

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN
INDUSTRIAL**



**UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA**



isiry

Instituto de Seguridad Industrial,
Radiofísica y Medioambiental

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN
TERMOGALVÁNICA Y COMPORTAMIENTO
PASIVO DEL ALLOY 31 EN MÁQUINAS DE
ABSORCIÓN DE LiBr MEDIANTE TÉCNICAS
ELECTROQUÍMICAS**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Ramón Manuel Fernández Domene

Dirigida por:

Dr. D. José García Antón

Dra. D^a. Encarna Blasco Tamarit

Valencia, mayo de 2014



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

DEPARTAMENTO
DE INGENIERÍA
QUÍMICA Y NUCLEAR

D. JOSÉ GARCÍA ANTÓN y D^a. ENCARNA BLASCO TAMARIT, Catedrático de Universidad y Contratado Doctor del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia.

CERTIFICAN:

Que el Ingeniero Químico D. RAMÓN MANUEL FERNÁNDEZ DOMENE ha realizado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia y bajo nuestra dirección, el siguiente trabajo para optar al Grado de Doctor en Ingeniería Química: "ESTUDIO DE LA CORROSIÓN TERMOGALVÁNICA Y COMPORTAMIENTO PASIVO DEL ALLOY 31 EN MÁQUINAS DE ABSORCIÓN DE LiBr MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS".

Y para que así conste firman la presente en Valencia a Mayo de 2014.

Fdo. Dr. D. José García Antón

Fdo. Dra. D^a. Encarna Blasco Tamarit

Agradecimientos

Llegados a este punto, quisiera dar las gracias a las personas que durante esta etapa me han dado su apoyo y han ayudado a que esta Tesis Doctoral saliese adelante.

A mis directores de Tesis, el Dr. José García Antón y la Dra. Marién Blasco Tamarit, por haber confiado en mí para la realización de esta Tesis Doctoral y por todo su apoyo e inestimable ayuda durante todo este tiempo.

Al profesor Robert Akid de la School of Materials (University of Manchester) por haberme acogido en sus laboratorios durante mi estancia predoctoral y haberme permitido disfrutar de una magnífica experiencia.

A Dioni, por toda la ayuda prestada, en especial durante los primeros pasos en esto de la investigación, y por sus buenos consejos.

A mis amigos de aventuras del Barracón (en el sentido de las agujas del reloj desde mi sitio): Jordi, César, Carlos, Vir, Isaac y Tepe, y a Lupita. Muchas gracias por todos los buenos momentos compartidos (serán muchos más en el futuro, sea donde sea), por vuestro apoyo incondicional y por vuestra habilidad para sacarme sonrisas incluso en los peores momentos!

Al resto de gente del grupo de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (IEC), en especial a Rafa (*cerveceando everywhere*), María, Rita y Clara. A Anna, Emma y Montse, por todos los buenos consejos que me han dado y por su apoyo, especialmente en los malos momentos.

A toda la gente del *Mill* en Manchester. Muchas gracias por la excelente acogida y por haberme enseñado lo sencillo que resulta ser feliz, aún lejos de casa, si estás rodeado de buenas personas.

A la gente de la Secta de IQ (Tepe, tu dos veces), en especial a María Cruz (*es que me llamo así*) por su amistad y por haber sido un auténtico pilar sobre el que me he podido apoyar muchas veces para no caerme.

A Nuria por todos los momentos inolvidables compartidos. A mis amigos de El Baúl por su amistad, que es una de las cosas más valiosas que tengo. Muchas gracias por haberme regalado tantos y tantos buenos momentos en mi vida.

A mi familia. A mis abuel@s, tí@s, prim@s y a mis padrinos. A mis padres y a mi hermana. Sois lo más importante que hay en mi vida. Sin vosotros, sin vuestras enseñanzas y amor incondicional no habría llegado a este punto de mi vida ni sería la persona que hoy soy. Me lo habéis dado todo. Es un placer para mí el poder daros las gracias por ello y poder dedicaros este trabajo.

INDICE

INDICE GENERAL

I. Introducción

I.1. MÁQUINAS DE ABSORCIÓN DE LiBr	1
I.1.1. Introducción.....	1
I.1.2. Máquinas de absorción y máquinas de compresión.	2
I.1.3. La mezcla agua/bromuro de litio.....	4
I.1.4. Funcionamiento básico de una instalación frigorífica de absorción.	6
I.1.5. Ventajas y limitaciones de las máquinas de absorción.	11
I.2. FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN Y PROBLEMÁTICA ASOCIADA	13
I.2.1. Los costes de la corrosión.....	14
I.2.2. Problemas de corrosión en las máquinas de absorción de LiBr.....	15
I.2.3. Teoría general de las celdas de corrosión.	16
<i>I.2.3.1. Celdas galvánicas.</i>	<i>17</i>
<i>I.2.3.2. Celdas de concentración.</i>	<i>19</i>
<i>I.2.3.3. Celdas de temperatura o celdas termogalvánicas.</i>	<i>20</i>
<i>I.2.3.4. Celdas de película superficial.....</i>	<i>20</i>
<i>I.2.3.5. Celdas de corrosión complejas.</i>	<i>21</i>
I.3. CORROSIÓN TERMOGALVÁNICA.....	22
I.3.1. Definición.	22
I.3.2. Potenciales termogalvánicos y el efecto Seebeck.....	24
I.4. COMPORTAMIENTO PASIVO DE METALES Y ALEACIONES	28
I.4.1. Crecimiento de las películas pasivas.	30
<i>I.4.1.1. Modelo de Cabrera-Mott.</i>	<i>32</i>
<i>I.4.1.2. Modelo de Fehlnert y Mott.....</i>	<i>35</i>
<i>I.4.1.3. Modelo de Vetter y Gorn.....</i>	<i>36</i>
<i>I.4.1.4. Point Defect Model.</i>	<i>37</i>
<i>I.4.1.5. Comparación de modelos.....</i>	<i>51</i>
I.5. REFERENCIAS	53
II. Objetivos.....	59

INDICE

III. Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

III.1. INTRODUCCIÓN A LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICA (EIS).....	63
III.1.1. Validación de los datos de EIS a partir de las transformaciones de Kramers-Kroning.	67
III.2. DISEÑO DE LA CELDA TERMOGALVÁNICA Y SELECCIÓN DEL SEPARADOR. ANTECEDENTES	69
III.2.1. Definiciones previas.....	69
<i>III.2.1.1. Thermal liquid junction potential (TLJP).....</i>	<i>69</i>
<i>III.2.1.2. Isothermal liquid junction potential (ILJP).....</i>	<i>71</i>
III.2.2. Antecedentes.	72
<i>III.2.2.1. Celdas termogalvánicas empleadas en otros estudios</i>	<i>72</i>
<i>III.2.2.2. Ventajas e inconvenientes de las celdas descritas.....</i>	<i>78</i>
III.2.3. Diseño de la celda termogalvánica.	80
III.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	84
III.3.1. Materiales empleados y disoluciones de trabajo.....	84
<i>III.3.1.1. Aceros inoxidables. Alloy 31.....</i>	<i>84</i>
<i>III.3.1.2. Cobre.....</i>	<i>87</i>
<i>III.3.1.3. Diseño de los electrodos de trabajo</i>	<i>89</i>
<i>III.3.1.4. Preparación de los electrodos de trabajo</i>	<i>89</i>
<i>III.3.1.5. Disoluciones de trabajo.....</i>	<i>90</i>
III.3.2. Descripción de los ensayos realizados para el estudio de la corrosión termogalvánica.	90
<i>III.3.2.1. Curvas de polarización potenciodinámicas</i>	<i>90</i>
<i>III.3.2.2. Ensayos a circuito abierto (ZRA).....</i>	<i>91</i>
<i>III.3.2.3. Medidas de EIS.....</i>	<i>93</i>
III.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	94
III.4.1. Corrosión termogalvánica del Alloy 31 en disoluciones de LiBr. Estudio de la influencia del gradiente de temperatura y de concentración.	94
<i>III.4.1.1. Influencia del gradiente de temperatura</i>	<i>94</i>
<i>III.4.1.2. Influencia del gradiente de concentración</i>	<i>125</i>
III.4.2. Corrosión termogalvánica del cobre en disoluciones de LiBr. Estudio de la influencia del gradiente de temperatura y de concentración.	132
<i>III.4.2.1. Influencia del gradiente de temperatura</i>	<i>132</i>
<i>III.4.2.2. Influencia del gradiente de concentración</i>	<i>158</i>

INDICE

III.4.3. Influencia de la corrosión termogalvánica sobre el acoplamiento galvánico del Alloy 31 y el cobre en condiciones reales de operación.....	164
III.5. CONCLUSIONES.....	169
III.6. REFERENCIAS	172
 IV. Pasividad del Alloy 31. Modelo de formación.	
IV.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	182
IV.1.1. Materiales empleados y disoluciones de trabajo.....	182
IV.1.2. Descripción de los ensayos realizados para el estudio de la pasivación del Alloy 31.	182
<i>IV.1.2.1. Determinación de la polarizabilidad de la interfase película/electrolito, α.</i>	<i>182</i>
<i>IV.1.2.2. Ensayos potencioestáticos de pasivación.....</i>	<i>183</i>
IV.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	184
IV.2.1. Cálculo de la polarizabilidad de la interfase película/electrolito, α.....	184
IV.2.2. Ensayos potencioestáticos de pasivación. Criterio de diagnóstico del PMD para i_{SS}.	190
IV.2.3. Determinación de los parámetros cinéticos para la formación de vacantes catiónicas e influencia de la temperatura.....	195
IV.3. CONCLUSIONES.....	198
IV.4. REFERENCIAS	199
 V. Pasividad del Alloy 31. Propiedades semiconductoras y estructura electrónica	
V.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	201
V.1.1. Fundamentos de semiconductores.	202
V.1.2. La interfase película pasiva/electrolito.	206
<i>V.1.2.1. Capacitancia y carga de un electrodo metálico (conductor).....</i>	<i>206</i>
<i>V.1.2.2. Descripción de la doble capa eléctrica.....</i>	<i>207</i>
<i>V.1.2.3. La interfase semiconductor/electrolito.</i>	<i>209</i>
V.1.3. Análisis de Mott-Schottky.	217

