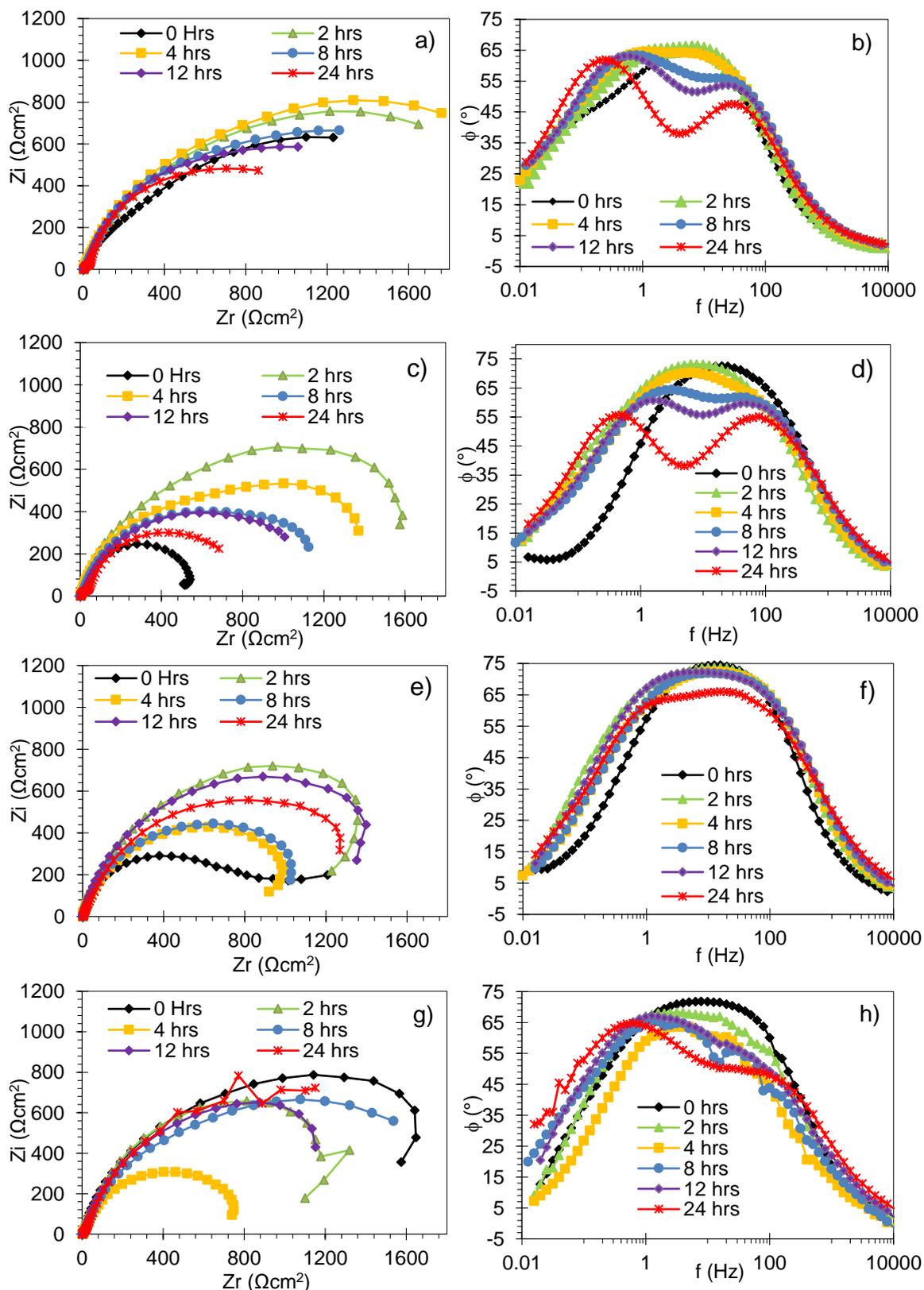


**Figura 4.37.** Diagrama de Nyquist y Bode ( $\phi$  vs  $\log f$ ) del acero UNS S41425 inmerso durante 24 hrs en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a una velocidad de flujo de a) y b) 0 RPM, c) y d) 100 RPM, e) y f) 1000 RPM, g) y h) 2000 RPM, respectivamente.

En la figura 4.38 se muestran los diagramas de EIS del acero UNS S41425 en la solución amarga con una concentración de 100 ppm del inhibidor a diferentes velocidades de flujo. En los diagramas de Nyquist en todas las velocidades de flujo (figura 4.38a, 4.38c y 4.38e) pareció observarse un solo semicírculo capacitivo en todo el intervalo de frecuencias, es decir, una sola constante de tiempo. A una velocidad de 100 RPM el diámetro del semicírculo alcanzó un máximo a las 2hrs y después disminuyó durante el transcurso de la prueba. En el caso de 1000 y 2000 RPM el diámetro del semicírculo no presentó una tendencia aparente durante el tiempo de exposición.

Por otra parte, en el diagrama de Bode de  $\phi$  a 100 RPM (figura 4.38b) aparecieron dos constantes de tiempo traslapadas, las cuales se separaron durante el tiempo el transcurso de la prueba hasta distinguirse las dos campanas correspondientes a cada constante. La primera a altas frecuencias se relacionó con la presencia de la capa del inhibidor y la segunda al proceso de transferencia de carga. Este mismo comportamiento se presentó en condiciones estáticas, con la diferencia de que la separación de las constantes fue menos prematura.

En los diagramas de Bode de  $\phi$  a 1000 y 2000 RPM (figuras 4.38d y 4.38f) la separación de las dos constantes de tiempo no fue tan apreciable, sugiriendo que, en las velocidades de rotación de 1000 y 2000 RPM se mejoró la estabilidad de la película del inhibidor durante el transcurso de la prueba, debido a que el transporte de masa favoreció a la adsorción de las moléculas del inhibidor en la superficie [196] .



**Figura 4.38.** Diagrama de Nyquist y Bode ( $\phi$  vs  $\log f$ ) del acero UNS S41425 inmerso durante 24 hrs en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  con 100 ppm del inhibidor a una velocidad de flujo de a) y b) 0 RPM, c) y d) 100 RPM, e) y f) 1000 RPM, g) y h) 2000 RPM, respectivamente.

#### 4.4.4.1 Análisis cuantitativo de los espectros de EIS a diferentes velocidades de flujo.

Los CEE empleados para describir la interfase metal electrolito en condiciones hidrodinámicas en ausencia y presencia del inhibidor se especifican a continuación. En ausencia del inhibidor, al inicio de la prueba, los espectros de EIS se ajustaron con el CEE de la figura 4.17a, debido a la presencia del bucle inductivo a bajas frecuencias en los diagramas de Nyquist. En los tiempos posteriores se utilizó el circuito de la figura 4.17b y después de las 8 hrs de exposición, cuando el proceso de difusión se hizo presente en los diagramas de EIS, se empleó el circuito de Randles (figura 4.17c). En presencia del inhibidor, al igual que en condiciones estáticas, los datos de EIS se ajustaron con el CEE de la figura 4.17e. Los parámetros de los CEE fueron definidos previamente en la sección 4.3.4.1 En la tabla 4.11 se muestran los parámetros electroquímicos derivados del ajuste con los CEE a las diferentes velocidades de flujo con y sin el inhibidor de corrosión a las 4 hrs y 24 hrs de exposición. Los valores de los parámetros electroquímicos durante toda la prueba se muestran en el Apéndice C. De la tabla 4.11 se puede observar que la adición del inhibidor formó una película resistente en la superficie metálica aumentando así casi 2 órdenes de magnitud el valor de  $R_{tc}$  y disminuyendo en 3 o 4 órdenes de magnitud el valor de  $C_{dc}$ . Este último disminuyó significativamente debido a que la adsorción de las moléculas del inhibidor desplaza a las moléculas de agua produciendo una constante dieléctrica diferente en la interfase. En cuanto a la influencia de la velocidad de rotación, en las 4hrs de exposición, los valores de  $R_{ct}$  disminuyeron a medida que aumentó la velocidad de rotación con y sin el inhibidor. Sin embargo, a las 24 hrs, en presencia del inhibidor, el valor de  $R_{ct}$  fue mayor con respecto a las condiciones estáticas en velocidades de rotación mayores o iguales a 1000 RPM. Lo anterior se debe a que la velocidad de flujo puede tener varios efectos sobre el comportamiento del inhibidor. Por un lado, puede mejorar el desempeño del inhibidor aumentando el transporte de masa de las moléculas inhibidoras y por el otro, afectar la acción de inhibición mediante la separación de la película protectora por la tensión de corte ejercida por el flujo. El

equilibrio de estos efectos opuestos conduce a cambios generales de la eficiencia de inhibición [197, 198].

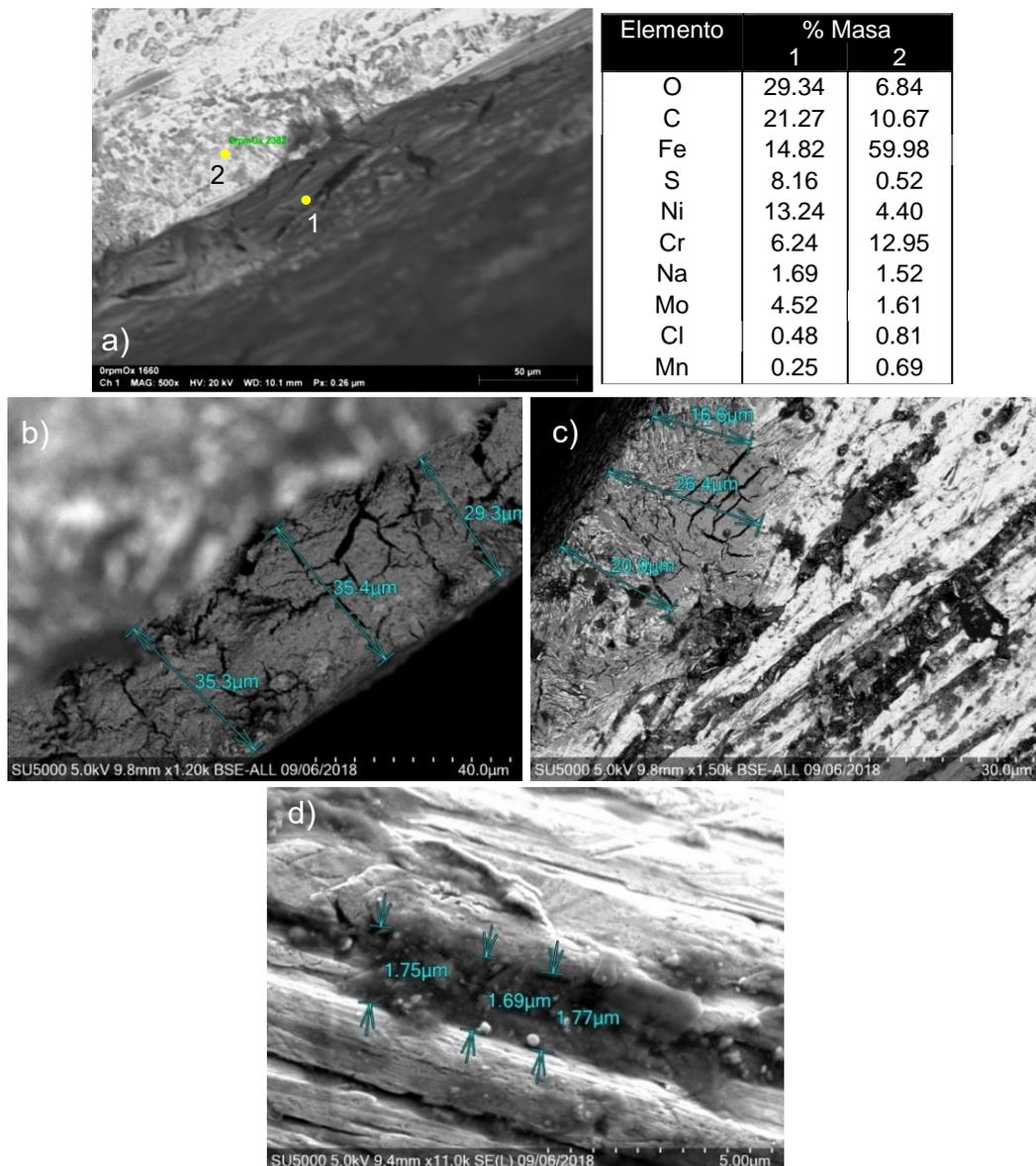
**Tabla 4.11** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17b, 4.17c y 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con concentraciones de 0 y 100 ppm del inhibidor a diferentes velocidades de flujo.

Conc. (ppm)	Tiempo (hrs)	Flujo (RPM)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_f$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}n$	$R_{tc}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\sigma$ ( $\Omega\text{s}^{-0.5}$ )	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	EI (%)	
0	4	0	3.34				30.599		36560.8		
		100	2.16				10.77		87184.1		
		1000	2.42				6.68	6.70	80060.1		
		2000	1.89				3.51		110713.6		
	24	0	4.92				21.618			318837.3	
		100	3.7				62.38			166028.3	
		1000	2.38				23.55	6.3	92939.9		
		2000	5.13				80.44		1.5	88833.3	
	100	4	0	3.33	99.74	0.000925	0.86	2137.5		63.5	98.5
			100	1.96	660.3	0.000684	0.84	938.7		84.1	98.8
			1000	1.28	250	6.75E-04	0.88	907.48		8.7	99.3
			2000	3.44	9.41	7.89E-04	0.76	849.51		92.9	99.5
24		0	3.95	45.25	0.000888	0.84	1168.9		1718.1	98.1	
		100	2	59.61	0.000605	0.81	740.41		961.4	91.5	
		1000	0.47	1.42	0.000189	0.50	1747.6		93.6	98.6	
		2000	1.79	66.93	0.001397	0.72	1996.3		322.2	95.9	

#### 4.4.5 Análisis superficial mediante SEM y EDS.

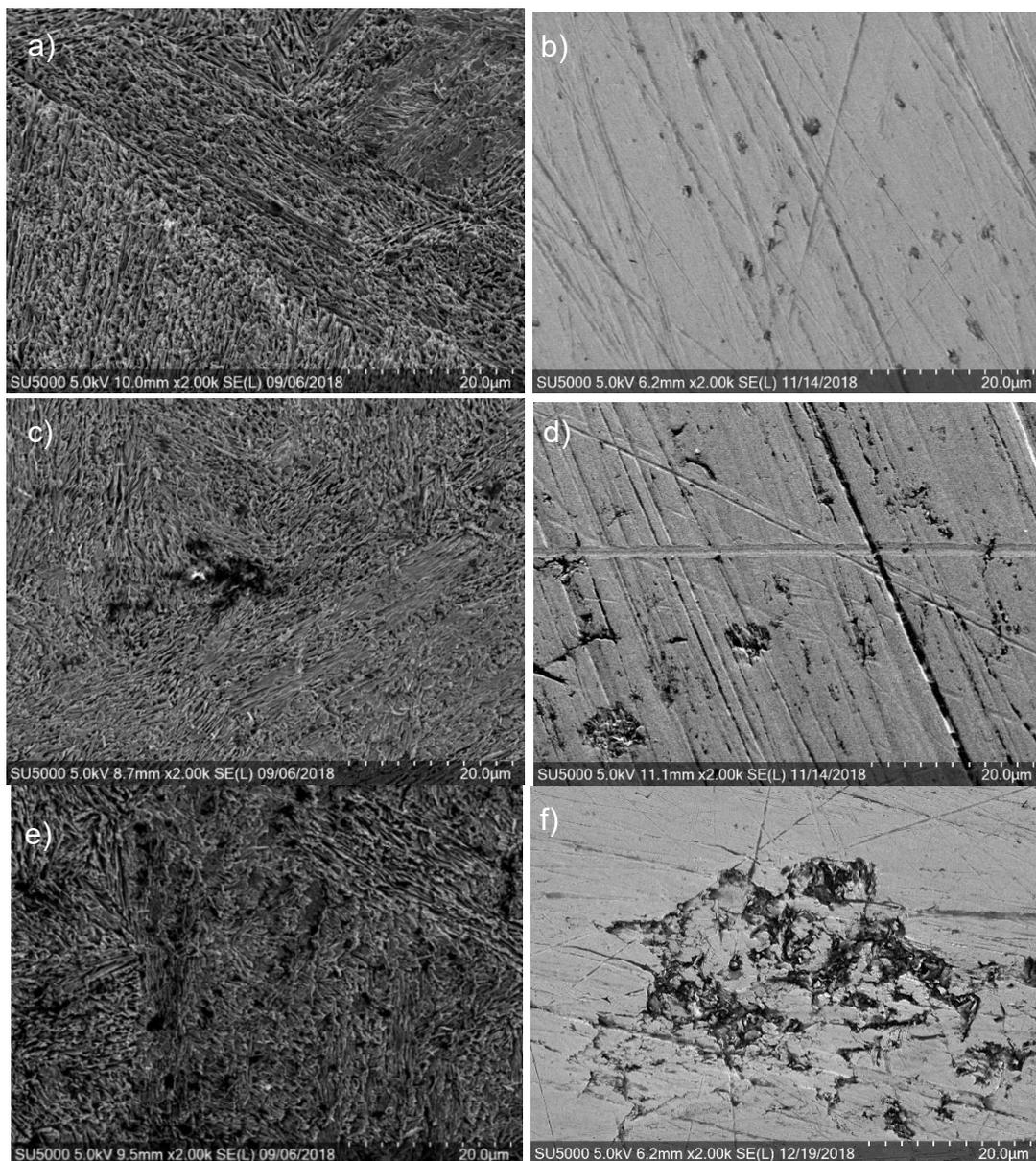
En la figura 4.39 se muestran las imágenes de SEM de la parte superior de los electrodos de RCE con el fin de observar la capa de oxido formada en el acero después de 24hrs de exposición en la solución amarga sin el inhibidor a diferentes velocidades de rotación. Además, en la figura 4.39a se presenta un análisis EDS de la capa de oxido en 0 RPM. En 0 y 100 RPM (figura 4.39a y 4.39b) el espesor de la capa fue similar (35  $\mu\text{m}$  aproximadamente). La capa de los productos de corrosión disminuyó de espesor en las velocidades de rotación de 1000 y 2000 RPM (figura 4.39c y 4.39d) indicando que el aumento de la  $\tau_{\text{corte}}$  limitó la formación de la capa de oxido. En el análisis EDS (figura 4.39a), al igual que en la figura 4.28a, se detectó un aumento de Ni con respecto al metal base, sin embargo, en este caso también aumentó la

presencia de Mo. Monnot et al [35], en su estudio de un SSMS en una solución con H<sub>2</sub>S, reportaron una capa gruesa (40 μm de espesor aproximadamente) oscura de productos de corrosión porosos ricos en sulfuros de Ni y Mo, la cual redujo la resistencia a la corrosión por ser porosa y tener la capacidad de catalizar la reducción de H<sup>+</sup>, por lo que, las características de la capa de productos de corrosión obtenidas en el presente estudio, están en concordancia con lo mencionado anteriormente.



**Figura 4.39** Imágenes de SEM del espesor de la capa de productos de corrosión del acero UNS S41425 expuesto en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en ausencia del inhibidor a diferentes velocidades de flujo: a) 0 RPM con análisis EDS, b) 100 RPM, c) 1000RPM y d) 2000 RPM.

Una vez que los productos de corrosión fueron removidos, la superficie del acero a diferentes velocidades de flujo en ausencia del inhibidor (figuras 4.40a, 4.40c y 4.40e) presentó una alta rugosidad y un ataque severo por corrosión uniforme. En cambio, en presencia del inhibidor (figura 4.40b, 4.40d y 4.40f), la superficie metálica fue lisa y con un ataque localizado en forma de surcos o picaduras. Cabe señalar que el ataque localizado fue mayor conforme se incrementó la velocidad de flujo.



**Figura 4.40.** Imágenes de SEM de la superficie del acero UNS S41425 expuesto en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en a diferentes velocidades de flujo en ausencia: a) b) c) 1000 RPM y e) 2000 RPM; y presencia del inhibidor (100 ppm): b) 100 RPM, d) 1000 RPM y f) 2000 RPM

En la figura 4.41 se muestra el análisis EDS dentro y fuera de una picadura sobre la superficie del acero expuesta en la solución con una concentración de 100 ppm a una velocidad de flujo de 1000 RPM. Se puede notar que dentro de la picadura se detectó la presencia de Na, Cl y S, mientras que en la zona fuera de la picadura no se presentaron estos elementos. Es bien sabido que el ion  $Cl^-$  tiene un papel importante en la corrosión por picaduras, ya que promueve la ruptura de la capa pasiva, por otro lado, la presencia de Cl se puede deber a la migración de este por la alta concentración de iones metálicos dentro de la picadura [199]. Por otra parte, la aparición de S se puede deber a la presencia de productos de corrosión ricos en sulfuros o la presencia de inclusiones de MnS, ya que las zonas cercanas a inclusiones son zonas susceptibles a la formación de picaduras [200].

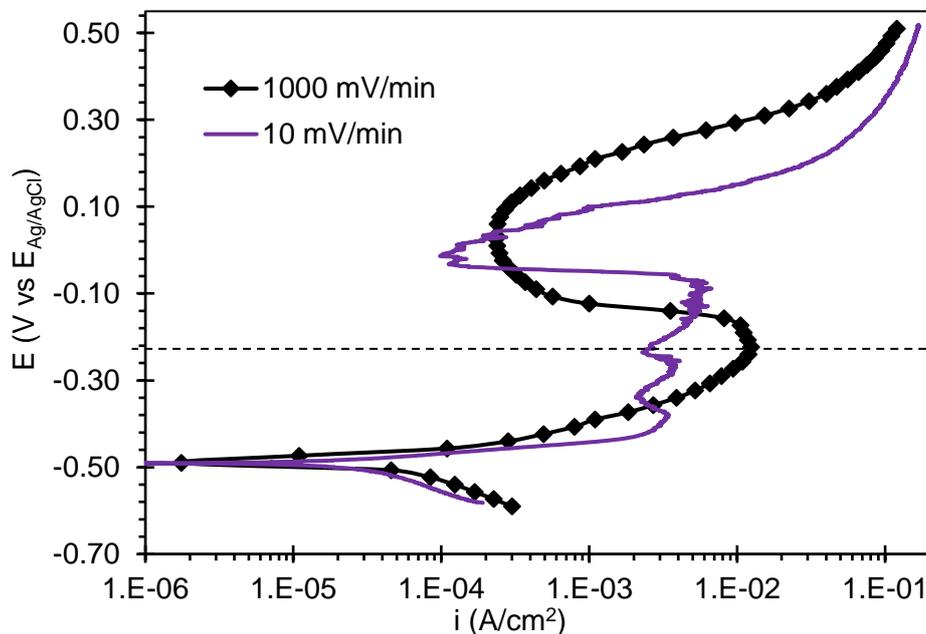


**Figura 4.41.** Análisis por EDS en una picadura sobre la superficie del acero UNS S41425 expuesto durante 24hrs en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3}M$  de  $Na_2S_2O_3$  y con una concentración de 100ppm del inhibidor a una velocidad de flujo de 1000 RPM.

#### 4.5 Estudio del efecto del inhibidor de corrosión en la susceptibilidad a SCC.

##### 4.5.1 Determinación de la susceptibilidad a SCC mediante CP.

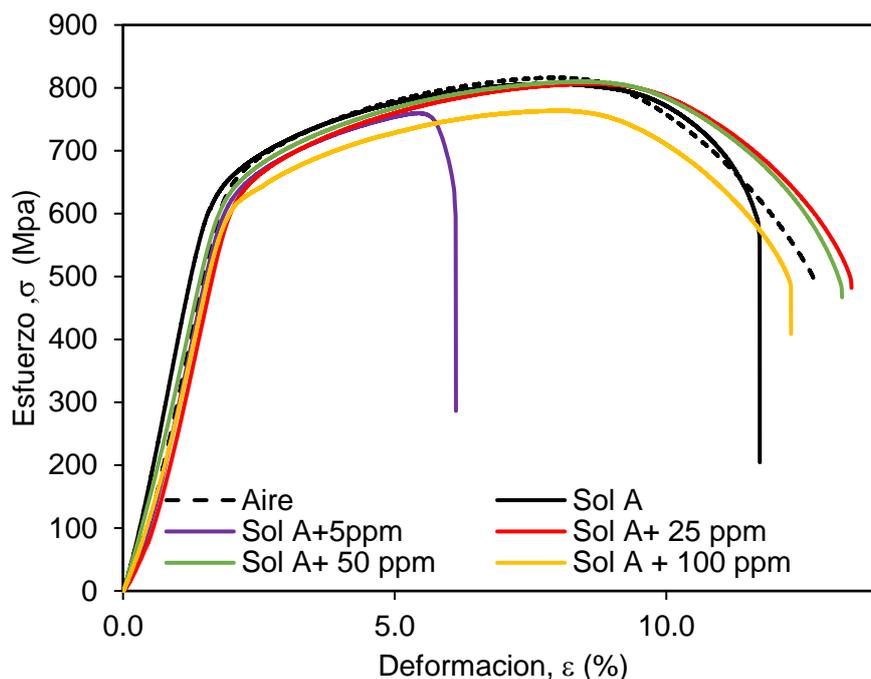
En la figura 4.42 se muestran las CP a la velocidad de barrido de E lenta (10mV/min) y rápida (1000mV/min) del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . La línea punteada en el grafico indica la zona donde existe mayor diferencia entre  $i_{af}$  y  $i_{as}$ . En base a los criterios mencionados en la sección 2.6.4, no se pudo definir un intervalo de E de susceptibilidad a SCC debido a que la relación  $(i_{af} - i_{as})/i_{as}$  fue menor a 1000. Lo anterior significa que, al llevar al acero a un E anódico, la diferencia entre las condiciones en las paredes y en la punta de la grieta no sería suficiente para que se pueda llevar a cabo la propagación de la grieta por el mecanismo basado en la disolución anódica. Sin embargo, la ausencia de un rango de E de susceptibilidad no significa que el acero no pueda ser susceptible a SCC, en especial a E catódicos.



**Figura 4.42** CP a diferentes velocidades de barrido de potencial(E) del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

#### 4.5.2 Determinación de la susceptibilidad a SCC con la prueba SSRT

En la figura 4.43 se muestran las curvas de esfuerzo ( $\sigma$ ) vs deformación ( $\epsilon$ ) del SMSS UNS S41425 obtenidas tanto en aire como en la solución amarga a las diferentes concentraciones del inhibidor. A partir de la figura 4.43 se puede observar que la solución amarga no produjo una disminución en las propiedades mecánicas del acero y que aparentemente es una solución poco agresiva que no produce SCC en el acero. Sin embargo, a 5 ppm existió una importante pérdida de la ductilidad del acero, indicando que en esta concentración el medio produjo fragilización en el material. En presencia del inhibidor a las concentraciones de 25 y 50 ppm, el acero manifestó una mayor elongación que el acero probado en aire, por último, a 100 ppm se observó una ligera disminución de las propiedades mecánicas.



**Figura 4.43** Curvas  $\sigma$  vs  $\epsilon$  del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a diferentes concentraciones del inhibidor

En la tabla 4.12 se muestran los valores de algunos parámetros mecánicos como el tiempo de falla (TF), módulo de Young ( $E_\sigma$ ), resistencia a la tracción máxima ( $\sigma_{\text{UTS}}$ ); y  $\sigma_{\text{YS}}$ , RA,  $\eta$  y  $\epsilon_p$ , los cuales fueron definidos en la sección 2.3. En esta tabla se puede observar que el medio amargo en ausencia del

inhibidor y con una concentración de 5 ppm tuvo efecto significativo en algunos parámetros mecánicos. En comparación con los valores obtenidos en aire, los valores de los parámetros como  $\sigma_{YS}$  y  $\sigma_{UTS}$  disminuyeron, y los valores de RA fueron significativamente menores con respecto a las demás concentraciones del inhibidor.

Los índices de susceptibilidad  $I_{RA}$ ,  $I_{\eta}$  y  $I_{\epsilon}$  se calcularon con las ecuaciones (2.3. 2.7) definidas en la sección 2.3. El  $I_{RA}$  refleja la sensibilidad de SCC en la etapa de la propagación de la grieta y su valor se ve afectado principalmente por defectos y grietas en el interior del acero, mientras que,  $I_{\eta}$  caracteriza la deformación del espécimen, y su valor está influenciado por la cantidad de H en el interior del metal [201]. En el caso de 0 ppm, parece contradictorio que el valor de  $I_{RA}$  fuese bajo (0.6) y el valor de  $I_{\eta}$  fuese cercano a 1, ya que ambos índices son medida de la ductilidad del material, pero como se mencionó anteriormente,  $I_{RA}$  es más sensible a SCC. En la sección siguiente se analizará la morfología de la superficie de fractura para determinar si esta presentó un carácter frágil o dúctil.

**Tabla 4.12** Parámetros mecánicos obtenidos de la prueba SSRT del UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3}M$  de  $Na_2S_2O_3$  a diferentes concentraciones del inhibidor.

Medio	TF* hrs	$\sigma_{YS}$ (MPa)	$E_{\sigma}^{**}$ (GPa)	$\sigma_{UTS}$ (MPa)	RA (%)	$\eta$ (%)	$\epsilon_p$	$I_{RA}$	$I_{\eta}$	$I_{\epsilon}$
Aire	40.1	643	30	816	67.6	12.7	0.12	1	1	1
Sol A	36.8	628	40	807	41.3	11.7	0.10	0.61	0.95	0.9
Sol A + 5 ppm	19.2	625	26	760	24	6.1	0.04	0.35	0.49	0.4
Sol A + 25 ppm	42.2	625	26	807	61.3	13.4	0.12	0.91	1.08	1.05
Sol A + 50 ppm	41.7	633	32	810	57.9	13.2	0.12	0.86	1.07	1.05
Sol A + 100 ppm	38.7	610	23	764	54.4	12.2	0.11	0.80	0.99	1.03

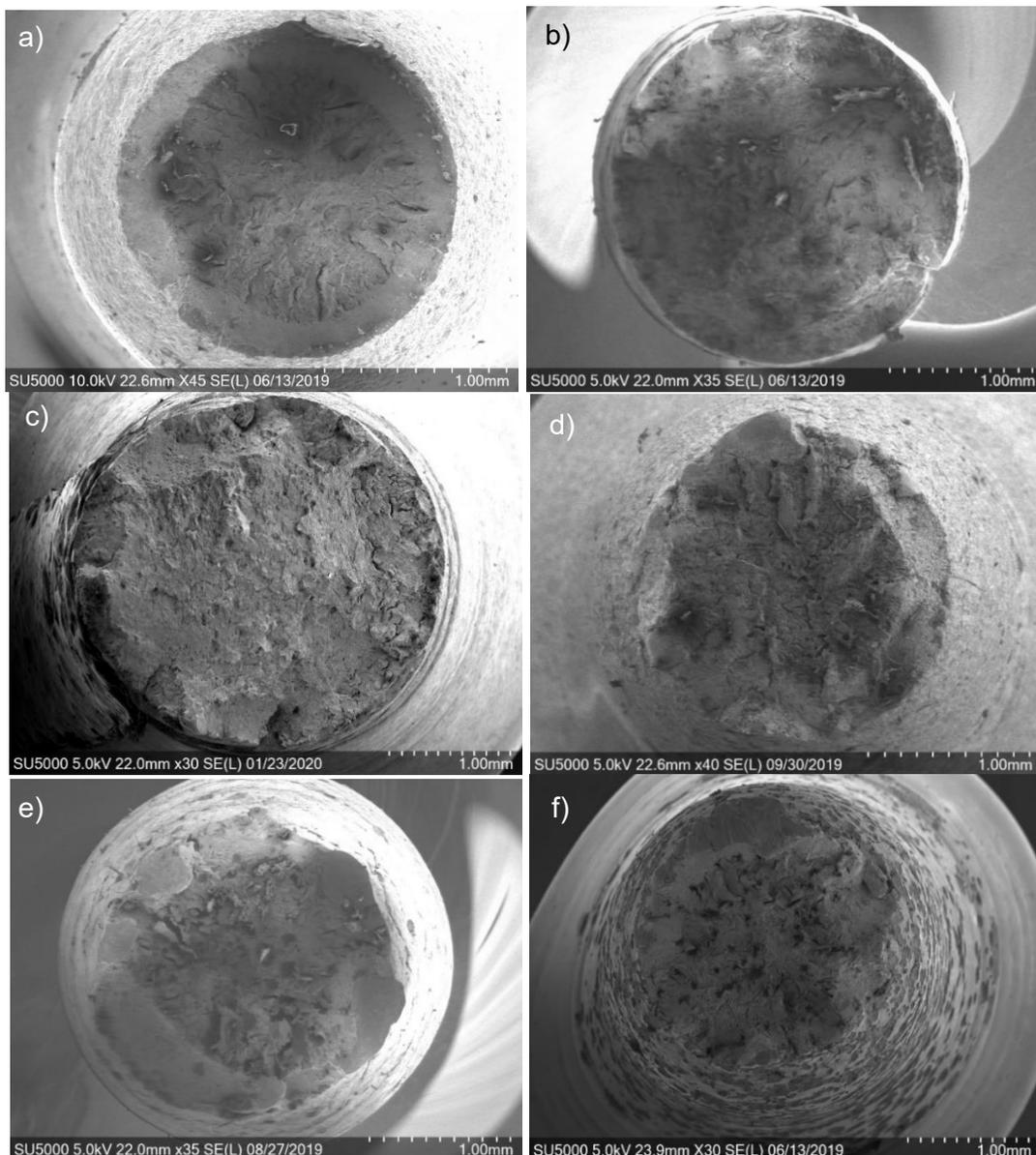
De acuerdo con los valores de los índices de susceptibilidad mostrados en la tabla 4.12 y basándose en la clasificación propuesta por McIntyre, et al [202], se determinó que el acero UNS S41425 en la solución amarga en ausencia

del inhibidor fue moderadamente susceptible a SCC, mientras que, en la solución con 5 ppm del inhibidor, el acero fue muy susceptible a SCC, y en las demás concentraciones del inhibidor, el acero fue prácticamente inmune a SCC.

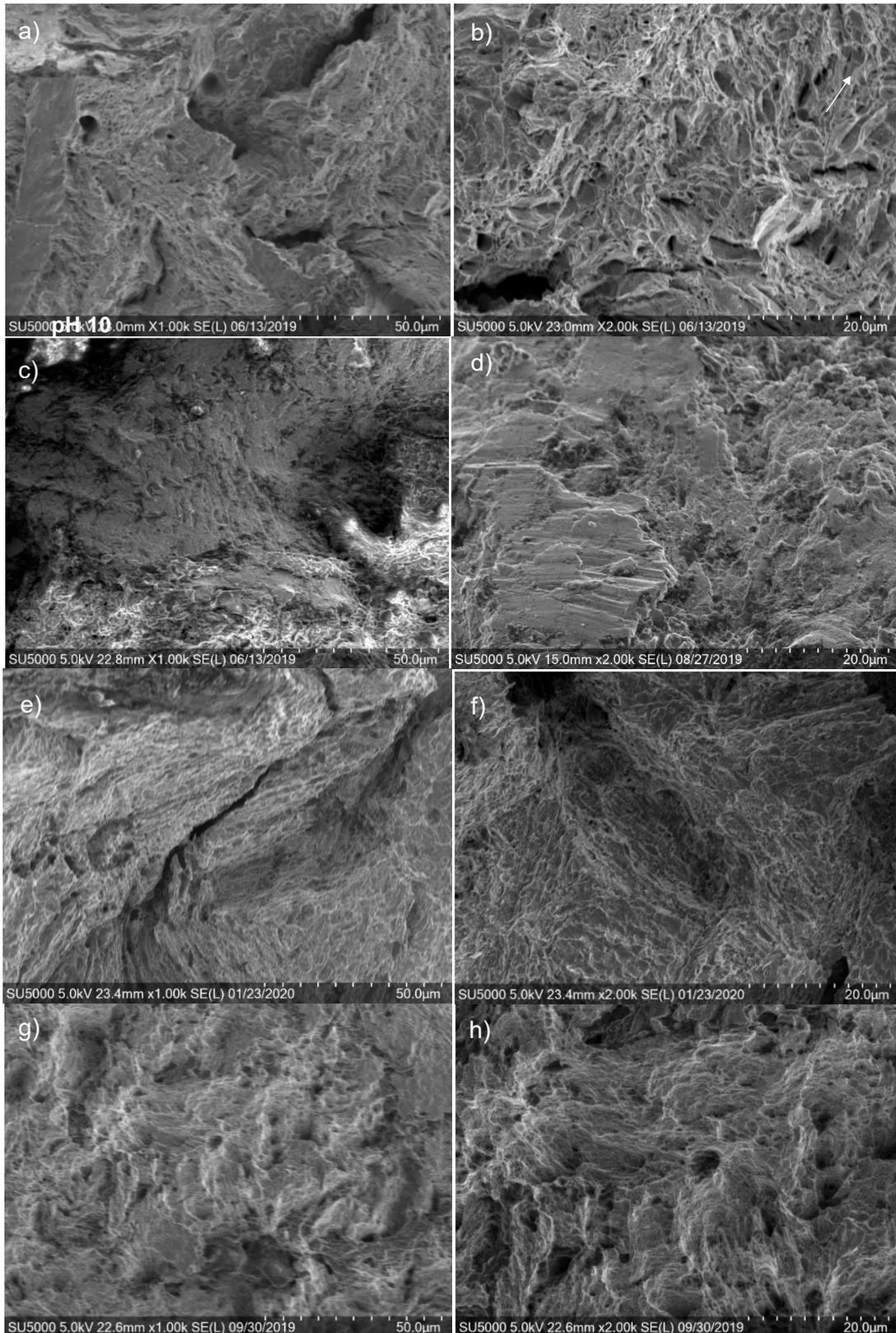
#### **4.5.3 Análisis de la superficie de fractura mediante SEM**

Las figuras 4.44 y 4.45 muestran las imágenes de SEM de la morfología de la superficie de fractura del UNS S41425 después de la prueba SSRT en aire y en la solución de prueba a diferentes concentraciones del inhibidor. El tipo de fractura que presentó el acero en aire fue dúctil, debido a que este sufrió una amplia deformación plástica y mucha reducción en su diámetro, la cual se puede observar a simple vista por los bordes prominentes en el área de la fractura (figura 4.44a). En las figuras 4.45a y 4.45b se observaron muchos hoyuelos o cavidades producidos por la deformación micro-plástica y microporos que pudieron actuar como concentradores de esfuerzo siendo estos sitios incubadores de grietas. Estos microporos producen el agrietamiento del metal mediante el mecanismo de coalescencia [4]. En el caso del acero en la solución amarga (figura 4.44b), se observó que la reducción de área en la zona delgada de la probeta fue significativamente menor y la fractura pareció tener un carácter frágil a nivel macroscópico. En la figura 4.45c, en la parte superior se observó una fractura tipo clivaje, la cual es característica en materiales que sufren fragilización, y en la parte inferior (parte de mayor brillo) se observaron zonas con hoyuelos producidos por la deformación plástica, las cuales se hacen más notorias conforme se acerca al centro de la fractura de la probeta. En la figura 4.45d se observaron superficies facetadas, lo que sugiere que el agrietamiento se produjo por descohesión debido al debilitamiento de los enlaces interatómicos por el H absorbido antes de las puntas de las grietas [60]. A una concentración de 5 ppm del inhibidor, al igual que en el blanco, la probeta presentó un carácter frágil a nivel macroscópico (figura 4.44c) y la morfología de la fractura (figura 4.45e y 4.45f) fue de hoyuelos solo que más pequeños y menos profundos que los producidos por la fractura dúctil en aire (figura 4.45b). Galván [203] et

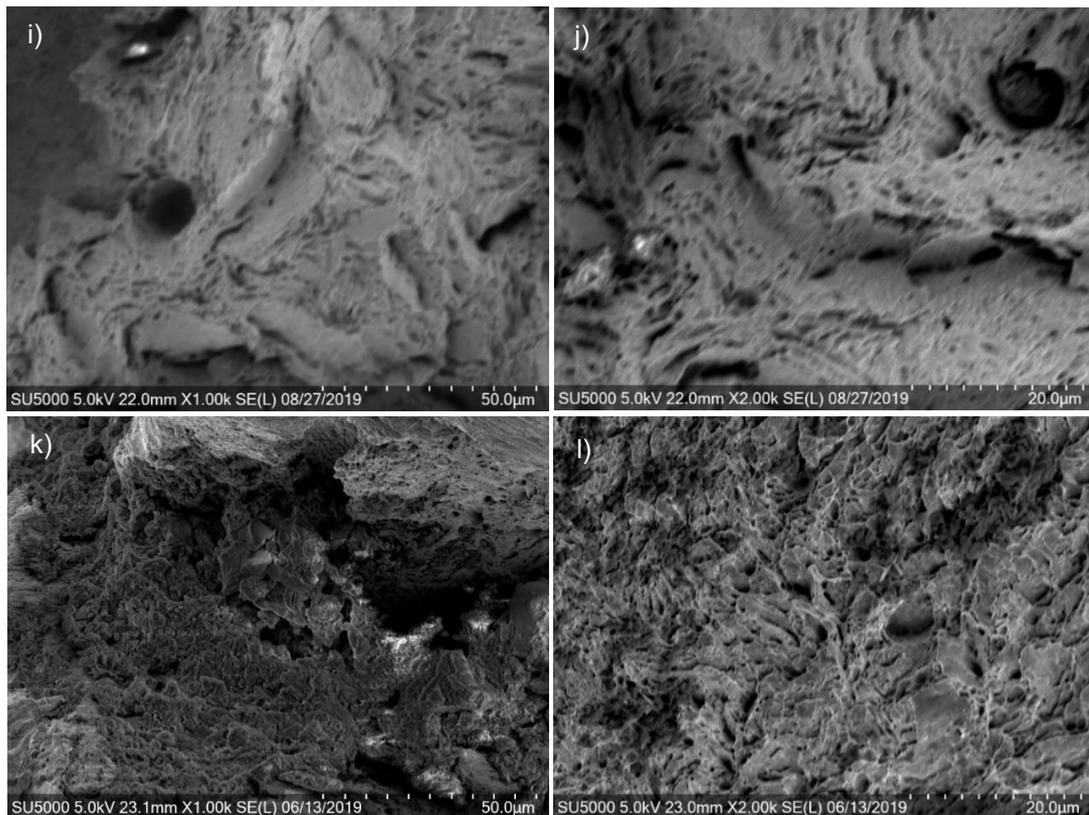
al obtuvieron este tipo de morfología en su estudio de SCC de un acero X70 en una solución acida y sometido a diferentes potenciales catódicos. Por último, a las concentraciones de 25, 50 y 100ppm (figura 4.44d, 4.44e y 4.44f) se observó un aumento de la ductilidad del material con respecto al blanco, y la morfología de la fractura fue de hoyuelos (figuras 4.45g-4.45i) característica de una fractura dúctil.



**Figura 4.44** Imágenes de SEM de la superficie de fractura del acero UNS S41425 para la determinación de RA en: a) Aire; y en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con concentraciones del inhibidor de: b) 0 ppm, c) 5 ppm, d) 25 ppm, e) 50 ppm y f) 100 ppm



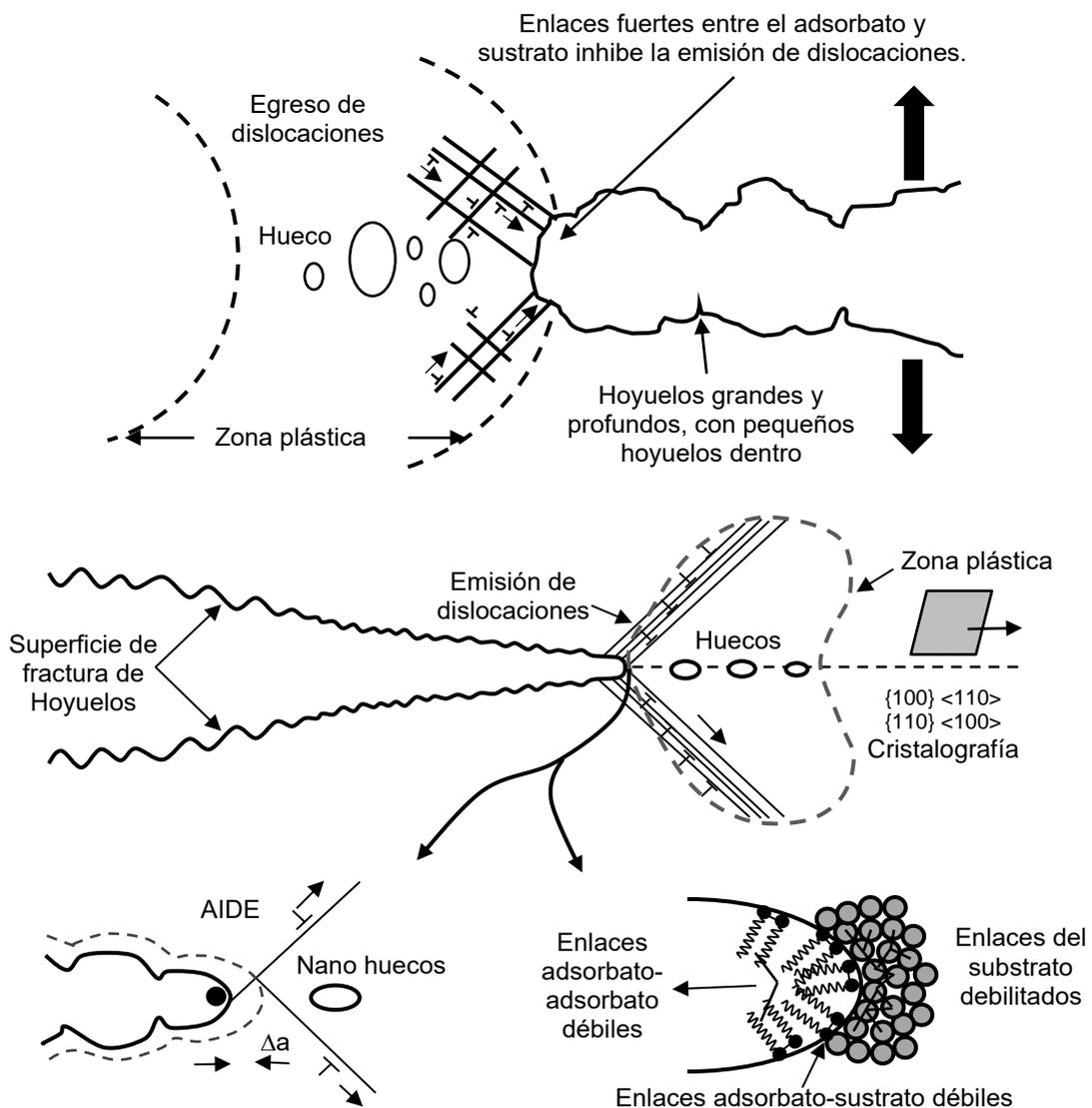
**Figura 4.45** Imágenes de SEM de la morfología de la fractura del acero UNS S41425 en aire: a) y b); y en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con concentraciones del inhibidor de 0 ppm: c) y d) 5 ppm: e) y f), 25 ppm: g) y h) 50 ppm: i) y j) y 100 ppm: k) y l)



**Figura 4.45 (Continuación).**

La acción del inhibidor para cambiar la morfología de una fractura frágil a una dúctil a partir de una cierta concentración ( $C_{inh} \geq 25$  ppm) se puede explicar con lo mencionado por Lynch [60], quien refiere que en medios inertes (aire) o soluciones donde los adsorbatos presentes (moléculas del inhibidor) forman enlaces fuertes con el sustrato (superficie del acero), se dificulta la nucleación de las dislocaciones en la punta de la grieta y la unión de esta con los huecos para producir coalescencia ocurre principalmente por la emergencia de dislocaciones alrededor de la punta de la grieta. Solo una pequeña proporción estas dislocaciones se cruzan exactamente con la punta de la grieta para producir su crecimiento, de modo que se produce un gran embotamiento. Por lo tanto, se forman hoyuelos grandes y profundos (que a menudo contienen pequeños hoyuelos estirados) en la superficie de fractura (figura 4.46a). Sin embargo, cuando los enlaces adsorbato-adsorbato y adsorbato-sustrato no son muy fuertes, la adsorción debilita los enlaces interatómicos en la punta de la grieta y, por lo tanto, facilita la nucleación de dislocaciones y la propagación de la grieta se lleva a cabo mediante el mecanismo de AIDE (figura 4.46b),

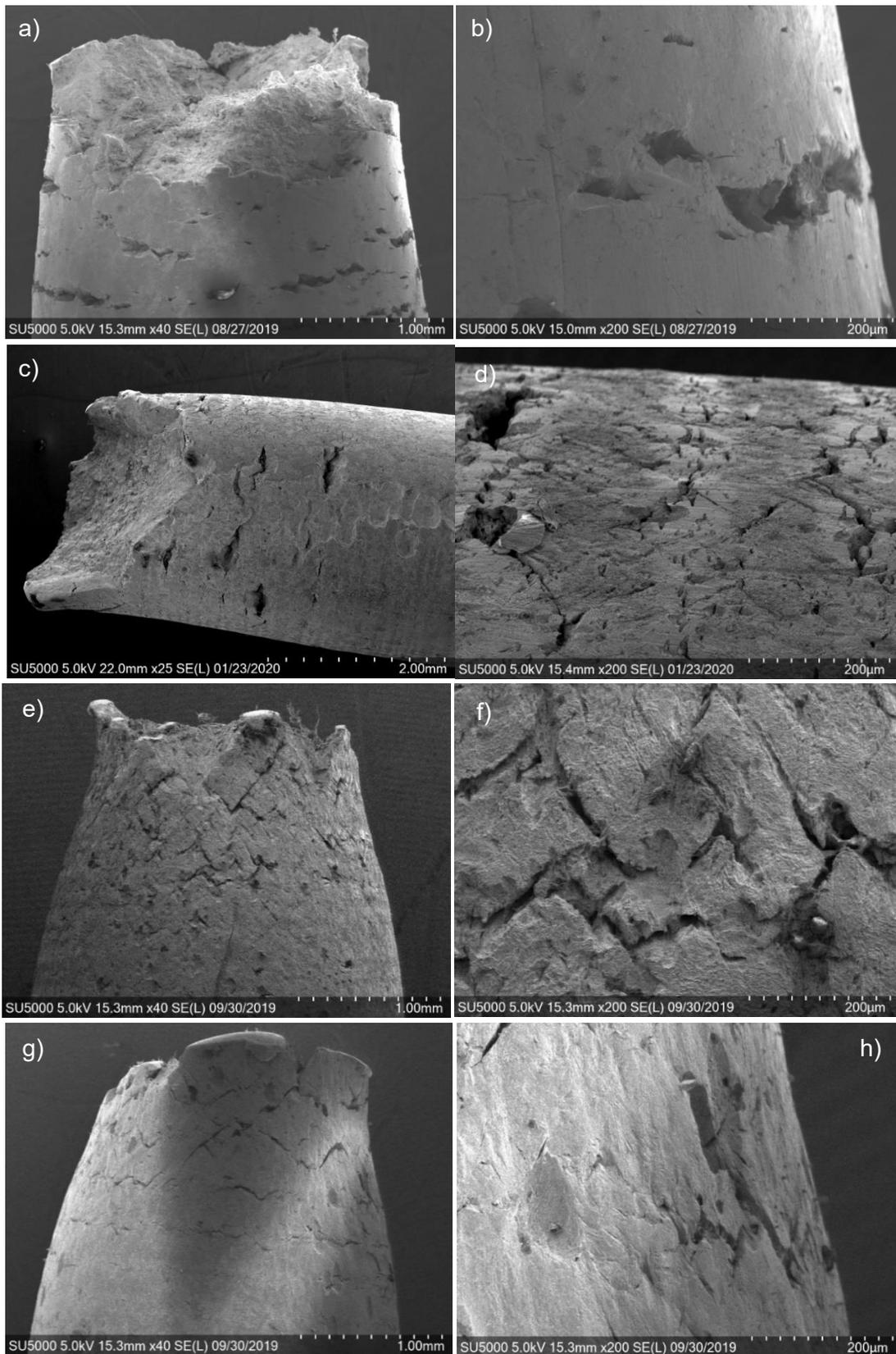
que implica la coalescencia de grietas con nano-huecos (o micro-huecos) en la zona plástica antes de la punta de la grieta, por lo que este mecanismo puede producir la morfología de hoyuelos como la que se obtuvo en la superficie de fractura a 5 ppm. Otra explicación del efecto del surfactante gemini en la inhibición a SCC es que la capa del inhibidor fungió como barrera para la absorción del H, este aspecto se analizara en secciones posteriores con los resultados de las pruebas de permeación de H.



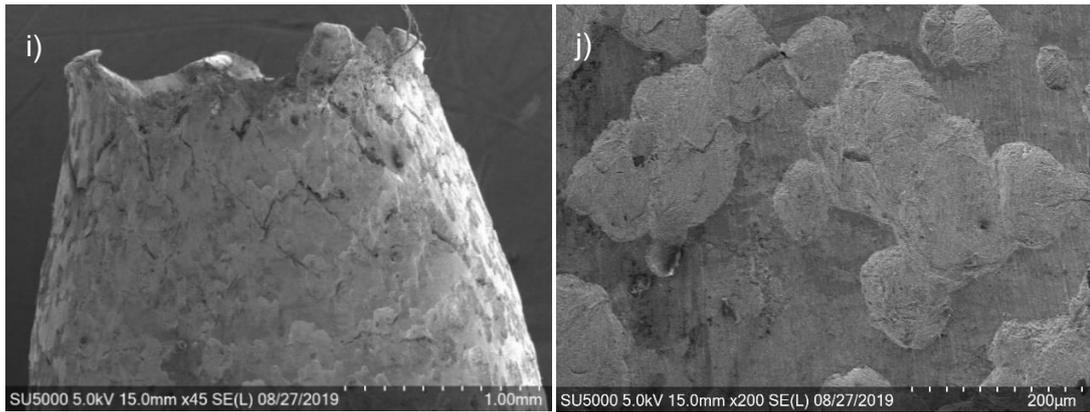
**Figura 4.46.** a) Esquema que ilustra el crecimiento de grietas dúctiles y b) Esquema del mecanismo de AIDE para SCC transgranular [58, 60]

**4.5.3.1 Análisis del agrietamiento secundario mediante SEM**

Un aspecto en el que también se debe hacer hincapié, es en el agrietamiento secundario en la sección delgada del espécimen, el cual es característico en un medio que promueve el proceso de SCC en el material [193]. En el acero en la solución amarga sin el inhibidor (figura 4.47a y 4.47b), se observó la formación de varias grietas secundarias tanto en la zona de cuello, así como en la sección delgada de la probeta. Con el inhibidor a una concentración de 5 ppm (figura 4.47c y 4.47d), al igual que en el blanco, aparecieron varias grietas secundarias profundas y otras más delgadas y poco profundas con mayor ramificación. En cambio, en las concentraciones de 25 a 100 ppm (figuras 4.47e a 4.47j) la presencia de agrietamiento secundario fue mínimo y únicamente en la zona cercana al cuello, disminuyendo el número de grietas conforme aumentó la concentración del inhibidor, las cuales tuvieron una profundidad menor que las grietas que aparecieron a 0 ppm y 5 ppm. Por último, en la concentración de 100 ppm (figura 4.47g y 4.47h) existió un ataque localizado severo que se extendió por casi toda la superficie no agrietada. Probablemente este ataque fue producto de la corrosión en hendidura por debajo de la capa del inhibidor. La presencia de estos huecos o surcos de poca profundidad pudieron haber fungido como concentradores de esfuerzos, sin embargo, debido a sus dimensiones no fueron puntos de incubación de grietas, ya que según Cheng [57] para que ocurra la transición de un hueco o picadura la relación de profundidad/anchura del hueco debe ser aproximadamente de 10:1 y comportamiento electroquímico en la base de la picadura debe ser más activo que en las paredes de la misma.

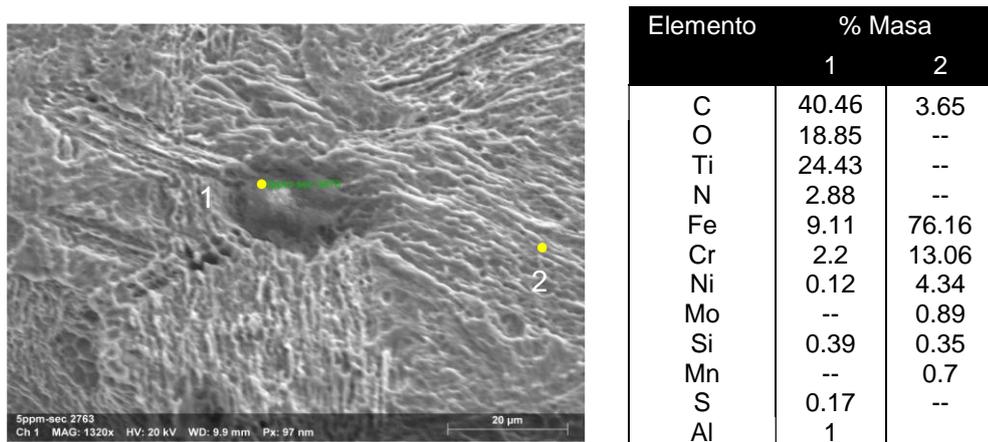


**Figura 4.47.** Agrietamiento secundario del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  a diferentes concentraciones del inhibidor: 0 ppm a) y b); 5 ppm c) y d); 25 ppm e) y f); 50 ppm g) y h) y 100 ppm i) y j).



**Figura 4.47** (Continuación)

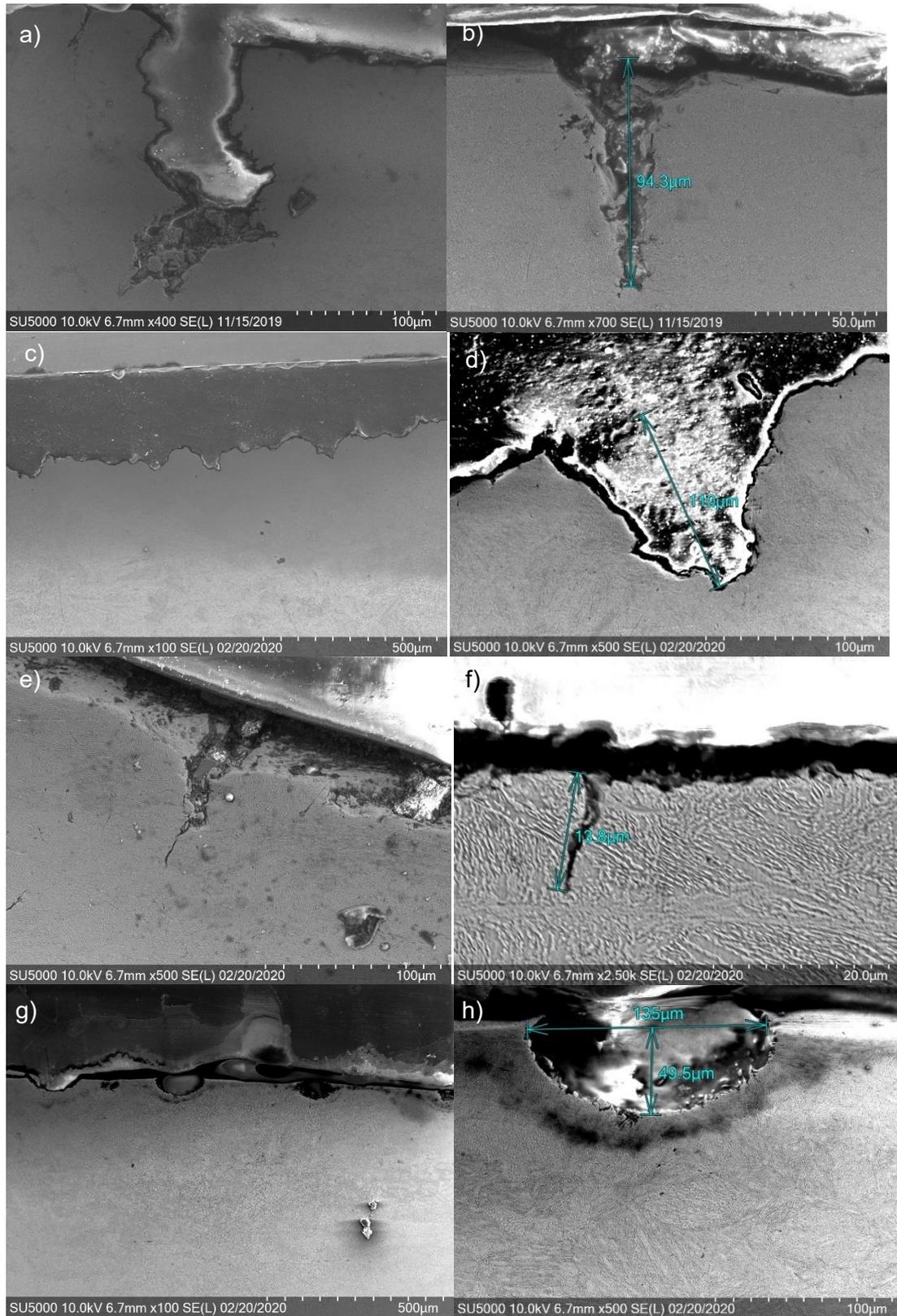
En la figura 4.48 se muestra una inclusión encontrada en la sección delgada de la probeta expuesta en la solución de prueba con 5 ppm del inhibidor. El análisis EDS de la inclusión confirmó que se trata de carburo, nitruro de titanio (Ti (C, N)). Es bien sabido que pequeñas adiciones de Ti (0.15% aproximadamente) en los aceros inoxidable forman inclusiones de Ti (C, N) estables para evitar la precipitación de carburos de cromo ( $Cr_{23}C_6$ ). Sin embargo, estas inclusiones pueden ser iniciadores de picaduras y grietas [44, 36]. Fairchild et al [204] menciona que estas partículas están bien adheridas a la matriz martensítica y, por lo tanto, permiten que las tensiones altas en la zona plástica delante de la punta de la grieta actúen sobre las inclusiones sin despegarse de la interfase. Una vez que la inclusión se divide, la fuerte unión permite la transferencia de la grieta a la matriz martensítica.



**Figura 4.48.** Análisis de EDS en inclusión de Ti (C, N) y en la superficie de la sección delgada de la probeta SSRT.

Además, se realizaron cortes transversales de la sección delgada de la probeta y se reveló la microestructura para poder observar la geometría y ruta de las grietas secundarias. En 0 (figura 4.49a y 4.49b) y 5 ppm (figura 4.49c y 4.49d) las grietas observadas tuvieron longitudes similares entre 90 y 150  $\mu\text{m}$ , con la diferencia de que las grietas observadas en 0 ppm fueron más angostas y aisladas, mientras que en 5 ppm fueron más anchas y próximas entre sí. Li et al [205] obtuvieron grietas con morfología similar a las obtenidas a la concentración de 5 ppm en su estudio de SSC en un acero X65 con pruebas de esfuerzo uniaxial constante (esfuerzo del 100% de  $\sigma_{YS}$ ) en la solución A de la norma NACE TM177, donde inicialmente se formaron picaduras y posteriormente se convirtieron en grietas. Por lo tanto, en 5 ppm, se formaron picaduras que fueron puntos de iniciación de grietas, por tal motivo, las grietas son tan anchas debido a la anchura de la picadura. En 25 ppm (figura 4.49e y 4.49f), las grietas fueron angostas y de menor profundidad. Por su parte, en 100 ppm (figura 4.49g y 4.49h), se observaron picaduras en forma de plato o semielíptica, indicativo de que la velocidad de disolución fue mayor en los lados de la picadura que en el fondo. Ghahari et al [206] mencionaron que en soluciones con alta concentración de  $\text{Cl}^-$ , la caída óhmica en el seno de la solución es menor y el potencial interfacial mayor, y la disolución de los lados de la picadura está bajo un control de activación/caída óhmica. En cambio, en el fondo de la picadura, la disolución está limitada por difusión. Cabe señalar que en 100 ppm no se observó ninguna grieta, ya que, como se mencionó anteriormente, las picaduras formadas en esta concentración no alcanzaron dimensiones críticas para que se transformaran en grietas.

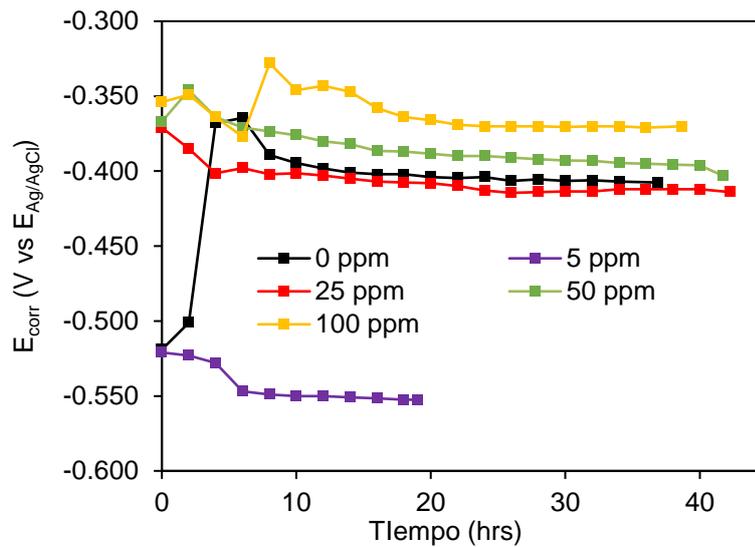
Por último, resultó difícil determinar si las grietas fueron transgranulares o intergranulares debido a que no se pudieron revelar los límites de grano de austenita previos en la microestructura.



**Figura 4.49.** Imágenes de SEM de la sección transversal de la probeta SSRT del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con diferentes concentraciones del inhibidor 0 ppm: a) y b); 5 ppm: c) y d); 25 ppm: e) y f); 50 ppm: g) y h) y 100 ppm: i) y j)

#### 4.5.4 Comportamiento del $E_{\text{corr}}$ durante la prueba SSRT.

En la figura 4.50 se muestra la variación del valor del  $E_{\text{corr}}$  del acero durante la prueba SSRT a diferentes concentraciones del inhibidor. En ausencia del inhibidor, al inicio de la prueba el valor de  $E_{\text{corr}}$  se ubicó en potenciales muy activos, sin embargo, después de las 4 hrs de exposición el  $E_{\text{corr}}$  se desplazó hacia valores más nobles, un comportamiento que discrepa del obtenido en condiciones estáticas y en condiciones de flujo, donde el  $E_{\text{corr}}$  se mantuvo en potenciales muy negativos. Schwartzman et al [72] reportaron el mismo comportamiento en la evaluación de un SMSS en la solución C de la norma NACE-TM177 con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de tiosulfato en lugar de  $\text{H}_2\text{S}$ . El valor de  $E_{\text{corr}}$  se desplazó de  $-540$  a  $-320 \text{ mV vs } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  después de haber transcurrido 10800 segundos a partir del inicio de la medición. Los autores relacionaron este desplazamiento del  $E_{\text{corr}}$  con la formación y crecimiento del espesor de una película de sulfuro en la superficie del acero, la cual mejoró su capacidad de protección contra la corrosión. En presencia del inhibidor, el  $E_{\text{corr}}$  se mantuvo entre los  $-350$  y  $-420 \text{ mV}$ , excepto en la concentración de 5 ppm, donde el  $E_{\text{corr}}$  se mantuvo en potenciales cercanos a  $-550 \text{ mV}$ . Precisamente en esta concentración el acero presentó una alta susceptibilidad por SCC con una gran pérdida de la ductilidad por la fragilización por hidrogeno. Este resultado fue similar al del estudio de Zanotto et al [73], en el que realizaron pruebas SSRT en un DSS inmerso en la solución A de la norma NACE TM-177 con  $1 \times 10^{-4} \text{M}$  de tiosulfato y el valor del  $E_{\text{corr}}$  del DSS se mantuvo en  $-579 \text{ mV vs } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  y presentó una alta susceptibilidad a SCC. Ellos mencionaron que un valor de  $E_{\text{corr}}$  más negativo favorece termodinámicamente la reducción de los iones  $\text{H}^+$  y también la transformación del tiosulfato a  $\text{H}_2\text{S}$ . No obstante, en el presente trabajo se hubiese esperado que este comportamiento sucediera en el blanco, y no en presencia del inhibidor. Probablemente a la concentración de 5 ppm se formó una capa defectuosa del inhibidor debido a la insuficiente concentración de este y la corrosión localizada producida por presencia de la película propició al inicio de grietas por SCC. Por otra parte, los defectos de la capa pudieron ser puntos donde el ingreso del H se haya concentrado y haber producido fragilización localizada.



**Figura 4.50.** Comportamiento del  $E_{corr}$  del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  a diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT

#### 4.5.6 Mediciones de EIS durante la prueba SSRT

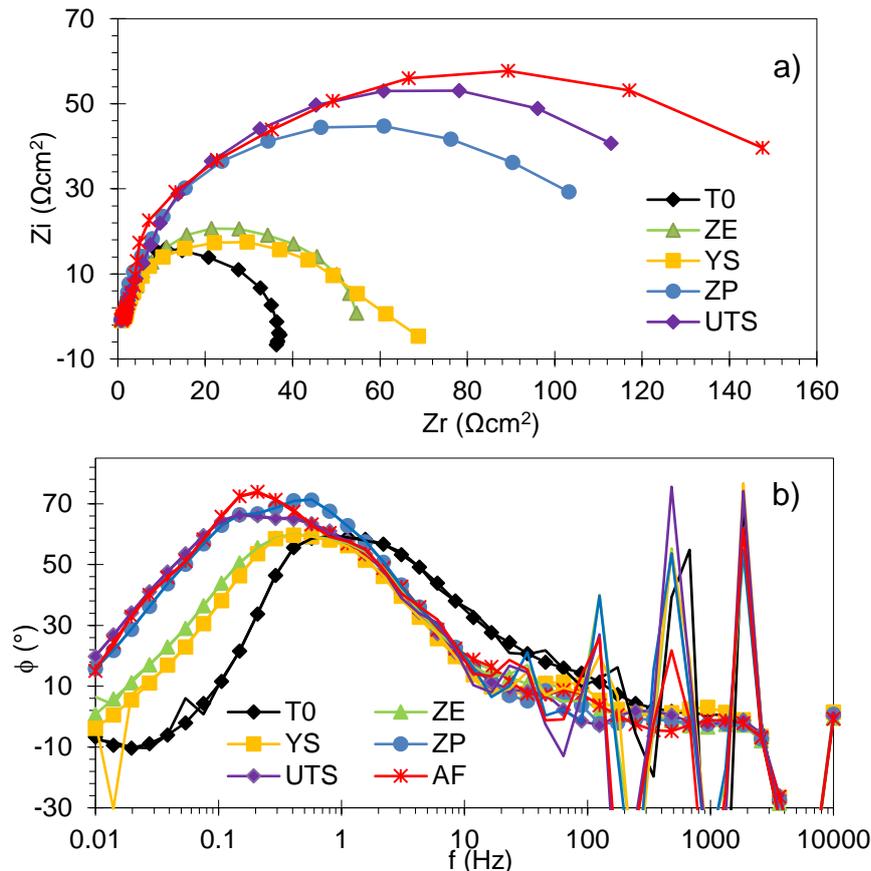
Las mediciones de EIS del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de tiosulfato con las concentraciones de 0, 25, 50 y 100 ppm del surfactante gemini se realizaron durante todo el transcurso de la prueba SSRT, sin embargo, solo se mostrarán los datos obtenidos en puntos al inicio de la prueba (T0), en la zona elástica (ZE), en el límite elástico (YS), en la resistencia a la tracción máxima (UTS) y antes de la fractura (AF).

Cuando se realizan mediciones de EIS en un proceso de agrietamiento por SCC, se tiene el cuestionamiento de que, si el sistema cumple con el criterio de estabilidad, debido a que una grieta en crecimiento puede modificar al sistema. Sin embargo, si estos cambios son pequeños y se producen lentamente, el sistema de SCC se puede considerar, al menos, estable durante un periodo de medición de EIE [207]. En el presente trabajo los datos de EIS fueron validados con la aplicación de las transformadas de Kramers-Kronig (TKK), las cuales son relaciones matemáticas (integrales) entre la parte real y la parte imaginaria de la impedancia. Sin embargo, el cálculo de las TKK mediante la integración directa presenta ciertas complicaciones, por lo que en

la literatura se han reportado el uso de algoritmos [113]. En el presente trabajo, la transformación de los datos de EIE se llevó a cabo mediante el procedimiento desarrollado por Agarwal et al [208] y, modificado por Boukamp [209], en el cual las TKK se sustituyen por el ajuste al modelo de Voigt.

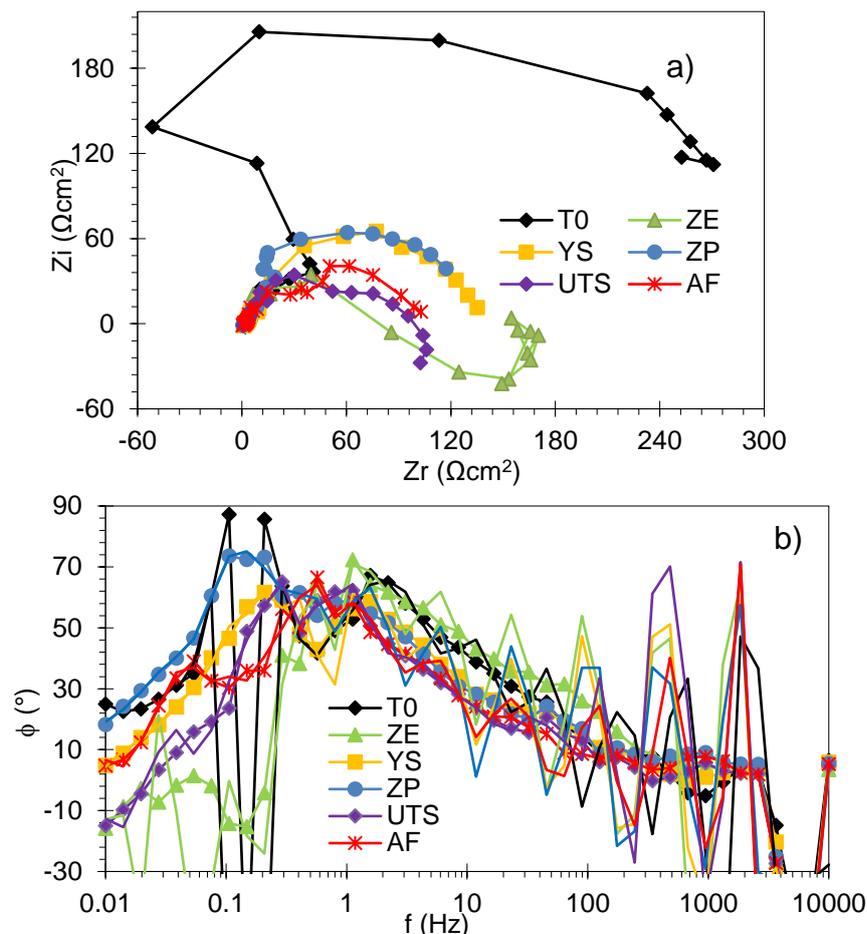
En la figura 4.51a se muestran los diagramas de Nyquist del acero UNS S41425 en la solución amarga en ausencia del inhibidor durante la prueba SSRT. En todos los puntos de medición se observó un solo bucle capacitivo relacionado con el proceso de transferencia de carga de las reacciones oxido-reducción que ocurren en la interfase metal/electrolito. El diámetro del semicírculo aumentó durante el transcurso de la prueba SSRT. Carpintero et al [210] reportaron un comportamiento similar en sus mediciones de EIS durante la prueba SSRT en un acero de fase dual en una solución de 3.5% de NaCl acidificada. Los autores atribuyeron el aumento de la impedancia a la presencia de una capa protectora de productos de corrosión en las paredes de la grieta.