INDICE

V.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	218
V.2.1. Materiales empleados y disoluciones de trabajo.....	218
V.2.2. Descripción de los ensayos realizados para el estudio de las propiedades semiconductoras de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31.....	219
<i>V.2.2.1. Influencia de la composición de las películas pasivas sobre su comportamiento semiconductor.</i>	<i>219</i>
<i>V.2.2.2. Influencia de la temperatura sobre las propiedades semiconductoras y la estructura electrónica de las películas pasivas.....</i>	<i>221</i>
V.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	222
V.3.1. Influencia de la composición de los aceros sobre el comportamiento semiconductor de las películas pasivas.....	222
<i>V.3.1.1. Acero al carbono.</i>	<i>224</i>
<i>V.3.1.2. AISI 430, 304 y 316.....</i>	<i>224</i>
<i>V.3.1.3. Alloy 33 y Alloy 31.....</i>	<i>227</i>
V.3.2. Estructura electrónica de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31.	231
<i>V.3.2.1. Modelo de bandas.....</i>	<i>231</i>
<i>V.3.2.2. Impacto de la formación de regiones de carga espacial en los modelos de formación de películas pasivas.</i>	<i>234</i>
V.3.3. Influencia de la temperatura sobre las propiedades semiconductoras y la estructura electrónica de las películas pasivas.	238
V.4. CONCLUSIONES	258
V.5. REFERENCIAS.....	259
<i>VI. Pasividad del Alloy 31. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)</i>	
VI.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	265
VI.1.1. La impedancia de Warburg. Difusión semi-infinita.	266
VI.1.2. Difusión de partículas en regiones de longitud finita. La impedancia de Warburg finita.	268
VI.1.3. Representación de la impedancia de Warburg a partir de líneas de transmisión de longitud finita.	277

INDICE

VI.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	279
VI.2.1. Materiales empleados y disoluciones de trabajo.....	279
VI.2.2. Descripción de los ensayos realizados para el estudio de impedancia de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31.....	279
VI.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	279
VI.3.1. Análisis de los espectros de EIS.....	279
VI.3.2. Selección de los circuitos eléctricos equivalentes	282
VI.3.3. Influencia de la temperatura y del potencial de formación sobre los parámetros de los circuitos equivalentes.....	295
VI.3.4. Influencia de la temperatura en el comportamiento pasivo del Alloy 31... 	302
VI.4. CONCLUSIONES.....	304
VI.5. REFERENCIAS	305
<i>VII. Conclusiones</i>	
VII.1. CONCLUSIONES	307
VII.1.1. Capítulo III: Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre.....	307
VII.1.2. Capítulo IV: Pasividad del Alloy 31. Modelo de formación.	311
VII.1.3. Capítulo V: Pasividad del Alloy 31. Propiedades semiconductoras y estructura electrónica.	312
VII.1.4. Capítulo VI: Pasividad del Alloy 31. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).	314
VII.2. CONCLUSIONS	315
VII.2.1. Chapter III: Thermogalvanic corrosion of Alloy 31 and copper.	315
VII.2.2. Chapter IV: Passivity of Alloy 31. Formation model.....	318
VII.2.3. Chapter V: Passivity of Alloy 31. Semiconducting properties and electronic structure.....	319
VII.2.4. Chapter VI: Passivity of Alloy 31. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).....	321
<i>Resumen</i>	323
<i>Abstract</i>	325
<i>Resum</i>	327

I

Introducción

The Corrosion of Metals is an evil which must have troubled mankind from the earliest times, although the evil has tended to increase rather than to lessen with the passage of years. It is probable that at the Dawn of History, when only the noble, easily reducible metals were available for use, the corrosion of metallic implements was less a serious factor in restricting their life than mechanical wear and tear. But as soon as the employment of iron became general, the tendency of that metal to "rust" must have forced itself upon the attention of all who used it.

Ulick Richardson Evans (1889-1980)
U.R. Evans, *The Corrosion of Metals* (1924).

I.1. MÁQUINAS DE ABSORCIÓN DE LiBr

I.1.1. Introducción.

La realización de la primera máquina de absorción, llevada a cabo por Ferdinand Carré (1857), y su presentación en la Exposición Universal de Londres, provocó una gran conmoción, no sólo por el hecho de la "fabricación industrial del frío", sino también por la paradoja de utilizar calor en dicha producción. Posteriormente, su hermano Edmond Carré ponía a punto una nueva máquina para el enfriamiento de bebidas que seguía el mismo procedimiento. El apellido Carré había entrado en la historia de la producción de frío como uno de sus pilares básicos, tanto por su aportación de un método de producción, como por ser los primeros en utilizar amoníaco como fluido refrigerante.

Sea por el hecho de su temprana, y relativamente fácil puesta a punto, o por las dificultades tecnológicas asociadas a la construcción de compresores de utilización fiable, la máquina frigorífica de absorción vivió una época de esplendor, rota por la introducción en el mercado de instalaciones de compresión de mayores prestaciones energéticas, lo que relegó a la absorción a dominios muy reducidos de aplicación asociados a la posibilidad de aprovechar una fuente residual de calor de bajo coste.

CAPITULO I

La mayoría de las construcciones comerciales y residenciales son en este momento refrigeradas utilizando sistemas de compresión de vapor que emplean refrigerantes con base de fluorocarbono. Sin embargo, con el acuerdo de Montreal (1992) se establece la retirada paulatina de los clorofluorocarbonos (CFCs), así como de sus derivados (HCFCs), debido a la responsabilidad que tienen en la destrucción de la capa de ozono. Además del agotamiento de la capa de ozono, se encuentra una potencial modificación de la temperatura ambiental, producto del efecto invernadero, pues se ha estimado que la aportación de los CFCs a este efecto puede llegar al 20% sobre el total de los gases atmosféricos.

Así, mientras muchas unidades de refrigeración se están modificando para utilizarlas nuevamente empleando sustitutos de los CFCs, otras están siendo directamente reemplazadas. La refrigeración por absorción es una tecnología que está preparada para llenar el inminente vacío.

I.1.2. Máquinas de absorción y máquinas de compresión.

Las máquinas frigoríficas de absorción se integran dentro del mismo grupo de producción de frío que las convencionales de compresión, ya que el efecto de “generación de frío”, o absorción de calor a baja temperatura, se consigue por evaporación de un líquido a baja presión. La diferencia entre estos dos métodos estriba básicamente en el procedimiento seguido para la recuperación de los vapores formados durante el paso de líquido a vapor.

En las máquinas de compresión este proceso se encarga al compresor, equipo que también asegura la elevación de presión hasta un nivel suficiente, de tal forma que los vapores recuperados puedan ser condensados por cesión de calor a un medio externo.

Por lo que respecta a las máquinas de absorción, las funciones propias del compresor se encomiendan a dispositivos diferentes:

Introducción

- La aspiración de vapores de refrigerante, procedentes del evaporador, se produce como consecuencia de la afinidad que presenta por éstos una solución líquida almacenada en un recipiente (absorbedor) conectado al evaporador. Como luego se verá, esta absorción tiene un carácter exotérmico en las mezclas utilizadas en la práctica, lo que va a requerir una cesión de calor al exterior.

- El aumento de presión, hasta el nivel de condensación, tiene lugar en una bomba que trasiega la solución líquida que se forma en el absorbedor (rica en refrigerante). Dado que la compresión se utiliza sobre un fluido líquido, la potencia necesaria de accionamiento es muy inferior a la que se precisa en el compresor de una máquina de compresión.

Tras salir del absorbedor, la mezcla líquida (rica en refrigerante y pobre en absorbente) no puede ser enviada directamente hasta el condensador, pues no se ha formado todavía ningún vapor que condensar. Así, esta solución líquida debe ser enviada previamente al generador, donde se lleva a cabo la separación del refrigerante para que pueda procederse a su reutilización. Esta separación se produce por adición de una potencia calorífica, cuyas consecuencias son, por un lado, la producción de una corriente de vapores de refrigerante puro (o con una débil presencia de absorbente), y en segundo lugar, se origina una solución líquida pobre en refrigerante (concentrada en absorbente) que es enviada al absorbedor, previa laminación, para reanudar la absorción de los vapores de refrigerante formados en el evaporador.

Las unidades de absorción ofrecen dos ventajas claras con respecto a las unidades de compresión: (1) se activan con calor y (2) no necesitan compresión mecánica del vapor generado. Además, como ya se ha dicho, no emplean refrigerantes halogenados, que son dañinos con la capa de ozono, sino que emplean mezclas de LiBr-agua ó amoníaco-agua. Tampoco se emplean lubricantes de ningún tipo (necesarios en el compresor), que se mezclan con el refrigerante y lo degradan.

CAPITULO I

En la **Figura 1.1** pueden observarse de forma esquemática las diferencias y similitudes existentes entre las máquinas de absorción y las de compresión.

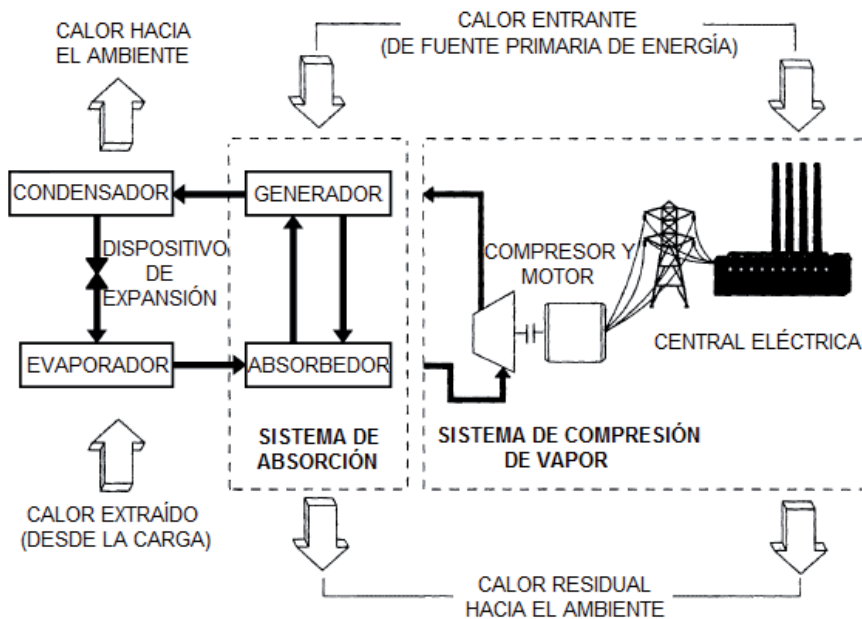


Figura 1.1. Similitudes y diferencias entre los sistemas de absorción y de compresión de vapor.

I.1.3. La mezcla agua/bromuro de litio.