En el diagrama de Bode de  $\phi$  (figura 4.51b) se pudo constatar la presencia de una sola constante de tiempo, y los valores de  $\phi$  se desplazaron a baja frecuencia conforme transcurrió la prueba SSRT, lo cual se puede asociar a un aumento en la capacitancia en la interfase. Este aumento se puede deber a la formación de los productos de corrosión conductores y poco protectores sobre la superficie, los cuales incrementaron el área activa. Otra causa menor probable podría deberse al aumento de superficie expuesta por la abertura de la grieta y la aparición de agrietamiento secundario, el cual se pudo constatar en el análisis fractográfico con SEM (ver sección 4.5.3.1). Por último, en el diagrama Bode, los datos de EIS transformados por TKK sufrieron desviaciones con respecto a los datos experimentales en el intervalo de altas frecuencias ( $10^4$ - $10^2$  Hz), cuya causa podría deberse a la condición de inestabilidad que se puede producir en el acero cuando es sometido a un esfuerzo dentro de la zona plástica, o bien, por un defecto instrumental producido por la M-CERT.



**Figura 4.51.** Diagrama de Nyquist b) y Bode ( $\phi$  vs  $\log f$ ) del acero UNS S41425 expuesto en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en ausencia del inhibidor durante la prueba SSRT.

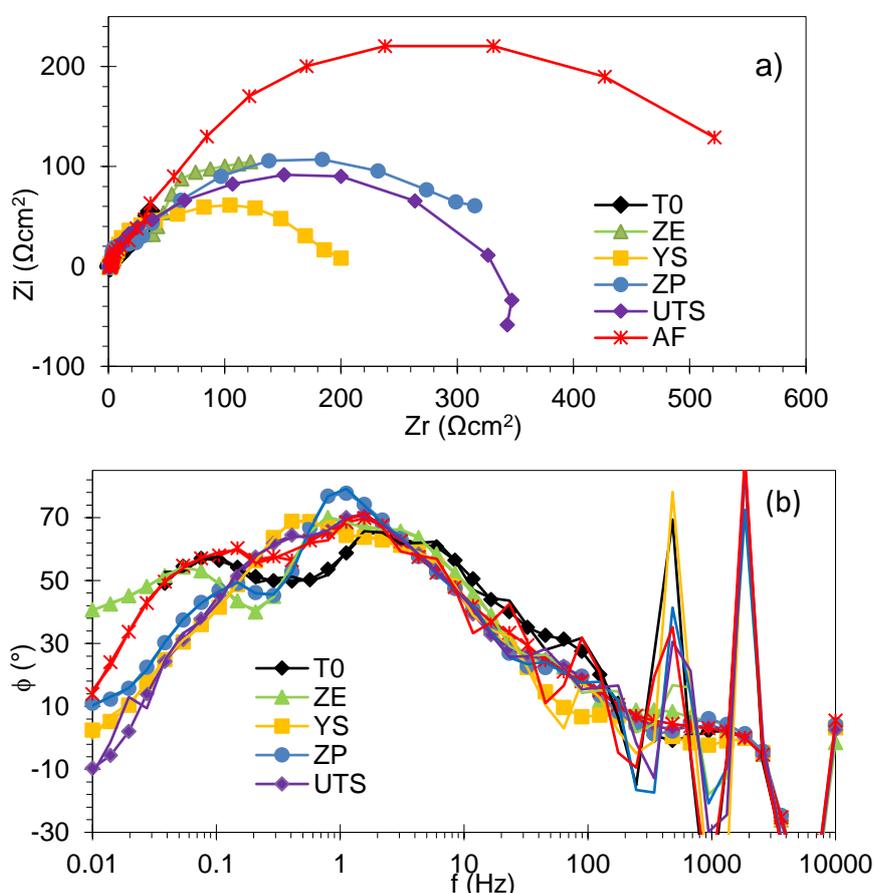
A una concentración de 5 ppm, en todos los diagramas de Nyquist (figura 4.52a) se observaron dos semicírculos traslapados, el primero comprendido en el rango de alta frecuencia asociado a la presencia de la capa del inhibidor y el segundo ubicado en intermedia a baja frecuencia atribuido al proceso de transferencia de carga. El diámetro de los semicírculos disminuyó significativamente en los puntos subsecuentes al inicio de la prueba, indicativo de que el aumento gradual del esfuerzo mejoró la disolución anódica y degradó la capa del inhibidor. En el diagrama de Bode (figura 4.52b) se presentó desviaciones entre los datos de EIS y los transformados por TTK no solo a altas frecuencias sino también a bajas frecuencias, por lo que la interfase pudo haber evolucionado más rápido que en el blanco debido a la presencia de la capa no homogénea del inhibidor. El ruido mostrado en los espectros hizo difícil distinguir las dos constantes de tiempo en algunos puntos de la curva  $\sigma$  vs  $\varepsilon$ .



**Figura 4.52.** Diagrama de Nyquist y b) Bode ( $\phi$  vs  $\log f$ ) del acero UNS S41425 expuesto en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con 5 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT.

En el caso del acero en la solución amarga con una concentración de 25 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT, en el diafragma de Nyquist (figura 4.53a) se observó aparentemente un semicírculo. Sin embargo, en el diagrama de Bode (figura 4.53b) se observaron las dos constantes de tiempo mencionadas anteriormente. La dimensión del semicírculo relacionado con el proceso de transferencia de carga aumentó durante la zona elástica y disminuyó en el límite elástico. Lo anterior podría deberse a que cuando el material está sometido a un esfuerzo elástico algunas dislocaciones oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio, pero no llegan a moverse, por lo tanto, el comportamiento electroquímico en la interfase metal-electrolito no es alterado significativamente, permitiendo de esta manera la protección del metal mediante la adsorción del inhibidor. Sin embargo, una vez que la tensión local

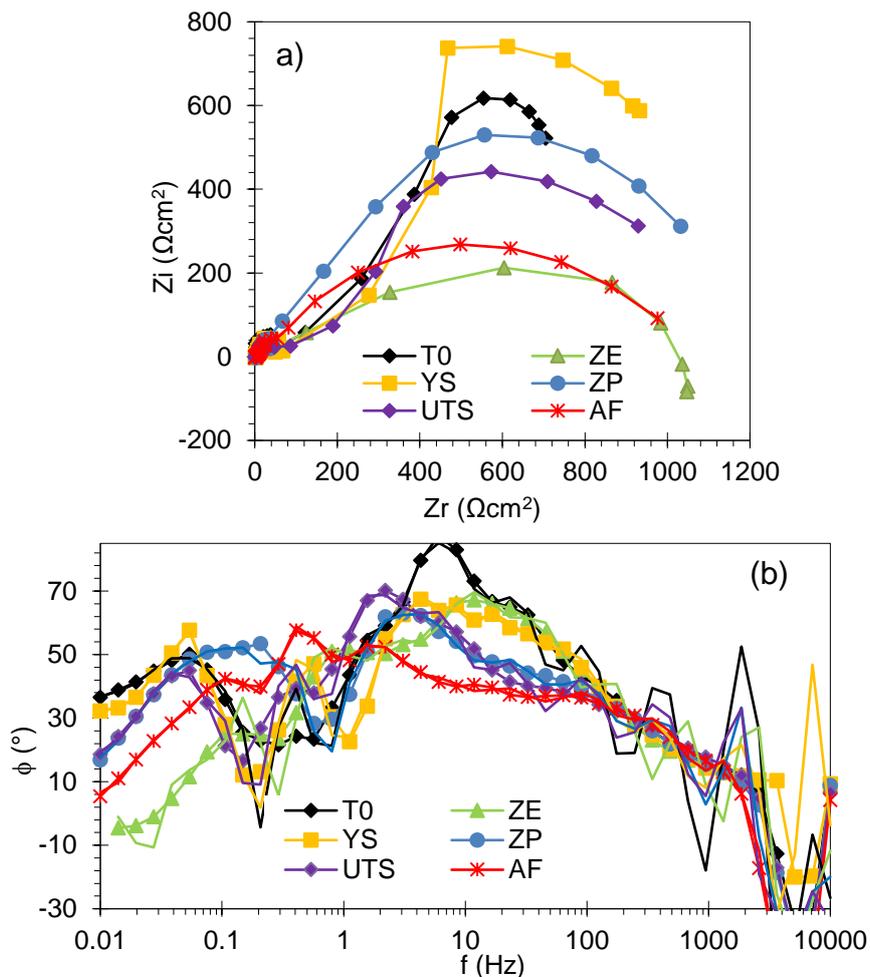
excede el límite elástico del acero, se produce un movimiento significativo de las dislocaciones, lo que resulta en la formación de puntos emergentes y escalones de deslizamiento sobre la superficie de acero, los cuales pueden introducir sitios activos locales que pueden acelerar el proceso de corrosión localizada por el rompimiento de la capa del inhibidor y la iniciación de grietas [203]. Posteriormente, el diámetro del semicírculo vuelve a aumentar en la zona plástica y antes de la fractura. Cabe señalar que al igual que en el blanco, en el diagrama de Bode (figura 4.53b) se presentaron desviaciones de los datos transformados por TKK únicamente a altas frecuencias.



**Figura 4.53.** Diagrama de Nyquist y b) Bode ( $\phi$  vs  $\log f$ ) del acero UNS S41425 expuesto en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con 25 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT.

En la figura 4.54a se muestra el diagrama de Nyquist del acero UNS S41425 en la solución amarga con 50 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT. Se observó aparentemente un solo semicírculo, cuyo diámetro aumentó y disminuyó sin tener una tendencia aparente durante la prueba SSRT. En el

diagrama de Bode (figura 4.54b) se presentó mucha dispersión en los valores de  $\phi$  y no se pudieron determinar el número de constantes de tiempo, sin embargo, se consideró la presencia dos constantes de tiempo las cuales fueron atribuidas al igual que en las concentraciones anteriores, a la capa del inhibidor y al proceso de transferencia de carga.

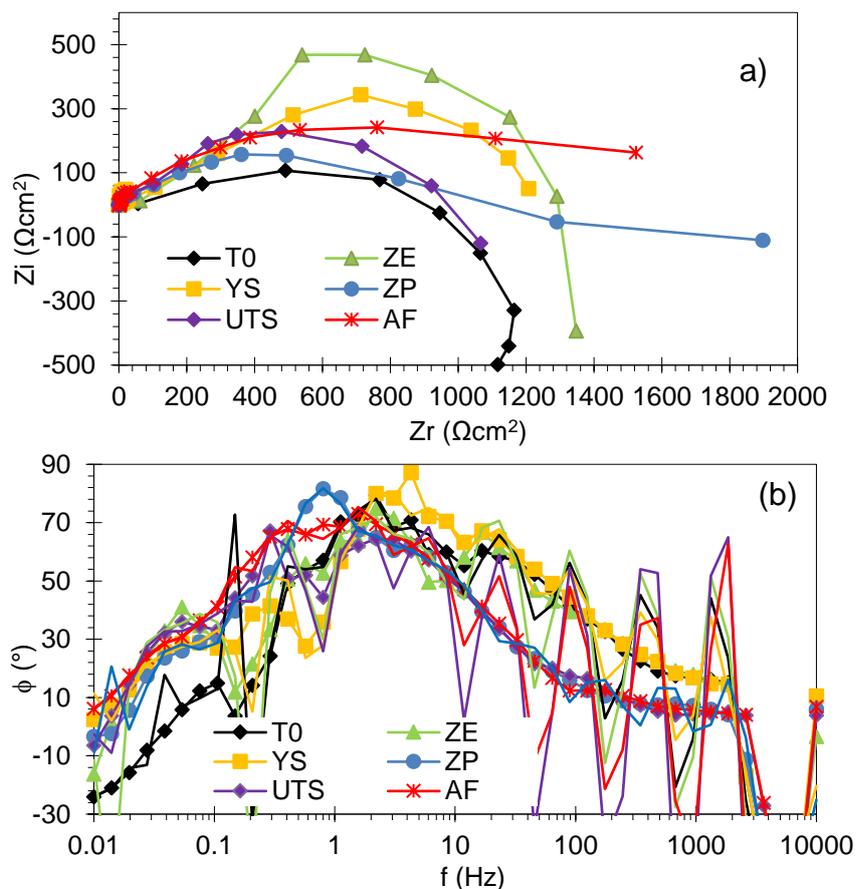


**Figura 4.54.** Diagrama de Nyquist y b) Bode ( $\phi$  vs  $\log f$ ) del acero UNS S41425 expuesto en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con 50 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT.

Por último, a una concentración de 100 ppm, en el diagrama de Nyquist (figura 4.55a), en los tiempos T0, YS y UTS se presentó un bucle inductivo a bajas frecuencias, no obstante, los valores de  $Z_i$  fueron muy negativos para poder atribuirlo a la adsorción del inhibidor. Este comportamiento se consideró ajeno al sistema electroquímico ya que en condiciones de SCC, la interfase puede evolucionar y las frecuencias bajas ( $>0.1 \text{ Hz}$ ) pueden presentar desviaciones

que no son propias del sistema bajo estudio [211]. En el diagrama de Bode (figura 4.55b) se muestra una mayor desviación de los datos transformados por la TTK con los datos experimentales en gran parte del intervalo de frecuencias, indicando que bajo estas condiciones la estabilidad del sistema no se mantuvo durante gran parte del tiempo de exposición. Cabe señalar que el acero sufrió una extensa corrosión localizada en la superficie no agrietada. Por último, resultó complicado determinar el número de constantes presentes en el diagrama de Bode por la alta dispersión de los valores de  $\phi$ .

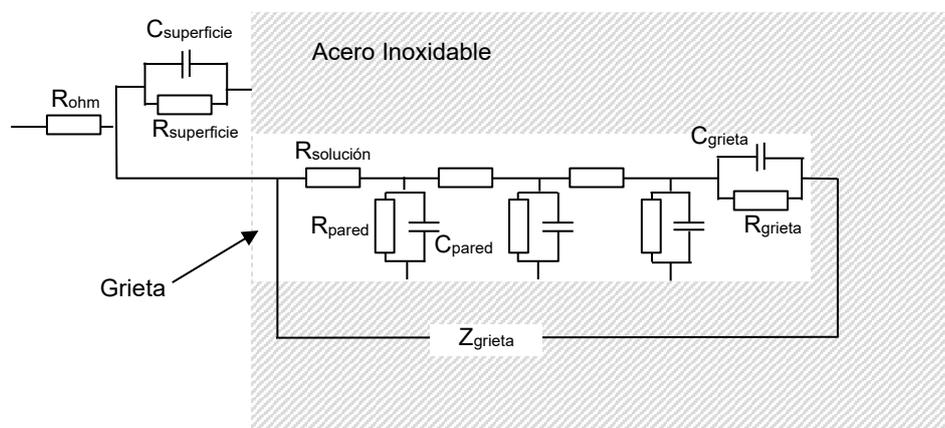
Por último, cabe señalar que el diámetro de los semicírculos en el diagrama de Nyquist aumentó con la concentración del inhibidor. En ausencia del inhibidor, el diámetro oscilo entre 40-160  $\Omega\text{cm}^2$ , mientras que en las concentraciones de 25 y 100 ppm, el diámetro estuvo comprendido entre 50-500 y 1000-2000  $\Omega\text{cm}^2$ , respectivamente.



**Figura 4.55.** Diagrama de Nyquist y b) Bode ( $\phi$  vs  $\log f$ ) del acero UNS S41425 expuesto en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con 100 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT.

#### 4.5.6.1 Análisis cuantitativo de los espectros de EIS a durante la prueba SSRT a diferentes concentraciones del inhibidor

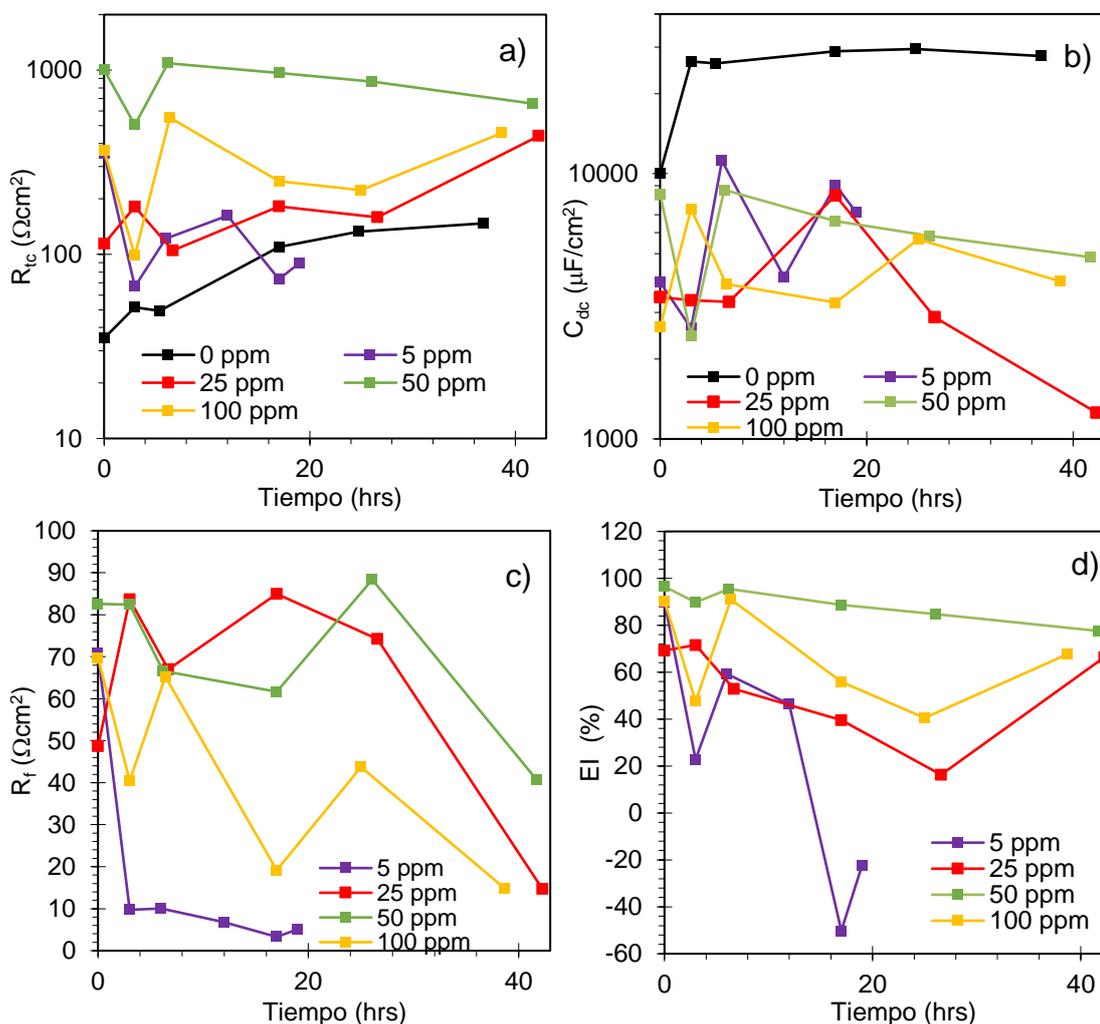
La SCC durante la prueba SSRT es un proceso dinámico que implica cambios tanto en la geometría como en la actividad electroquímica dentro de las grietas. Estos cambios se deben a la propagación y la actividad tanto en la punta como en las paredes de la grieta. El modelo de línea de transmisión (TLM), desarrollado inicialmente para el estudio de electrodos porosos, ha sido utilizado para modelar una geometría cambiante repitiendo ciertos elementos de circuitos a lo largo de la dirección de propagación de la grieta [211, 193]. En la figura 4.56 se muestra un esquema del CEE con el TLM. Sin embargo, para el sistema del presente estudio no se pudo aplicar este modelo debido a que en los sistemas que se han estudiado utilizando el TLM el proceso de propagación ocurre en una sola grieta (espécimen preagrietado) y el valor de  $\phi$  disminuye en un tiempo determinado durante la prueba SSRT, caso contrario a lo ocurrido en el presente estudio, específicamente en 0 ppm, en el que el diámetro de los semicírculos de Nyquist y el valor de  $\phi$  en el diagrama de Bode (ver figura 4.51) aumentaron durante toda la prueba SSRT. Zheng y Yi [212] obtuvieron resultados similares en sus mediciones de EIS durante la prueba SSRT en un acero inoxidable dúplex en una solución 0.5M de  $H_2SO_4$  y determinaron que el ajuste mediante el TLM no era adecuado para su sistema.



**Figura 4.56.** CEE de una grieta con el TLM [211].

Otro aspecto que se debe tomar en cuenta es que la presencia del inhibidor puede tener una mayor influencia los espectros de EIS que proceso de agrietamiento en la superficie. Aunque algunos autores [193, 212] mencionan que el ajuste de los datos de EIS utilizando un CEE no es adecuado para el estudio de SCC debido a la alta inestabilidad que genera el proceso de agrietamiento, se debe tomar en cuenta la presencia del inhibidor sobre la superficie, el cual puede tener una mayor influencia en los espectros de EIS que proceso de agrietamiento en la superficie. Por este motivo, se emplearon los CEE de la figura 4.17b y 4.17e para ajustar los datos de EIS del acero durante la prueba SSRT en la solución amarga en ausencia y presencia del inhibidor, respectivamente. El ajuste únicamente se realizó en el intervalo de frecuencia de 1000 a 0.1 Hz, debido a la dispersión de los datos fuera de este intervalo. En la figura 4.57 se muestran los valores de la  $R_{tc}$ ,  $C_{dc}$ ,  $R_f$  y  $E_l$  durante la prueba SSRT a las diferentes concentraciones del inhibidor. Los demás parámetros obtenidos del ajuste con los CEEs se presentan en la tabla D1 del apéndice D. En la figura 4.57a, en el blanco, el valor de la  $R_{tc}$  aumentó durante el transcurso de la prueba SSRT, un comportamiento no esperado, ya que el valor de la  $R_{tc}$  disminuyó con respecto al tiempo de inmersión en condiciones estáticas, y el esfuerzo en conjunto con el ingreso de H al metal suelen mejorar la disolución anódica [213]. Lo anterior puede indicar que, a pesar de que en las imágenes de SEM se observó un carácter frágil en la superficie de fractura y la aparición de varias grietas secundarias en la sección delgada de la probeta, la capa de sulfuro formada sobre la superficie limitó el proceso de corrosión y fue el factor dominante en las mediciones de EIS [212]. En presencia del inhibidor, los valores de la  $R_{tc}$  no tuvieron una tendencia aparente durante el transcurso de la prueba, obteniéndose los mayores valores de la  $R_{tc}$ , y por ende las mejores eficiencias en la concentración de 50 ppm (figura 4.57d). Cabe señalar que esta concentración y en 25 ppm el material fue prácticamente inmune a SCC. En la figura 4.57c se puede observar que en estas concentraciones se obtuvieron los mayores valores de  $R_f$ , mientras que, en 5 ppm, condición en que se presentó la mayor susceptibilidad a SCC, se obtuvieron los menores valores de  $R_f$ . Además, tal

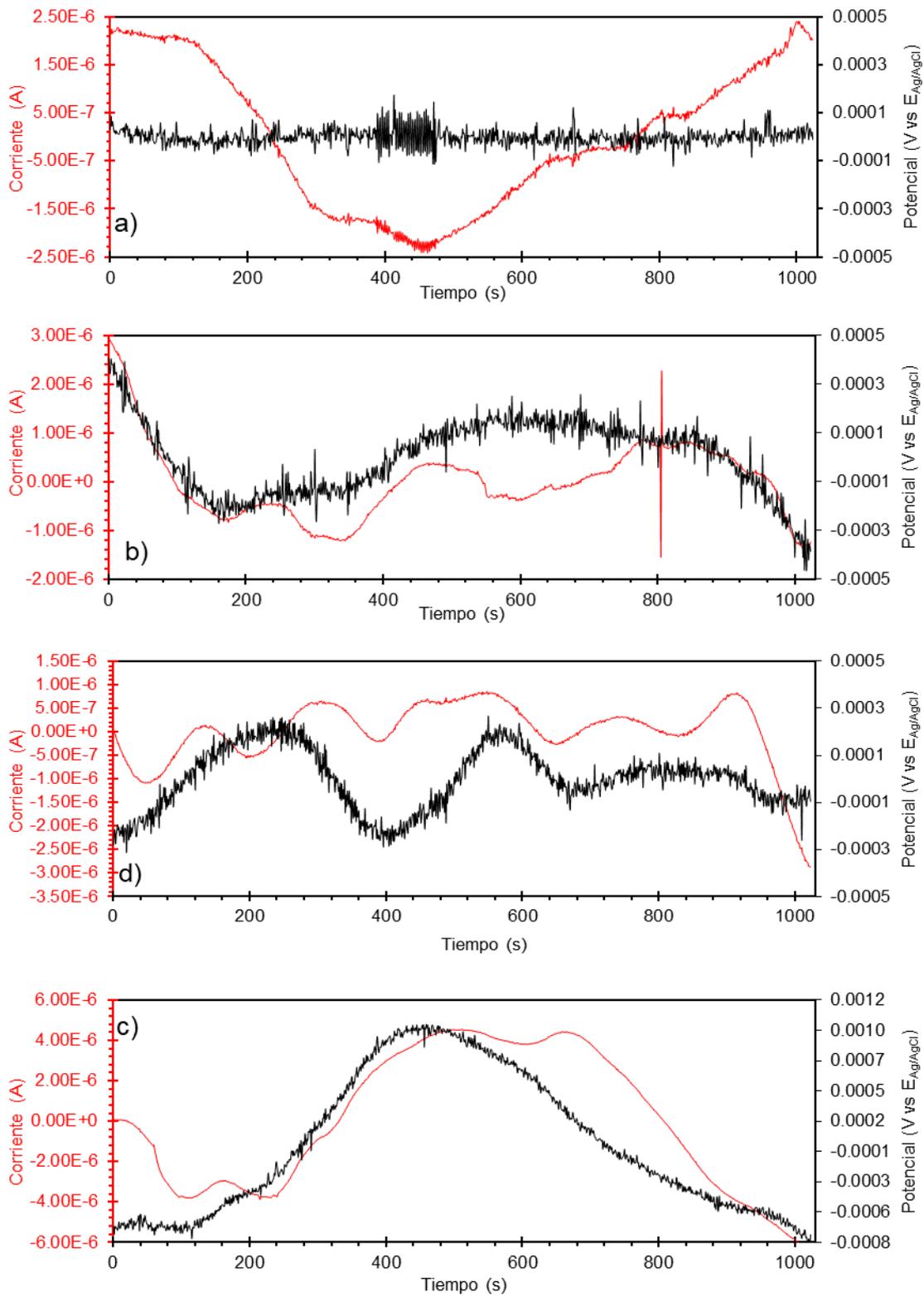
como se observa en la figura 4.57d, en 5 ppm se obtuvieron las menores EI, siendo inclusive negativas en los puntos UTS y AF. Por lo que, en esta concentración, la capa del inhibidor no fue lo suficientemente protectora para inhibir el proceso de SCC. Por último, en la figura 4.57b, se observó que los valores de  $C_{dc}$  disminuyeron hasta un orden de magnitud con respecto al blanco, lo que indica que las moléculas del inhibidor actúan por adsorción en la interfase metal/electrolito, tal como se mencionó en la sección 4.3.4.1.



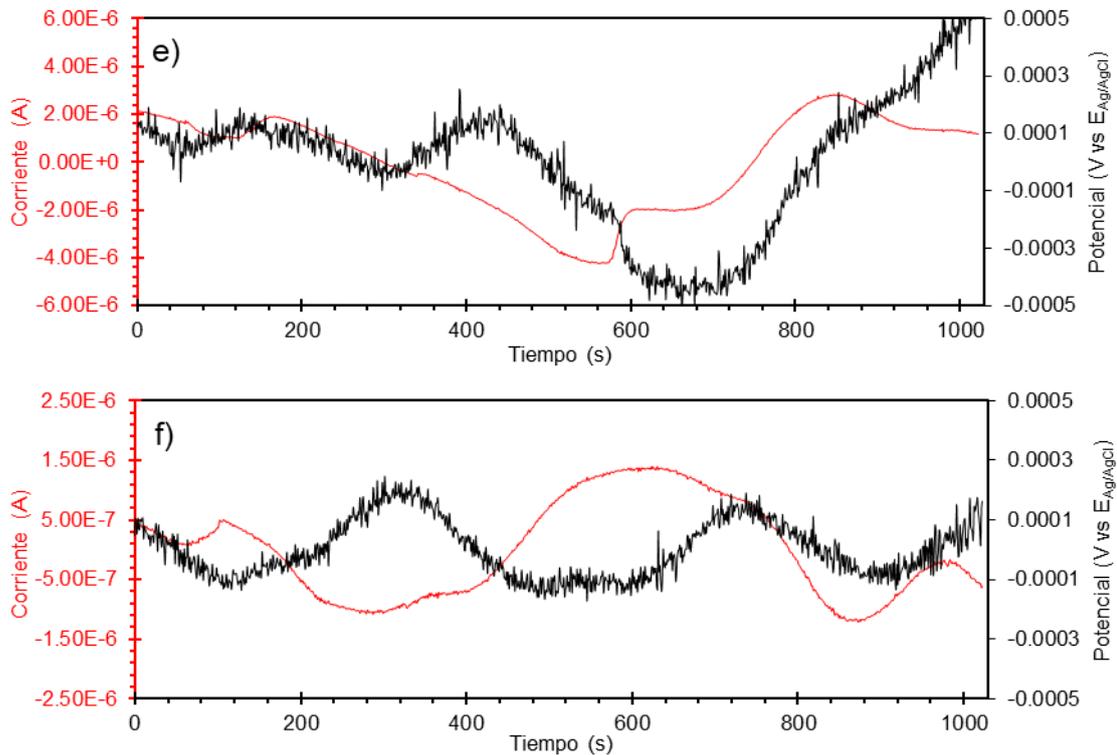
**Figura 4.57.** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con los CEE de la figura 4.17b y 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT a)  $R_{tc}$ , b)  $C_{dc}$ , c)  $R_f$  y d) EI

#### 4.5.7 Mediciones de EN durante la prueba SSRT

En la figura 4.58 se muestran las series de tiempo en E I del acero UNS S41425 en la solución amarga durante la prueba SSRT en los puntos T0, ZE, YS, ZP, UTS y AF. En las series de E, en el T0 se observó una tendencia muy pronunciada debido a que el valor del  $E_{corr}$  suele variar gradualmente durante las primeras horas de exposición por la diferencia de velocidades entre las reacciones anódicas y catódicas que todavía no alcanzaban un estado estacionario. Además, aparecieron transientes de baja amplitud (0.1mV aproximadamente) y baja frecuencia. En el punto ZE la señal fue muy similar que en el punto T0 y en YS los transientes disminuyeron en amplitud (0.08mV) y aumentaron en frecuencia. No obstante, para los puntos ZP, UTS y AF los transientes en E mantuvieron una alta frecuencia, pero aumentaron en su amplitud (0.12 mV). En las señales de I, durante la prueba SSRT las series presentaron un nivel de ruido muy bajo con ausencia de transientes. Aballe et al [180] al obtuvo series corriente muy similares en su estudio de una aleación de aluminio AA5083 después de 3 h de inmersión en una solución de NaCl al 3.5%. Este tipo de señales son típicas de un proceso de corrosión uniforme [115]. Sin embargo, a partir del punto ZP, ambas series de tiempo (E e I) presentaron un comportamiento ondulatorio. Wang et al [214], en sus mediciones de EN un acero inoxidable 304 preagrietado inmerso en una solución de 0.5M  $Na_2S_2O_3$ , obtuvieron series de tiempo con picos de onda bien definidos de baja frecuencia durante el proceso de la propagación de la grieta. Por lo tanto, puede que en el punto ZP se haya iniciado la propagación de las grietas. Cabe señalar que a pesar de que en el análisis fractográfico se presentaron varias grietas secundarias, en las series de E e I fueron señales con un nivel de ruido muy bajo. Una de las posibles razones por lo cual se complicó la detección de los eventos asociados al proceso de corrosión localizada en los registros de EN, fue que la señal del EN al ser resultado de la superposición de los eventos electroquímicos que ocurren entre los dos electrodos [215] , las señales de EN provenientes de la corrosión uniforme sufrida por el acero que no fue sometido a esfuerzo, pudieron haber ocultado la información relacionada con el acero que estuvo sometido a esfuerzo.

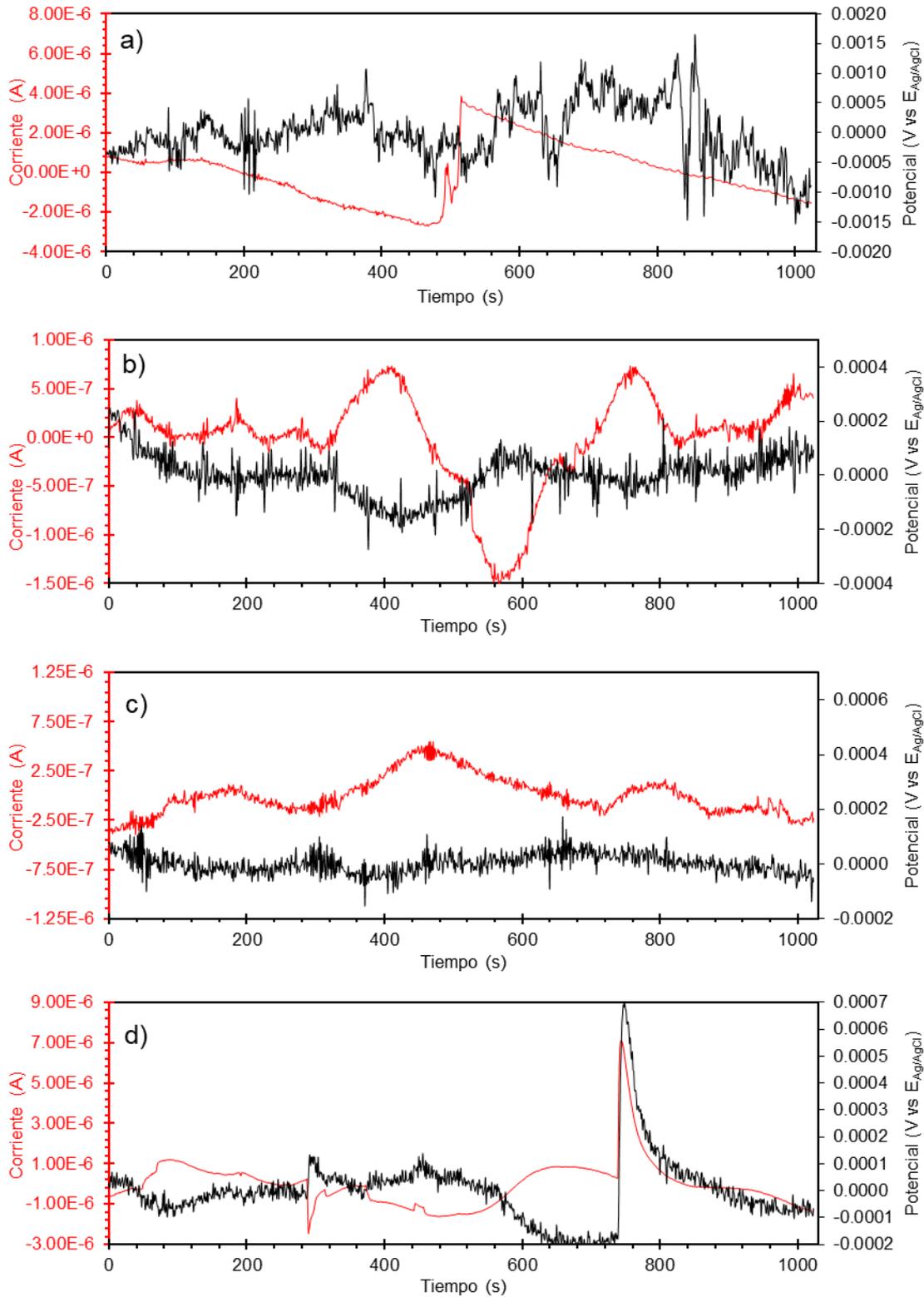


**Figura 4.58.** Series de tiempo en E e I del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  durante la prueba SSRT en los puntos: a) T0, b) ZE, c) YS, d) ZP, e) UTS y f) AF.