La eficiencia de una máquina ideal de absorción sólo es función de las temperaturas absolutas de las fuentes térmicas de intercambio, independientemente de las propiedades de las sustancias absorbente y refrigerante que circulan por los componentes de la planta. En la práctica esto no sucede así, existiendo una clara dependencia entre las prestaciones logradas y la mezcla frigorígena elegida.

A nivel industrial, existen dos pares refrigerante/absorbente que tienen aptitudes suficientes para asegurar unas prestaciones mínimas, que son:

- La mezcla amoníaco (refrigerante) - agua (absorbente), solución utilizada especialmente en el dominio de las temperaturas negativas.

Introducción

- La mezcla agua (refrigerante) - bromuro de litio (absorbente), solución cuyo uso se ve limitado al dominio de las temperaturas positivas, ya sea como máquina frigorífica en acondicionamiento de aire, ya en unidades de bomba o transformación de calor. Este par es el que se va a estudiar a continuación, ya que la presente Tesis Doctoral trata sobre la corrosión en este tipo de máquinas de absorción.

Las ventajas e inconvenientes que presenta la utilización del par agua - bromuro de litio son de diferente índole, siendo las más significativas:

Ventajas:

- ✓ La utilización de agua como refrigerante es favorable debido a su elevado calor latente de vaporización, superior al de cualquier otro fluido frigorígeno.
- ✓ Su carácter no tóxico y no inflamable.
- ✓ No se hace necesaria la rectificación de los vapores a la salida del generador, ya que durante la separación se genera una corriente prácticamente pura de vapor de agua.

Inconvenientes:

- ✗ El anteriormente mencionado de restringir el dominio de aplicación al campo de las temperaturas positivas.
- ✗ Altos volúmenes específicos del vapor de agua a bajas temperaturas.
- ✗ Con agua como refrigerante, excepto a alta temperatura, se corresponden presiones inferiores a la atmosférica, lo que conduce a una necesidad imperiosa de estanqueidad en los elementos de la instalación para asegurar un correcto funcionamiento.

CAPITULO I

- ✘ Existe el peligro de cristalización de la solución para ciertas condiciones de concentración y temperatura, con los consiguientes problemas que de ello se derivan.
- ✘ La solución de LiBr, especialmente la que sale del generador, por estar más concentrada y a mayor temperatura, puede provocar serios problemas de corrosión por picadura, con lo que hay que elegir materiales adecuados para la construcción de las instalaciones.

I.1.4. Funcionamiento básico de una instalación frigorífica de absorción.

Los principios básicos de la refrigeración por absorción son dos. Por una parte está el hecho de que cuando las disoluciones de una sal higroscópica (con fuerte tendencia a absorber agua, como es el LiBr) se ponen en contacto con agua en un recipiente cerrado absorberán vapor de agua, creando así un vacío. Por otro lado cuando el agua se expone a un vacío una parte se vaporiza, enfriándose el líquido restante.

Existen máquinas de simple efecto (SE) y de doble efecto (DE). La eficiencia de las máquinas de SE, medida en términos del COP (*Coefficient Of Performance*) es del orden de 0,7 - 0,8 [1], mientras que el valor del COP para máquinas de DE puede alcanzar hasta 1.3, lo que supone un aumento muy importante de la eficiencia respecto a las de simple efecto [1,2]. Utilizando máquinas de DE se ahorra energía y en consecuencia disminuye el gasto en combustible. Sin embargo, como se verá a continuación, en las máquinas de DE se consigue una mayor eficiencia a costa de alcanzar temperaturas muy elevadas (hasta 150 °C en el generador), con lo que se incrementan los gastos debidos a los problemas de corrosión.

Los valores anteriores de COP para las máquinas de absorción son bastante inferiores a los de las máquinas de compresión, que se encuentran en torno a 2,5 - 3 o incluso valores superiores, dependiendo del refrigerante escogido [3]. No obstante, la potencia calorífica necesaria para el generador de las máquinas de absorción procede directamente de fuentes de calor primarias (combustión directa de gas natural, por ejemplo) o una corriente residual a alta temperatura, mientras que en los ciclos de compresión, hace falta aportar energía

Introducción

eléctrica al compresor, energía que procede mayormente de procesos térmicos. Puesto que el paso de energía térmica a energía eléctrica es poco eficiente, y en los ciclos de absorción se pueden aprovechar además corrientes residuales, la eficiencia de ambos ciclos, desde un punto de vista global, es aproximadamente la misma.

En la **Figura 1.2** se muestra de forma esquemática el diagrama de flujo de una planta de absorción, y en la **Figura 1.3** se ilustra el diagrama de una máquina de absorción comercial, mostrando una de las muchas configuraciones posibles. Ambos diagrama son para instalaciones de simple efecto.

Durante la operación, se suministra calor a los tubos del **generador**, en forma de fluido caliente, ya sea líquido o vapor, causando la ebullición de la disolución diluida que entra en la unidad. El vapor de agua desabsorbido fluye hacia en **condensador**, donde se licua en la parte exterior de unos tubos por los que circula agua de refrigeración (agente externo al que se cede calor). Ambos procesos tienen lugar en recipientes cuya presión interior es de unos 6 kPa. Los materiales de construcción del generador suelen ser cobre o cuproníquel, acero inoxidable o titanio, mientras que el condensador, que es un intercambiador de calor, está construido de acero inoxidable u otros materiales resistentes a la corrosión, excepto los tubos por donde circula el agua de refrigeración, que son de cobre o cuproníquel.

El refrigerante condensado pasa a través de un orificio en el fondo del condensador (**Figura 1.3**) o elemento de expansión, y entra al evaporador a una presión reducida. En el **evaporador**, el refrigerante líquido se evapora en contacto con la superficie exterior de los tubos, por los que circula un flujo de agua. En este proceso, el agua de los tubos se irá enfriando mientras que cede el calor necesario para que el refrigerante se evapore. El refrigerante que no se evapora se recolecta en el fondo del evaporador (**Figura 1.3**) y se bombea hacia la parte alta de la unidad, donde se vaporiza de nuevo sobre los tubos del evaporador. El evaporador es generalmente un intercambiador de calor de carcasa y tubos, construido de acero al carbono, excepto los tubos del intercambiador, que son de cobre o cuproníquel.

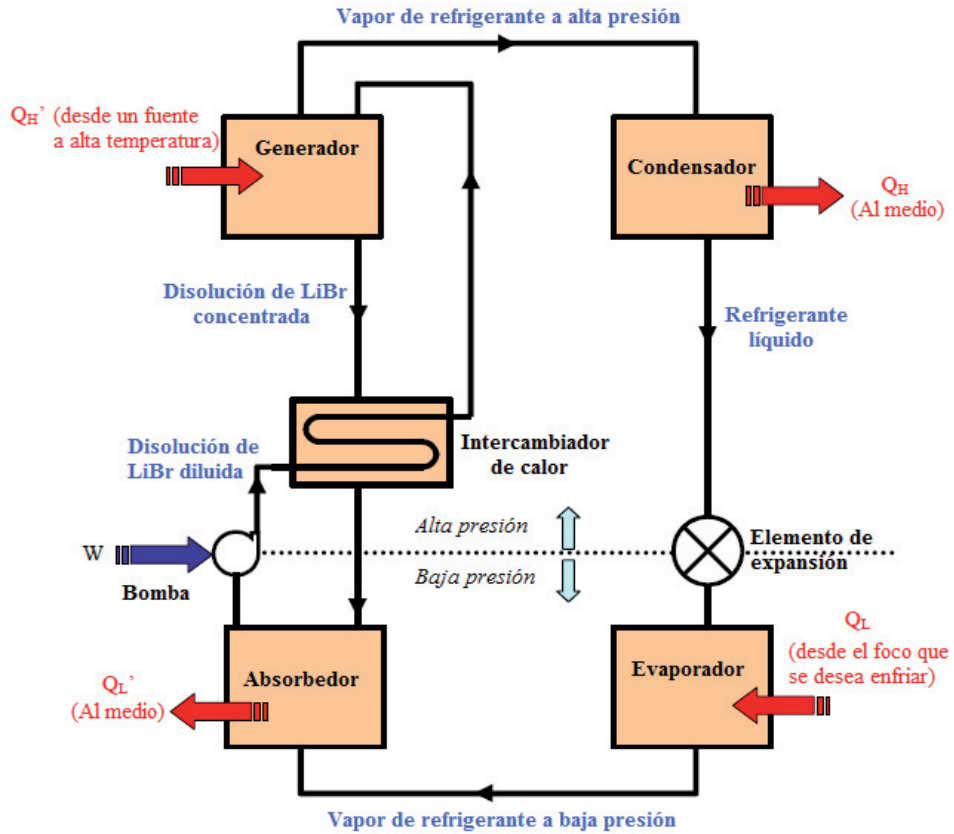


Figura 1.2. Esquema básico del diagrama de flujo de una máquina frigorífica de absorción de simple efecto.

La disolución absorbente diluida (débil en poder de absorción) que entra en el generador incrementa su concentración (porcentaje de LiBr en el agua) mientras que hierve y libera vapor de agua. La disolución resultante, que es más concentrada y posee mayor poder de absorción, deja el generador y fluye a través de un **intercambiador de calor** (típicamente de carcasa y tubos, construido de acero al carbono o acero inoxidable), donde se enfría a la vez que calienta la corriente de solución diluida que pasa a través de la otra cara del intercambiador de calor en su camino hacia el generador. Este proceso de intercambio de calor incrementa la eficiencia de la máquina, reduciendo la cantidad de calor que hay que suministrar en el generador desde una fuente de calor primaria.

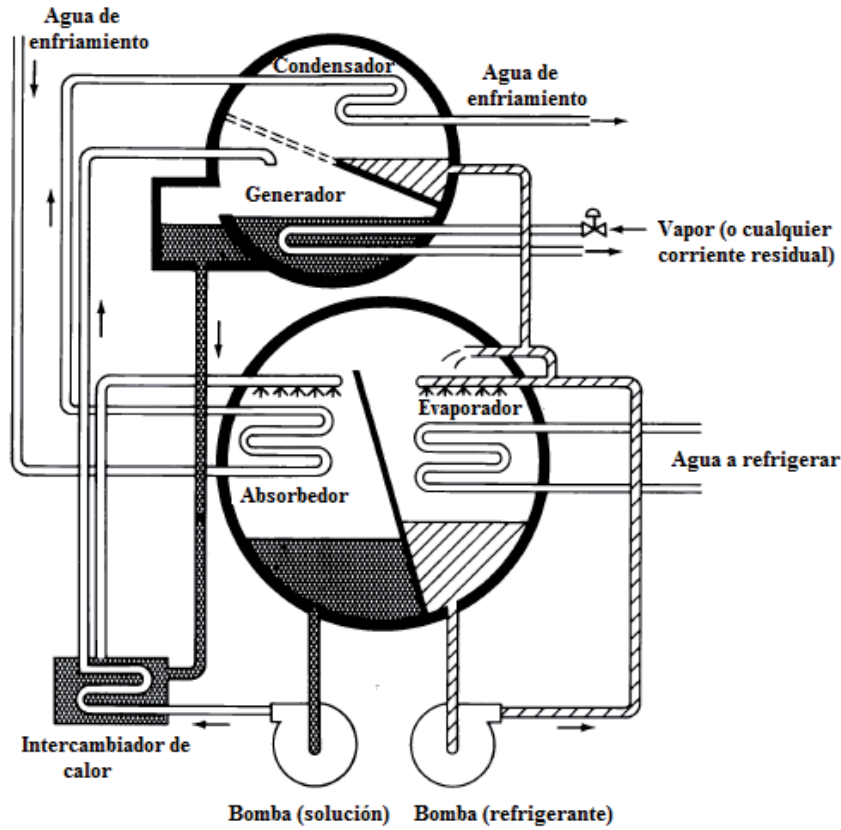


Figura 1.3. Esquema de una instalación comercial de absorción de LiBr de simple efecto.

La disolución concentrada, ya enfriada tras su paso por el intercambiador de calor, fluye hacia un sistema de distribución localizado por encima de los tubos del **absorbedor**, y se vaporiza sobre la parte exterior de dichos tubos. De nuevo, el recipiente del absorbedor está fabricado con acero al carbono, mientras que los tubos son de cobre o cuproníquel. Tanto el absorbedor como el evaporador comparten presiones similares, en torno a 0,7 kPa. Esto permite que el vapor que se genera en el evaporador pueda pasar hacia el absorbedor y pueda ser absorbido de forma inmediata por la disolución que se está vaporizando sobre los tubos. En la **Figura 1.2** se observa la cesión de calor al exterior de una potencia térmica en el absorbedor, lo que se debe al proceso exotérmico que tiene lugar en la mezcla de vapor de refrigerante y solución concentrada procedente del absorbedor, debido tanto al calor de

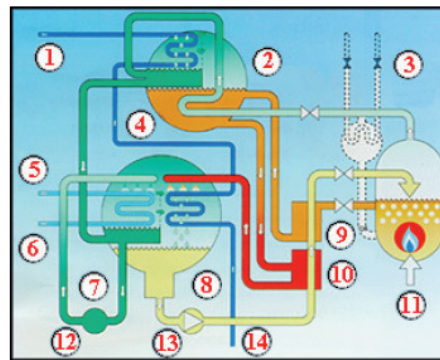
CAPITULO I

dilución como al calor de condensación. La eliminación de este calor se encomienda al agente externo encargado de la condensación de los vapores de refrigerante puro, ya sea previamente a su paso por el condensador o de forma simultánea (disposición en paralelo).

La disolución resultante del proceso de absorción, que es diluida, se bombea a través del intercambiador de calor, donde acepta calor procedente de la disolución concentrada que vuelve del generador. Desde aquí, la disolución diluida entra en el generador, completándose de esta manera el ciclo.

Como ya se ha dicho, el proceso descrito más arriba corresponde a un proceso de simple efecto. Existen instalaciones de doble e incluso triple efecto, que sólo se diferencian del proceso de simple efecto en la adición de generadores secundarios y de ciertas modificaciones opcionales en los procesos de intercambio de calor. Por lo demás, la operación es bastante similar en cualquier máquina de absorción de LiBr, aunque las máquinas de más efectos poseen mayores eficiencias energéticas. El funcionamiento de las máquinas de absorción de doble efecto se muestra esquemáticamente en la **Figura 1.4**.

- 1.- Salida de agua de refrigeración secundaria (37 °C-39 °C).
- 2.- Generador de baja temperatura (90 °C, 0.08 atm).
- 3.- Generador de alta temperatura (150 °C, 0.9 atm).
- 4.- Condensador.
- 5.- Salida de agua fría (producto primario) (7 °C).
- 6.- Entrada de agua a enfriar (12 °C).
- 7.- Evaporador (5 °C, 0.01 atm)
- 8.- Absorbedor.
- 9.- Intercambiador de calor de alta temperatura.
- 10.- Intercambiador de calor de baja temperatura.
- 11.- Fuente de calor.
- 12.- Bomba del agua refrigerante.
- 13.- Bomba de la disolución de LiBr.
- 14.- Entrada de agua de refrigeración secundaria.



- Disolución de LiBr diluida
- Disolución de LiBr semiconcentrada
- Disolución de LiBr concentrada
- Agua enfriada (producto primario de la unidad)
- Refrigerante (agua)
- Agua de refrigeración secundaria

Figura 1.4. Máquina de absorción de LiBr de doble efecto.

Introducción

Las máquinas de doble efecto utilizan dos intercambiadores de calor (intercambio en dos etapas) y dos generadores. El calor cedido en el condensador es aprovechado para accionar un generador adicional (el de baja temperatura), donde la presión y el punto de ebullición son menores, consiguiendo con ello doblar prácticamente la cantidad de producto primario (agua enfriada) producido sin necesidad de realizar un aporte de calor adicional, aumentando así la eficiencia respecto a las de simple efecto.

I.1.5. Ventajas y limitaciones de las máquinas de absorción.

Los equipos de absorción pueden ser considerados como la alternativa actual más ecológica para el aire acondicionado y otras utilidades donde se precise refrigeración. Las principales ventajas que se derivan de la utilización de la absorción son las siguientes:

- ✓ *Aprovechamiento del calor residual.* Estos sistemas pueden emplear calor residual procedente de procesos industriales o sistemas de cogeneración, con la consiguiente reducción del coste de energía.

- ✓ *Protección del medio ambiente.* Las máquinas de absorción no utilizan ni CFC ni HCFC, por lo que no ejercen ningún perjuicio sobre la capa de ozono. Además, la posibilidad de ahorrar energía primaria ya implica una mejora del mismo medio ambiente al consumir menos energía para producir el mismo efecto. La utilización de gas natural en la absorción a llama directa se traduce también en un menor impacto ambiental, ya que el gas natural es la energía de origen fósil más limpia que existe. Reduce sensiblemente la emisión de CO₂ y también la emisión de compuestos sulfurosos, partículas y NO_x, responsables estos últimos de la destrucción de la capa de ozono junto con los CFCs.

CAPITULO I

- ✓ *Eficiencia casi constante a carga parcial.* Los equipos de aire acondicionado rara vez funcionan a plena carga. Se puede considerar que funcionan entre el 30 y el 70% de su potencia la mayor parte del tiempo de funcionamiento. A diferencia de los sistemas eléctricos de compresión, los sistemas de absorción con gas natural pierden muy poco rendimiento a carga parcial, lo que contribuye a disminuir los costes energéticos.
- ✓ *Fiabilidad en el funcionamiento.* En países como Japón o los Estados Unidos, en los que se han producido la mayoría de diseños de las máquinas de absorción, existen ya miles de unidades instaladas para usos de climatización en aplicaciones tanto domésticas (normalmente centralizadas) como en grandes edificios de oficinas comerciales, hoteles, hospitales, etc.
- ✓ *Complementan instalaciones de cogeneración.* En el sector terciario, algunas veces es problemática la viabilidad de instalaciones de cogeneración por la baja demanda de calor en la época estival. Este calor sobrante se puede aprovechar para producir refrigeración mediante equipos de absorción.
- ✓ *Silenciosos.* Al no llevar ni motor ni compresor, los equipos de absorción son más silenciosos que los de compresión. Las únicas partes móviles que llevan son las bombas de la solución y el refrigerante. La nula generación de ruido los hace especialmente atractivos en aplicaciones como zonas residenciales, teatros, etc.
- ✓ *Menor mantenimiento.* Al no llevar apenas partes móviles, circuitos de aceite, etc., los equipos de absorción requieren menos mantenimiento que los sistemas de compresión. Hay que indicar, sin embargo, que este mantenimiento es más especializado al ser una tecnología todavía no habitual.

Las desventajas de las máquinas de absorción respecto de las máquinas a compresión mecánica son las siguientes:

Introducción

- ✘ *Mayor volumen.* Las máquinas de absorción ocupan un mayor espacio que las de compresión para producir la misma cantidad de frío.
- ✘ *Menor COP.* El valor del COP está en torno a 3 en las máquinas de compresión, mientras que en las de absorción oscila entre 0,6-1,3, por lo que necesitan mayores cantidades de calor aportado para su funcionamiento. Esto no es una desventaja si se emplean corrientes residuales a alta temperatura para aportar ese calor necesario.
- ✘ *Mayor necesidad de agua de refrigeración.*
- ✘ *Inversión muy superior.* La inversión inicial para la instalación de los equipos de climatización por absorción es mayor que la de las máquinas de compresión.
- ✘ *Importantes problemas de corrosión.* Los problemas de corrosión que pueden darse en las máquinas de absorción que emplean LiBr como absorbente se tratan en la sección siguiente. Los problemas asociados con la corrosión en medios altamente concentrados de LiBr son los que han motivado la realización de esta Tesis Doctoral.

I.2. FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN Y PROBLEMÁTICA ASOCIADA

La corrosión puede definirse como una reacción irreversible de un material con su medio ambiente, que normalmente (aunque no siempre) trae asociado una degradación del material o de sus propiedades. Esta definición tan general de corrosión incluye las reacciones de una gama de materiales muy amplia, como por ejemplo la degradación de los polímeros por efecto de la radiación ultravioleta, o el ataque de los ladrillo refractarios durante el proceso de manufactura del acero. Sin embargo, el foco de la mayor parte de los estudios sobre corrosión son los metales. La corrosión en los metales puede darse de muchas formas diferentes que son importantes de entender, ya que los mejores métodos de prevención de la corrosión dependen de la forma de corrosión.

CAPITULO I

I.2.1. Los costes de la corrosión.

Los costes asociados a la corrosión de los metales se pueden considerar desde dos puntos de vista: el coste que tiene sobre las naciones la corrosión propiamente dicha, y el coste de las medidas y técnicas de prevención empleadas para evitarla.