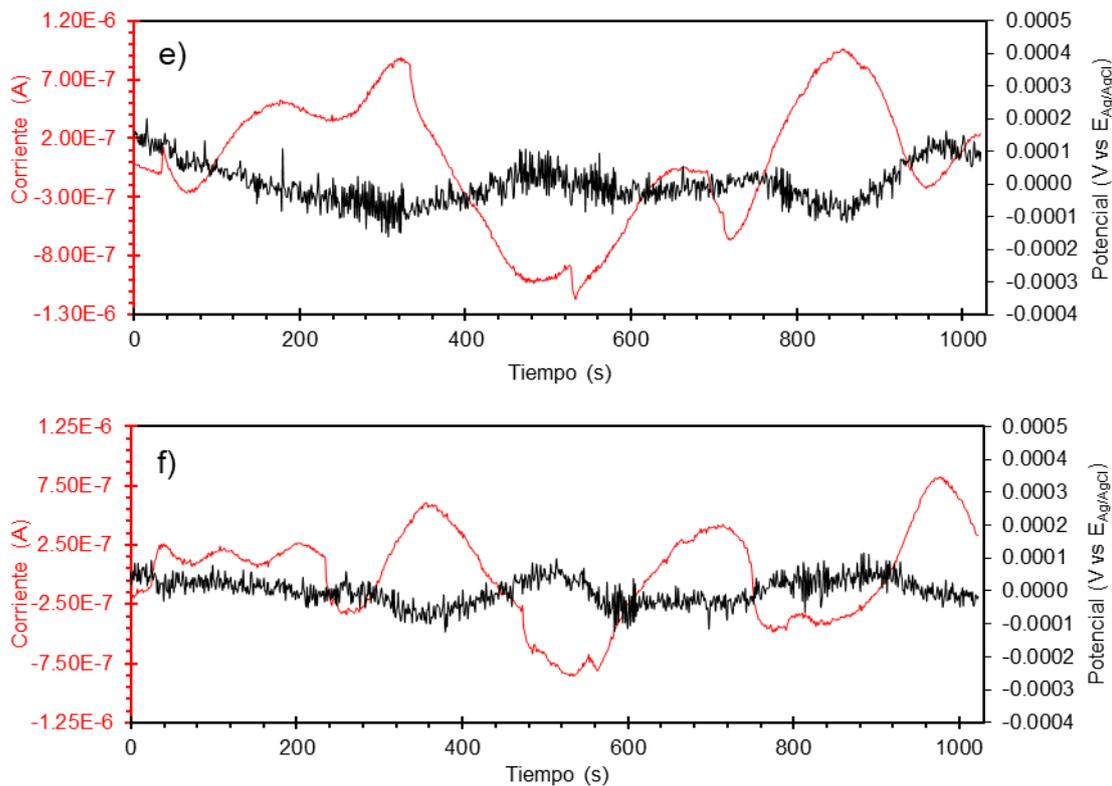


**Figura 4.58.** (Continuación)

En la figura 4.59 se presentan las series de tiempo en E I del acero UNS S41425 en la solución amarga con 5 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT. En el ruido de E, en el punto T0 se presentó un nivel de ruido apreciable con transientes de diferente amplitud (2-3 mV) y frecuencia y en los puntos posteriores mientras el material fue sometido a un esfuerzo elástico, la amplitud de los transientes disminuyó hasta un orden de magnitud (0.2-0.3 mV). Asimismo, las series de I mostraron un nivel de ruido muy bajo, con transientes de baja frecuencia y amplitud (0.2  $\mu$ A) durante el esfuerzo elástico. Mientras que en el punto ZP, en ambas series aparecieron dos transientes de diferente amplitud (0.1 y 0.9 mV en E y 2 y 7  $\mu$ A en I) con la forma típica de un evento de corrosión localizada, es decir, con un aumento repentino del valor, seguido de una recuperación lenta. Lo anterior puede indicar que eventos de corrosión localizada de diferente escala están ocurriendo simultáneamente sobre la superficie del metal [180]. La corrosión localizada causada por la capa no homogénea del inhibidor sobre la superficie y la aparición de grietas. Por último, al igual que en 0 ppm, en los puntos UTS y AF se observó el mismo comportamiento descrito para el proceso de propagación de la grieta.

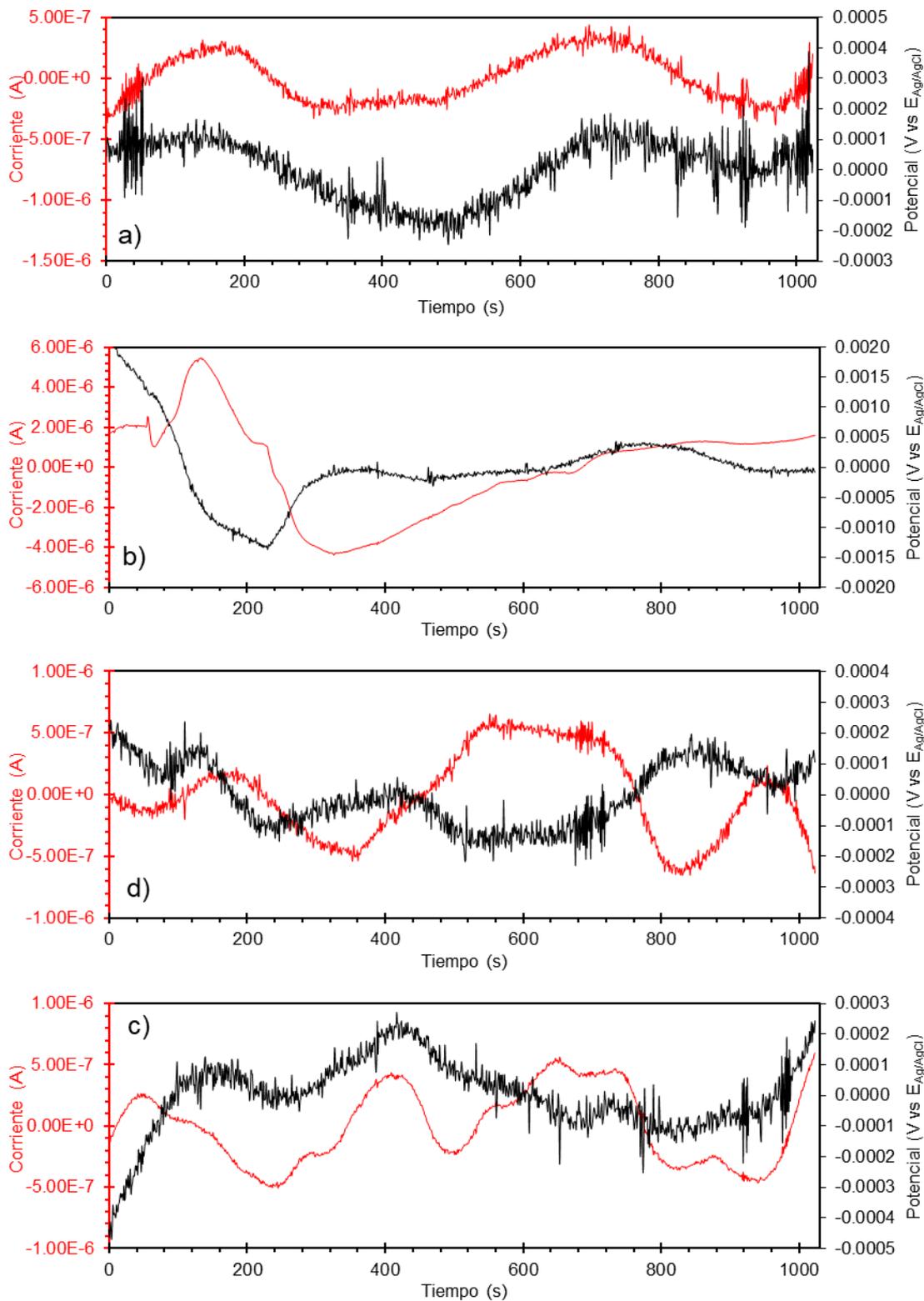


**Figura 4.59.** Series de tiempo en E e I del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con 5 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT en los puntos: a) T0, b) ZE, c) YS, d) ZP, e) UTS y f) AF

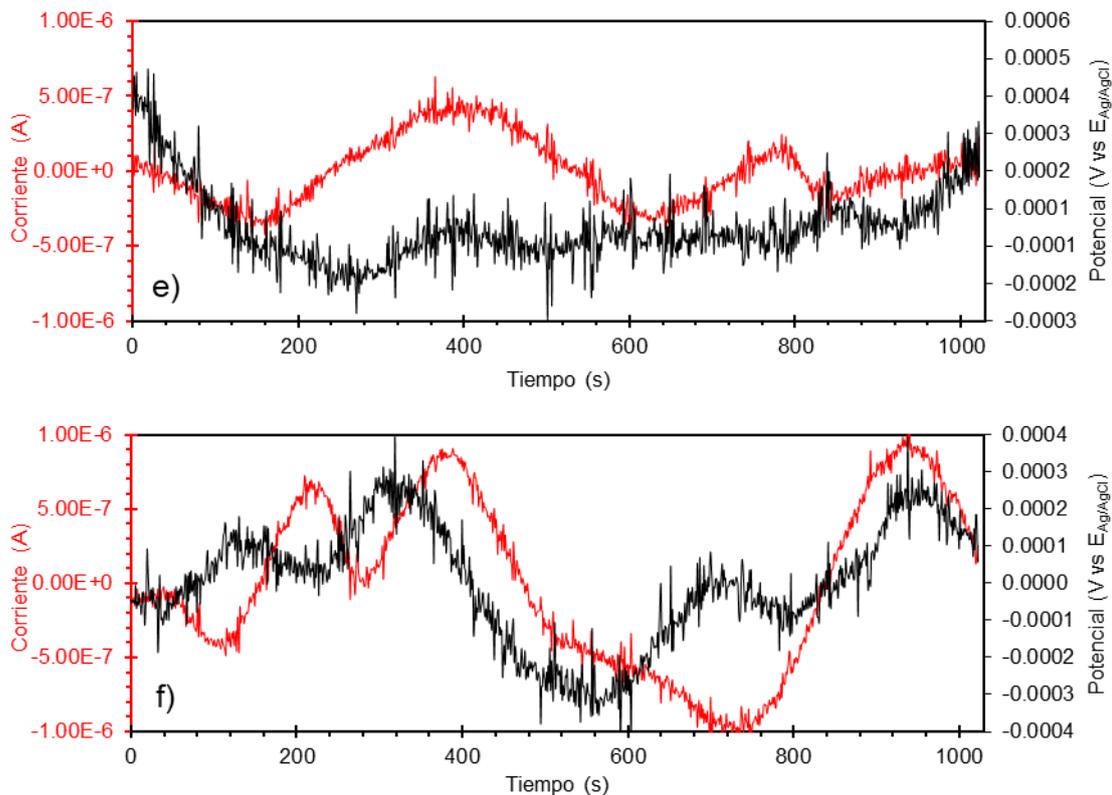


**Figura 4.59.** (Continuación)

En la figura 4.60 se muestran las series de tiempo en E e I del acero UNS S41425 en la solución amarga con 25 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT. En las señales de E, al inicio de la prueba aparecieron transientes de baja amplitud (0.1 mV) y baja frecuencia. En el YS, los transientes de E fueron bidireccionales de mayor amplitud (0.2 mV) y mayor frecuencia. En los puntos ZP, UTS y AF los transientes se intensificaron (0.3 mV de amplitud), lo cual se puede atribuir a un mayor número de eventos de corrosión localizada, sin embargo, no se puede distinguir si son asociados a la corrosión localizada por la presencia del inhibidor o al proceso de agrietamiento. En las series de I, aparecieron transientes de baja amplitud ( $0.1\ \mu\text{A}$ ) y baja frecuencia, las cuales empezaron a tener un comportamiento ondulatorio a partir de punto YS, atribuido al inicio de la propagación de la grieta.

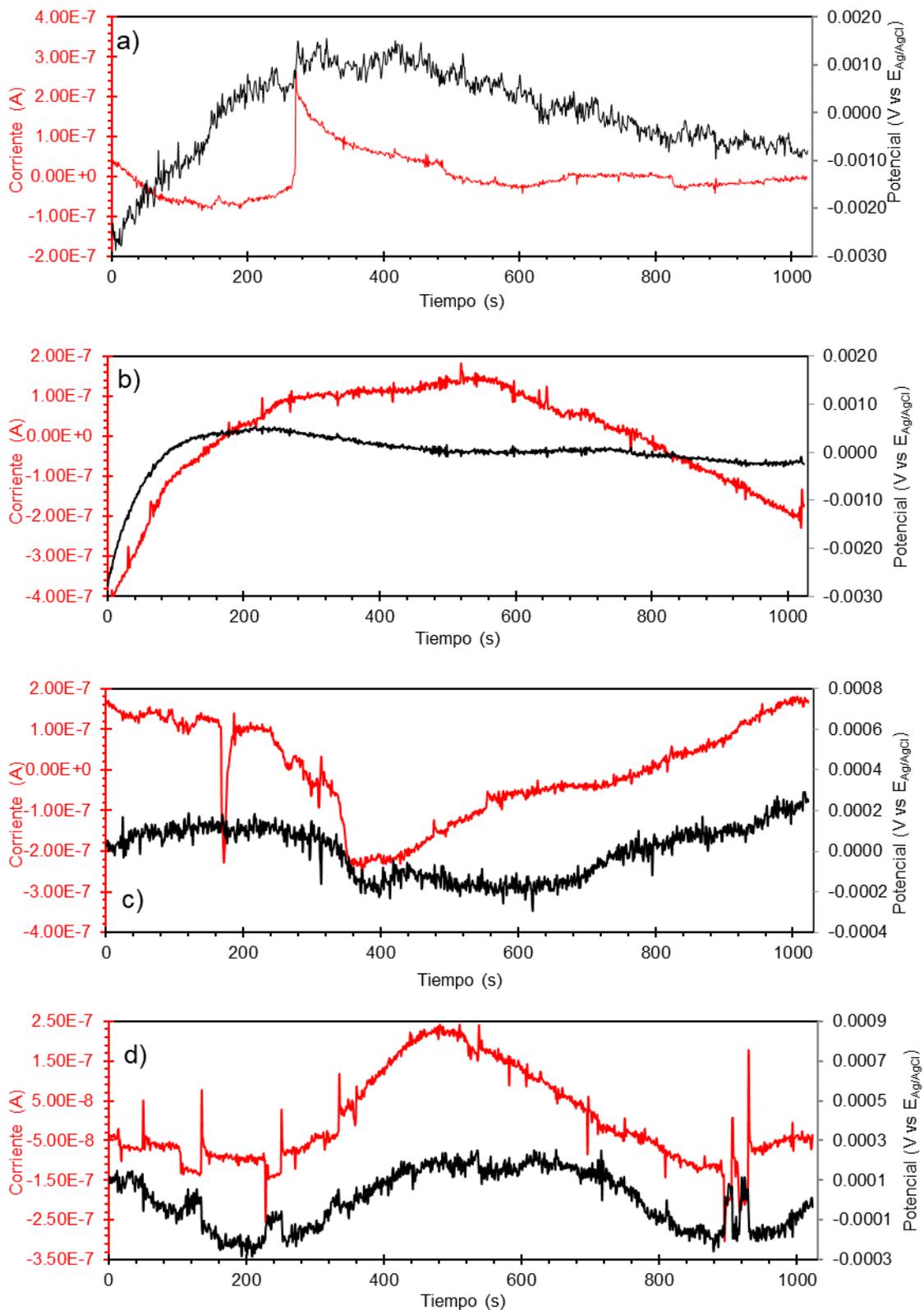


**Figura 4.60.** Series de tiempo en E e I del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con 25 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT en los puntos: a) T0, b) ZE, c) YS, d) ZP, e) UTS y f) AF.

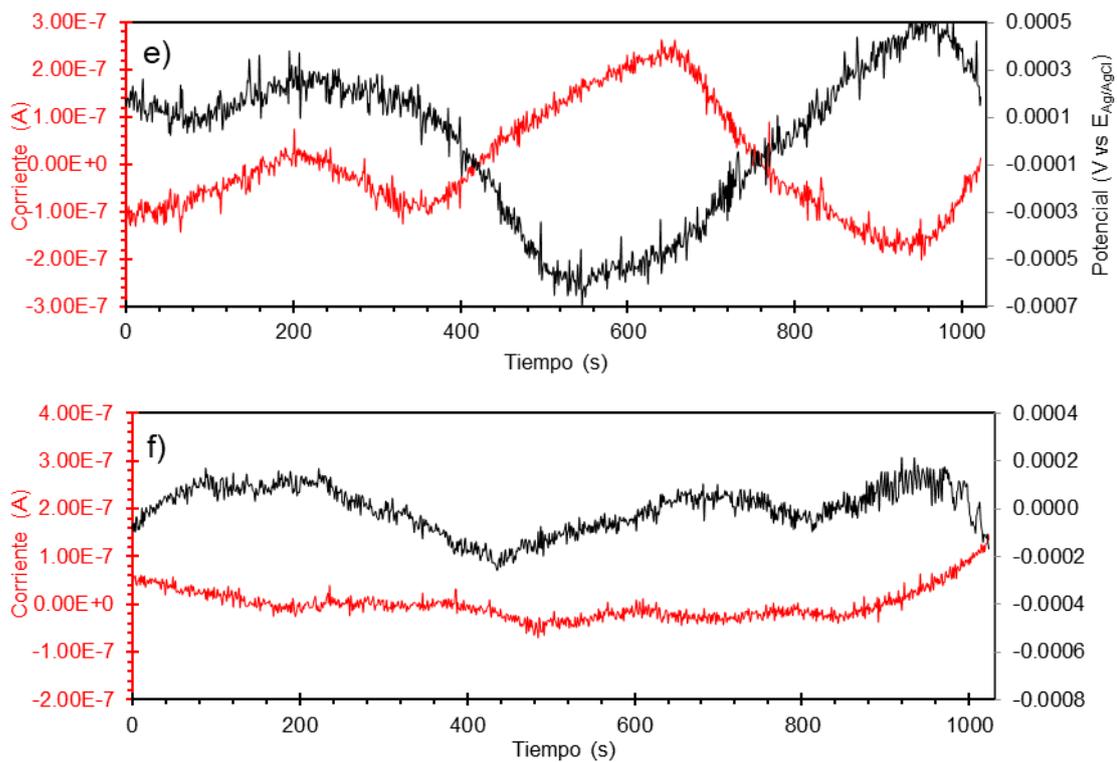


**Figura 4.60.** (Continuación)

En la figura 4.61 se presentan las series de tiempo en E I del acero UNS S41425 en la solución amarga con 50 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT. En el tiempo T0, en la señal de E se apreció una deriva en la señal por la adsorción del inhibidor en los primeros minutos de exposición, con transientes de baja amplitud (0.8 mV) y alta frecuencia; y en la señal en I apareció un transiente (0.3  $\mu$ A de amplitud) con la forma de típica de un evento de corrosión localizada [216]. En el punto ZE, el nivel del ruido disminuyó tanto en E como en I, y en los puntos YS y ZP se presentó un nivel de ruido mayor en I, sobre todo en el punto ZP, donde aparecieron transientes (0.3  $\mu$ A de amplitud) bidireccionales de corta duración, con el comportamiento ondulatorio antes mencionado asociado a la propagación de la grieta. Por último, en los puntos UTS y AF volvieron a disminuir la amplitud y frecuencia de los transientes (0.1 mV en E y 0.05  $\mu$ A en I). Cabe señalar que, a esta concentración, el surfactante pudo inhibir el proceso de SCC, por lo que dicha disminución se podría asociar al efecto de inhibición del inhibidor sobre la superficie agrietada, limitando el avance de la grieta.

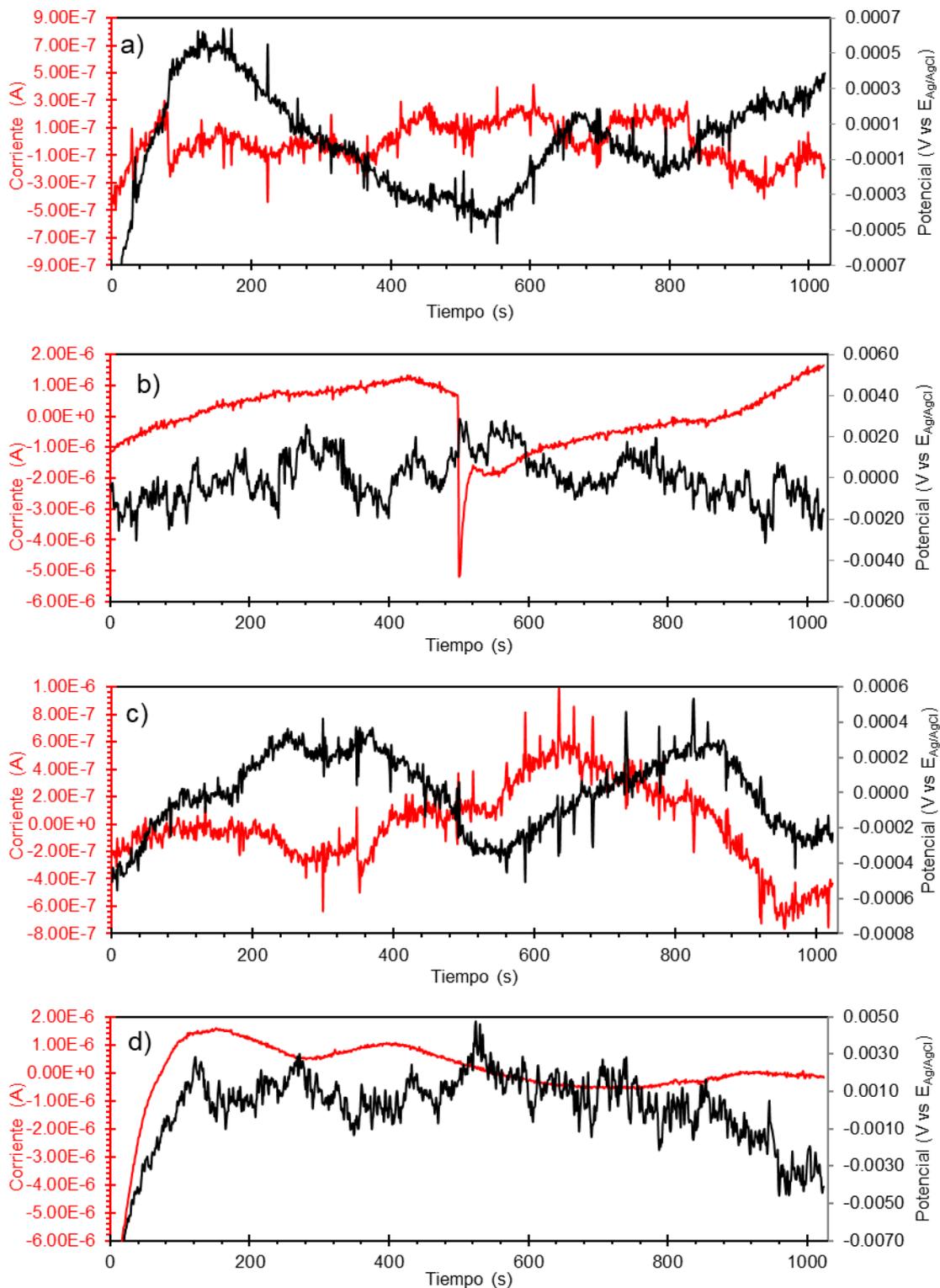


**Figura 4.61.** Series de tiempo en E e I del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con 50 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT en los puntos: a) T0, b) ZE, c) YS, d) ZP, e) UTS y f) AF

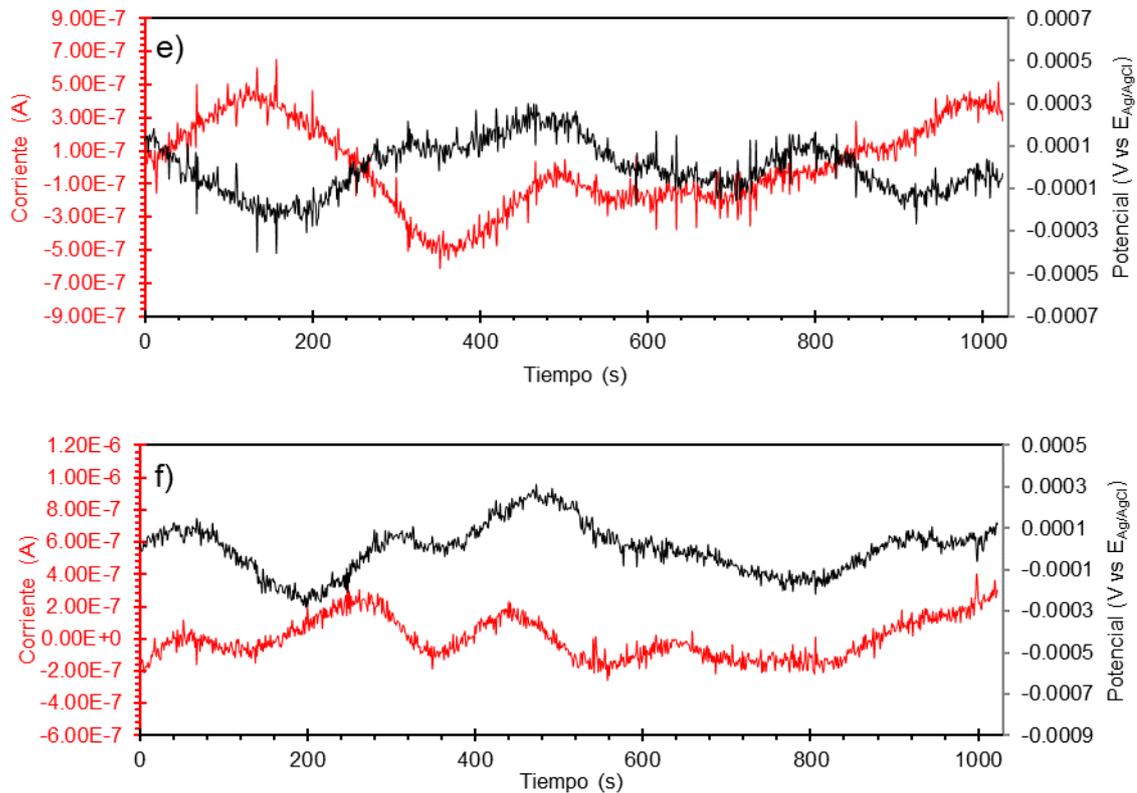


**Figura 4.61** (Continuación)

En la figura 4.62 se muestran las series de tiempo en E I del acero UNS S41425 en la solución amarga con 100 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT. En el tiempo T0, en las señales de E e I, aparecieron transientes de baja amplitud ( $0.2$  mV y  $0.3$   $\mu$ A, respectivamente) y baja frecuencia. No obstante, en el punto ZE aparecieron transientes de E de duración media y mayor amplitud ( $3$  mV). Este tipo de señales de E se han registrado en sistemas de corrosión por picaduras [217]. En el punto YS el comportamiento de las señales volvió a ser similar que al inicio de la prueba con la diferencia de que aparecieron transientes discretos de baja frecuencia y mayor amplitud ( $0.5$  mV en E y  $0.5$   $\mu$ A en I) indicando un incremento en la actividad anódica del material. Posteriormente en el punto ZP, la señal de E presentó el mismo comportamiento que en el punto ZE y la señal de I tuvo el comportamiento ondulatorio asociado al proceso de propagación de la grieta. En el punto UTS la amplitud de los transientes disminuyó ( $0.25$  mV en E y  $0.3$   $\mu$ A en I), hasta que en el punto AF la señal fue con fluctuaciones estocásticas con ausencia de transientes, debido a que en este punto predominó la corrosión uniforme.



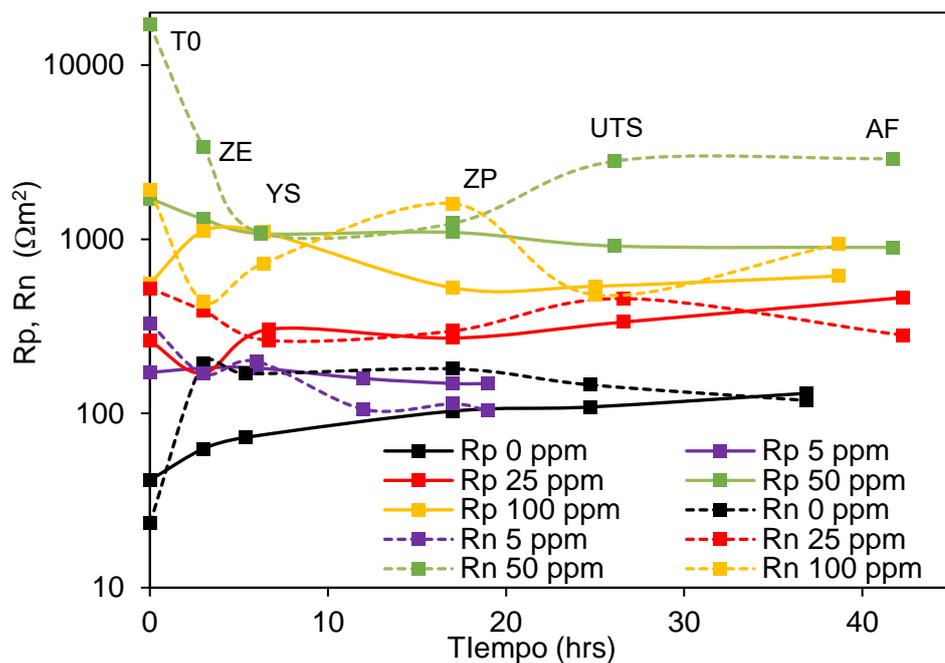
**Figura 4.62** Series de tiempo en E e I del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con 100 ppm del inhibidor durante la prueba SSRT en los puntos: a) T0, b) ZE, c) YS, d) ZP, e) UTS y f) AF.



**Figura 4.62.** (Continuación)

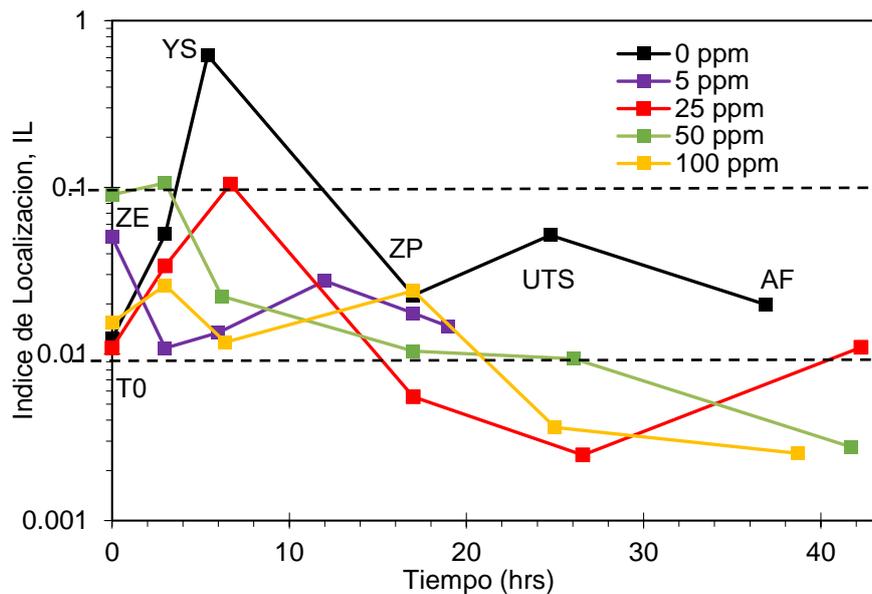
#### 4.5.7.1 Análisis estadístico de EN

En la figura 4.63 se presenta la variación de los valores de  $R_p$  y  $R_n$  con el tiempo del acero UNS S41425 en la solución amarga con diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT. Los valores de  $R_p$  y  $R_n$  tuvieron una buena correlación y fueron mayores al incrementarse la concentración del inhibidor, alcanzando un máximo a 50 ppm y a 100 ppm los valores disminuyeron. Este comportamiento difirió al de condiciones estáticas, ya que a 100 ppm se presentaban los mayores valores de resistencia. En términos generales, los valores de  $R_p$  y  $R_n$  no tuvieron una tendencia durante la prueba SSRT, por ejemplo, en 0 ppm el valor de  $R_n$  alcanzó un valor máximo en la ZE y posteriormente disminuyó, mientras que en 50 ppm al inicio de la prueba se presentó el mayor valor de  $R_n$  y disminuyó hasta el punto YS y en los siguientes puntos el valor de  $R_n$  aumentó.



**Figura 4.63.** Variación de los valores de Rp y Rn con el tiempo del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT

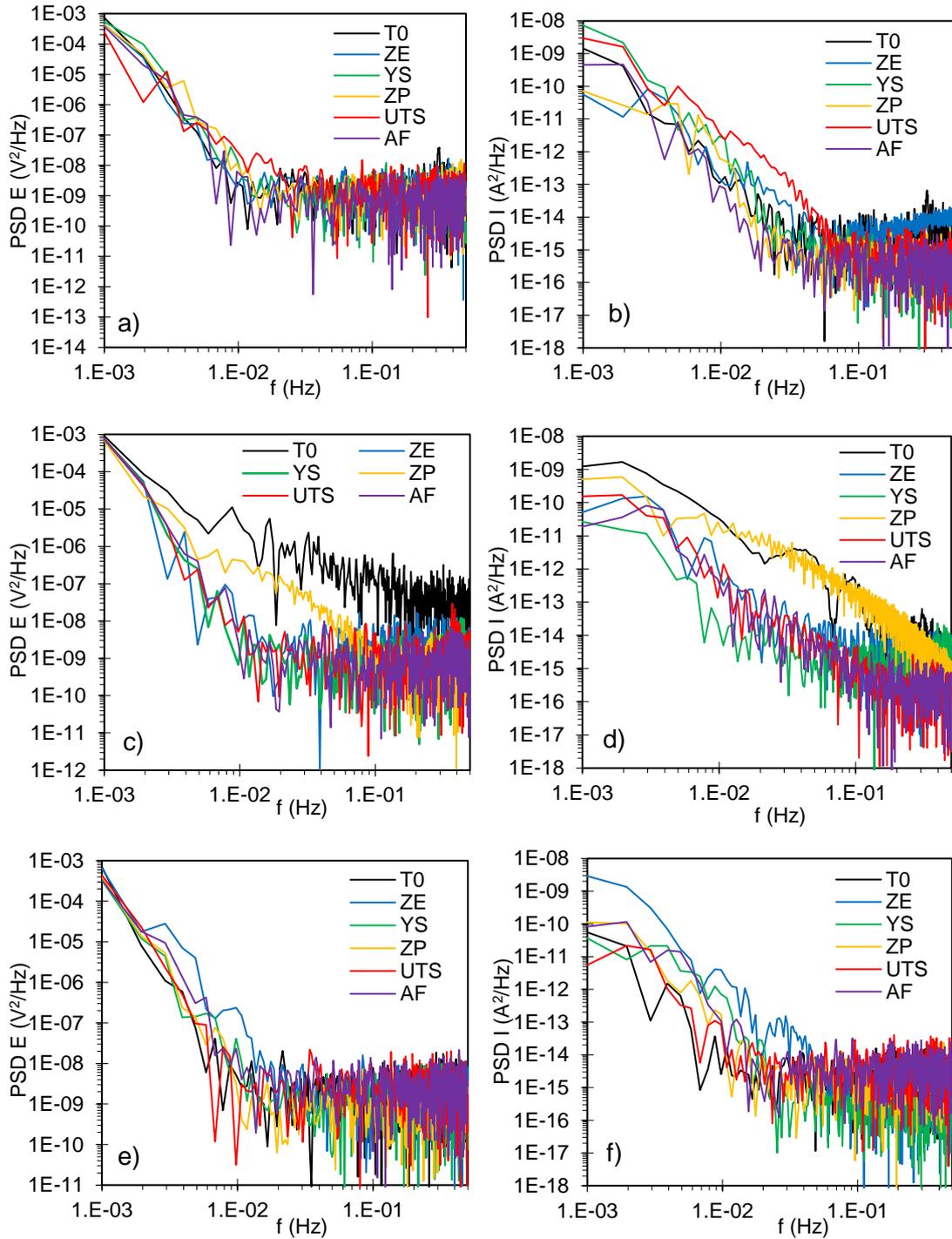
En la figura 4.64 se muestran los valores de IL con respecto al tiempo del acero UNS S41425 en la solución amarga con diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT. Los valores de IL alcanzaron un máximo en el punto YS para las concentraciones del inhibidor de 0 y 25 ppm, y en el punto ZE para las concentraciones de 50 y 100 ppm. La mayoría de los valores de IL estuvieron comprendidos dentro del intervalo de corrosión mixta (corrosión general y localizada), debido a que la corrosión general ocurrió en la superficie metálica no agrietada y la corrosión localizada se presentó principalmente en la punta de la grieta principal, pues, al ser el punto de mayor concentración de esfuerzo, la disolución anódica es más rápida y se puede generar un ambiente localizado, con condiciones diferentes al del seno de la solución [218]. Además, la corrosión localizada se puede manifestar por la aparición de microgrietas secundarias y la presencia de la capa del inhibidor también puede contribuir a la aparición de eventos de corrosión localizada por la heterogeneidad de la capa. Sin embargo, en las concentraciones de 25 a 100 ppm en los puntos UTS y AF los valores de IL tendieron a la corrosión uniforme, indicativo de la acción del inhibidor sobre la superficie agrietada.