A partir de la segunda mitad del siglo XX se realizaron numerosos estudios sobre el impacto económico que tenía la corrosión en varios países [4-7], llegando en todos ellos a la conclusión de que los costes asociados a la corrosión eran muy elevados, suponiendo incluso más del 3 - 5% del Producto Interior Bruto (PIB).

Un estudio completado en el año 2001 concluyó que los costes anuales directos de la corrosión en los Estados Unidos es de 276 mil millones de dólares, lo que representa un 3,1 % del PIB [4].

En dicho estudio, se divide la economía estadounidense en cinco grandes sectores, y se calcula el coste asociado a cada uno de ellos, obteniendo finalmente el coste total a partir de la suma de los costes parciales. En la **Figura 1.5** se detallan los resultados de este estudio, divididos por sectores productivos.

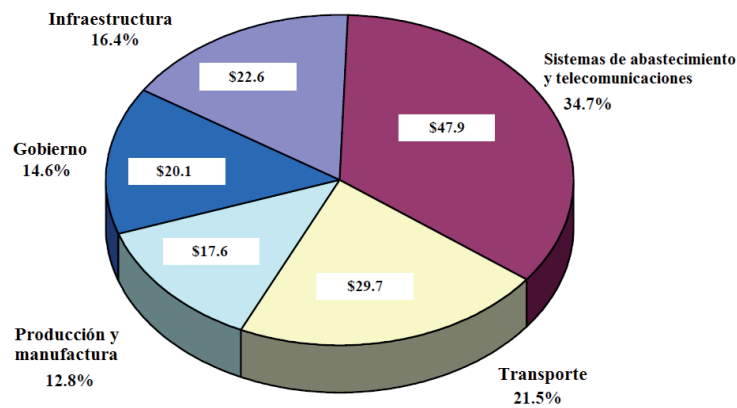


Figura 1.5. Costes de la corrosión, por sectores. Los datos vienen dados en miles de millones (total: 137,9 mil millones de dólares al año) [4].

Introducción

No obstante, puesto que no se examinaron todos los sectores económicos, la suma de los costes estimados para los sectores analizados no representa el coste total de la corrosión en la economía de los Estados Unidos. Así pues, extrapolar los resultados obtenidos a toda la industria estadounidense, se obtuvo finalmente el dato de 276 mil millones de dólares (el 3,1% del PIB).

Sin embargo, más allá de los costes directos de la corrosión están los costes indirectos, relacionados con la pérdida de eficiencia y productividad, y los problemas de seguridad y salud asociados a la corrosión. Con frecuencia, estos costes indirectos se ignoran, ya que tan sólo los costes directos tienen efectos inmediatos sobre el propietario, a pesar de que los costes indirectos igualan a los costes directos, representado entre los dos el 6% del PIB (552 mil millones de dólares) [4]. En ciertas industrias, como las industrias agroalimentarias o farmacéuticas, la presencia de trazas de iones metálicos alguno de sus productos puede causar serias pérdidas económicas, con lo que se debe invertir una cantidad considerable de recursos para evitar la corrosión.

Las vidas humanas dependen de un funcionamiento seguro de un elevado rango de estructuras metálicas propensas a los estragos de la corrosión. Ejemplos obvios son, por ejemplo, los aviones fabricados con aleaciones de aluminio o recipientes a presión, cuya rotura podría poner en peligro muchas vidas. De hecho, muchos de los sucesos iniciadores en accidentes industriales graves, como fugas en tanques o tuberías, tienen detrás algún problema de corrosión [8].

I.2.2. Problemas de corrosión en las máquinas de absorción de LiBr.

Desde el punto de vista de la problemática de la climatización por absorción, el principal inconveniente es el deterioro de las máquinas de absorción de LiBr debido a la corrosión de sus componentes. Esta problemática conlleva importantes pérdidas de eficiencia y de disminución de la vida útil de los equipos, y por lo tanto supone pérdidas económicas elevadas. La utilización de una sal como el LiBr ocasiona graves problemas de corrosión en todos los elementos que están en contacto directo con la solución absorbente. La acción corrosiva del LiBr se incrementa cuando aumenta la temperatura o cuando se dan

CAPITULO I

las condiciones de flujo necesarias para que exista erosión del material o para que aparezca el fenómeno de la cavitación.

Actualmente, las máquinas de absorción comerciales utilizan dos métodos para minimizar el problema de la corrosión: el uso de aceros inoxidable y otros metales resistentes a la corrosión, como el titanio, y el uso de sustancias inhibidoras (típicamente LiCrO_4 , LiNO_3 ó Li_2MoO_4 , con LiOH para controlar el pH de la disolución [1], que reducen el ritmo de las reacciones de reducción del agua.

Las máquinas de absorción son la alternativa más viable a las tradicionales de compresión, por lo que resulta imprescindible la búsqueda de materiales que resistan mejor la corrosividad del LiBr en las condiciones de operación, para alargar la vida útil de los equipos y optimizar su funcionamiento. Por ello se ha llevado a cabo en esta Tesis Doctoral un estudio completo del comportamiento frente a la corrosión de un acero inoxidable altamente aleado, el *Alloy 31*, en LiBr para su posible utilización en las máquinas de absorción. La incorporación de nuevos materiales como elementos estructurales de estas máquinas supondría una mejora importante en el diseño de los sistemas de refrigeración y un aumento tanto de la eficiencia de la duración de estas máquinas.

I.2.3. Teoría general de las celdas de corrosión.

El daño generado sobre la superficie de un metal o aleación por corrosión puede tomar varias formas dependiendo de varios factores, como por ejemplo la naturaleza del metal o aleación, las características del medio corrosivo o la presencia de depósitos o películas protectoras sobre la superficie de los metales involucrados en el proceso de corrosión. De hecho, la iniciación y progresión de los procesos de corrosión dependen de las interacciones más o menos complejas de dichos factores entre sí.

La naturaleza de las fuerzas impulsoras que están detrás de estos factores ha sido objeto de investigación desde las primeras décadas del siglo XX. Por ejemplo, si se conectan eléctricamente dos especímenes del mismo metal y se sumergen en dos disoluciones con concentraciones diferentes, se observará una diferencia de potencial entre ambos electrodos. El ejemplo anterior es un ejemplo común de celda de corrosión,

Introducción

conocido como *celda de concentración*. Otras celdas de corrosión pueden darse cuando se conectan eléctricamente dos metales diferentes (*celda galvánica*) o cuando electrodos de igual composición son sometidos a gradientes de temperatura entre ellos (*celda termogalvánica*). En todos los ejemplos anteriores, uno de los electrodos actuará de ánodo, con lo que estará sometido a corrosión, y el otro electrodo será el cátodo del par, con lo que estará protegido. Estas celdas, además, pueden operar al mismo tiempo y actuar de forma sinérgica o, algunas veces, actuar de forma opuesta.

1.2.3.1. Celdas galvánicas.

Las celdas galvánicas se forman cuando dos o más metales diferentes se ponen en contacto eléctrico en el mismo electrolito, dando lugar a la aparición de una diferencia de potencial, que será la fuerza impulsora para que exista un flujo de corriente galvánica entre ambos electrodos. La **Figura 1.6** ilustra los principales factores que afectan a la formación de una celda galvánica.

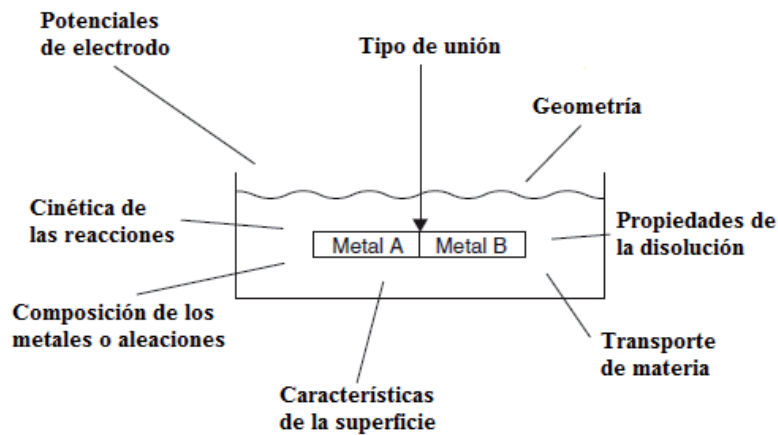


Figura 1.6. Factores que afectan a la corrosión galvánica.

Cuando dos metales cualesquiera se acoplan eléctricamente, el metal con un potencial de corrosión más positivo en el medio corrosivo de estudio se polariza catódicamente, reduciendo o incluso suprimiendo su velocidad de corrosión, mientras que el miembro más negativo se polariza anódicamente, incrementando su velocidad de corrosión. El si un metal

CAPITULO I

actuará de ánodo o de cátodo en combinación con otro metal en contacto con el mismo medio corrosivo puede determinarse fácilmente a partir de la posición relativa de cada uno de ellos en la serie galvánica correspondiente. Una serie galvánica es una ordenación de metales y aleaciones de acuerdo a sus potenciales de corrosión, medidos en un electrolito específico. A modo de ejemplo, la **Figura 1.7** muestra la serie galvánica de muchos metales y aleaciones en agua de mar a bajas velocidades de movimiento.

Pese a ser muy útiles al dar una idea de qué metales se comportarán como ánodos y cuáles como cátodos en un determinado medio, las series galvánicas no predicen la cinética del proceso de corrosión galvánica, que depende de la corriente que fluye entre los dos electrodos. Así, si aparecen elevadas corrientes de corrosión debido a un acoplamiento galvánico, éstas no tienen por qué estar necesariamente asociadas con grandes diferencias de potencial, y viceversa.