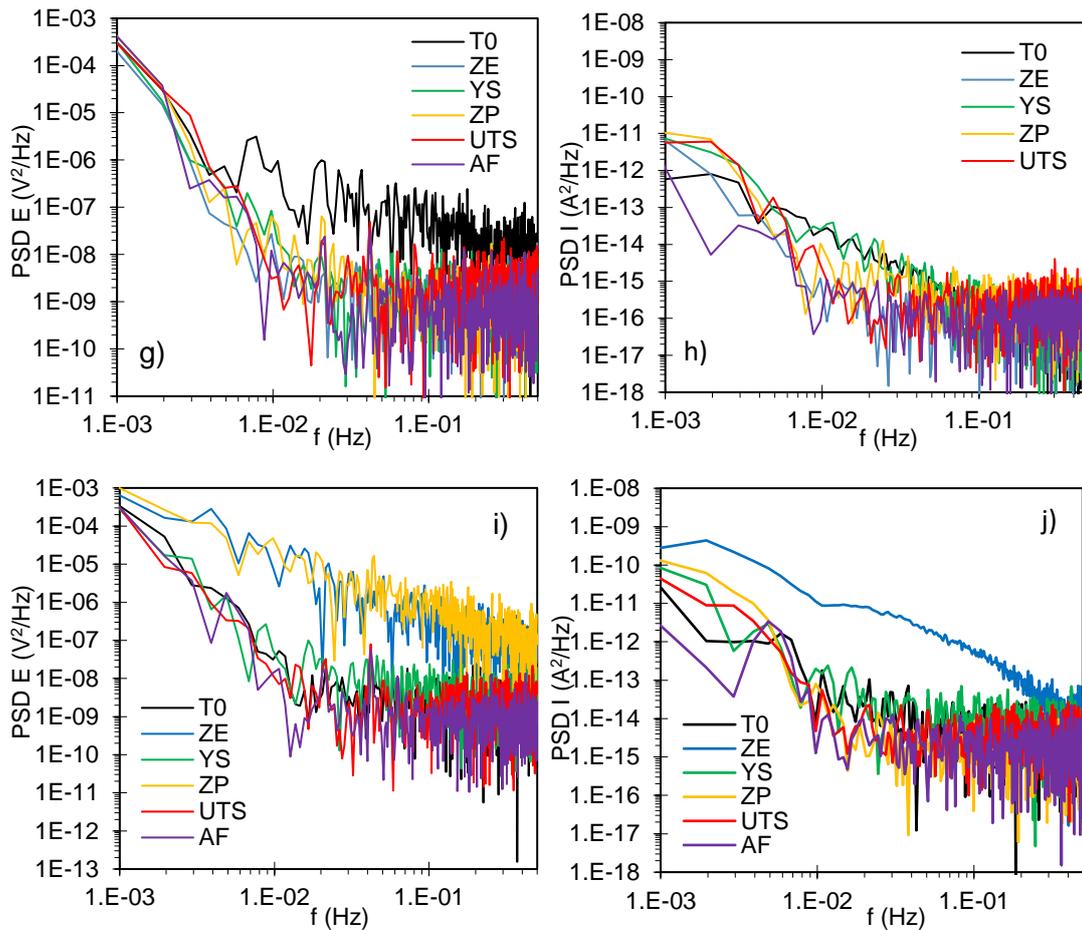
**Figura 4.64.** Variación de los valores de IL del acero UNS S41425 con el tiempo en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT

#### 4.5.7.2 Análisis en el dominio de la frecuencia

Con el objetivo de encontrar información relacionada con el inicio y propagación del agrietamiento por SCC en los datos de EN el dominio de la frecuencia. En la figura 4.65 se muestran los gráficos  $\text{PSD}_E$  y  $\text{PSD}_I$  del acero UNS S41425 en la solución amarga a diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT. A frecuencias más bajas, el PSD muestra picos correspondientes a las frecuencias de eventos preferentes, las cuales dependen de las condiciones de esfuerzo sobre el material, ya que si se comparan los PSD en condiciones estáticas (figura 4.22) con los obtenidos durante la prueba SSRT, se puede distinguir un mayor número de picos, principalmente en el  $\text{PSD}_E$ , los cuales pueden atribuirse a eventos dominantes que ocurren sobre la superficie metálica. Gómez y McDonald [219] sugirieron que la presencia de varios picos en la región menor a 0.01 Hz indica que el avance de la grieta ocurre por eventos de microfractura intermitentes.



**Figura 4.65.** Gráficos  $PSD E$  y  $PSD I$  de las mediciones de EN del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  en ausencia y presencia del inhibidor durante la prueba SSRT: a) y b) 0ppm, c) y d) 5 ppm, e) y f) 25 ppm, g) y h) 50 ppm y i) y j) 100 ppm

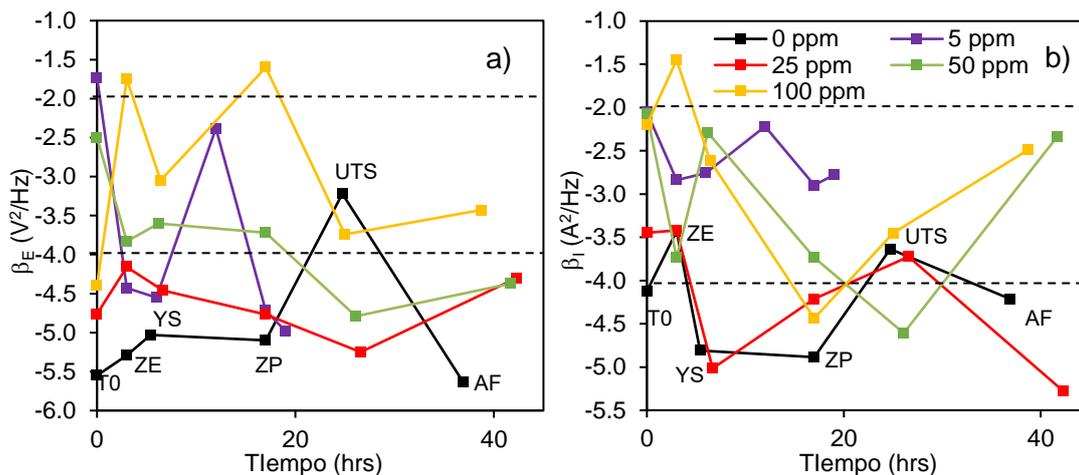


**Figura 4.65.** Continuación

En cuanto a la comparación de los PSD a en los diferentes puntos de la curva  $\sigma$  vs  $\epsilon$ , en 0 ppm, en ambos PSDs (figura 4.65a y 4.65b) no se distinguió una diferencia entre los espectros de los diferentes tiempos, mientras que, en 5 ppm, en ambos PSDs (figura 4.65c y 4.65d) los espectros en los puntos T0 y ZP se distinguieron por tener valores de potencia más altos en casi todo el intervalo de frecuencias y un intervalo mayor de la zona dependiente de la frecuencia. En las demás concentraciones se presentaron espectros con características similares a las mencionadas anteriormente: en 25 ppm, el PSD<sub>I</sub> del punto ZE (figura 4.65f); en 50 ppm, el PSD<sub>E</sub> del punto T0 (figura 4.65g), y los PSD<sub>I</sub> de los puntos T0 y YS (figura 4.65h); y en 100 ppm, los PSD<sub>E</sub> de los puntos ZE y ZP (figura 4.65i) y el PSD<sub>I</sub> del punto ZE (figura 4.65j). De acuerdo con la literatura [220], se sabe que la forma de los espectros está relacionada con la forma de los transientes en el dominio del tiempo, por lo que

observando las series de tiempo (figuras de la 4.58 a la 4.62) en la gran mayoría de estos puntos fue donde aparecieron transientes de alta amplitud seguido de una recuperación lenta. Por último, en todas las concentraciones, el valor de la potencia limite en bajas frecuencias en los PSD<sub>I</sub> no mostró alguna tendencia durante el transcurso de la prueba SSRT.

En la figura 4.66 se muestran los valores  $\beta_E$  y  $\beta_I$  durante la prueba SSRT a las diferentes concentraciones del inhibidor. Las líneas punteadas horizontales comprenden los valores entre -2 y -4 V<sup>2</sup>/Hzdec o A<sup>2</sup>/Hzdec en los cuales de acuerdo con la literatura [122] se ha asociado a corrosión por picaduras o corrosión localizada. De acuerdo con los valores  $\beta_E$  y  $\beta_I$ , durante la prueba SSRT el proceso de corrosión que predomina sobre la superficie metálica puede cambiar en el tiempo. La corrosión uniforme predominó en las concentraciones de 0 y 25 ppm, mientras que los valores menos negativos se presentaron en las concentraciones de 5, 50 y 100 ppm, indicativo de que predominó la corrosión localizada en estas concentraciones. Principalmente, en 5 y 100 ppm, en que las observaciones de SEM de la sección delgada de la probeta (figura 4.49c y 4.49g) mostraron varias grietas anchas como si hubieran iniciado de picaduras para la primera concentración y la formación extensa de picaduras en la segunda. Li et al [205] en un estudio reciente de SCC en un acero X65 en base a la norma NACE TM177 realizaron pruebas con esfuerzo uniaxial constante y determinaron que el tiempo en el que  $\beta$  empezó a disminuir hacia valores menores de -2 V<sup>2</sup>/Hzdec o A<sup>2</sup>/Hzdec correspondía al tiempo en que ocurría la transición de corrosión uniforme a corrosión por picaduras, lo cual demostraron con observaciones de SEM al interrumpir la prueba en diferentes tiempos. Sin embargo, para el caso de 0 ppm se observaron varias grietas secundarias (figura 4.47a) sobre la superficie, lo cual no tiene correlación con la pendiente de los PSDs. Lo anterior puede deberse a lo mencionado anteriormente, que la contribución de la corrosión uniforme en la señal fue mayor que la corrosión localizada por la formación de las grietas, además que, a partir de los PSD no es posible estimar el peso relativo de cada proceso que contribuye a la señal.



**Figura 4.66.** Valores de  $\beta$  en función del tiempo a diferentes concentraciones del inhibidor: a)  $\beta_E$  y c)  $\beta_I$

#### 4.5.7.2.1 Parámetros de la teoría del ruido de disparo basados en los PSD.

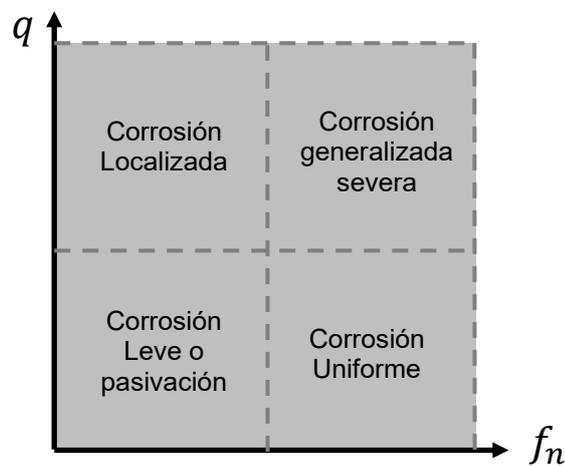
Otra alternativa para obtener información relacionada con la naturaleza del proceso de corrosión en el dominio de la frecuencia es mediante la aplicación de la teoría del ruido de disparo. Esta teoría considera que las señales de ruido de corriente de sistemas de corrosión de están compuestas por paquetes de carga en los que todas las fluctuaciones se inician y terminan en una línea base. Los parámetros derivados de la teoría del ruido de disparo son la carga característica ( $q$ ) y frecuencia característica ( $f_n$ ) los cuales se obtienen a partir de las ecuaciones (4.18) y (4.19). La deducción teórica de estos parámetros se explica a detalle en [120]

$$q = \frac{\sqrt{PSD_E PSD_I}}{B} \tag{4.18}$$

$$f_n = \frac{B^2}{PSD_E A} \tag{4.19}$$

Donde  $PSD_E$  y  $PSD_I$  son el valor del PSD en potencial y corriente en baja frecuencia donde el PSD es independiente de la frecuencia,  $B$  es la constante de Stern-Geary, la cual tiene un valor de 0.026 V cuando las pendientes  $b_a$  y  $b_c$  se consideran de 120 mV (ver ecuación 2.22), y  $A$  es el área del electrodo

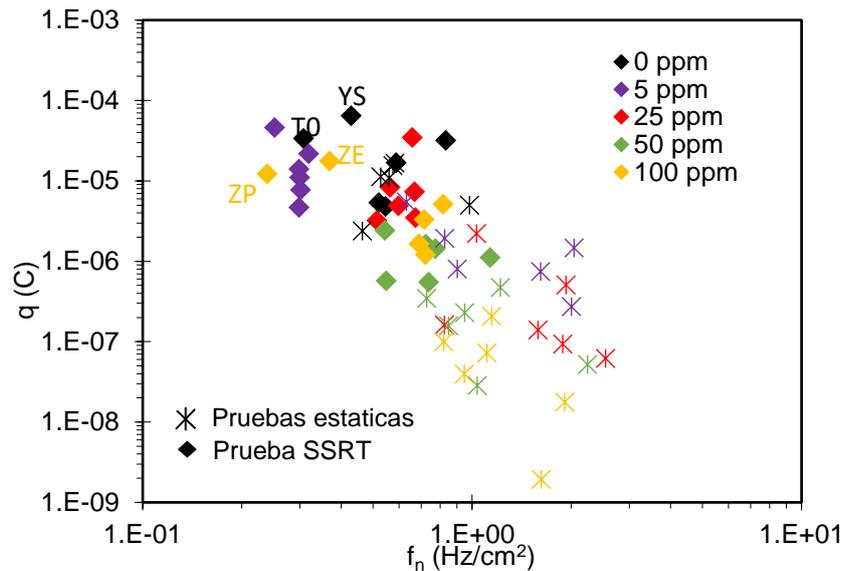
en  $\text{cm}^2$ . El parámetro  $q$  se considera la carga promedio de cada evento de corrosión individual, mientras que  $f_n$  indica la velocidad con la que estos eventos están ocurriendo. De manera que un sistema en el que se produce una corrosión uniforme intensa puede conducir a altos valores de  $q$  y de  $f_n$ , mientras que los procesos de corrosión localizada se caracterizan por presentar un bajo número de eventos, por lo que tendrán altos valores de  $q$  y bajos valores de  $f_n$ . Finalmente, en el caso de un sistema pasivo,  $q$  suele ser baja, mientras que  $f_n$  dependerá de los procesos que tengan lugar en la capa pasiva [221]. En la figura 4.67 que muestra un gráfico  $q$  vs  $f_n$  se resume lo mencionado anteriormente.



**Figura 4.67.** Diagrama esquemático de la determinación del tipo de corrosión en base al análisis de ruido de disparo [222].

En la figura 4.68 se presentan los valores de  $q$  vs  $f_n$  obtenidos a partir de los PSDs correspondientes al acero inmerso en la solución amarga con diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT (figura 4.66). Además, en este gráfico se incluyen los valores de  $q$  y  $f_n$  obtenidos a partir de los PSD de las mediciones del acero inmerso en la solución amarga con diferentes concentraciones del inhibidor en condiciones estáticas, con el fin de comparar entre ambas condiciones. En condiciones estáticas,  $q$  tendió a valores menores ( $10^{-6}$  a  $10^{-9}$  C) y  $f_n$  a valores mayores (1 a 10  $\text{Hz}/\text{cm}^2$ ) conforme se incrementó la concentración del inhibidor, lo cual sugiere que la presencia del inhibidor protegió al metal produciéndose una corrosión leve o pseudopasivación sobre la superficie, sobre todo en la concentración de 100

ppm. Por su parte, durante la prueba SSRT se obtuvieron valores de  $q$  mayores ( $10^{-6}$  a  $10^{-4}$  C) y valores de  $f_n$  menores (1 a 0.1 Hz/cm<sup>2</sup>) en comparación con la misma concentración del inhibidor en condiciones estáticas. Algunas coordenadas ( $q$ ,  $f_n$ ) en 0 ppm coincidieron tanto en condiciones estáticas como en condiciones de esfuerzo. No obstante, en algunos puntos durante la prueba SSRT, las coordenadas de  $q$  y  $f_n$  se ubicaron hacia valores que corresponden a corrosión localizada, principalmente en la concentración de 5 ppm, donde todos sus puntos tuvieron valores altos de  $q$  y valores bajos de  $f_n$ . En las concentraciones de 0 y 100 ppm, también se ubicaron coordenadas correspondientes a corrosión localizada en los puntos T0 y YS y en los puntos ZE y ZP, respectivamente. Cabe señalar que en las concentraciones de 0 y 5 ppm el material fue susceptible a SCC, lo cual se puede asociar a valores de  $q$  más altos debido a la presencia de eventos de corrosión localizada como la aparición de picadura, las cuales fungieron como precursoras de grietas. En el caso de 100 ppm se presentaron picaduras en la zona no agrietada de la muestra. Además, los valores de  $q$  y  $f_n$  de la figura 4.67 fueron de orden de magnitud similares a los reportados por Sánchez-Amaya et al [221]. Ellos obtuvieron valores de  $q$  en el intervalo de  $10^{-6}$  y  $10^{-5}$  C y valores de  $f_n$  en el intervalo de 0.1 a 10 Hz/cm<sup>2</sup> en su estudio de la corrosión por picaduras de una aleación de aluminio (AA2014) en una solución 0.6 M de NaCl, mientras que obtuvieron valores de  $q$  en el intervalo de  $10^{-8}$  y  $10^{-6}$  C y el intervalo anterior de  $f_n$ , cuando se añadió a la misma solución una concentración de 0.03 M de un inhibidor (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Por lo tanto, parece más fiable el análisis en el dominio de la frecuencia con la teoría del ruido de disparo que utilizar parámetros obtenidos gráficamente de los espectros PSD como la pendiente  $\beta$ , para identificar el tipo y mecanismo de corrosión en las señales de EN.

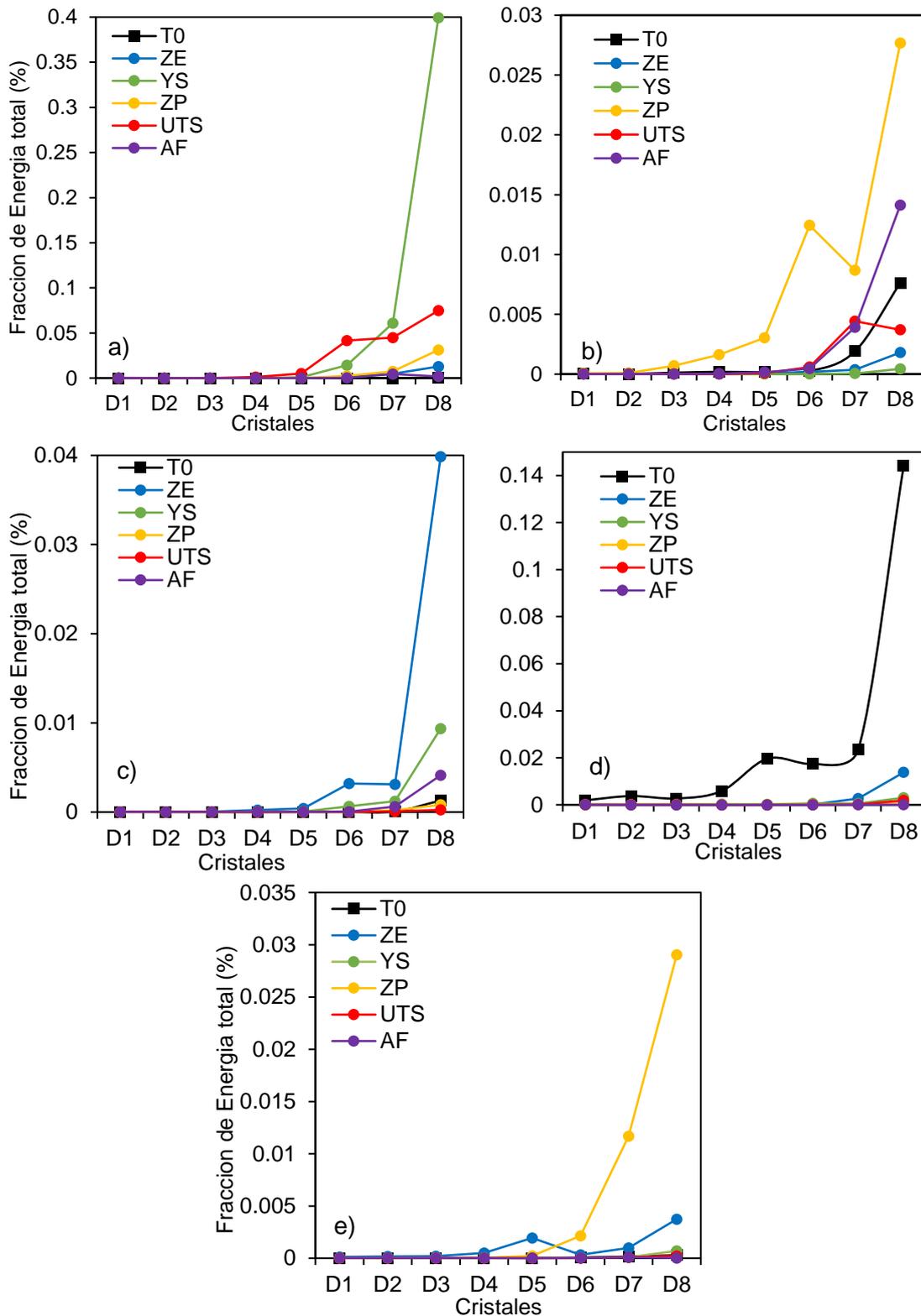


**Figura 4.68.** Gráfico  $q$  vs  $f_n$  obtenidos a partir de los espectros PSD correspondientes a las mediciones de EN del acero UNS S41425 inmerso en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT y en condiciones estáticas.

#### 4.5.7.3 Análisis de EN con la transformada de Wavelet.

En la figura 4.69 se muestran diagramas EDP correspondiente a los datos de EN I del acero UNS S41425 durante la prueba SSRT a diferentes concentraciones del inhibidor. En todas las concentraciones, los EDP mostraron la máxima energía relativa en los cristales D6 a D8, indicando que durante la prueba SSRT el proceso que mayormente contribuye a la señal es la corrosión localizada. Sin embargo, existió un crecimiento significativo de la energía de algunos cristales en algunos puntos de la curva  $\sigma$  vs  $\varepsilon$ . Por ejemplo, en 0 ppm, se tuvo la máxima energía relativa en el intervalo D6-D8 en el punto YS. En 5 y 100 ppm se presentó la máxima energía relativa en el punto ZP y en 25 ppm en el punto ZE. Por último, en 50 ppm el valor del máximo de energía relativa se presentó al inicio de la prueba. De acuerdo con la literatura [218, 223], el esfuerzo necesario para producir SCC está por debajo del  $\sigma_{YS}$  macroscópico del material (valores de esfuerzo que oscilan entre el 85 y 95% de  $\sigma_{YS}$ ), suficiente para inducir deformación microplástica localizada. Por lo tanto, el aumento de la energía relativa entre los puntos ZE y ZP puede ser atribuido a la aparición de microgrietas y a la propagación de la grieta. En otros estudios [214, 224] donde se ha empleado el análisis de wavelet para el

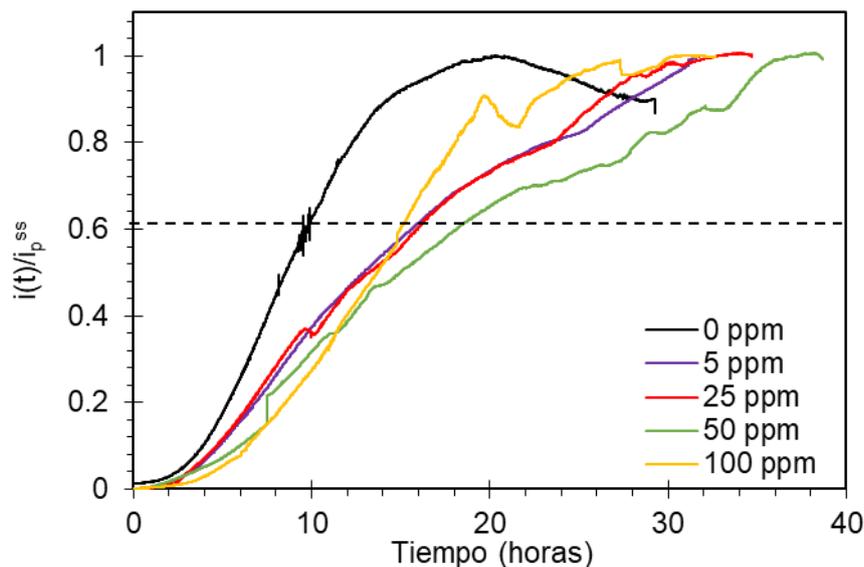
estudio de la SCC se han obtenido EDP muy similares.



**Figura 4.69.** Diagramas EDP del ruido en I del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  a diferentes concentraciones del inhibidor a) 0 ppm, b) 5 ppm, c) 25 ppm, d) 50 ppm y e) 100 ppm,

#### 4.5.8 Pruebas de permeabilidad de hidrogeno

En la figura 4.70 se muestran las curvas de densidad de corriente de permeación de H normalizadas ( $i_p/i_p^{ss}$ ) con respecto al tiempo del acero UNS S41425 en la solución amarga con diferentes concentraciones del inhibidor. Una curva de permeación de H típica tiene un tiempo de incubación al inicio, que es el tiempo necesario para que el H atraviese la membrana desde la superficie cargada catódicamente hasta la superficie de detección de H, posteriormente una región de gradiente constante y finalmente una etapa de densidad de corriente constante (valor de  $i_p^{ss}$ ). En comparación con el blanco, se puede observar que la pendiente de la región del gradiente fue menos pronunciada en presencia del inhibidor, lo cual significa una menor difusividad de H en el acero, por lo tanto, la capa del inhibidor provocó que el H tarde más tiempo en pasar a través de la membrana del acero [225].



**Figura 4.70.** Curvas de densidad de corriente de permeación de H normalizada ( $i_p/i_p^{ss}$ ) vs tiempo del acero en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con diferentes concentraciones del inhibidor

En la tabla 4.13 se muestran los valores de  $i_p^{ss}$  y  $D_{eff}$ , obtenidos a partir de la figura 4.70 y con las ecuaciones (2.28) y (2.29), respectivamente. Además, en esta tabla se incluye el valor de  $C_0$ , referente a la concentración subsuperficial de H en el lado de la membrana polarizada catódicamente.  $C_0$  se calculó con la ecuación (4.20):

$$i_p^{ss} = F \frac{D_{lat} \omega_T C_0}{L} \quad (4.20)$$

Donde  $D_{lat}$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) es el coeficiente de difusión del H en la red del Fe puro, el cual puede calcularse con la siguiente expresión:

$$D_{lat} = 7.23 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-5.69 \text{kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (4.21)$$

El término  $\omega_T$  es un factor de tortuosidad, que representa el camino más largo asociado con la difusión a través de la martensita cuando existe una fase incrustada como la austenita, cuya difusividad de H es mucho menor que la martensita. El valor de  $\omega_T$  para un sistema de dos fases se puede calcular mediante el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\omega = \frac{1 + AB\varphi_2}{1 - B\psi\varphi_2} \quad (4.22)$$

$$A = k_E - 1 \quad (4.23)$$

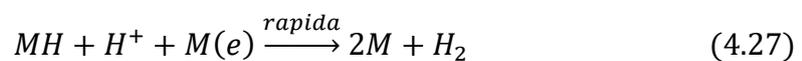
$$B = \left(\frac{D_2/D_1 - 1}{D_2/D_1 + A}\right) \quad (4.24)$$

$$\psi = 1 + [(1 - \varphi_m)/\varphi_m^2]\varphi_2 \quad (4.25)$$

Donde  $\varphi_2$  es la fracción de volumen de la fase dispersa (austenita). La constante A depende de la forma y orientación de las partículas dispersas,  $k_E$  es el coeficiente de Einstein ( $k_E = 2.5$ ). El factor B, toma en cuenta la difusividad relativa de las dos fases. Los subíndices 1 y 2 se refieren a la fase continua (martensita) y dispersa (austenita), respectivamente. El factor  $\psi$  está en función de la fracción máxima de empaquetamiento ( $\varphi_m$ ) de las partículas dispersas, que se define como el volumen real de las partículas dividido por el volumen aparente en la configuración de empaquetamiento más eficiente. Así que, tomando los valores de  $\varphi_2 = 0.16$  (determinado mediante XRD),  $\varphi_m = 0.64$  (para esferas compactas aleatorias) y  $D_2/D_1 = 10^{-4}$ , se obtuvo un valor de  $\omega = 0.75$  para el acero UNS S41425 suponiendo islas esféricas dispersas de austenita [226].

En la tabla 4.13 se puede observar que el valor de  $i_p^{ss}$  aumentó con la concentración de 5 ppm y posteriormente disminuyó conforme se incrementó la concentración del inhibidor. Cabe señalar que cuando se evaluó al inhibidor en condiciones estáticas, en los resultados de las CP (figura 4.10), en presencia del inhibidor, la rama catódica se desplazó a valores de densidad de corriente menores con respecto al blanco, excepto a 5 ppm, donde los valores de  $i_c$  fueron muy similares a los valores de  $i_c$  del blanco. Es muy probable que a esta concentración la superficie metálica estuvo cubierta por una capa del inhibidor no uniforme y de productos de corrosión que tienen la propiedad de catalizar la reacción de reducción del  $H^+$  [35], por lo tanto, la combinación de ambas capas pudo haber beneficiado en la permeación del hidrogeno al metal. Karthikeyan et al [227] obtuvo resultados similares en la prueba de permeación de hidrogeno sobre un acero dulce en  $H_2SO_4$  en presencia del inhibidor ciclohexil tiourea, el valor de  $i_p^{ss}$  aumentó conforme se incrementó la concentración del inhibidor (1-100 mM), a pesar de que los estudios electroquímicos demostraron que el inhibidor presentaba eficiencias por arriba del 90%. Aunque los autores lo atribuyeron porque el inhibidor se descomponía sobre la superficie del acero.

Por otra parte, la razón de la disminución de  $i_p^{ss}$  a concentraciones mayores a 5ppm puede atribuirse que el inhibidor hace que la etapa de descarga (4.26) sea más lenta que la etapa de desorción electrolítica (4.27).



Por lo que, la reducción de la absorción de H se puede atribuir a la adsorción del inhibidor en la superficie del acero, evitando en un cierto grado la permeación del H en el metal [228].

Con respecto a los valores de  $C_0$  y  $D_{eff}$ , el primero siguió el mismo comportamiento que el valor del  $i_p^{SS}$  ya que es directamente proporcional a este último, y el valor de  $D_{eff}$  disminuyó en presencia del inhibidor, siendo su valor muy similar en las diferentes concentraciones. Algunos estudios de permeación de hidrogeno [36, 226, 229], en condiciones similares al presente estudio, reportaron valores de  $D_{eff}$  del mismo orden de magnitud para diferentes SMSS. De acuerdo con la literatura [230] a menudo se cree que la disminución de  $D_{eff}$  y el aumento de  $C_0$  significa que más hidrógeno puede quedar atrapado en el acero y este más susceptible a la fragilización por H. En la tabla 4.13 se puede observar que a 5 ppm se tuvo el mayor valor de  $C_0$  y un menor valor de  $D_{eff}$  con respecto al blanco, y tal como se pudo constatar con las fractografías y el índice de susceptibilidad a SCC, en esta concentración del inhibidor el acero fue muy susceptible a SCC por la fragilización por hidrogeno.

Es bien sabido que los defectos de microestructurales del material como vacancias, dislocaciones, límites de grano y precipitados actúan como trampas de H, las cuales se clasifican como reversibles e irreversibles, dependiendo de su energía de activación de desorción de H. Las trampas irreversibles siempre actuarán como sumideros para el H, mientras que las trampas reversibles pueden actuar como sumideros o fuentes dependiendo de la carga inicial de H en la red metálica. [231]. Por lo general, los carburos son trampas irreversibles, mientras que, las dislocaciones y los límites de grano, se consideran trampas reversibles [126]. Hinds et al [226] realizaron mediciones de permeación de H en un SMSS en condiciones de protección catódica y determinaron que el atrapamiento de H en este acero fue predominantemente reversible atribuido a la interfase entre la austenita retenida ( $\gamma_R=12\%$ ) y la fase martensítica. En el presente estudio se determinó que el acero UNS S41425 tuvo un porcentaje de  $\gamma_R$  del 16%, por lo que también se esperaría un mayor número de sitios de atrapamientos reversibles y que la influencia de los sitios de atrapamiento irreversibles fuese despreciable, por la poca presencia de precipitados de carburo por el bajo

contenido de carbono en el acero. Lo anterior indicaría que la disminución del  $D_{eff}$  en presencia del inhibidor se debe a que la capa el surfactante retarda la difusión del H hacia el interior del acero y no a un aumento en los sitios de atrapamiento en la microestructura del acero.

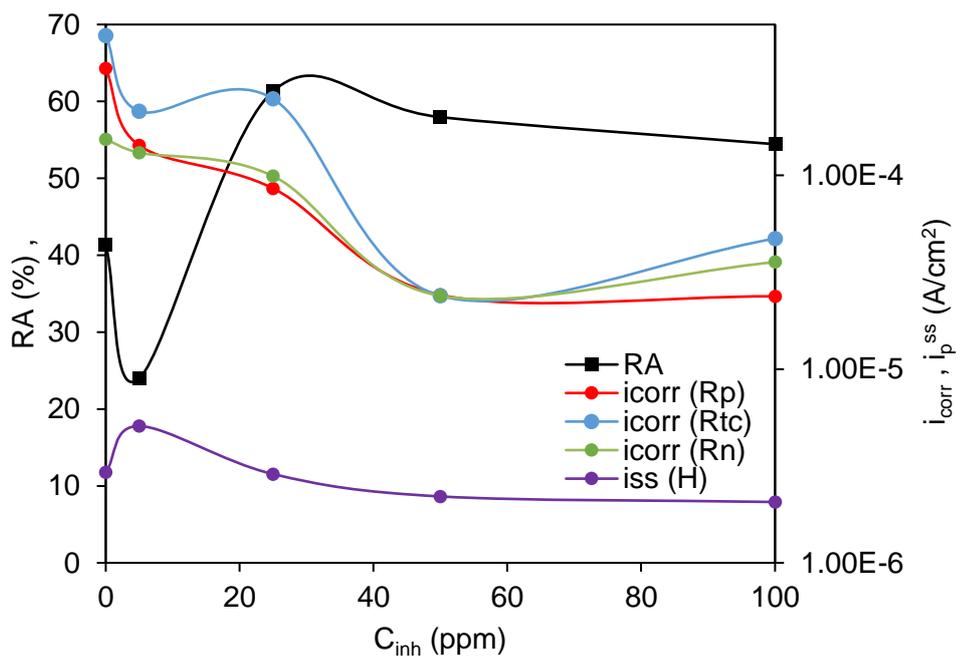
**Tabla 4.13** Datos obtenidos de la prueba de permeación de H del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3}$  M de  $Na_2S_2O_3$  con diferentes concentraciones del inhibidor

$C_{inh}$ (ppm).	$i_p^{ss}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Reducción en $i_p^{ss}$ (%)	$C_0$ (ppb)	$D_{eff}$ (cm <sup>2</sup> /s)
0	$2.93 \times 10^{-6}$		2.38	$5.97 \times 10^{-9}$
5	$5.07 \times 10^{-6}$	-73.04	4.34	$3.62 \times 10^{-9}$
25	$2.87 \times 10^{-6}$	2.05	2.3	$3.59 \times 10^{-9}$
50	$2.20 \times 10^{-6}$	24.91	1.7	$3.16 \times 10^{-9}$
100	$2.06 \times 10^{-6}$	29.69	1.62	$3.9 \times 10^{-9}$

#### 4.5.9 Mecanismo de SCC

En la figura 4.71 se muestran los valores de RA,  $i_p^{ss}$  e  $i_{corr}$  en función de la concentración del inhibidor con el fin de dilucidar cual fue el mecanismo dominante en el proceso de SCC del acero UNS S41425 en la solución amarga en presencia del inhibidor. RA se determinó con ayuda de SEM mediante el diámetro de la superficie fracturada de la probeta después de la prueba SSRT, tal como se explicó en la sección 2.2.4.1 y la  $i_{corr}$  se calculó con la ecuación de Stern y Geary (ecuación 2.21) utilizando los valores de resistencia de  $R_p$ ,  $R_{tc}$  y  $R_n$  en el tiempo del límite elástico, obtenidos con las pruebas de RPL, EIS y EN, respectivamente. A partir de la figura 4.71 se observó que la RA tuvo una relación inversa con  $i_p^{ss}$ , ya que, en la concentración de 5 ppm, la RA fue mínima y el valor de  $i_p^{ss}$  fue máximo, sugiriendo que el mecanismo de agrietamiento dominante fue la fragilización por hidrogeno [232]. De acuerdo con la literatura [233], un mayor valor de  $i_p^{ss}$  indica una alta posibilidad de fragilización del material al combinarse con un esfuerzo aplicado sobre el material. Por otra parte, la  $i_{corr}$  presentó los valores más altos en las concentraciones (0 y 5 ppm) en las que el material fue susceptible a SCC. Por lo tanto, la disolución anódica también pudo tener un

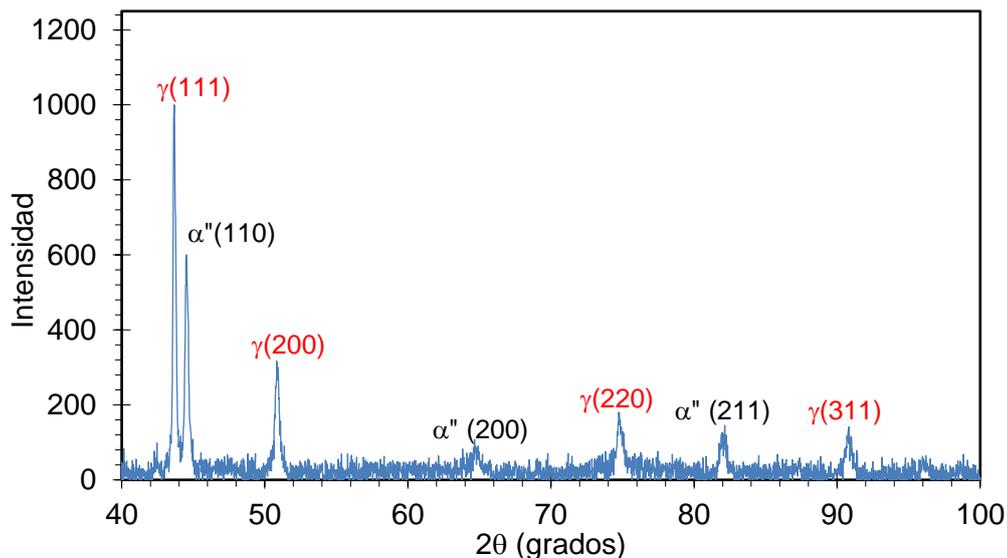
papel importante en el proceso de agrietamiento, debido a que puede ocurrir la disolución preferencial de una de las fases del acero (ya sea martensita o austenita) por la formación de pares galvánicos debido a la diferencia de composición química y ayudar a la propagación de la grieta. En algunos trabajos [32, 36] se ha reportado que la austenita retenida suele estar enriquecida de los elementos estabilizadores de austenita, como el Ni, y tiene un menor contenido de Cr con respecto a la martensita. Gayton [36] determinó en su estudio de SSC de un SMSS que la austenita retenida se disolvió preferencialmente cuando el pH de la solución estaba entre el pH<sub>D</sub> de la austenita retenida y el pH<sub>D</sub> de la martensita, y cuando el pH fue menor al pH<sub>D</sub> de ambas fases, se disolvía preferentemente la fase martensita. El pH<sub>D</sub> para aceros inoxidables se define como el pH cuando el pico de la  $i_{cc}$  en una CP anódica, excede los  $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$  [32].