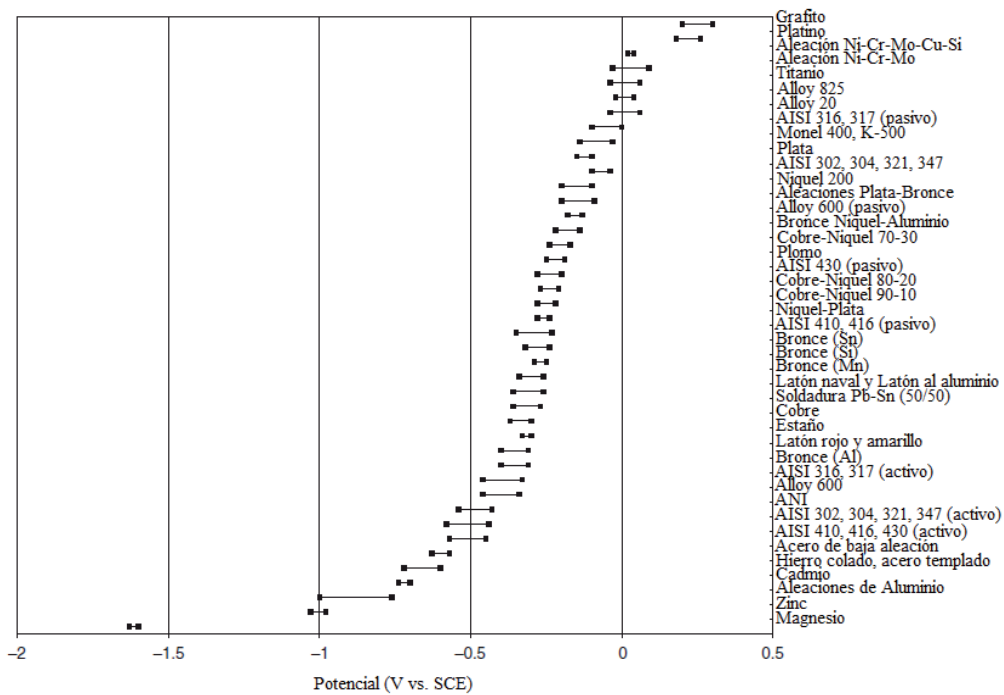


Figura 1.7. Serie galvánica para agua de mar con baja velocidad de movimiento [9].

Introducción

Las celdas galvánicas son muy comunes. Por ejemplo, siempre que una tubería de cobre se conecta a una conducción de agua principal hecha de hierro, se forma una celda galvánica, donde el suelo es el electrolito, la tubería de cobre actuará generalmente de cátodo y la línea de hierro será el ánodo. Celdas galvánicas como la descrita anteriormente pueden ser relativamente inocuas cuando la superficie de la pieza que actúa de ánodo es mucho mayor que la superficie catódica, ya que el ataque se reparte sobre una gran extensión superficial. Sin embargo, la situación puede ser bastante grave si se reduce la extensión de la zona anódica.

1.2.3.2. Celdas de concentración.

Las celdas de concentración aparecen cuando un metal es expuesto a un medio que contiene varios niveles de electrolitos, tanto de diferentes sustancias como de la misma sustancia en diferentes concentraciones. Por ejemplo, si una pieza metálica se sumerge en un electrolito con una concentración determinada en una sal y otra pieza similar se sumerge en otro electrolito con una concentración diferente de dicha sal, se formará una celda de concentración. En estas celdas, la diferencia de potencial que hace de fuerza impulsora del proceso de corrosión se debe a la aparición de una diferencia de potencial difusional y/o una diferencia de potencial en la unión líquida (*liquid junction potential*), que se establece entre dos disoluciones con diferente fuerza iónica. Esta diferencia de potencial es resultado de la conservación de la electroneutralidad en las dos fases, lo que lleva al establecimiento de un gradiente de potencial que acelera el transporte de iones cuya movilidad es baja y reduce la velocidad de transporte de aquellos iones con diferente signo y mayor movilidad [10]. Generalmente, el área del metal expuesta a la disolución más concentrada es anódica con respecto al área expuesta a la disolución más diluida [11].

Otra celda de concentración muy frecuente es la llamada celda de concentración de oxígeno o celda de aireación diferencial, en la que una zona del metal tiene fácil acceso al oxígeno, mientras que la otra zona es pobre en oxígeno. Estas celdas se forman en resquicios, en puntos de unión, en soldaduras, etc. Bajo estas condiciones, las zonas pobres en oxígeno se convierten en anódicas, mientras que las áreas que tienen acceso libre de

CAPITULO I

oxígeno son catódicas. Estas celdas de concentración de oxígeno dan lugar a la llamada corrosión en resquicio.

1.2.3.3. Celdas de temperatura o celdas termogalvánicas.

Mientras que las celdas de concentración y de aireación diferencial son responsables de un 90% de los casos de corrosión en suelos y agua dulce [9], otras celdas pueden ser bastante dañinas cuando se establecen. En este tipo de celdas, los dos electrodos son del mismo metal, pero uno se encuentra a mayor temperatura que el otro, ya sea por las condiciones de operación del sistema, o bien por algún factor externo. En muchos casos, el electrodo sometido a mayor temperatura se convierte en el ánodo, dando lugar a lo que se conoce como **corrosión termogalvánica**.

La corrosión externa de las conducciones enterradas de cobre empleadas para el transporte de agua caliente se ha convertido en un problema importante a la hora de construir este tipo de instalaciones, debido a la formación de este tipo de celda de corrosión [9,12]. La problemática de la corrosión termogalvánica se desarrollará con detalle en el apartado siguiente.

1.2.3.4. Celdas de película superficial.

La superficie de un objeto metálico puede reaccionar con el medio con el que está en contacto y formar una película o un precipitado que pueda proteger esta superficie frente a la corrosión. Este hecho hace que la superficie recubierta por esta película se comporte de forma bastante diferente a como se comporta una pieza del mismo metal que no esté recubierta por dicha capa. Esta película es, en general, muy delgada (de unas pocas moléculas de grosor), pero puede tener un potencial que en algunos casos puede diferir 300 mV del de una superficie sin recubrir [9,13]. Tal diferencia de potencial es suficiente para crear una celda de corrosión activa. Un ejemplo típico de este tipo de celdas se encuentra en el caso de los aceros enterrados, que tienden a desarrollar con el tiempo una película sobre su superficie. Así, las piezas de acero “viejo”, esto es, piezas que llevan enterradas bastante

Introducción

tiempo (varios años) pueden ser catódicas con respecto a piezas de acero “nuevo”, incluso cuando ambas piezas son idénticas en composición (**Figura 1.8**).

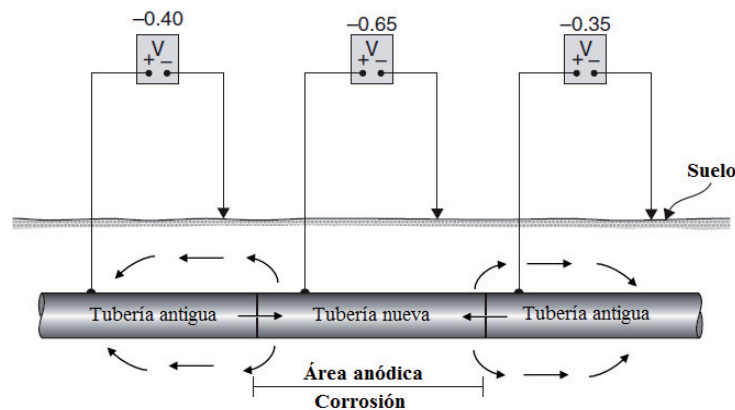


Figura 1.8. Esquema de la celda de corrosión de película superficial creada debido al reemplazo de una sección de tubería [13].

En la figura anterior se muestra una sección de tubería que se ha reemplazado, colocando la tubería nueva entre dos tramos de tubería usada. La sección de tubería nueva, expuesta a las mismas condiciones de corrosión y con la misma composición que las secciones de tubería que ya estaban instaladas debería de durar, al menos, lo mismo que el tramo original al que está reemplazando. Sin embargo, la sección nueva suele fallar antes de lo esperado, a menos que se aíse eléctricamente del resto del sistema. Esto es, por tanto, un fenómeno estrictamente superficial.

1.2.3.5. Celdas de corrosión complejas.

Todas las descripciones de las celdas de corrosión anteriores se han reducido al estudio de efectos simples. No obstante, las explicaciones hechas anteriormente también pueden aplicarse a los casos donde se dan varias celdas a la vez. Por ejemplo, si en una celda galvánica se calienta uno de los electrodos mientras que el otro permanece a la temperatura original, los problemas de corrosión debidos al acoplamiento entre los dos metales pueden verse agravados como consecuencia de los efectos termogalvánicos. Este tipo de ataques causados por la formación de celdas de corrosión complejas son muchas

CAPITULO I

veces difíciles de prevenir en condiciones reales de operación, especialmente cuando están involucradas grandes estructuras metálicas [11].

I.3. CORROSIÓN TERMOGALVÁNICA

I.3.1. Definición.

Una celda termogalvánica se forma cuando se establece un contacto eléctrico entre dos semiceldas electroquímicas similares, cada una mantenida a diferente temperatura. Cualquier incremento de la corrosión que ocurra en uno de los dos electrodos como consecuencia del acoplamiento de las dos semiceldas es conocido como **corrosión termogalvánica**.

En el caso más simple, el mismo metal se expone a la misma disolución bajo un gradiente de temperatura en la interfase metal/disolución, ΔT , desarrollándose diferentes potenciales en el sistema. La pieza de metal que se comporta como ánodo en dicho par termogalvánico se corroerá, proporcionando cierto grado de protección a la pieza de metal que actúa como cátodo del par. Cuando aparecen gradientes de temperatura entre dos metales diferentes, aparecen efectos termogalvánicos más complejos, con lo que la bien conocida corrosión galvánica se ve incrementada por efectos termogalvánicos. Además, la corrosión termogalvánica puede verse también afectada por la aparición de celdas de concentración, debido al contacto del metal con diferentes electrolitos. Se ha comprobado [1-3] que el grado de extensión de la corrosión termogalvánica depende, entre otras cosas, de la diferencia de potencial entre los electrodos frío y caliente, la conductividad eléctrica de la disolución, la distancia entre los electrodos y los sobrepotenciales de los procesos anódicos y catódicos.

La **Figura 1.9** ilustra la formación de una celda de corrosión termogalvánica. La diferencia de potencial entre las zonas caliente y fría es la fuerza impulsora del proceso de corrosión.

Introducción

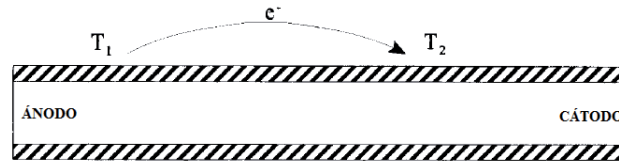


Figura 1.9. Formación de una celda termogalvánica, con $T_1 > T_2$.

En la mayoría de los casos, la zona anódica es aquella que está a mayor temperatura (T_1), aunque el efecto opuesto también es posible (el ánodo es la zona fría, a T_2), especialmente cuando aparecen los efectos de una celda de concentración [16] o cuando la temperatura afecta más a los procesos catódicos que a los procesos anódicos [6]. Cuando los efectos térmicos que se producen en las celdas termogalvánicas propician transiciones desde el estado activo al pasivo, pueden aparecer cambios de polaridad [17, 18].