**Figura 4.71** Valores de RA,  $i_{corr}$  e  $i_p^{ss}$  en función de la concentración del inhibidor.

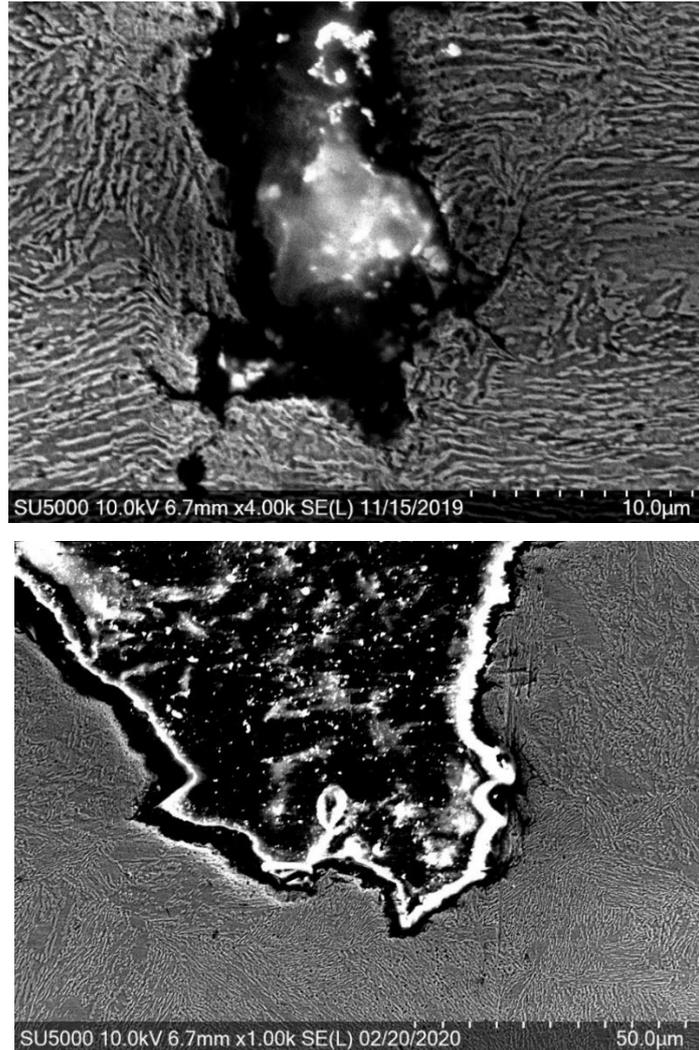
En el presente trabajo se esperaría que el pH de la solución amarga (pH=2.7) sea menor al pH<sub>D</sub> de ambas fases, debido a que la presencia del H<sub>2</sub>S y la aplicación del esfuerzo sobre el metal tienden a aumentar el pH<sub>D</sub>, asimismo, es bien sabido que la hidrólisis de los cationes metálicos dentro de las

picaduras o grietas disminuye el pH del medio de manera local [234]. Por lo tanto, la fase que se disuelve preferencialmente sería la martensita. La figura 4.72, la cual muestra el XRD de una muestra corroída del acero UNS S41425 después de ser expuesto en la solución amarga es una prueba de lo mencionado anteriormente, ya que se incrementó el porcentaje de austenita ( $\gamma_r=65\%$ ).

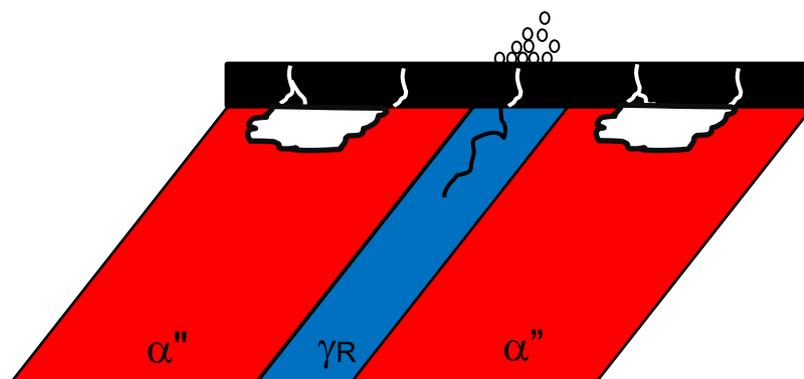


**Figura 4.72** Difractograma de rayos X de la superficie corroída del acero UNS S41425 después de ser expuesto en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  por 24 hrs

En la figura 4.73a y 4.73b se muestran las puntas de grietas producidas en el acero en la solución amarga en las concentraciones de 0 y 5 ppm. La anchura de las grietas es otra evidencia de que la disolución anódica asistió en la propagación de la grieta. Gayton [36] sugiere que las grietas por fragilización por hidrogeno se generan en la austenita, fase que actúa como cátodo, y la disolución preferencial de la martensita produce la abertura y propagación de la grieta (figura 4.74).



**Figura 4.73** Imágenes de SEM de las puntas de la grieta del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con una concentración del inhibidor de: a) 0 ppm y b) 5 ppm.



**Figura 4.74** Esquema de la disolución preferencial de la fase martensita ( $\alpha''$ ) y la evolución de  $\text{H}_2$  en la fase austenita ( $\gamma_R$ ) en el acero UNS S41425. Imagen modificada de Gayton [36]

## V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1 Conclusiones

En el presente trabajo de investigación se evaluó el efecto de inhibición de un surfactante gemini derivado del aceite palma sobre la corrosión del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en condiciones estáticas e hidrodinámicas y la inhibición sobre el proceso de SCC durante la prueba SSRT. Las principales conclusiones obtenidas fueron las siguientes:

#### *Condiciones estáticas e hidrodinámicas*

- Los resultados de las pruebas electroquímicas (CP, RPL, EIS y RE) mostraron que el surfactante gemini tuvo un excelente desempeño como inhibidor de la corrosión en el acero en la solución amarga y su eficiencia de inhibición fue mayor conforme se incrementó la concentración del inhibidor. La mayor EI del 99% se obtuvo a 100 ppm.
- La CMC fue un parámetro importante para determinar por qué la EI del surfactante gemini aumentó significativamente al pasar de una concentración de 5 a 10 ppm. Las moléculas del surfactante tuvieron un mayor efecto de inhibición formando multicapas sobre la superficie metálica.
- El surfactante gemini actuó como un inhibidor tipo mixto, retardando tanto las reacciones catódicas como la disolución anódica del metal, teniendo un mayor efecto en esta última.
- La adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica obedeció la isoterma de Langmuir y la isoterma de Flory Flory-Huggins. De acuerdo con el valor de  $\Delta G_{\text{ads}}$  (-44 KJ/mol), el mecanismo de adsorción fue por quimisorción. Sin embargo, la forma protonada de la molécula también puede interactuar electrostáticamente con la superficie metálica. Los cálculos cuánticos mostraron los grupos funcionales de la molécula más propensos a adsorberse sobre la superficie metálica.
- De acuerdo con el análisis de la superficie con SEM, en ausencia del inhibidor, la morfología de la corrosión fue uniforme, mientras que, con

el inhibidor, la morfología fue de tipo localizado.

- En condiciones hidrodinámicas. los resultados de las pruebas electroquímicas indicaron que, a velocidades de rotación igual o mayores a 1000 RPM, el efecto de inhibición del surfactante gemini se mantuvo durante más tiempo que en condiciones estáticas. El flujo turbulento favoreció el transporte de masa de las moléculas del inhibidor desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo, contrarrestando la desorción del inhibidor por el efecto de la tensión de corte del flujo.

#### *Estudio de SCC durante la prueba SSRT*

- Los resultados de las pruebas SSRT indicaron en base al índice  $I_{RA}$ , que el acero fue moderadamente susceptible a SCC en la solución amarga sin el inhibidor y muy susceptible a SCC a una concentración de 5 ppm, posteriormente al aumentar la concentración, el acero fue prácticamente inmune a SCC.
- El análisis fractográfico mediante SEM demostró que, en las concentraciones de 0 y 5 ppm, la fractura tuvo un carácter frágil pero con diferente mecanismo de fragilización por hidrogeno, por un lado, en el blanco, el H difundió hacia el interior del metal produciendo descohesión entre los enlaces interatómicos del metal (mecanismo HEDE) y en 5 ppm, la difusión del H en conjunto con la adsorción del inhibidor facilitó la nucleación de dislocaciones y la propagación de la grieta se llevó a cabo mediante el mecanismo de AIDE.
- Las técnicas de EIS y EN fueron efectivas para monitorear el proceso de SCC y determinar el inicio del agrietamiento (entre los tiempos YS y ZP) en las concentraciones donde el material fue susceptible a SCC.
- Los resultados de la prueba de permeación de H mostraron que la capa del inhibidor actuó como barrera para la difusión del H, excepto para la concentración de 5 ppm, donde la  $i_p^{ss}$  fue máxima.
- La correlación de los resultados de las pruebas de RPL, EIS, EN y permeación de H en las concentraciones de 0 y 5 ppm del inhibidor,

indicaron que el mecanismo dominante fue la fragilización por hidrogeno, pero la disolución anódica contribuyó en el proceso de agrietamiento por SCC, mediante la disolución preferencial de la fase martensita. En las concentraciones de 25 a 100 ppm, el surfactante gemini pudo inhibir el proceso de SCC.

## 5.2 Recomendaciones

Algunas de las recomendaciones que se pueden sugerir para mejorar el presente trabajo de investigación o estudiar algunos aspectos que no fueron abordados son los siguientes:

- Evaluar la acción inhibidora del surfactante gemini en la corrosión localizada del acero inoxidable en una solución aereada (en presencia de  $O_2$ ) en la que se pueda promover la pasivación y estudiar la influencia del inhibidor sobre la capa pasiva estando el acero sometido a un potencial anódico fijo.
- Realizar pruebas SSRT con probetas de tensión preagrietadas para poder delimitar la zona de medición y obtener información más precisa sobre el proceso de SCC con las técnicas electroquímicas. En el caso de EIS, los resultados se podrían modelar con el modelo TLM.
- Se recomienda realizar las mediciones electroquímicas de EN y EIS de manera separada durante la prueba SSRT. En el caso particular de EN, es preferible obtener la serie de tiempo de potencial y corriente durante toda la prueba SSRT, para realizar un mejor análisis de la señal. Se tuvo que realizar ambas mediciones electroquímicas durante una sola prueba SSRT por la poca disponibilidad que se tenía de la maquina CERT.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Bai, H. Zhao, S. Zheng y C. Chen, «Initiation and developmental stages of steel corrosion in wet H<sub>2</sub>S environments.,» *Corrosion Science*, vol. 93 , pp. 109-119, 2015.
- [2] R. Javaherdashti, C. Nwaoha y H. Tan, *Corrosion and materials in the oil and gas industries*, New York: CRC Press, 2013.
- [3] L. Cao, A. Anderko, F. Gui y N. Sridhar, «Localized Corrosion of Corrosion Resistant Alloys in H<sub>2</sub>S-Containing Environments.,» *Corrosion*, vol. 72, n° 5, pp. 636-654, 2016.
- [4] A. Contreras, S. L. Hernández, R. Orozco-Cruz y R. Galvan-Martínez, «Mechanical and environmental effects on stress corrosion cracking of low carbon pipeline steel in a soil solution.,» *Materials & Design*, vol. 35, pp. 281-289, 2012.
- [5] N. Sridhar, R. Thodla, G. F. L. Cao y A. Anderko, «Corrosion-resistant alloy testing and selection for oil and gas production.,» *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 53, pp. 75-89., 2018.
- [6] S. Masroor, M. Mobin, M. J. Alam y S. Ahmad, «The novel iminium surfactant p-benzylidene benzyl dodecyl iminium chloride as a corrosion inhibitor for plain carbon steel in 1 M HCl: electrochemical and DFT evaluation.,» *RSC Advances* , vol. 7, pp. 23182-23196., 2017.
- [7] A. E. Elkholy y F. E. T. Heakal, «Electrochemical measurements and semi-empirical calculations for understanding adsorption of novel cationic Gemini surfactant on carbon steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.,» *Journal of Molecular Structure*, 1156., vol. 1156, pp. 473-482., 2018.
- [8] T. Zhang, Z. Pan y H. Gao, «Novel synthesized gemini surfactant as corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution.,» *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 18, n° 6, pp. 1003-1009, 2015.
- [9] F. E. T. Heakal y A. E. Elkholy, «Gemini surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel.,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 230, pp. 395-407., 2017.
- [10] I. Aiad, D. Emam, A. El-Deeb y E. Abd-Alrahman, «Novel Imidazolium-Based Gemini Surfactants: Synthesis, Surface Properties, Corrosion Inhibition and Biocidal Activity Against Sulfate-Reducing Bacteria.,» *Journal of Surfactants and Detergents*, 16(, vol. 16, n° 6, pp. 927-935., 2013.
- [11] Y. Wang, E. F. Marques y C. M. Pereira, «Monolayers of gemini surfactants and their catanionic mixtures with sodium dodecyl sulfate at the air–water interface: chain length and composition effects.,» *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 21, pp. 7458-7466, 2008.
- [12] M. A. Hegazy, M. Abdallah y H. Ahmed, «Novel cationic gemini surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines.,» *Corrosion Science*, vol. 52, n° 9, pp. 2897-2904, 2010.
- [13] J. M. Zhao y J. Li, «Corrosion Inhibition Performance of Carbon Steel in Brine Solution Containing H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> by Novel Gemini Surfactants.,» *Acta Physico-Chimica Sinica*, vol. 28, n° 3 , pp. 623-629., 2012.
- [14] O. Kaczerewska, R. Leiva-Garcia, R. Akid, B. Brycki, I. Kowalczyk y T.

- Pospieszny, «Effectiveness of O-bridged cationic gemini surfactants as corrosion inhibitors for stainless steel in 3M HCl: Experimental and theoretical studies.,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 249, pp. 1113-1124., 2018.
- [15] M. Pakiet, I. H. Kowalczyk, R. L. Garcia, R. Akid y B. E. Brycki, «Influence of different counterions on gemini surfactants with polyamine platform as corrosion inhibitors for stainless steel AISI 304 in 3 M HCl.,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 268, pp. 824-831., 2018.
- [16] S. Wang, Z. Zhang y X. Liu, «Synthesis, Anti-corrosion Performance and Mechanism Research of Amphoteric Gemini Surfactant (TCDSQ-22) as Corrosion Inhibitor on Stainless Steel.,» *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, vol. 40, n° 3, pp. 590-594, 2018.
- [17] J. Porcayo-Calderon, E. M. Rivera-Muñoz, C. Peza-Ledesma, M. M. Casales-Diaz, M. d. I. E. L., J. Canto y L. Martinez-Gomez, «Sustainable Development of Palm Oil: Synthesis and Electro-chemical Performance of Corrosion Inhibitors.,» *Journal of Electrochemical Science and Technology*, vol. 8, n° 2, pp. 133-145, 2017.
- [18] A. A. Daniyan, O. Ogundare, B. E. AttahDaniel y B. Babatope, «Effect of palm oil as corrosion inhibitor on ductile iron and mild steel.,» *Pacific Journal of Science and Technology*, , vol. 12, n° 2, pp. 45-53, 2011.
- [19] S. H. Yoo, Y. W. Kim, K. Chung, S. Y. Baik y J. S. Kim, «Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil.,» *Corrosion Science*, vol. 59, pp. 42-54., 2011.
- [20] J. G. Gonzalez-Rodriguez, J. Porcayo-Calderon, E. Vazquez-Velez, L. M. de la Escalera, J. Canto y L. Martinez, «Use of a Palm Oil-Based Imidazoline as Corrosion Inhibitor for Copper in 3.5% NaCl Solution.,» *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 11, pp. 8132-8144., 2016.
- [21] O. S. I. Fayomi y A. P. I. Popoola, «The Inhibitory Effect and Adsorption Mechanism of Roasted *Elaeis guineensis* as Green Inhibitor on the Corrosion Process of Extruded AA6063 Al-Mg-Si Alloy in Simulated Solution.,» *Silicon*, vol. 6, n° 2, pp. 137-143, 2014.
- [22] H. M. A. El-Lateef, V. M. Abbasov, L. I. Aliyeva, E. E. Qasimov y I. T. Ismayilov, «Inhibition of carbon steel corrosion in CO<sub>2</sub>-saturated brine using some newly surfactants based on palm oil: experimental and theoretical investigations.,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 142, pp. 502-512., 2013.
- [23] M. Walters, «Sulphide stress cracking test development for a weldable 13% CR supermartensitic stainless steel in simulated seabed environments,» Birmingham, UK, 2014.
- [24] L. Scoppio, M. Barteri y G. Cumino, «Sulphide Stress Cracking Resistance Of Supermartensitic Stainless Steel For Octg.,» *Corrosion* 97, 1997.
- [25] NACE TM0177-96, «Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments,» Houston, TX., 1996.
- [26] T. Rogne, J. Drugli, O. Knudsen, S. Olsen y J. Enerhaug, «Corrosion Performance of 13Cr Stainless Steels,» *Corrosion* 2000:, n° Paper No. 00152, 2000.

- [27] Y. Miyata, M. Kimura, T. Koseki, T. Toyooka y F. Murase, «Martensitic Stainless Steel Seamless Linepipe with Superior Weldability and CO<sub>2</sub> Corrosion Resistance,» *Corrosion 97*:, n° Paper No. 19, 1997.
- [28] M. Ueda, H. Amaya, K. Kondo, K. Ogawa y T. ' . Mori, «Corrosion Resistance of Weldable Super 13Cr Stainless Steel in H<sub>2</sub>S Containing CO<sub>2</sub> Environments'.,» *Corrosion 96*, n° Paper No. 58, 1996.
- [29] J. Enerhaug, P. Kvaale, M. Bjordal, J. Drugli y R. T. , «'Qualification of welded super 13%Cr martensitic stainless steels for the Asgard field'.,» *Corrosion 99*, n° Paper No. 587, 1999.
- [30] S. Sakamoto, K. Maruyama, H. Asahi y H. ' . Kaneta, «Effects of Environmental Factors on SSC Property of Modified 13Cr Steels in Oil and Gas Fields,» *Corrosion 97*, n° Paper No. 21, 1997.
- [31] S. Olsen y J. Enerhaug, «Common Pitfalls During SSC and Pitting Testing of Supermartensitic Stainless Steels for use in Pipelines'.,» *Corrosion 2002*, n° Paper No. 02038, 2002.
- [32] T. J. Mesquita, E. Chauveau, M. Mantel, N. Bouvier y D. Koschel, «Corrosion and metallurgical investigation of two supermartensitic stainless steels for oil and gas environments.,» *Corrosion Science*, vol. 81, pp. 152-161., 2014.
- [33] C. J. Ortiz-Alonso, M. A. Lucio-Garcia, I. A. Hermoso-Diaz, A. Martinez-Villafane y J. G. Gonzalez-Rodriguez, «Detection of Sulfide Stress Cracking in a Supermartensitic Stainless Steel by Using Electrochemical Noise.,» *Int. J. Electrochem. Sci*, Vols. %1 de %26717-6733, n° 12, p. 9, 2014.
- [34] C. J. Ortiz-Alonso, J. G. Gonzalez-Rodriguez, J. Uruchurtu-Chavarin y J. G. Chacon-Nava, « A Study of the Sulfide Stress Corrosion Cracking in a Supermartensitic Stainless Steel by Using EIS.,» *Int. J. Electrochem. Sci*, , vol. 10, pp. 5249-5263., 2015.
- [35] M. Monnot, R. P. Nogueira, V. Roche, G. Berthomé, E. Chauveau, R. Estevez y M. Mantel, «Sulfide stress corrosion study of a super martensitic stainless steel in H<sub>2</sub>S sour environments: Metallic sulfides formation and hydrogen embrittlement.,» *Applied Surface Science*, vol. 394, pp. 132-141., 2017.
- [36] C. Gayton, «Mécanismes de fragilisation de l'acier inoxydable supermartensitique X4CrNi16-4. Virgo™38 : Effets couplés des traitements thermiques et des milieux corrosifs contenant Na<sub>2</sub>S ou H<sub>2</sub>S.,» Lyon, Francia, 2018.
- [37] A. Frignani, G. Trabanelli y F. Zucchi, «The use of slow strain rate technique for studying stress corrosion cracking inhibition.,» *Corrosion science*, vol. 24, pp. 917-927, 1984.
- [38] Y. L. Huang, C. N. Cao, M. Lu y H. C. Lin, «Inhibition Effects of I<sup>-</sup> and I<sub>2</sub> on Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel in Acidic Chloride Solutions.,» *Corrosion*, vol. 49, n° 8, pp. 644-649., 1993.
- [39] L. Niu, C. N. Cao, H. C. Lin y G. L. Song, «Inhibitive effect of benzotriazole on the stress corrosion cracking of 18cr-9ni-ti stainless steel in acidic chloride solution.,» *Corrosion science*, vol. 40, n° 7, pp. 1109-1117, 1998.
- [40] E. A. Ashour y H. S. Hegazy, «Inhibitive effect of benzotriazole on the stress corrosion cracking of type 316 stainless steel in chloride and thiosulfate

- containing solutions.,» *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 50, n° 4, pp. 291-295, 2003.
- [41] Y. F. Zhang y B. Q. Gu, «The Inhibition Effect of Imidazoline and Diethylene Triamine on the Stress Corrosion Cracking of 08Cr2AlMo Steel in H<sub>2</sub>S Solution.,» *Key Engineering Materials*, vol. 353, pp. 2467-2470, 2007.
- [42] Y. M. Qi, J. Q. Yang, C. X. Zhang y Z. H. Zhang, «Stress corrosion cracking behaviour of 316L stainless steel exposed to CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-Cl<sup>-</sup> environments in the absence and presence of methyldiethanolamine (MDEA),» *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 51, n° 7, pp. 507-512, 2016.
- [43] M. Soudani, M. H. Meliani, K. El-Miloudi, O. Bouledroua, C. Fares, M. A. .. Benghalia y G. Pluinage, «Efficiency of Green Inhibitors Against Hydrogen Embrittlement on Mechanical Properties of Pipe Steel API 5L X52 in Hydrochloric Acid Medium,» *ournal of Bio-and Tribo-Corrosion*, vol. 4, n° 3, p. 36, 2018.
- [44] D. Carrouge, «Phase transformations in welded supermartensitic stainless steels,» Cambridge, UK, 2002.
- [45] E. Taban, E. Kaluc y O. O. Ojo, «Properties, weldability and corrosion behavior of supermartensitic stainless steels for on-and offshore applications.,» *Materials Testing*, Vols. %1 de %258., n° 6, pp. 501-518, 2016.
- [46] N. Patni, S. Agarwal y P. Shah, «Greener approach towards corrosion inhibition.,» *Chinese Journal of Engineering*, vol. 2013, pp. 1-10, 2013.
- [47] Y. Zheng, B. Brown y S. Nešić, «Electrochemical study and modeling of H<sub>2</sub>S corrosion of mild steel.,» *Corrosion*, vol. 70, n° 4, pp. 351-365, 2013.
- [48] NACE MR0175/ISO15156-3, «Petroleum and Natural Gas industries — Materials for use in H<sub>2</sub>S-Containing Environments in Oil & Gas Production - Part 3: Cracking-Resistant CRAs (Corrosion-Resistant Alloys) and Other Alloys,» NACE/ANSI/ISO, USA, 2009.
- [49] I. B. Obot, M. M. Solomon, S. A. Umoren, R. Suleiman, M. Elanany, N. M. Alanazi y A. A. Sorour, «Progress in the development of sour corrosion inhibitors: Past, present, and future perspectives.,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 79, pp. 1-18, 2019.
- [50] J. Ning, Y. Zheng, D. Young, B. Brown y S. Nešić, «Thermodynamic study of hydrogen sulfide corrosion of mild steel.,» *Corrosion*, vol. 70, n° 4, pp. 375-389., 2014.
- [51] R. N. Iyer, I. Takeuchi, M. Zamanzadeh y H. W. Pickering, «Hydrogen sulfide effect on hydrogen entry into iron—a mechanistic study. *Corrosion*,» vol. 46, n° 6, pp. 460-468, 1990.
- [52] A. Contreras, A. Albiter, C. Angeles-Chavez y R. Perez, «Mechanical and microstructural effects on the stress corrosion cracking of weld beads of X-52 and X-70 pipeline steels.,» *Revista mexicana de física*, vol. 50, pp. 49-53., 2004.
- [53] R. C. Newman, «Stress Corrosion Cracking,» de *Shreir's Corrosion*, vol. II, Amsterdam, Elsevier, 2010, pp. 865-898.
- [54] R. H. Jones, *Stress Corrosion Cracking Materials Performance and Evaluation.*, Materials Park, Ohio: ASM International., 1992, pp. 1-38.
- [55] N. Eliaz, A. Shachar, B. Tal y D. Eliezer, «Characteristics of hydrogen

- embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels.,» *Engineering Failure Analysis*, vol. 9, n° 2, pp. 167-184., 2002.
- [56] C. Blain, A. Barros, A. Grall y Y. Lefebvre, «Modelling of stress corrosion cracking with stochastic processes–application to steam generators,» de *Proceedings of the European Safety and Reliability Conference*, Stavanger, Norway, 2007.
- [57] Y. Cheng, *Stress corrosion cracking of pipelines.*, Canada: John Wiley & Sons, 2013, pp. 7-37.
- [58] S. Lynch, «Mechanistic and fractographic aspects of stress corrosion cracking.,» *Corrosion Reviews*, vol. 30, pp. 63-104., 2012.
- [59] M. Kamaya y T. Haruna, «Crack initiation model for sensitized 304 stainless steel in high temperature water.,» *Corrosion science*, vol. 48, n° 9, pp. 2442-2456., 2006.
- [60] S. Lynch, «Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms.,» *Corrosion Reviews*, , vol. 30, pp. 105-123, 2012.
- [61] Z. Y. Liu, X. G. Li, C. W. Du, G. L. Zhai y Y. F. Cheng, «Stress corrosion cracking behavior of X70 pipe steel in an acidic soil environment.,» *Corrosion Science*, vol. 50, n° 8, pp. 2251-2257, 2008.
- [62] NACE TM0198, «Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service,» Houston, TX, 2004.
- [63] B. N. Popov, *Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems*, Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2015.
- [64] A. Contreras, M. Salazar, A. Albiter, R. Galván y O. Vega, «Assessment of Stress Corrosion Cracking on Pipeline Steels Weldments Used in the Petroleum Industry by Slow Strain Rate Tests,» de *Arc Welding*, W. Sudnik, Ed., Rijeka, InTech, 2011.
- [65] S. Tsujikawa, A. Miyasaka, M. Ueda, S. Ando, T. Shibata, T. Haruna y T. Yamada, «Alternative for evaluating sour gas resistance of low-alloy steels and corrosion-resistant alloys.,» *Corrosion*, vol. 49, n° 5, pp. 409-419, 1993.
- [66] M. A. Kappes, «Evaluation of thiosulfate as a substitute for hydrogen sulfide in sour corrosion fatigue studies,» 2011.
- [67] F. D. De Moraes, Bastian F. L. y J. A. Ponciano, «Influence of dynamic straining on hydrogen embrittlement of UNS-G41300 and UNS-S31803 steels in a low H<sub>2</sub>S concentration environment.,» *Corrosion science*, vol. 47, pp. 1325-1335., 2005.
- [68] L. Choudhary, D. D. Macdonald y A. Alfantazi, «Role of thiosulfate in the corrosion of steels: a review.,» *Corrosion*, vol. 71, n° 9, pp. 1147-1168., 2015.
- [69] B. Araújo, T. Maciel, J. Carrasco, E. Vilar y A. Silva, «Evaluation of the diffusivity and susceptibility to hydrogen embrittlement of API 5L X80 steel welded joints.,» *The International Journal of Multiphysics*, vol. 7, n° 3, pp. 183-195, 2016.
- [70] L. Calabrese, M. Galeano, E. Proverbio, D. Di Pietro, F. Cappuccini y A. Donato, «Monitoring of 13% Cr martensitic stainless steel corrosion in chloride solution

- in presence of thiosulphate by acoustic emission technique.,» *Corrosion Science*, vol. 111, pp. 151-161, 2016.
- [71] H. Tian, X. Wang, Z. Cui, Q. Lu, L. Wang, L. Lei y D. Zhang, «Electrochemical corrosion, hydrogen permeation and stress corrosion cracking behavior of E690 steel in thiosulfate-containing artificial seawater.,» *Corrosion Science*, vol. 144, pp. 145-162, 2018.
- [72] M. M. Schwartzman, D. R. Lopes, L. Esteves, W. R. C. Campos y V. F. C. Lins, «Pitting Corrosion of Supermartensitic Stainless Steel in Chloride Solutions Containing Thiosulfate or H<sub>2</sub>S.,» *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 27, n° 7, pp. 3723-3730., 2018.
- [73] F. Zanotto, V. Grassi, A. Balbo, C. Monticelli, C. Melandri y F. Zucchi, «Effect of brief thermal aging on stress corrosion cracking susceptibility of LDSS 2101 in the presence of chloride and thiosulphate ions.,» *Corrosion Science*, vol. 130, pp. 22-30, 2018.
- [74] Ravindranath, B. Al-Wakaa, N. Tanoli y H. M. Shalaby, « The effect of chloride-hydrogen sulfide synergism on the stress corrosion cracking susceptibility of type 321 stainless steel.,» *Corrosion*, vol. 73, n° 10, pp. 1268-1279., 2017.
- [75] J. Amini, A. Davoodi y H. Jafari, «Analysis of internal cracks in Type 304 austenitic stainless steel cladding wall of regenerator column in amine treating unit.,» *Engineering Failure Analysis*, vol. 90, pp. 440-450., 2018.
- [76] R. Rihan, B. Al-Wakaa, N. Tanoli y H. Shalaby, «The susceptibility of P110 downhole tubular steel to sulfide stress cracking in H<sub>2</sub>S and NaCl. Journal of Petroleum Science and Engineering,» *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 174, pp. 1034-1041., 2019.
- [77] E. M. Westin, M. M. Johansson y R. F. A. Pettersson, «Effect of nitrogen-containing shielding and backing gas on the pitting corrosion resistance of welded lean duplex stainless steel LDX 2101®(EN 1.4162, UNS S32101).,» *Welding in the World*, vol. 57, n° 4, pp. 467-476., 2013.
- [78] D. N. Zou, R. Liu, J. Li, W. Zhang, D. Wang y Y. Han, «Corrosion resistance and semiconducting properties of passive films formed on 00Cr13Ni5Mo2 supermartensitic stainless steel in Cl<sup>-</sup> environment.,» *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 21, n° 6, pp. 630-636., 2014.
- [79] J. C. M. Farrar, *The alloy tree: A guide to low-alloy steels, stainless steels and nickel-base alloys.*, Florida, USA & Cambridge, England.: CRC Press & Woodhead Publishing Limited, 2004, p. 48.
- [80] A. Bojack, «In-Situ Analysis of Phase Transformations in a Supermartensitic Stainless Steel: A magnetic approach,» Freiberg, Germany, 2018.
- [81] C. A. D. Rodrigues, R. M. Bandeira, B. B. Duarte, G. A. M. J. Tremiliosi-Filho y A. M. Jorge Jr, «Effect of phosphorus content on the mechanical, microstructure and corrosion properties of supermartensitic stainless steel.,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 650, pp. 75-83., 2016.
- [82] K. C. Ajani, A. S. Abdulrahman y E. Mudiare, «Inhibitory action of aqueous Citrus aurantifolia seed extract on the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution.,» *World Applied Sciences Journal*, vol. 31, n° 12, pp. 2141-2147, 2014.
- [83] E. Ghali, V. S. Sastri y Elboujdaini, Corrosion prevention and protection:

- practical solutions., John Wiley & Sons., 2007, pp. 80-90.
- [84] A. A. Olajire, «Corrosion inhibition of offshore oil and gas production facilities using organic compound inhibitors-A review,» *Journal of Molecular Liquids.*, vol. 248, p. 775–808, 2017.
- [85] B. El Ibrahimy, A. Jmiai, L. Bazzi y S. El Issami, «Amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for metals and alloys.,» *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, n° 1, pp. 740-771., 2017.
- [86] S. A. Umoren, E. E. Ebenso, P. C. Okafor y O. Ogbobe, «Water-soluble polymers as corrosion inhibitors.,» *Pigment & Resin Technology.*, vol. 35, n° 6, p. 346–352, 2006.
- [87] C. Verma, M. A. Quraishi, E. E. Ebenso, I. B. Obot y A. El Assyry, «3-Amino alkylated indoles as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl: Experimental and theoretical studies.,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 219, pp. 647-660, 2016.
- [88] F. D. Sandoval-Ibarra, J. L. López-Cervantes y J. Gracia-Fadrique, «Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos.,» *Educación química*, vol. 26, n° 4, pp. 307-313., 2015.
- [89] J. O. M. Bockris, A. K. Reddy y M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry: Fundamentals of Electrodeics.*, Second ed., vol. 2A, New York: Kluwer Academic Publishers, 2002, pp. 936-943.
- [90] P. A. Lozada, «Estudio químico y electroquímico de compuestos derivados de amonio cuaternario como inhibidores de corrosión del acero en ácido clorhídrico,» CDMX, Mexico. , 2017.
- [91] L. T. Popoola, «Organic green corrosion inhibitors (OGCIs): a critical review.,» *Corrosion Reviews*, vol. 37, n° 2, pp. 71-102, 2019.
- [92] T. Du, J. Chen y D. Cao, «N, N-Dipropoxy methyl amine trimethyl phosphonate as corrosion inhibitor for iron in sulfuric acid.,» *Journal of materials science*, vol. 36, n° 16, pp. 3903-390, 2001.
- [93] M. J. Rosen, *Surfactants and interfacial phenomena.*, third edition ed., United States of America: John Wiley & Sons., 2004.
- [94] A. M. Badawi, M. A. Hegazy, A. A. El-Sawy, H. M. Ahmed y W. M. Kamel, «Novel quaternary ammonium hydroxide cationic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel and as biocides for sulfate reducing bacteria (SRB).,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 124, n° 1, pp. 458-465., 2010.
- [95] M. A. Migahed, M. M. EL-Rabiei, H. Nady y E. G. Zaki, «Novel Gemini cationic surfactants as anti-corrosion for X-65 steel dissolution in oilfield produced water under sweet conditions: Combined experimental and computational investigations.,» *Journal of Molecular Structure.*, vol. 1159, pp. 10-22., 2018.
- [96] M. Motamedi, A. R. Tehrani-Bagha y M. Mahdavian, «A comparative study on the electrochemical behavior of mild steel in sulfamic acid solution in the presence of monomeric and gemini surfactants.,» *Electrochimica Acta.*, vol. 58, pp. 488-496., 2011.
- [97] A. S. El-Tabei y M. A. Hegazy, «Synthesis and characterization of a novel nonionic gemini surfactant as corrosion inhibitor for carbon steel in acidic

- solution.,» *Chemical Engineering Communications*, vol. 202, n° 7, pp. 851-863., 2015.
- [98] M. A. Hegazy, «A novel Schiff base-based cationic gemini surfactants: synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution.,» *Corrosion Science*, vol. 51, n° 11, pp. 2610-2618., 2009.
- [99] G. Gece, «The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies.,» *Corrosion science*, vol. 50, n° 11, pp. 2981-2992., 2008.
- [100] D. Sholl y J. A. Steckel, *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons., Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons., 2009.
- [101] I. B. Obot, D. D. Macdonald y Z. M. Gasem, «Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview.,» *Corrosion Science*, vol. 99, pp. 1-30., 2015.
- [102] N. O. Obi-Egbedi y I. B. Obot, «Inhibitive properties, thermodynamic and quantum chemical studies of alloxazine on mild steel corrosion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. ,» *Corrosion Science*, vol. 53, n° 1, pp. 263-275, 2011.
- [103] J. P. Flores de los Rios, «Comportamiento de inhibidores “verdes” en la corrosión de acero 1018 en medios ácidos,» Chihuahua, Chih., 2016.
- [104] F. E. T. Heakal, S. A. Rizk y A. E. Elkholy, «Characterization of newly synthesized pyrimidine derivatives for corrosion inhibition as inferred from computational chemical analysis.,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1152, pp. 328-336., 2018.
- [105] G. E. Badea, A. Caraban, M. Sebesan, S. Dzitac, P. Cret y A. Setel, «Polarisation measurements used for corrosion rates determination.,» *Journal of sustainable energy*, vol. 1, n° 1, 2010.
- [106] Y. Meas, «Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión,» de *Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión*, J. Genescá, Ed., Mexico, D.F., Ciudad Universitaria, 2002, pp. 9-27.
- [107] M. R.-Z. L. & M. A. Spasojević, «The phase structure and morphology of electrodeposited nickel-cobalt alloy powders.,» *Science of Sintering*, vol. 43, n° 3, pp. 313-326., 2011.
- [108] Z. Ahmad, *Principles of corrosion engineering and corrosion control.*, Elsevier, 2006, pp. 91-93.
- [109] M. E. Olvera-Martínez, J. Mendoza-Flores y J. .. Genesca, «CO<sub>2</sub> corrosion control in steel pipelines. Influence of turbulent flow on the performance of corrosion inhibitors.,» *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 35, pp. 19-28, 2015.
- [110] ASTM G3-89, «Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing,» West Conshohocken, PA, 1999.
- [111] V. F. Lvovich, *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena.*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons., 2012, pp. 1-5.
- [112] J. Mendoza, R. Duran y J. Genescá, «Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión,» de *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*, J. Genescá, Ed., Mexico, Ciudad Universitaria., 2002,

- pp. 53-84 .
- [113] R. Antaño Lopez, «Aplicación de un algoritmo basado en un “modelo de medición” para la detección de errores en las medidas experimentales de impedancia,» Mexico, DF., 1997.
- [114] R. A. Cottis, «Interpretation of electrochemical noise data,» *Corrosion*, vol. 57, n° 3, pp. 265-285, 2001.
- [115] D. H. Xia, S. Z. Song y Y. Behnamian, «Detection of corrosion degradation using electrochemical noise (EN): review of signal processing methods for identifying corrosion forms.,» *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 00, n° 0, pp. 1-18, 2015.
- [116] I. B. Obot, I. B. Onyeachu, A. Zeino y S. A. Umoren, «Electrochemical noise (EN) technique: review of recent practical applications to corrosion electrochemistry research.,» *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 33, n° 13, pp. 1453-1496, 2019.
- [117] F. Mansfeld y Z. Sun, «Localization index obtained from electrochemical noise analysis.,» *Corrosion*, vol. 55, n° 10, pp. 915-918, 1999.
- [118] A. Bautista, U. Bertocci y F. Huet, «Noise resistance applied to corrosion measurements: V. Influence of electrode asymmetry.,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, n° 10, pp. B412-B418, 2001.
- [119] M. T. Smith y D. D. Macdonald, «Wavelet analysis of electrochemical noise data.,» *Corrosion*, vol. 65, n° 7, pp. 438-448., 2009.
- [120] J. M. Sánchez, « Análisis de Ruido Electroquímico mediante el Exponente de Hurst y Ruido de Disparo. Aplicaciones en Corrosión.,» España, 2006.
- [121] J. Botana, M. Marcos y A. “Aballe, Ruido Electroquímico. Métodos de Análisis.”, Oviedo: Septem Ediciones, 2002, pp. 93-111.
- [122] G. Suresh y U. K. Mudali, «Electrochemical noise analysis of pitting corrosion of type 304L stainless steel.,» *Corrosion*, vol. 70, n° 3, pp. 283-293., 2014.
- [123] A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana y M. Marcos, «Seguimiento de diferentes tipos de corrosión mediante la aplicación de la transformada de wavelets a registros de ruido en corriente.,» *Revista de metalurgia*, vol. 35, n° 6, pp. 384-391., 1999.
- [124] R. N. Parkins, «Predictive approaches to stress corrosion cracking failure,» *Corrosion Science*, vol. 20, n° 2, pp. 147-166, 1980.
- [125] C. Gesnoux, Hazarabedian, B. P. A., J. Ovejero-García, P. Bilmes y C. Llorente, «Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and hydrogen permeation of 13CrNiMo steels. .,» *Corrosion Science*, vol. 46, n° 7, pp. 1633-1647, 2004.
- [126] E. Van den Eeckhout, T. Depover y K. Verbeken, «The effect of microstructural characteristics on the hydrogen permeation transient in quenched and tempered martensitic alloys.,» *Metals*, vol. 8, p. 779, 2018.
- [127] M. A. V. Devanathan y Z. Stachurski, «The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium.,» *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 270, pp. 90-102., 1962.