La definición original de corrosión termogalvánica se hizo bajo la hipótesis de que las reacciones electródicas eran inversas entre sí, con lo que el agente oxidante que se reducía en el cátodo, se regeneraba posteriormente en el ánodo [19, 20]. Esta definición restringe el uso del término a electrodos reversibles y excluye los cambios posteriores que puedan ocurrir en cualquiera de los dos electrodos como consecuencia de un flujo continuo de corriente (como, por ejemplo, la formación de una película pasiva en la superficie del ánodo), con lo que no es una definición adecuada. Así, en la práctica, cualquier incremento de la corrosión que tenga lugar como consecuencia de la aparición de un gradiente de temperatura entre diferentes zonas del mismo metal se considera como corrosión termogalvánica [17, 21-23].

La importancia de los gradientes térmicos en los procesos de corrosión que tienen lugar en los equipos industriales ha sido objeto de varios estudios [12, 16, 23-31]. La corrosión termogalvánica puede ser responsable del daño por corrosión en ciertos sectores industriales, especialmente en procesos en donde se emplean intercambiadores de calor [26, 31-33]. Asimismo, la corrosión termogalvánica también puede causar el fallo temprano en sistemas de abastecimiento y tuberías, especialmente de cobre, expuestas a gradientes de temperatura permanentes; la mayor parte del trabajo realizado sobre este tema demuestran que elevadas diferencias de temperatura entre las secciones fría y caliente de estas tuberías

CAPITULO I

pueden generar serios problemas de corrosión [12, 24, 25] . Algunos autores también han señalado la corrosión termogalvánica como mecanismo de corrosión en el interior de los generadores de vapor de los reactores nucleares de agua a presión (PWRs) [28, 29], así como en reactores de oxidación con agua en condiciones supercríticas [16].

En muchas circunstancias, las velocidades de corrosión termogalvánica pueden ser bajas, pero son persistentes durante largos periodos de tiempo. Así, si no se previene con factores como la formación de películas insolubles sobre la superficie del metal, la corrosión termogalvánica existirá de forma indefinida siempre que existan diferencias de temperatura, esto es, durante todo el periodo de operación de la planta. La corrosión termogalvánica representa una situación latente que puede acelerarse debido a cambios en el medio corrosivo, por ejemplo, un incremento en la concentración de iones agresivos.

I.3.2. Potenciales termogalvánicos y el efecto Seebeck.

Thomas Seebeck observó el llamado *efecto termoeléctrico* en el año 1821, cuando al calentar la unión de un par bimetálico o galvánico y enfriar la otra vio que se generaba una fuerza electromotriz en el circuito, tal y como ilustra la **Figura 1.10**:

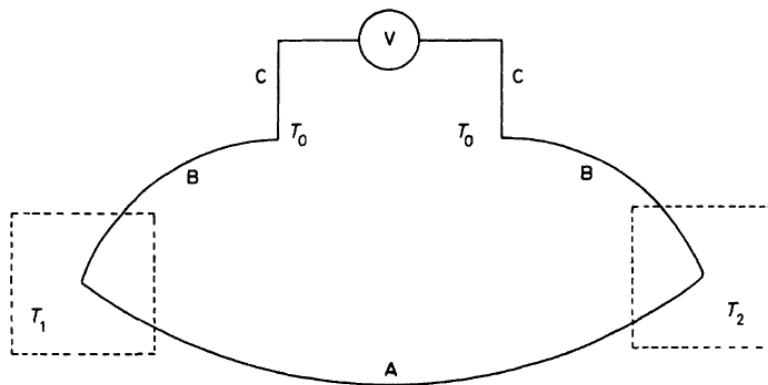


Figura 1.10. Termopar formado por los conductores de electrones A y B. El voltímetro y las dos uniones B/C se mantienen a temperatura ambiente, T_0 , mientras que las dos uniones A/B se mantienen a T_1 y T_2 .

Introducción

El mecanismo de una celda termogalvánica es comparable al mecanismo de un termopar metálico diferencial, sustituyéndose el elemento metálico intermedio por una disolución electrolíticamente conductora [34, 35]. Así, el esquema de la figura anterior es también aplicable al caso de una celda termogalvánica, como la que aparece en la **Figura 1.11**, donde existe una disolución electrolítica S (conductor iónico) entre los dos electrodos metálicos, que sustituye al conductor de electrones A que aparece en la **Figura 1.10**.

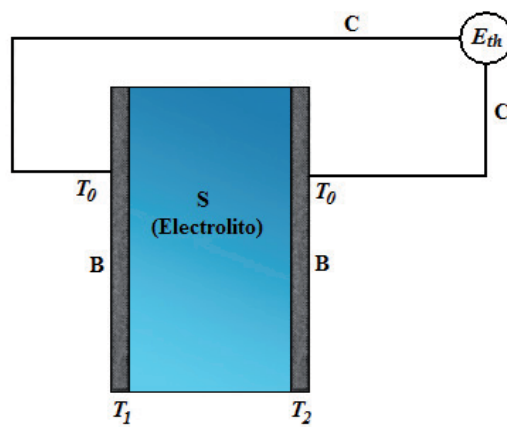


Figura 1.11. Esquema de una celda termogalvánica, en la que uno de los dos elementos metálicos del termopar de la Figura 3.2 (el elemento A) ha sido reemplazado por un electrolito, S, que es un conductor iónico, y la conducción metálica a través de la unión del termopar se sustituye por las reacciones de oxidación anódica y reducción catódica. Los electrodos se encuentran a diferente temperatura, aunque las medidas de potencial se realizan a temperatura ambiente, T_0 .

La fuerza electromotriz o potencial termogalvánico (E_{th}) que surge en la celda termogalvánica es la suma de una serie de distintas diferencias de potencial, y cinco contribuciones principales [16, 33, 36-38]:

- Los cambios del potencial metal/disolución (**potencial de Galvani**) con la temperatura.
- El potencial debido a la unión de los electrolitos a diferentes temperaturas o potencial térmico de la unión líquida (el llamado *thermal liquid junction potential*, *TLJP*, de aquí en adelante).

CAPITULO I

- En el caso de existir gradientes de concentración entre las dos zonas del metal, aparecerá un potencial difusional en la interfase entre los dos electrolitos (*isothermal liquid junction potential, ILJP*).
- Efecto termopar entre las zonas fría y caliente del metal.
- El potencial termodifusional que surge como consecuencia de la aparición de un gradiente de concentraciones y, por tanto, de un fenómeno difusional debido a la migración de iones conducidos por una diferencia de temperatura entre las dos disoluciones (efecto *Soret*).

Así, para el caso más general, la fuerza impulsora de una celda de corrosión termogalvánica se atribuye a estos cinco efectos, pero modificados por la polarización anódica y catódica de los electrodos metálicos como resultado de los procesos de corrosión.

El potencial termogalvánico puede escribirse de la forma:

$$E_{th} = \Delta\Phi_M + \Delta\Phi_{TLJP} + \Delta\Phi_{ILJP} + \Delta\Phi_{TD} + \Delta\Phi_{M1-M2} \quad (1.1)$$

donde $\Delta\Phi_M$ es la diferencia de potencial de Galvani entre la superficie de los metales y el electrolito, $\Delta\Phi_{TLJP}$ y $\Delta\Phi_{ILJP}$ son el *TLJP* y el *ILJP* respectivamente, $\Delta\Phi_{TD}$ es la diferencia de potencial termodifusional como consecuencia del efecto *Soret* y $\Delta\Phi_{M1-M2}$ es la caída de potencial en el punto de contacto entre los dos electrodos metálicos, debida al efecto termopar.

En la práctica, en la mayoría de los sistemas donde aparece sólo un gradiente de temperaturas entre dos zonas del mismo metal, el efecto termopar es relativamente pequeño (su contribución al potencial termogalvánico, E_{th} , es, en general, unos tres órdenes de magnitud inferior que los potenciales de electrodo, esto es, del orden de decenas de $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$) [16, 33, 37, 39], con lo que incluso trabajando con rangos de gradientes de temperaturas por encima de los $75\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$, la diferencia de potencial debida a este efecto termopar apenas excederá de los pocos milivoltios, pudiéndose despreciar. Para el caso concreto en que

Introducción

además de tener un gradiente de temperaturas aparece también un acoplamiento galvánico, el efecto termopar sí que tendrá efecto sobre el potencial total de la celda termogalvánica. Las diferencias de potencial debidas al efecto Soret también suelen ser muy pequeñas [16, 33, 36], especialmente cuando se impiden los procesos difusivos entre las zonas fría y caliente de la celda termogalvánica [40]. El $TLJP$ en la unión entre el electrolito frío y el caliente puede tener una influencia significativa sobre el potencial termogalvánico, especialmente en el caso de disoluciones ácidas [16, 33, 41], del orden de decenas o incluso cientos de mV en el caso de HCl diluido [41], aunque en disoluciones neutras o alcalinas, el valor del $TLJP$ suele ser reducido [33]. De igual forma, en el caso de existir un gradiente de concentración en el interior del electrolito, si el proceso difusivo se dificulta con un separador o mediante un puente salino, el $ILJP$ será pequeño y no afectará de forma apreciable al potencial total de la celda termogalvánica. Así, de acuerdo con el análisis anterior, el efecto que más influye en el comportamiento de la celda termogalvánica es el debido a la variación del potencial de Galvani entre los electrodos y el electrolito con la temperatura [33], puesto que los coeficientes de temperatura de los potenciales de electrodo pueden exceder de 1 mV/°C [16, 33, 37]. Asimismo, como ya se ha comentado, en el caso de existir un acoplamiento galvánico entre dos metales diferentes (además del acoplamiento termogalvánico o de diferentes concentraciones), el efecto termopar sí que tendrá importancia.