- [128] M. J. Danielson, «Use of the Devanathan–Stachurski cell to measure hydrogen permeation in aluminum alloys.,» *Corrosion Science*, vol. 44, pp. 829-840., 2002.
- [129] M. A. Espinosa-Medina, G. Carbajal-De la Torre, A. Sánchez Castillo, C. Ángeles-Chávez, T. Zeferino-Rodríguez y J. G. González-Rodríguez, «Effect of chloride and sulfate ions on the SCC of API-X70 pipeline welds in diluted carbonated solution,» *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 12, pp. 6952-6965., 2017.
- [130] Z. S. Guzmán Escobedo, «Corrosión Bajo Tensión de Aceros Inoxidables Súper Dúplex (UNS 32750) y Súper Martensítico (UNS S41425) Sometidos a Tratamiento Térmico de Envejecido,» Chihuahua, Mexico, 2015.
- [131] ASTM G59-97, «Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements,» ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.
- [132] ASTM G5-94, «Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements,» West Conshohocken, PA., 2011.
- [133] ASTM G61-86, «Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys,» West Conshohocken, PA, 2014.
- [134] ASTM G 185-06, «Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using the Rotating Cylinder Electrode,» West Conshohocken, PA, , 2006.
- [135] F. C. Walsh, G. Kear, A. H. Nahle, J. A. Wharton y L. F. .. Arenas, «The rotating cylinder electrode for studies of corrosion engineering and protection of metals—an illustrated review.,» *Corrosion Science*, vol. 123, pp. 1-20., 2017.
- [136] ASTM G1-90, «Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens,» de *Annual Book of ASTM Standard*, Philadelphia, 1999.
- [137] E. Dabah, «Hydrogen interaction with supermartensitic stainless steel studied by energy dispersive X-ray diffraction,» Magdeburg, Germany, 2015.
- [138] A. Bojack, L. Zhao, P. F. Morris y J. Sietsma, «In-situ determination of austenite and martensite formation in 13Cr6Ni2Mo supermartensitic stainless steel.,» *Materials Characterization*, vol. 71, pp. 77-86., 2012.
- [139] F. L. Sicupira, M. J. R. Sandim, H. R. Sandim, D. B. Santos y R. A. Renzetti, «Quantification of retained austenite by X-ray diffraction and saturation magnetization in a supermartensitic stainless steel.,» *Materials Characterization*, vol. 115, pp. 90-96, 2016.
- [140] G. Kamatou y A. Viljoen, «Comparison of fatty acid methyl esters of palm and palmist oils determined by GCxGC–ToF–MS and GC–MS/FID.,» *South African Journal of Botany*, vol. 112, pp. 483-488., 2017.
- [141] N. Velazquez-Torres, H. Martinez, J. Porcayo-Calderon, E. Vazquez-Velez, J. G. Gonzalez-Rodriguez y L. Martinez-Gomez, «Use of an amide-type corrosion inhibitor synthesized from the coffee bagasse oil on the corrosion of Cu in NaCl,» *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 11, nº 1, pp. 1-11, 2018.
- [142] H. M. A. El-Lateef, M. A. Abo-Riya y A. H. Tantawy, «Empirical and quantum

- chemical studies on the corrosion inhibition performance of some novel synthesized cationic gemini surfactants on carbon steel pipelines in acid pickling processes.,» *Corrosion Science*, vol. 108, pp. 94-110, 2016.
- [143] H. Liu, X. Zhou, X. Zhang, G. Shi, J. Hu, C. Liu y B. Xu, «Green Synthesis, Surface Activity, Micellar Aggregation, and Corrosion Inhibition Properties of New Gemini Quaternary Ammonium Surfactants.,» *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 63, n° 5, pp. 1304-1315, 2018.
- [144] N. Fatma, W. H. Ansari y M. Panda, «Mixed micellization behavior of gemini (cationic ester-bonded) surfactants with conventional (cationic, anionic and nonionic) surfactants in aqueous medium.,» *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 227, n° 1, pp. 133-149, 2013.
- [145] M. Mobin, R. Aslam y J. Aslam, « Non toxic biodegradable cationic gemini surfactants as novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium and synergistic effect of sodium salicylate: experimental and theoretical approach.,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 191, pp. 151-167., 2017.
- [146] M. A. Hegazy, E. M. Azzam, N. G. Kandil, A. M. Badawi y R. M. Sami, «Corrosion Inhibition of Carbon Steel Pipelines by Some New Amphoteric and Di-cationic Surfactants in Acidic Solution by Chemical and Electrochemical Methods.,» *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 19, n° 4, pp. 861-871, 2016.
- [147] I. B. Obot y N. O. Obi-Egbedi, «Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors.,» *Corrosion Science*, vol. 52, n° 2, pp. 657-660., 2010.
- [148] A. K. Satapathy, G. Gunasekaran, S. C. Sahoo, K. Amit y P. V. Rodrigues, «Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution.,» *Corrosion science*, vol. 51, n° 12, pp. 2848-2856., 2009.
- [149] M. A. Deyab, «Electrochemical investigations on pitting corrosion inhibition of mild steel by provitamin B5 in circulating cooling water.,» *Electrochimica Acta*, vol. 202, pp. 262-268., 2016.
- [150] M. Mehdipour, B. Ramezanzadeh y S. Y. Arman, «Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 318-327., 2015.
- [151] K. F. Khaled, «The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions.,» *Electrochimica Acta*, vol. 48, n° 17, pp. 2493-2503., 2003.
- [152] K. L. J. Lee y S. Nestic, «The effect of trace amount of H<sub>2</sub>S on CO<sub>2</sub> corrosion investigated by using the EIS technique.,» *Corrosion*, vol. 2005, n° 5630, pp. 1-16, 2005.
- [153] G. Ji, S. K. Shukla, P. Dwivedi, S. Sundaram, E. E. Ebenso y R. Prakash, «. Parthenium hysterophorus plant extract as an efficient green corrosion inhibitor for mild steel in acidic environment.,» *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 7, n° 10, pp. 9933-9945., 2012.
- [154] A. Lasia, *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*, New York: Springer, 2014, pp. 58-60.

- [155] Y. Yan, W. Li, L. Cai y B. Hou, «Electrochemical and quantum chemical study of purines as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution.,» *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 20, pp. 5953-5960, 2008.
- [156] X. Wang, H. Yang y F. Wang, «A cationic gemini-surfactant as effective inhibitor for mild steel in HCl solutions.,» *Corrosion Science*, vol. 52, n° 4, pp. 1268-1276., 2010.
- [157] R. Farahati, A. Ghaffarinejad, S. M. Mousavi-Khoshdel, J. Rezaia, H. Behzadi y A. Shockravi, «Synthesis and potential applications of some thiazoles as corrosion inhibitor of copper in 1 M HCl: Experimental and theoretical studies.,» *Progress in Organic Coatings*, , vol. 132, pp. 417-428., 2019.
- [158] N. Soltani, N. Tavakkoli, M. K. Kashani, A. E. E. O. Mosavizadeh, E. E. Oguzie y M. R. Jalali, «Silybum marianum extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 1.0 M HCl.,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, n° 5, pp. 3217-3227, 2014.
- [159] X. Z. Wang, Z. Y. Liu, X. Ge, X. L. Zhan, C. W. Du y X. G. Li, «Growth behavior of stress corrosion cracks of X80 pipeline steel in underground water of acidic soil.,» *Corrosion*, vol. 70, n° 9, pp. 872-879., 2014.
- [160] C. L. Alexander, B. Tribollet y M. E. Orazem, «Frequency Dispersion Associated with Surface Heterogeneity of Faradaic Reactions Coupled By an Adsorbed Intermediate.,» de *229th ECS Meeting*, San Diego, CA, 2016.
- [161] M. Shabani-Nooshabadi y M. S. Ghandchi, «Santolina chamaecyparissus extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 3.5% NaCl.,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, , vol. 31, pp. 231-237, 2015.
- [162] G. J. Brug, V. D. E. A. L. G., M. Sluyters-Rehbach y J. H. Sluyters, «The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element.,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 176, pp. 275-295, 1984.
- [163] E. S. M. Sherif, «Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1, 3, 4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in 3% NaCl solutions.,» *Applied surface science*, , vol. 252, n° 24, pp. 8615-8623, 2006.
- [164] M. P. Desimone, G. Gordillo y S. N. Simison, «The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO<sub>2</sub> saturated solution.,» *Corrosion Science*, vol. 53, n° 12, pp. 4033-4043., 2011.
- [165] J. Zhao, H. Duan y R. Jiang, «Synergistic corrosion inhibition effect of quinoline quaternary ammonium salt and Gemini surfactant in H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> saturated brine solution.,» *Corrosion Science*, vol. 91, pp. 108-119, 2015.
- [166] J. Huang, «Diffusion impedance of electroactive materials, electrolytic solutions and porous electrodes: Warburg impedance and beyond.,» *Electrochimica Acta*, vol. 281, pp. 170-188., 2018.
- [167] L. G. Qiu, A. J. Xie y Y. H. Shen, «Understanding the adsorption of cationic gemini surfactants on steel surface in hydrochloric acid.,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 87, pp. 237-240, 2004.
- [168] H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh y M. G. Hosseini, «EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-

- dimethylamin on mild steel corrosion in 1 M HCl solution.,» *Corrosion Science*, vol. 50, n° 12, pp. 3363-3370., 2008.
- [169] F. Mansfeld, Z. Sun, C. H. Hsu y A. Nagiub, «Concerning trend removal in electrochemical noise measurements.,» *Corrosion Science*, vol. 43, n° 2, pp. 341-352., 2001.
- [170] R. Cottis y S. Turgoose, Electrochemical impedance and noise, NACE International, 1999, pp. 71-74.
- [171] B. P. Markhali, R. Naderi y M. Mahdavian, «Characterization of corrosion inhibition performance of azole compounds through power spectral density of electrochemical noise.,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 714, pp. 56-62, 2014.
- [172] J. C. Uruchurtu y J. L. Dawson, «Noise analysis of pure aluminum under different pitting conditions.,» *Corrosion*, vol. 43, pp. 19-26., 1987.
- [173] T. Fukuda y T. Mizuno, «The evaluation of pitting corrosion from the spectrum slope of noise fluctuation on iron and 304 stainless steel electrodes.,» *Corrosion science*, vol. 38, n° 7, pp. 1085-1091., 1996.
- [174] C. C. Lee y F. Mansfeld, «Analysis of electrochemical noise data for a passive system in the frequency domain.,» *Corrosion Science*, vol. 40, n° 6, pp. 959-962., 1998.
- [175] A. Legat y E. Govekar., «A Comparison of Spectral and Chaotic Analysis of Electrochemical Noise.,» de *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, West Conshohocken, USA, ASM , 1996, pp. 129-141.
- [176] E. C. Rios, A. M. Zimer, E. C. Pereira y L. H. Mascaro, «Analysis of AISI 1020 steel corrosion in seawater by coupling electrochemical noise and optical microscopy.,» *Electrochimica Acta*, vol. 124, pp. 211-217, 2014.
- [177] Y. Chen, Z. N. Yang, Y. W. Liu, H. H. Zhang, J. Y. Yin, Y. Xie y Z. Zhang, «In-situ monitoring the inhibition effect of benzotriazole on copper corrosion by electrochemical noise technique.,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.*, vol. 80, pp. 908-914., 2017.
- [178] J. Xu, T. Sun, L. Zhang, J. Li y Y. Jiang, «Potentiostatic electrochemical noise analysis of 2101 lean duplex stainless steel in 1 mol/L NaCl.,» *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 28, n° 5, pp. 474-480, 2012.
- [179] I. Mohammadi, T. Shahrabi, M. Mahdavian y M. Izadi, «Sodium diethyldithiocarbamate as a novel corrosion inhibitor to mitigate corrosion of 2024-T3 aluminum alloy in 3.5 wt% NaCl solution.,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 307, p. 112965, 2020.
- [180] A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana y M. Marcos, «Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data.,» *Electrochimica Acta*, vol. 44, pp. 4805-4816, 1999.
- [181] J. C. da Rocha, J. A. D. C. P. Gomes y E. D'Elia, «Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts.,» *Corrosion Science*, vol. 52, n° 7, pp. 2341-2348, 2010.
- [182] S. Umoren, I. B. Obot, Z. Gasem y N. A. Odewunmi, «Experimental and theoretical studies of red apple fruit extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. .,» *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 36,

- n° 6, pp. 789-802, 2015.
- [183] P. R. Rhodes, «Environment-assisted cracking of corrosion-resistant alloys in oil and gas production environments: a review.,» *Corrosion*, vol. 57, n° 11, pp. 923-966., 2001.
- [184] M. Mobin, R. Aslam, S. Zehra y M. Ahmad, «Bio-/Environment-Friendly Cationic Gemini Surfactant as Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl Solution.,» *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 20, n° 1, pp. 57-74., 2017.
- [185] A. Adewuyi y R. A. Oderinde, «Synthesis of hydroxylated fatty amide from underutilized seed oil of *Khaya senegalensis*: a potential green inhibitor of corrosion in aluminum.,» *Journal of Analytical Science and Technology*, vol. 9, n° 1, pp. 1-13., 2018.
- [186] D. B. Tripathy, M. Murmu, P. Banerjee y M. A. Quraishi, «Palmitic acid based environmentally benign corrosion inhibiting formulation useful during acid cleansing process in MSF desalination plants.,» *Desalination*, vol. 472, p. 114128., 2019.
- [187] L. G. Qiu, X. A. J. y Y. H. Shen, «A novel triazole-based cationic gemini surfactant: synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid.,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 91, pp. 269-273., 2005.
- [188] A. Y. Musa, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, A. R. Daud, M. S. Takriff, S. K. Kamarudin y N. Muhamad, «Stability of layer forming for corrosion inhibitor on mild steel surface under hydrodynamic conditions.,» *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 4, pp. 707-716., 2009.
- [189] M. C. Quevedo y J. Genesca, «Influence of turbulent flow on the corrosion of Al-Zn-Mg galvanic anode in artificial seawater media.,» *Materials and corrosion*, vol. 60, n° 6, pp. 424-430., 2018.
- [190] Y. Garsany, D. Pletcher y B. Hedges, «The role of acetate in CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel: Has the chemistry been forgotten?,» *Corrosion*, vol. 2002, 2002.
- [191] M. Eisenberg, C. W. Tobias y C. R. Wilke, «Ionic mass transfer and concentration polarization at rotating electrodes.,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 101, n° 6, p. 306., 1954.
- [192] K. S. George y S. Nešić, «Investigation of carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of acetic acid—part 1: basic mechanisms.,» *Corrosion*, vol. 63, n° 2, pp. 178-186., 2007.
- [193] X. Lou y P. M. Singh, «Phase angle analysis for stress corrosion cracking of carbon steel in fuel-grade ethanol: experiments and simulation.,» *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 4, pp. 1835-1847., 2011.
- [194] M. E. Orazem y B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2011, pp. 161, 349.
- [195] R. Galvan Martinez, «Estudio de la influencia del flujo turbulento sobre la corrosión de un acero al carbono en medios acuosos que contienen H<sub>2</sub>S disueltos (amargos).,» Mexico, 2004.
- [196] E. Barmatov, T. Hughes y M. Nagl, «Efficiency of film-forming corrosion inhibitors in strong hydrochloric acid under laminar and turbulent flow

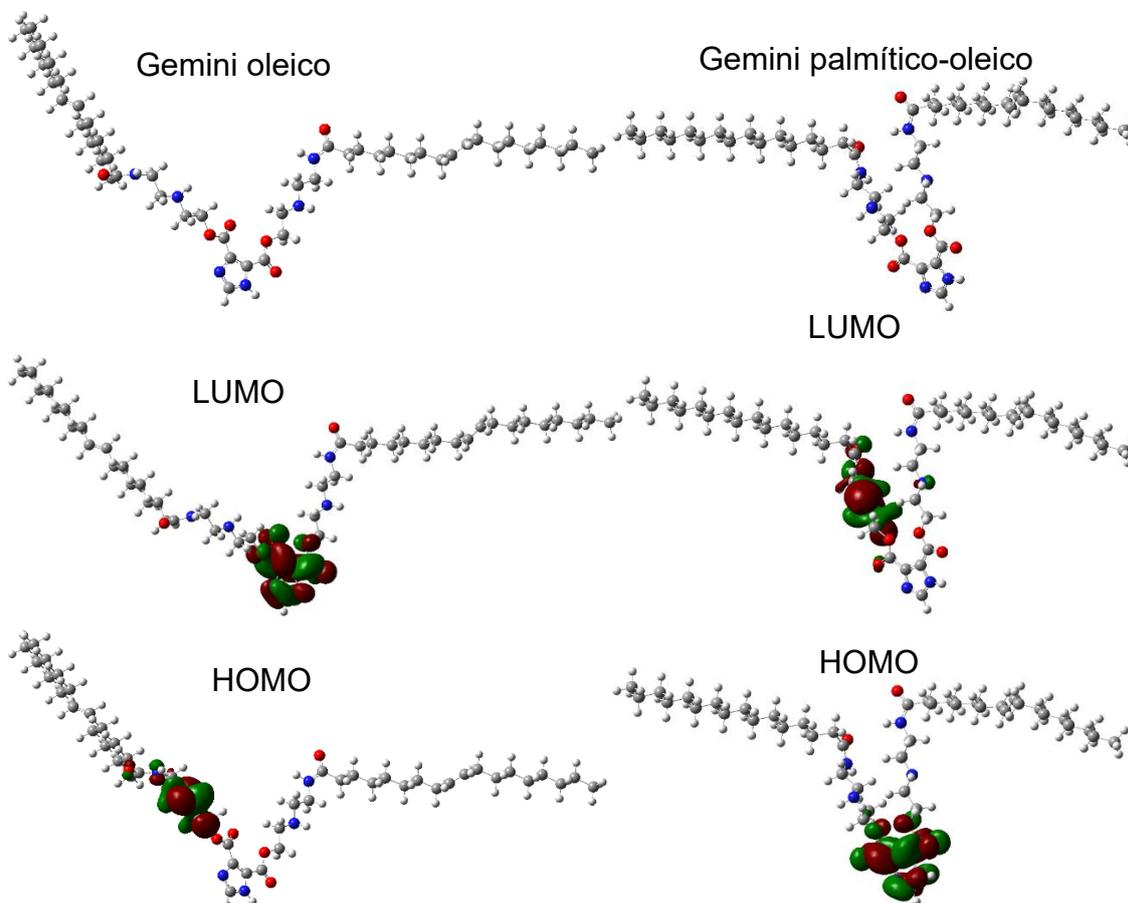
- conditions.,» *Corrosion Science*, vol. 92, pp. 85-94., 2015.
- [197] H. Ashassi-Sorkhabi y E. Asghari, «Effect of hydrodynamic conditions on the inhibition performance of l-methionine as a “green” inhibitor.,» *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 2, pp. 162-167., 2008.
- [198] M. V. Azghandi, A. Davoodi, G. A. Farzi y A. Kosari, «Water-base acrylic terpolymer as a corrosion inhibitor for SAE1018 in simulated sour petroleum solution in stagnant and hydrodynamic conditions.,» *Corrosion science*, vol. 64, pp. 44-54., 2012.
- [199] G. Fernández, J. V. González y J. A. Pero-Sanz, «Corrosión por picaduras de una tubería de acero al carbono.,» *RDM: Revista de Minas*, n° 6, pp. 43-48., 1991.
- [200] J. M. Aquino, A. C. Della Rovere y S. E. Kuri, «Intergranular corrosion susceptibility in supermartensitic stainless steel weldments.,» *Corrosion Science*, vol. 51, n° 10, pp. 2316-2323., 2009.
- [201] D. Hardie, E. A. Charles y A. H. Lopez, «Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels.,» *Corrosion Science*, vol. 48, n° 12, pp. 4378-4385, 2006.
- [202] D. R. McIntyre, K. R. D. y S. M. Wilhelm, «Slow Strain Rate Testing for Materials Evaluation in High-Pressure H<sub>2</sub>S Environments.,» *Corrosion*, vol. 44, n° 12, pp. 920-926., 1988.
- [203] R. Galván-Martínez, R. Orozco-Cruz, A. Carmona-Hernández, E. Mejía-Sánchez, M. A. Morales-Cabrera y A. Contreras, «Corrosion Study of Pipeline Steel under Stress at Different Cathodic Potentials by EIS.,» *Metals*, vol. 9, n° 12, p. 1353, 2019.
- [204] D. P. Fairchild, D. G. Howden y W. A. T. Clark, «The mechanism of brittle fracture in a microalloyed steel: Part I. Inclusion-induced cleavage.,» *Metallurgical and Materials Transactions A.*, vol. 31, n° 3, pp. 641-652, 2000.
- [205] X. Li, J. Song, K. Gan, D. H. Xia, Z. Gao, C. Liu y Y. Liu, «Identifying sulfide stress cracking stages on a HSLA pipeline steel in H<sub>2</sub>S environment by electrochemical noise.,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 876, p. 114480., 2020.
- [206] M. Ghahari, D. Krouse, N. Laycock, T. Rayment, C. Padovani, M. Stampanoni, ... y A. J. Davenport, «Synchrotron X-ray radiography studies of pitting corrosion of stainless steel: Extraction of pit propagation parameters.,» *Corrosion Science*, n° 100, pp. 23-35, 2015.
- [207] R. W. Bosch, «Electrochemical impedance spectroscopy for the detection of stress corrosion cracks in aqueous corrosion systems at ambient and high temperature.,» *Corrosion Science*, vol. 47, n° 1, pp. 125-143, 2005.
- [208] P. Agarwal, M. E. Orazem y L. H. Garcia-Rubio, «Measurement models for electrochemical impedance spectroscopy.,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, n° 7, pp. 1917-1927, 1992.
- [209] B. A. Boukamp, «A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation.,» *Journal of the electrochemical society*, vol. 142, n° 6, pp. 1885-1894, 1995.
- [210] E. J. Carpintero-Moreno, J. G. Gonzalez-Rodriguez, J. Uruchurtu-Chavarin, I. Rosales, B. Campillo y L. Leduc-Lezama, «Detection of Stress Corrosion

- Cracking in a Dual-Phase Steel Using Electrochemical Noise and Impedance Spectroscopy.» *Corrosion*, vol. 69, n° 1, pp. 85-94., 2013.
- [211] R. W. Bosch, F. Moons, J. H. Zheng y W. F. Bogaerts, «Application of electrochemical impedance spectroscopy for monitoring stress corrosion cracking.» *Corrosion*, vol. 57, n° 6, pp. 532-539, 2001.
- [212] C. Zheng y G. Yi, «Investigating the influence of hydrogen on stress corrosion cracking of 2205 duplex stainless steel in sulfuric acid by electrochemical impedance spectroscopy.» *Corrosion Reviews*, vol. 35, pp. 23-33, 2017.
- [213] Y. F. Cheng, «Thermodynamically modeling the interactions of hydrogen, stress and anodic dissolution at crack-tip during near-neutral pH SCC in pipelines.» *Journal of materials science*, vol. 48, n° 2, pp. 2701-2705, 2007.
- [214] X. Wang, J. Wang, C. Fu y Y. Gao, «Determination of corrosion type by wavelet-based fractal dimension from electrochemical noise.» *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, n° 5, pp. 7211-7222., 2013.
- [215] M. Shahidi, A. H. Jafari y S. M. A. Hosseini, «Comparison of symmetrical and asymmetrical cells by statistical and wavelet analysis of electrochemical noise data.» *Corrosion*, vol. 68, n° 11, pp. 1003-1014, 2012.
- [216] R. W. Bosch, M. Vankeerberghen, S. Gavrilov y S. Van Dyck, «Electrochemical noise generated during stress corrosion cracking in high-temperature water and its relationship to repassivation kinetics.» de *Corrosion Monitoring in Nuclear Systems EFC 5. Research and Applications*, S. Ritter y A. Molander, Edits., Leeds, Maney Publishing , 2017, pp. 32-45.
- [217] A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos y R. M. Osuna, «Electrochemical noise applied to the study of the inhibition effect of CeCl<sub>3</sub> on the corrosion behaviour of Al-Mg alloy AA5083 in seawater.» *Electrochimica acta*, vol. 47, n° 9, pp. 1415-1422, 2002.
- [218] A. Turnbull, «Stress Corrosion Cracking: Mechanisms.» de *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001, pp. 8886-8892.
- [219] M. Gomez-Duran y D. D. Macdonald, «Stress corrosion cracking of sensitized Type 304 stainless steel in thiosulphate solution. II. Dynamics of fracture.» *Corrosion Science* , vol. 48, n° 7, pp. 1608-1622., 2006.
- [220] R. A. Cottis, «Sources of electrochemical noise in corroding systems.» *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 42, n° 5, pp. 497-505, 2006.
- [221] J. M. Sanchez-Amaya, R. A. Cottis y F. J. Botana, «Shot noise and statistical parameters for the estimation of corrosion mechanisms.» *Corrosion Science*, vol. 47, n° 12, pp. 3280-3299., 2005.
- [222] F. Meng, L. Liu, Y. Cui, T. Zhang, Y. Li y F. Wang, «A novel design of electrochemical noise configuration based on embedded-electrodes for in-situ evaluation of epoxy coating under marine alternating hydrostatic pressure.» *Progress in Organic Coatings*, vol. 131, pp. 346-356., 2019.
- [223] M. H. Marvasti, «Crack Growth Behavior of Pipeline Steels in Near Neutral pH Soil Environment.» Edmonton, Canada, 2010.
- [224] J. J. Kim, «Electrochemical noise analysis of localized corrosion by wavelet transform.» *Metals and Materials International* . , vol. 16, n° 5, pp. 747-753, 2010.

- [225] Z. Shirband, M. R. Shishesaz y A. Ashrafi, «Investigating the effect of heat treatment on hydrogen permeation behavior of API X-70 steel.,» *Phase Transitions*, vol. 85, n° 6, pp. 503-511., 2012.
- [226] G. Hinds, J. Zhao, A. J. Griffiths y A. Turnbull, «Hydrogen diffusion in super 13% chromium martensitic stainless steel.,» *Corrosion*, vol. 61, n° 4, pp. 348-354., 2005.
- [227] S. Karthikeyan, S. Harikumar y G. Venkatachalam, «The inhibitive action of Cyclohexyl thiourea on the corrosion and hydrogen permeation through mild steel in acidic solutions.,» *International Journal of ChemTech Research*, vol. 4, pp. 1065-1071, 2012.
- [228] M. Shyamala y P. K. Kasthuri, «A comparative study of the inhibitory effect of the extracts of *Ocimum sanctum*, *Aegle marmelos*, and *Solanum trilobatum* on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid medium.,» *International Journal of corrosion*, vol. 2011, pp. 1-11, 2011.
- [229] V. Olden, C. Thaulow y R. Johnsen, «Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels.,» *Materials & design*, vol. 29, n° 10, pp. 1934-1948., 2008.
- [230] F. Huang, J. Liu, Z. J. Deng, J. H. Cheng, Z. H. Lu y X. G. Li, «Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel.,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, n° 26, pp. 6997-7001, 2010.
- [231] J. R. Kissell, S. G. Pantelakis y G. N. Haidemenopoulos, «Aluminum and aluminum alloys.,» de *Handbook of Advanced Materials*, J. K. Wessel, Ed., Hoboken, New Jersey., John Wiley & Sons, 2004, pp. 423-425.
- [232] A. Torres-Islas, V. M. Salinas-Bravo, J. L. Albarran y J. G. Gonzalez-Rodriguez, «Effect of hydrogen on the mechanical properties of X-70 pipeline steel in diluted NaHCO<sub>3</sub> solutions at different heat treatments.,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, n° 12, pp. 1317-1322, 2005.
- [233] R. N. Parkins y J. A. Beavers, «Some effects of strain rate on the transgranular stress corrosion cracking of ferritic steels in dilute near-neutral-pH solutions.,» *Corrosion*, vol. 59, n° 3, pp. 258-273., 2003.
- [234] J. O. Park y H. Böhni, «Local pH measurements during pitting corrosion at MnS inclusions on stainless steel.,» *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 3, n° 9, p. 416, 2000.

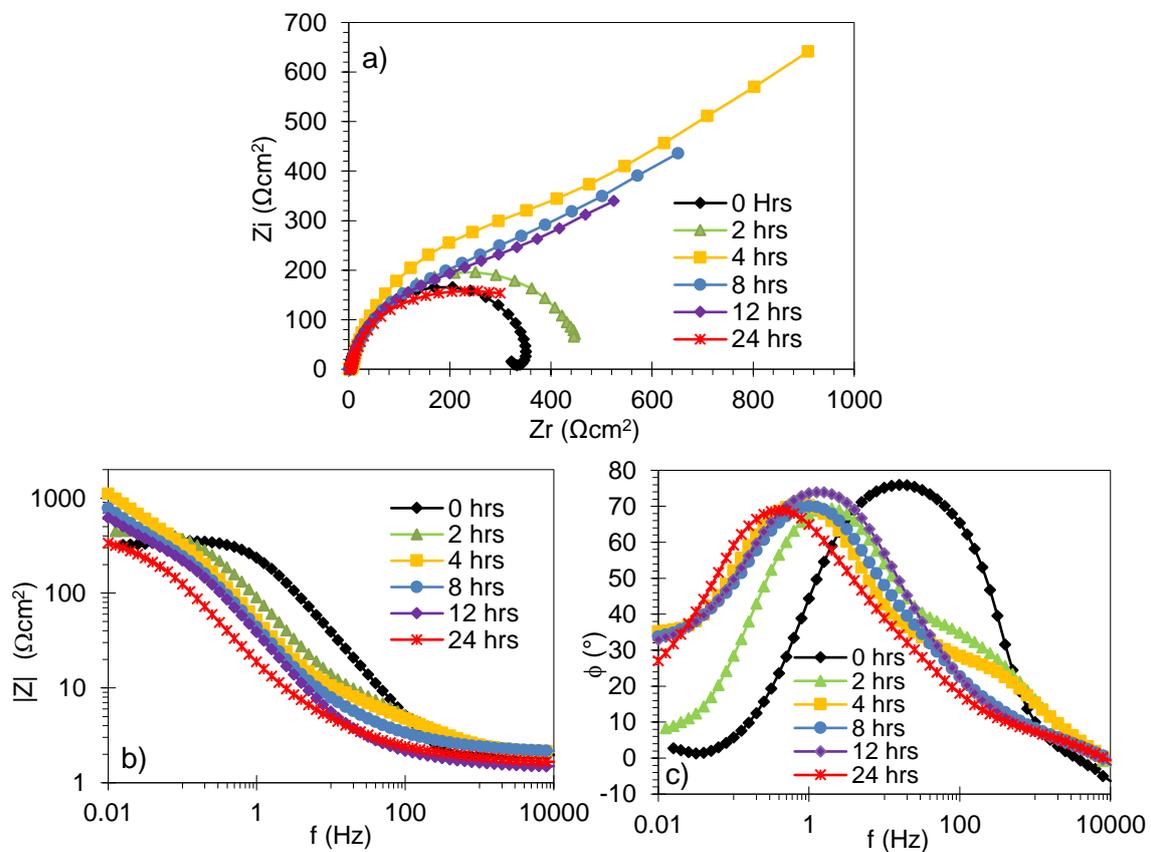


**A. Molécula optimizada del surfactante gemini oleico y palmítico-oleico.**

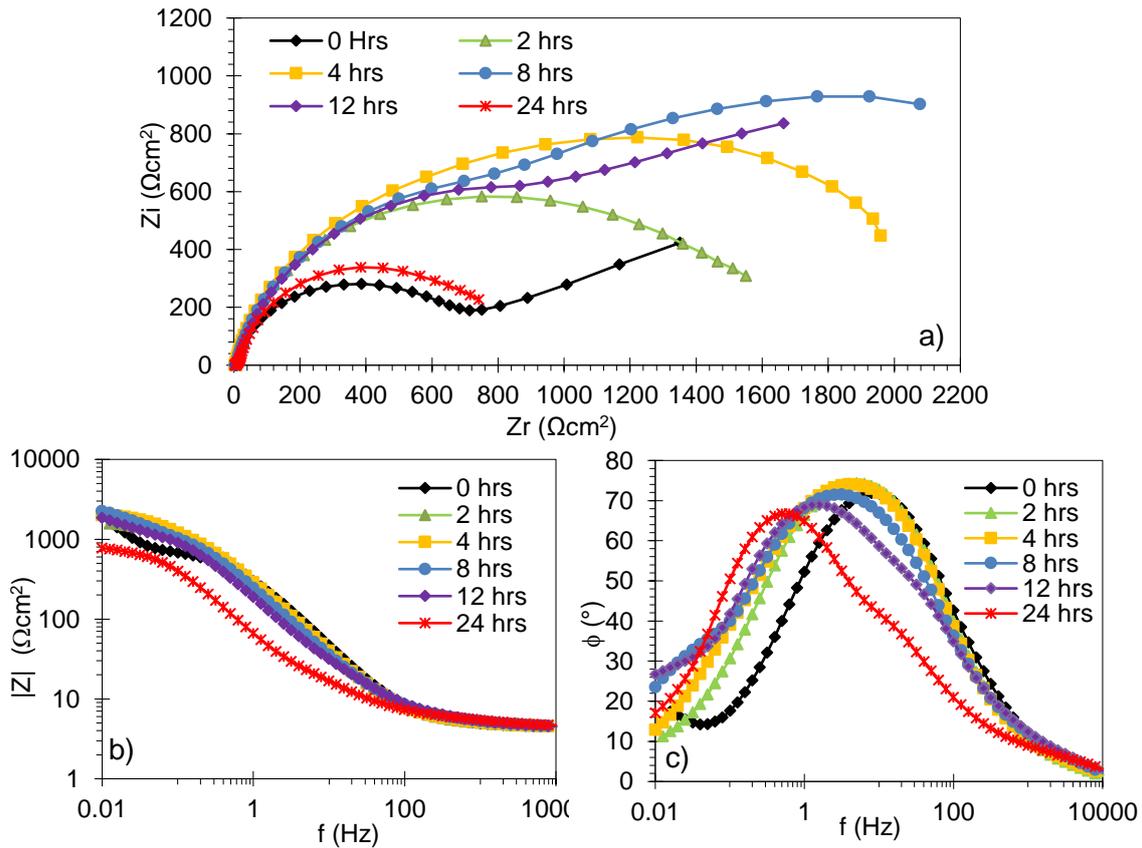


**Figura A.1** Estructura optimizada y orbitales moleculares de frontera (HOMO y LUMO) de la molécula del surfactante gemini oleico y palmítico-oleico. Color de átomos: H (blanco), C (gris), N (azul) y O (rojo)

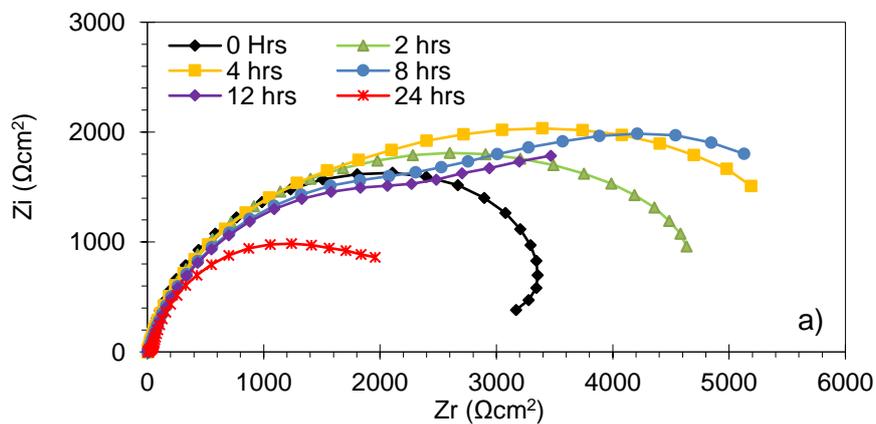
**B. Resultados de EIS a diferentes concentraciones del inhibidor en condiciones estáticas**



**Figura B.1.** a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode ( $|Z|$  vs  $\log f$ ) c) Diagrama de Bode ( $\phi$  vs  $\log f$ ) del acero UNS S41425 inmerso durante 24 hrs en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con una concentración de 5 ppm del inhibidor.



**Figura B.2.** a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode ( $|Z|$  vs  $\log f$ ) c) Diagrama de Bode ( $\phi$  vs  $\log f$ ) del acero UNS S41425 inmerso durante 24 hrs en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  con una concentración de 10 ppm del inhibidor.



**Figura B.3.** a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode ( $|Z|$  vs  $\log f$ ) c) Diagrama de Bode ( $\phi$  vs  $\log f$ ) del acero UNS S41425 inmerso durante 24 hrs en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  con una concentración de 25 ppm del inhibidor

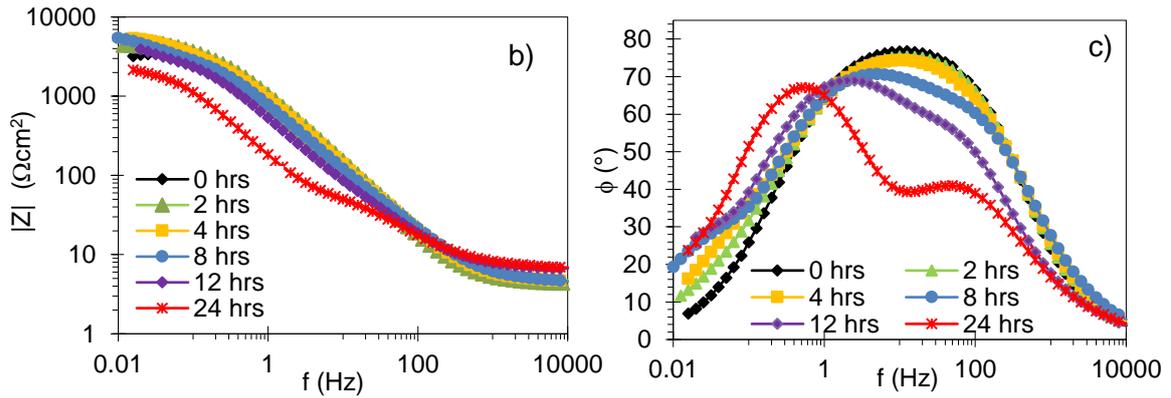


Figura B.3. Continuación.

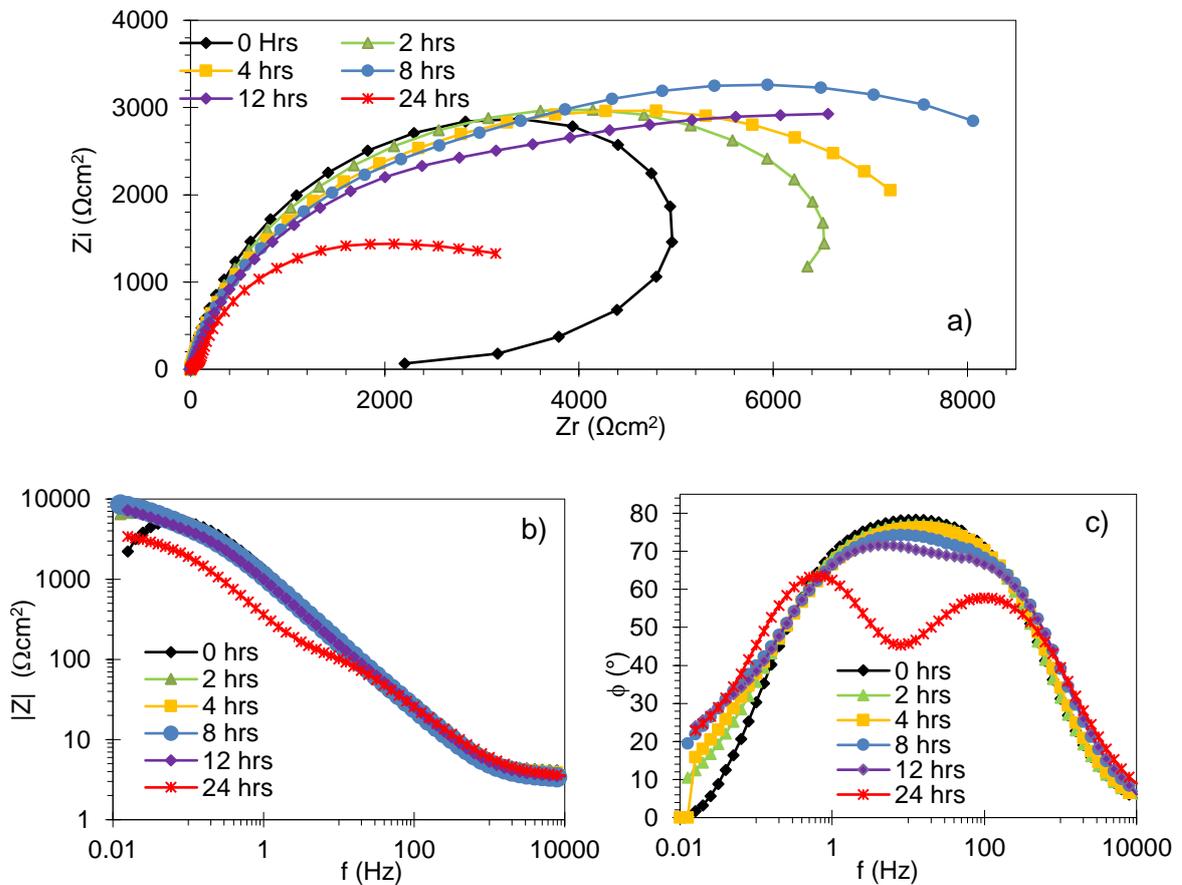
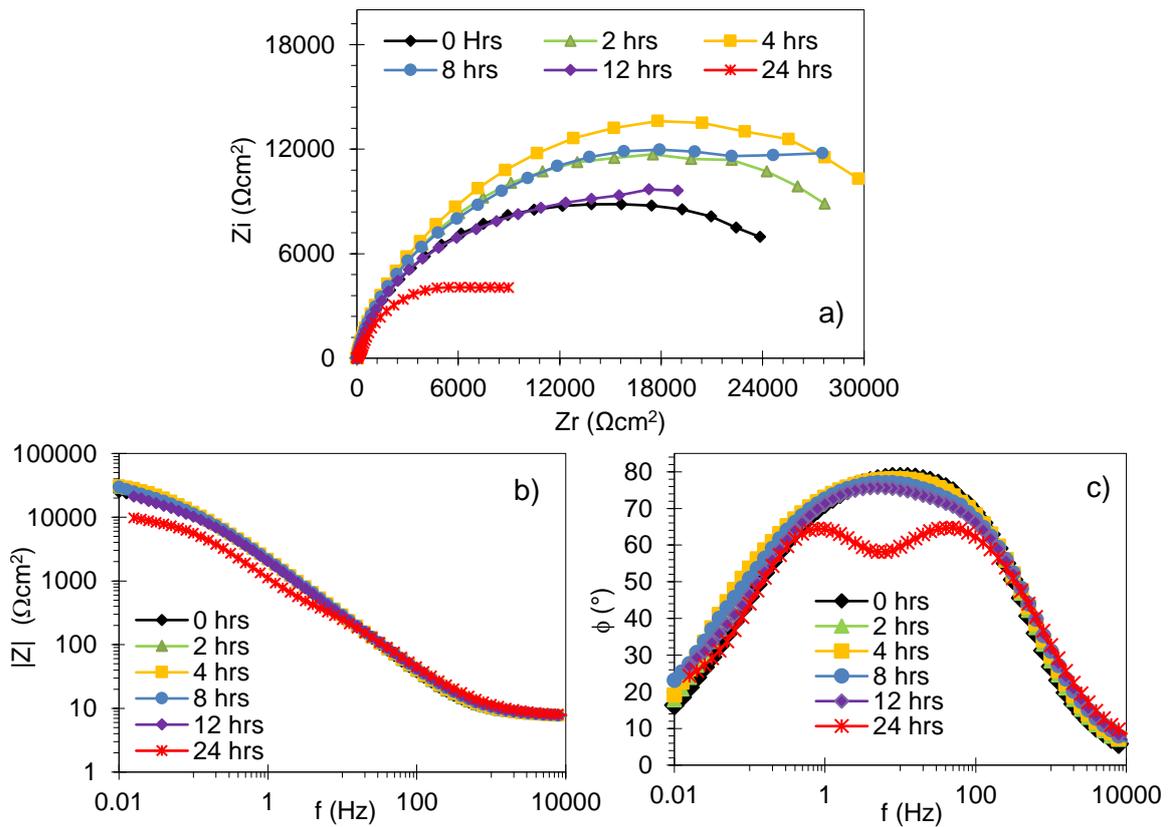
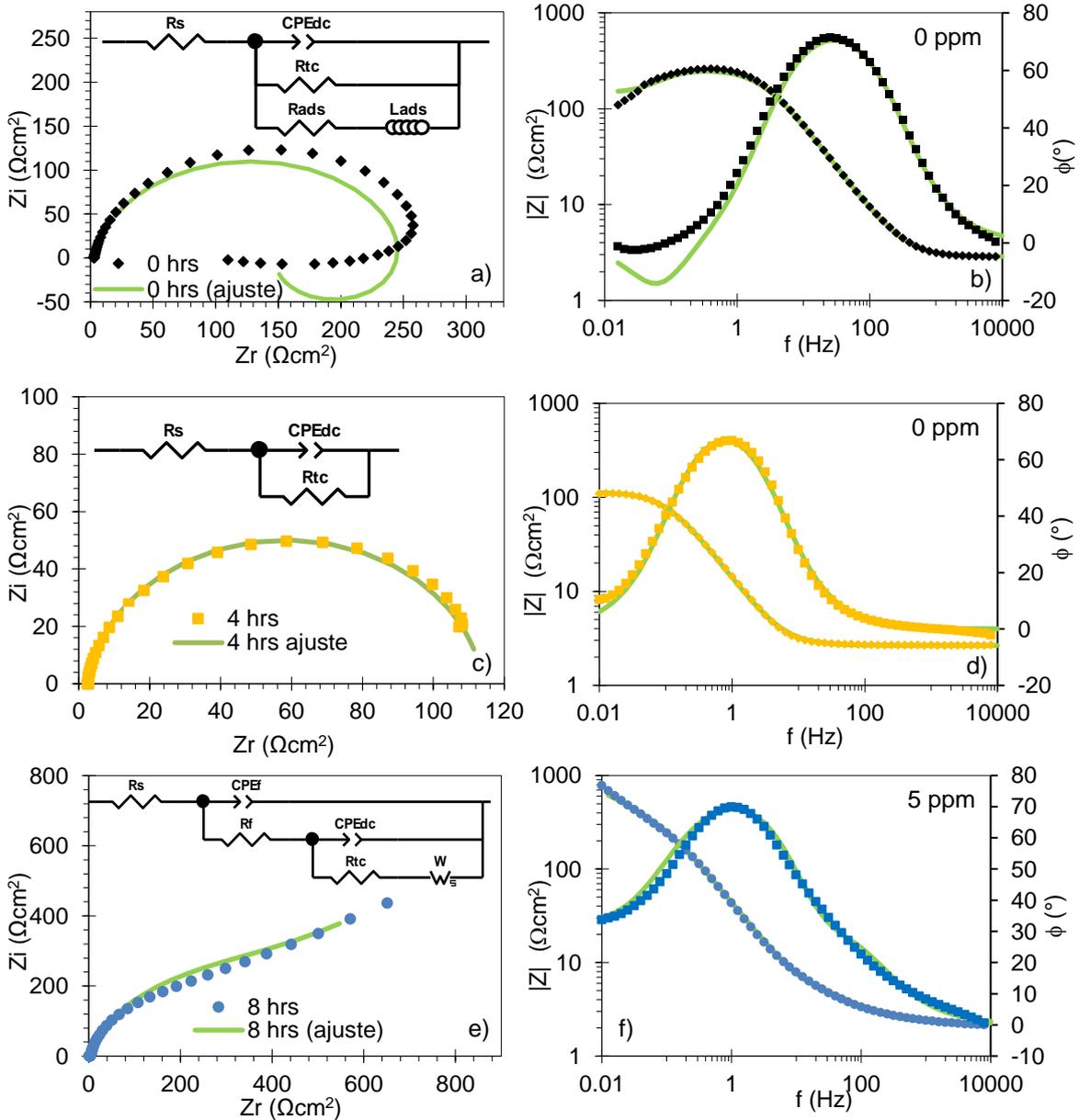


Figura B.4. a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode ( $|Z|$  vs log f) c) Diagrama de Bode ( $\phi$  vs log f) del acero UNS S41425 inmerso durante 24 hrs en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con una concentración de 50 ppm del inhibidor.



**Figura B.5.** a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode ( $|Z|$  vs  $\log f$ ) c) Diagrama de Bode ( $\phi$  vs  $\log f$ ) del acero UNS S41425 inmerso durante 24 hrs en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con una concentración de 100 ppm del inhibidor.

B.1 Ejemplos de los ajustes de los datos de EIS con los CEE.



**Figura B6.** Ejemplos de los ajustes de los datos de EIS del acero con los CEE utilizados para simular la interfase del acero UNS S41425 inmerso durante 24 hrs en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  a diferentes concentraciones del inhibidor. a), c) e) g) y i) Diagramas de Nyquist. b), d), f), h) y j) Diagramas de Bode

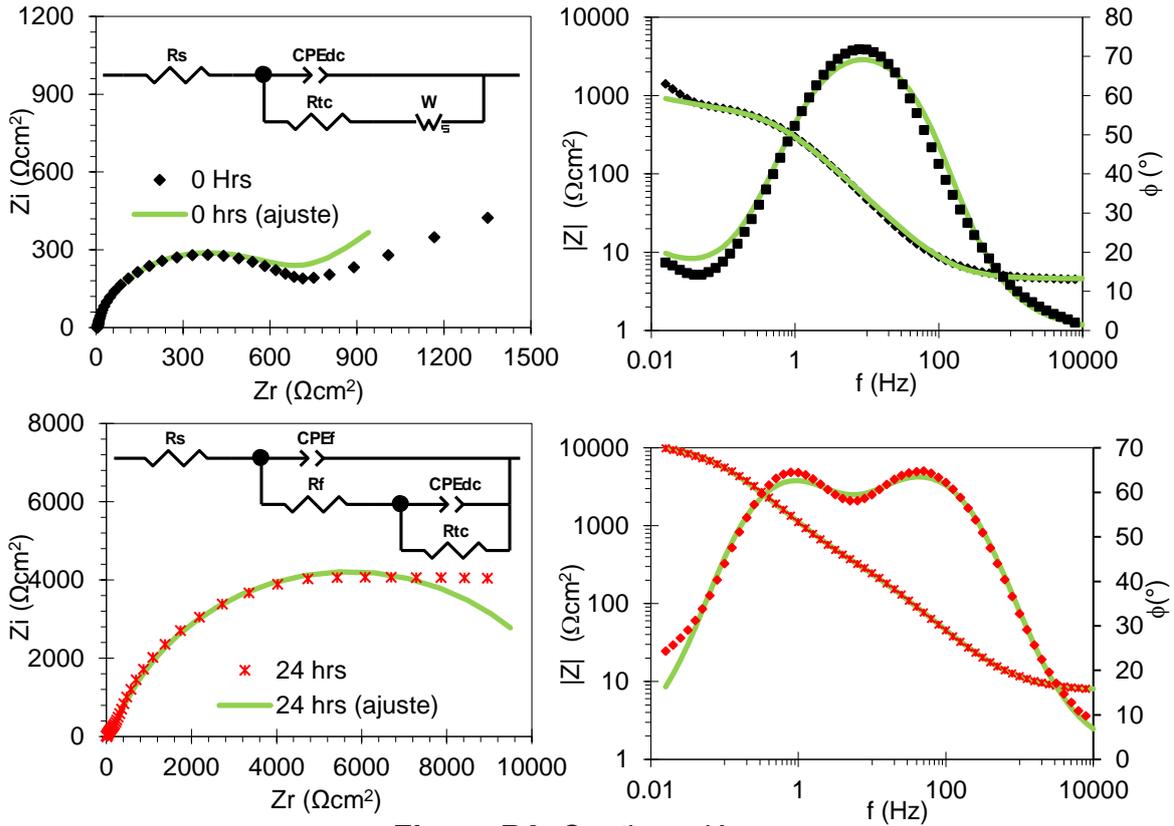


Figura B6. Continuación

**B.2 Parámetros electroquímicos de EIS a diferentes concentraciones del inhibidor en condiciones estáticas obtenidos a partir de los CEE.**

**Tabla B.1** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17a y 4.17b para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_3$  en ausencia del inhibidor.

Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega cm^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega cm^2$ )	$CPE_{dc-Y_0}$ ( $S^{\gamma}/\Omega cm^2$ )	$CPE_{dc-n}$	$R_{ads}$ ( $\Omega cm^2$ )	$L_{ads}$ (H/cm <sup>2</sup> )	$C_{dc}$ ( $\mu F/cm^2$ )
0	2.85	252.04	3.26E-04	0.91	336.78	1087.9	168.47
2	2.64	122.01	5.39E-03	0.94	--	--	4027.53
4	2.66	111.4	1.34E-02	0.93	--	--	10466.37
8	2.60	87.23	3.45E-02	0.93	--	--	28409.28
12	2.54	75.86	4.79E-02	0.92	--	--	39979.68
24	2.52	61.53	1.14E-01	0.91	--	--	100095.12

**Tabla B.2.** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17b y 4.17d y 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con una concentración de 5 ppm del inhibidor.

Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_f$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}n$	$R_{tc}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}n$	$\sigma$ ( $\Omega\text{s}^{-0.5}$ )	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	EI (%)
0	1.82				357.23	5.02E-04	0.95		345.14	29.44
2	2.13	10.33	1.06E-03	0.82	457.47	1.04E-03	0.96	84.62	842.08	73.32
4	2.12	9.47	1.97E-03	0.75	803.05	1.89E-03	0.96	74.98	1577.96	86.12
8	2.24	5.90	2.74E-03	0.80	453.63	1.83E-03	0.94	66.07	1364.40	80.77
12	1.53	1.93	2.12E-03	0.89	332.67	2.66E-03	0.92		1711.17	77.19
24	1.74	5.37	6.73E-03	0.76	422.23	4.74E-03	0.93		3316.62	85.42

**Tabla B.3.** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17c y 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con una concentración de 10 ppm del inhibidor.

Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_f$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}n$	$R_{tc}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}n$	$\sigma$ ( $\Omega\text{s}^{-0.5}$ )	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	EI (%)
0	4.58				640.14	5.51E-04	0.87	84.07	226.56	60.62
2	4.78				1383.3	6.25E-04	0.88	58.88	291.43	91.17
4	4.88	965.78	6.00E-04	0.89	1148.3	9.92E-04	0.85		392.52	90.29
8	6.65	1137.9	7.19E-04	0.91	2236.4	3.00E-03	0.72		664.77	96.1
12	4.76	20.51	6.62E-04	0.83	1302.5	4.10E-04	0.88		173.17	94.17
24	5.02	26.31	2.03E-03	0.76	859.93	1.17E-03	0.97		1022.44	92.84

**Tabla B.4** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con una concentración de 25 ppm del inhibidor.

Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_f$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}n$	$R_{tc}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}n$	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	EI (%)
0	4.67	4.09	5.28E-05	1	3841.9	1.35E-04	0.8	22.84	93.43
2	4.66	3556.7	1.83E-04	0.88	2016.2	1.14E-03	0.70	122.73	93.94
4	4.64	3844.7	2.03E-04	0.86	2697.6	1.12E-03	0.79	290.37	95.87
8	4.54	516.6	2.59E-04	0.81	3661.1	1.32E-05	1	13.182	97.61
12	6.64	279.04	3.62E-04	0.80	3765.6	4.40E-05	1	43.996	97.98
24	6.71	85.25	6.36E-04	0.72	2560.2	5.20E-04	1	520.15	97.56

**Tabla B.5** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con una concentración de 50 ppm del inhibidor.

Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_f$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}n$	$R_{tc}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}n$	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	EI (%)
0	4.03	5.18	7.76E-05	0.94	6641.1	6.66E-05	0.8	8.64	96.2
2	4.02	5523.9	1.46E-04	0.89	2391.1	6.04E-04	0.74	79.61	94.89
4	3.71	5459.6	1.55E-04	0.88	3277.5	7.62E-04	0.83	236.12	96.60
8	3.20	5981.4	1.79E-04	0.85	4847.1	9.63E-04	0.81	262.87	98.20
12	3.40	87.431	1.08E-04	0.90	6623.9	1.13E-04	0.73	6.10	98.85
24	3.33	159.53	2.14E-04	0.81	3658.4	4.14E-04	0.88	168.61	98.31

**Tabla B.6** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con una concentración de 100 ppm del inhibidor.

Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_f$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}n$	$R_{tc}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}n$	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	EI (%)
0	7.95	12646	8.50E-05	0.90	14472	1.62E-04	0.72	13.73	98.25
2	7.82	15771	8.46E-05	0.89	17255	1.30E-04	0.75	13.61	99.29
4	7.78	18844	8.69E-05	0.88	17735	1.45E-04	0.81	30.57	99.37
8	7.73	20676	9.31E-05	0.86	15100	3.39E-04	0.84	114.76	99.42
12	7.77	18675	9.97E-05	0.85	9761.7	7.92E-04	1	791.92	99.22
24	7.71	786.8	1.18E-04	0.81	10446	9.26E-05	0.84	23.14	99.41

**C. Parámetros electroquímicos de EIS a diferentes concentraciones del inhibidor en condiciones hidrodinámicas obtenidos a partir de los CEE.**

**Tabla C.1** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17a y 4.17b para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sin el inhibidor a una velocidad de flujo de 0 RPM.

Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}n$	$R_{ads}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$L_{ads}$ (H/cm <sup>2</sup> )	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
0	2.65	66.197	0.00114	0.92	97.5	295.43	668.5
2	2.62	34.578	0.02326	0.89	--	--	16513.04
4	3.34	30.599	0.04731	0.88			36560.83
8	5.20	24.648	0.1024	0.85			88650.91
12	4.87	21.638	0.1537	0.84			139827.31
24	4.92	21.618	0.3058	0.83			318837.27

**Tabla C.2** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17a, 4.17b y 4.17c para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sin el inhibidor a una velocidad de flujo de 100 RPM.

Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc-Y_0}$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc-n}$	$R_{ads}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$L_{ads}$ (H/cm <sup>2</sup> )	$\sigma$ ( $\Omega\text{s}^{-0.5}$ )	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
0	1.63	25.92	0.001879	0.94	42.37	132.07		1281.21
2	1.8	7.42	0.05340	0.91				41584.94
4	2.16	10.77	0.12065	0.82				87184.09
8	3.31	11.74	0.17867	0.89			5.96	162563.31
12	4.37	20.20	0.16717	0.97			3.98	164646.15
24	3.7	62.38	0.17599	0.89				166028.29

**Tabla C.3** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17a, 4.17b y 4.17c para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sin el inhibidor a una velocidad de flujo de 1000 RPM.

Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc-Y_0}$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc-n}$	$R_{ads}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$L_{ads}$ (H/cm <sup>2</sup> )	$\sigma$ ( $\Omega\text{s}^{-0.5}$ )	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
0	2.23	69.32	0.000879	0.89	60.17	121.6		410.92
2	2.39	6.85	0.02774	0.96				24765.51
4	2.42	6.68	0.10313	0.87				80060.07
8	2.72	12.89	0.12338	0.92			9.50	109704.75
12	2.41	24.14	0.12168	0.86			7.1	98210.53
24	2.38	23.55	0.10176	0.94			6.3	92939.92

**Tabla C.4** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17a, 4.17b y 4.17c del acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sin el inhibidor a una velocidad de flujo de 2000 RPM.

Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc-Y_0}$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc-n}$	$R_{ads}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$L_{ads}$ (H/cm <sup>2</sup> )	$\sigma$ ( $\Omega\text{s}^{-0.5}$ )	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
0	1.47	33.74	0.001843	0.93	46.01	168.19		1161.12
2	2.78	5.6	0.05907	0.88				43459.74
4	1.89	3.51	0.11646	0.97			6.70	110713.67
8	1.67	4.71	0.11285	1			4.63	112850
12	2.73	14.10	0.11267	0.81			3	83212.34
24	5.13	80.44	0.10379	0.82			1.5	88833.3

**Tabla C.5** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con 100 ppm del inhibidor.

Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_f$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f$ n	$R_{tc}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}$ n	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	EI (%)
0	4.36	482.5	0.001107	0.84	1308.1	0.002470	0.81	853.17	94.94
2	3.73	706.08	0.001189	0.82	1546.5	0.001219	0.7	120.87	97.76
4	3.33	99.74	0.000925	0.86	2137.5	0.000804	0.7	63.54	98.56
8	3.13	42	0.000791	0.87	1794.5	0.001301	0.72	159.55	98.62
12	3.26	45.15	0.000792	0.87	1505	0.001548	0.79	383.67	98.56
24	3.95	45.25	0.000888	0.84	1168.9	0.003170	0.88	1718.09	98.15

**Tabla C.6** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17b y 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con 100 ppm del inhibidor a una velocidad de flujo de 100RPM

Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_f$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f$ n	$R_{tc}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}$ n	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	EI (%)
0	1.96				585.33	4.41E-04	0.87	161.21	95.57
2	2.07	886.44	0.000658	0.86	1075.9	0.00102	0.65	37.62	99.31
4	1.96	660.34	0.000684	0.842	938.7	0.001148	0.7	84.14	98.85
8	1.77	193.78	8.14E-04	0.79	1055.6	0.000356	0.64	5.85	98.88
12	1.88	86.91	0.000622	0.82	1048.3	0.000682	0.78	103.52	98.07
24	2	59.61	0.000605	0.81	740.41	2.15E-03	0.87	961.37	91.57

**Tabla C.7** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17b y 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con 100 ppm del inhibidor a una velocidad de flujo de 1000RPM

Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_f$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f$ -n	$R_{tc}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}$ -n	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	EI (%)
0	1.69				741.04	0.000675	0.88	289.73	90.64
2	1.34	249.64	0.000641	0.89	1753.8	0.000402	0.6	2.66	99.61
4	1.28	250	6.75E-04	0.88	907.48	0.000471	0.65	8.69	99.26
8	1.28	84.75	6.00E-04	0.88	1087.6	3.08E-04	0.7	10.67	98.81
12	1.31	19.24	5.77E-04	0.87	1748.3	2.48E-04	0.67	5.29	98.62
24	0.47	1.42	0.000189	0.50	1747.6	7.25E-04	0.79	93.59	98.65

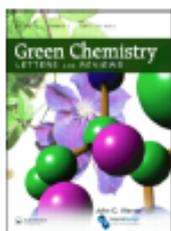
**Tabla C.8.** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con el CEE de la figura 4.17b y 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con 100 ppm del inhibidor a una velocidad de flujo de 2000RPM

Tiempo (h)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_f$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}n$	$R_{tc}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}n$	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	EI (%)
0	2.08				1928.3	0.000724	0.84	213.03	98.25
2	2.54	125.18	6.29E-04	0.86	1449.2	0.000289	0.80	49.25	99.61
4	3.44	9.41	7.89E-04	0.76	849.51	0.000290	0.86	92.97	99.5
8	2.75	26.64	1.25E-03	0.72	1960.8	0.000161	0.92	85.48	99.76
12	1.98	77.20	1.23E-03	0.76	1783.9	0.000152	1	152.62	99.21
24	1.79	66.93	0.001397	0.72	1996.3	6.01E-04	0.92	322.23	95.97

**D. Parámetros electroquímicos de EIS a diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT obtenidos a partir de los CEE.**

**Tabla D.1** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de los datos de EIS con los CEE de la figura 4.17b y 4.17e para el acero UNS S41425 en la solución A NACE con  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT.

Punto	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_f$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_f\text{-}n$	$R_{tc}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}Y_0$ ( $\text{S}^n/\Omega\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{dc}\text{-}n$	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	EI (%)
0 ppm									
T0	1.42				35.03	1.69E-02	0.88	10052.32	
ZE	1.40				51.48	3.80E-02	0.89	26486.04	
YS	1.47				49.38	3.84E-02	0.88	26085.29	
ZP	1.36				109.75	3.97E-02	0.90	28951.52	
UTS	1.37				132.66	4.34E-02	0.88	29523.66	
AF	1.40				147.22	4.07E-02	0.88	27755.28	
5 ppm									
T0	3.33	70.76	4.72E-03	0.85	351.26	3.91E-03	1	3905.30	90.03
ZE	1.7	9.73	3.71E-03	0.89	66.75	3.30E-03	0.95	2611.70	22.88
YS	1.89	10.01	8.85E-03	0.86	121.39	1.12E-02	1	11181.00	59.32
ZP	1.58	6.74	1.56E-02	0.74	162.04	5.38E-03	0.94	4075.43	46.41
UTS	1.77	3.28	6.31E-03	0.93	73.07	1.12E-02	0.95	9052.53	-50.18
AF	1.55	5.08	1.72E-02	0.77	89.8	7.14E-03	1	7142.00	-22.22
25 ppm									
T0	1.33	9.91	9.48E-03	0.87	53.70	1.11E-03	0.81	3421.33	69.23
ZE	1.29	105.83	1.10E-02	0.85	325.80	3.65E-02	0.99	3328.51	71.61
YS	1.32	58.91	1.25E-02	0.84	118.59	2.53E-04	1	3287.08	52.92
ZP	1.39	103.16	1.13E-02	0.87	168.27	8.05E-03	1	8280.90	39.61
UTS	1.35	3.54	7.54E-03	0.88	198.76	5.37E-03	0.86	2878.90	16.30
AF	1.47	14.65	8.74E-03	0.85	438.75	3.85E-03	0.82	1256.35	66.45
50 ppm									
T0	2.31	82.59	1.31E-03	0.84	1002.50	8.36E-03	1	8357.30	96.51
ZE	8.73	82.40	4.87E-04	1.00	503.45	2.45E-03	1	2453.60	89.77
YS	2.11	66.62	1.59E-03	0.80	1089.30	8.69E-03	1	8689.10	95.47
ZP	2.44	61.66	2.30E-03	0.77	966.24	6.63E-03	1	6631.00	88.64
UTS	1.97	88.36	4.91E-03	0.66	867.30	5.83E-03	1	5828.30	84.70
AF	2.12	40.70	3.08E-03	0.69	656.58	4.84E-03	1	4840.90	77.58
100 ppm									
T0	1.70	69.70	6.40E-04	1.00	365.28	2.65E-03	1	2645.50	90.41
ZE	1.45	40.44	1.71E-03	1.00	98.35	7.36E-03	1	7359.69	47.66
YS	6.17	65.25	8.92E-04	1.00	551.78	3.84E-03	1	3840.50	91.05
ZP	1.23	19.16	9.83E-03	0.87	248.83	3.29E-03	1	3267.97	55.89
UTS	1.21	43.71	9.92E-03	0.86	222.95	5.66E-03	1	5656.60	40.50
AF	1.23	14.77	7.70E-03	0.89	455.00	4.07E-03	0.99	3934.96	67.64



## Green Chemistry Letters and Reviews

ISSN: 1751-8253 (Print) 1751-7192 (Online) Journal homepage: <https://www.tandfonline.com/doi/tgcl20>

## Use of an imidazol synthesized from palm oil as a corrosion inhibitor for a supermartensitic stainless steel in H<sub>2</sub>S

A. Carmona-Hernandez, E. Vazquez-Velez, J. Uruchurtu-Chavarin, J. G. Gonzalez-Rodriguez & L. Martinez-Gomez

To cite this article: A. Carmona-Hernandez, E. Vazquez-Velez, J. Uruchurtu-Chavarin, J. G. Gonzalez-Rodriguez & L. Martinez-Gomez (2019) Use of an imidazol synthesized from palm oil as a corrosion inhibitor for a supermartensitic stainless steel in H<sub>2</sub>S, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 12:1, 89-99, DOI: [10.1080/17518253.2019.1578997](https://doi.org/10.1080/17518253.2019.1578997)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/17518253.2019.1578997>



© 2019 The Author(s). Published by Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group



Published online: 19 Feb 2019.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 607



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Citing articles: 1 View citing articles [↗](#)

Full Terms & Conditions of access and use can be found at  
<https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=tccl20>



## Effect of Flow Condition on the H<sub>2</sub>S Corrosion Inhibition of a Supermartensitic Stainless Steel with a Gemini Surfactant

A. Carmona-Hernandez<sup>1</sup> · E. Vazquez-Velez<sup>2</sup> · J. Uruchurtu<sup>1</sup> · J. G. Gonzalez-Rodriguez<sup>1</sup>Received: 4 June 2020 / Revised: 12 August 2020 / Accepted: 25 August 2020  
© Springer Nature Switzerland AG 2020

### Abstract

A nonionic Gemini surfactant obtained from palm oil has been used as corrosion inhibitor of UNS S41425-type supermartensitic stainless steel in an H<sub>2</sub>S-containing environment under hydrodynamic conditions at 50 °C. Techniques involved potentiodynamic polarization curves, linear polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy measurements. Results have shown that under static conditions, the best inhibitor performance was obtained by applying 25 ppm and it affected both anodic and cathodic electrochemical reactions. Under hydrodynamic conditions, in the absence or presence of inhibitor, the corrosion rate increased with an increase in the rotating speed due to an enhancement in the reactants and inhibitor mass transfer.

**Keywords** H<sub>2</sub>S corrosion · Green inhibitor · Hydrodynamic conditions

### 1 Introduction

Martensitic stainless steels are commonly used in oil and gas industry. They possess good mechanical and corrosion resistance properties with lower production costs compared to duplex stainless steels [1]. These high-performance attributes allow them to be used in a large range of conditions including severe environments. In some cases, however, martensitic stainless steels such as EN 1.4542, also known as 17-4 PH, present failure in service [2]. These failures are, as expected, dependent on the environment aggressiveness. For instance, the EN 1.4418 grade presents a well-defined and protective passive behavior in sour media with pH value larger than 4 [3–8]. On the other hand, at lower pH, passivity is hindered, corrosion products are formed and failures can occur. The use of organic corrosion inhibitors is a common practice for fighting corrosion due to their ability to form coordinate covalent bonds with underlying metal [9, 10]. However, due to serious environmental concerns, viability,

price, toxicity, etc., there has been a lot of research on the use of the naturally occurring compounds obtained from plant seeds, roots or flowers, which are called “green inhibitors” [11–18]. In particular, compounds synthesized from the fatty acids contained in different seeds have also been subject of research since compounds with good corrosion inhibition properties have been discovered [19–21]. For instance, an amide type of corrosion inhibitor extracted from the fatty acids contained in the coffee bagasse was used for the corrosion inhibition of Cu in 3% NaCl solution obtaining corrosion efficiency values as high as 95% which increased with its concentration but decreased with the testing temperature [20]. In another research work, Salinas-Solano obtained an imidazoline from the fatty oils contained in the wasted rice bran to be used as CO<sub>2</sub>-corrosion inhibitor for 1018 carbon steel, resulting in its efficiency increasing with its concentration up to 5 ppm of inhibitor and decreasing with a further increase in the inhibitor concentration [21]. In this sense, the goal of this research work is to evaluate a nonionic Gemini surfactant extracted from the fatty oil contained in the palm oil to be used as corrosion inhibitor for a supermartensitic stainless steel exposed to an H<sub>2</sub>S-containing environment under hydrodynamic conditions.

✉ J. G. Gonzalez-Rodriguez  
jgorzalez@uaem.mx

<sup>1</sup> Universidad Autónoma del Estado de Morelos, CIICAP, Av. Universidad 1001, 62209 Cuernavaca, MOR, Mexico

<sup>2</sup> Instituto de Ciencias Físicas, UNAM Campus Morelos, Av. Universidad S/N, CP 62210 Cuernavaca, MOR, Mexico