Derivando la ecuación (1.1) con respecto a la temperatura del sistema, T , se tiene:

$$\frac{\partial E_{th}}{\partial T} = \frac{\partial \Delta \Phi_M}{\partial T} + \frac{\partial \Delta \Phi_{TLJP}}{\partial T} + \frac{\partial \Delta \Phi_{ILJP}}{\partial T} + \frac{\partial \Delta \Phi_{TD}}{\partial T} + \frac{\partial \Delta \Phi_{M1-M2}}{\partial T} \quad (1.2)$$

o, de forma más simple:

$$\frac{\partial E_{th}}{\partial T} \equiv E'_{th} = \Phi'_M + \Phi'_{TLJP} + \Phi'_{ILJP} + \Phi'_{TD} + \Phi'_{M1-M2} \quad (1.3)$$

CAPITULO I

El coeficiente de temperatura de la celda termogalvánica, E'_{th} , se conoce con el nombre de **coeficiente de Seebeck**, en analogía con el fenómeno termoeléctrico [36, 43-45] y puede determinarse experimentalmente a partir de la pendiente de la representación gráfica entre E_{th} vs. ΔT , según:

$$E_{th} = \frac{\partial E_{th}}{\partial T} \cdot \Delta T + E_0 = E'_{th} \cdot \Delta T + E_0 \quad (1.4)$$

donde E_0 es el potencial de la celda termogalvánica cuando no existe gradiente de temperatura ($\Delta T = 0$). El coeficiente de Seebeck proporciona la sensibilidad de la fuerza electromotriz de la celda termogalvánica, E_{th} , a una variación en el gradiente de temperatura presente en el sistema. Así, cuanto mayor sea el valor del coeficiente de Seebeck (en valor absoluto), menor será la variación del gradiente de temperatura requerida para generar elevadas diferencias de potencial entre los electrodos frío y caliente, y más propenso será el metal a experimentar corrosión termogalvánica. Si el valor del coeficiente de Seebeck es positivo, los electrones difundirán desde la zona fría hacia la zona caliente [43], indicando que el electrodo frío actúa de ánodo [37, 43, 45], mientras que si es negativo, los electrones se moverán en sentido contrario y el electrodo a mayor temperatura actuará de ánodo.

I.4. COMPORTAMIENTO PASIVO DE METALES Y ALEACIONES

La gran mayoría de los metales y aleaciones forman una fina capa protectora de productos de corrosión sobre su superficie, como resultado de las reacciones con el medio ambiente. Si tal capa no existiera sobre los materiales metálicos expuestos al medio, éstos volverían a las condiciones termodinámicamente estables de sus orígenes: las menas empleadas para su obtención. Algunas de estas capas o películas pasivas, en algunos metales y aleaciones (no en todos), poseen características especiales que proporcionan resistencias a la corrosión superiores a las del metal puro. Estas capas pasivas protectoras son las responsables del fenómeno conocido como **pasividad**. Una vez formada la película pasiva, la velocidad de reacción entre el metal o aleación y su entorno se reducirá varios órdenes de magnitud, inhibiendo la corrosión del material. Así pues, la pasividad es el fenómeno a través del cual un metal reactivo desde el punto de vista termodinámico (esto

Introducción

es, un metal cuya energía de Gibbs de reacción con compuestos del medio, como oxígeno y/o agua, es negativa) logra una estabilidad cinética debido a la formación de dicha película protectora. La pasividad es, por tanto, un estado metaestable, ya que no hay equilibrio termodinámico.

Como se ha mencionado, si esta película pasiva no se formara, la mayoría de las tecnologías que dependen del uso de los metales no podrían existir, siendo el fenómeno de la pasividad un elemento crítico en el control de los procesos de corrosión. La destrucción de la pasividad (rotura de la película pasiva) provoca una gran parte de los fallos de estructuras metálicas por corrosión (ataques localizados, como la corrosión por picadura, por aireación diferencial, corrosión bajo tensión y otros tipos). El crecimiento, características en el estado estacionario y eventual rotura de las películas pasivas es, por tanto, un área de investigación muy importante en la sociedad actual, basada en el empleo de materiales metálicos.

Cualquier teoría desarrollada para modelar la formación, el crecimiento y la rotura de las películas pasivas debe explicar algunos hechos experimentales bien establecidos, como son [46]:

- Las películas pasivas se forman, de forma general, como estructuras con dos capas. La capa adyacente al metal está formada por óxidos defectuosos (capa de barrera), mientras que la capa más externa (en contacto con el electrolito) se forma como consecuencia de la reacción de los cationes metálicos con especies en el electrolito (incluido el disolvente). Las especies presentes en la disolución se pueden incorporar a la capa externa, pero no a la capa interna. Los elementos de aleación, sin embargo, se pueden incorporar a ambas capas.
- Dado un tiempo suficiente, que depende del sistema pasivo, se observan estados estacionarios tanto en el espesor de la película pasiva como en la densidad de corriente.

CAPITULO I

- Cuando no existe un cambio en el estado de oxidación de los cationes (por ejemplo, en ausencia de disolución transpasiva), el espesor de la película pasiva en el estado estacionario, L_{SS} , varía linealmente con el potencial aplicado. La variación lineal del espesor de la película con el potencial aplicado implica que el campo eléctrico dentro de la película es independiente del potencial, incluso bajo condiciones potencioestáticas.
- Las películas pasivas formadas sobre metales y aleaciones poseen carácter semiconductor extrínseco de tipo n y/o de tipo p .
- El logaritmo de la densidad de corriente estacionaria (i_{SS}) también varía linealmente con el potencial aplicado, con pendiente positiva si la película pasiva es un conductor catiónico (por ejemplo NiO/Ni). Por otro lado, la recta $\ln(i_{SS})$ vs. E presenta una pendiente nula si la película pasiva es un conductor aniónico (WO_3/W) o de cationes intersticiales (ZnO/Zn), pero sólo si no tiene lugar un cambio en el estado de oxidación de los cationes en la película pasiva dentro del rango pasivo.

I.4.1. Crecimiento de las películas pasivas.

La inmensa mayoría de modelos propuestos para explicar la cinética de crecimiento de las películas pasivas se pueden dividir en dos tipos [47]: (i) modelos que asumen que la velocidad de crecimiento de la película pasiva está limitada por la migración de especies iónicas a través de la película bajo la acción de un elevado campo eléctrico y (ii) modelos que asumen que es una reacción interfacial dependiente del potencial la etapa controlante del proceso de formación y crecimiento de la película pasiva. Estas dos alternativas se denominarán en lo que sigue como modelos del tipo *high-field* (HFM) y modelos del tipo interfacial (IFM), respectivamente.

En la **Figura 1.12** se muestra la respuesta de un metal o aleación pasiva a una perturbación de potencial, según los dos modelos anteriores. En esta figura se muestran tres estados diferentes. En el **estado inicial**, el sistema se encuentra en condiciones

Introducción

estacionarias y existen diferencias de potencial en las interfases metal/película ($\Phi_{m/f}^0$) y película/electrolito ($\Phi_{f/s}^0$), así como en la película pasiva (Φ_F^0). La caída de potencial en el interior de la película pasiva será igual al espesor inicial, L_0 , multiplicado por la fuerza del campo eléctrico inicial, ξ_0 . En caso de no existir una película pasiva sobre la superficie del electrodo, o de que exista una película residual formada en contacto con el aire, únicamente existirá una caída de potencial en la interfase metal/electrolito.

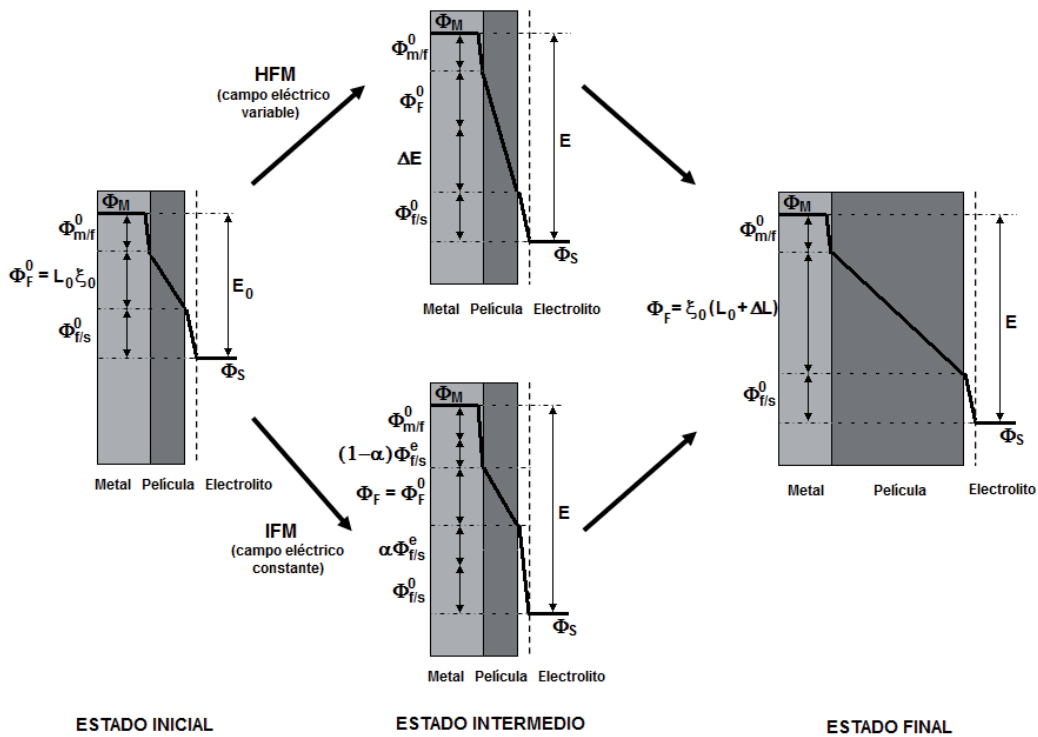


Figura 1.12. Esquema de los modelos del tipo HFM e IFM. En respuesta a un escalón de potencial, los modelos del tipo IFM colocan las caídas de potencial en las interfases metal/película y película/electrolito, mientras que los modelos del tipo HFM compensan dicha caída de potencial incrementando el campo eléctrico en la película pasiva, que irá disminuyendo conforme aumenta su espesor.

CAPITULO I

Inmediatamente después de aplicar un escalón de potencial $\Delta E = E - E_0$ (donde E es el potencial aplicado, dentro de la zona pasiva, y E_0 el potencial del electrodo en el estado inicial), el sistema pasa al **estado intermedio**. Según los modelos del tipo HFM, al someter al electrodo de trabajo a un escalón de potencial, toda la caída de potencial tendrá lugar en el interior de la película pasiva, con lo que la fuerza del campo eléctrico en su interior aumentará en un primer momento. A medida que aumenta el espesor de la película pasiva, la fuerza del campo eléctrico, ζ , así como la velocidad de crecimiento, disminuyen. Las diferencias de potencial en las interfases metal/película y película/electrolito no varían de forma significativa durante el crecimiento de la película pasiva, con lo que al alcanzar un nuevo estado estacionario en el **estado final**, sus valores permanecen constantes e iguales a los valores que había en el estado inicial, Φ_{mf}^0 y Φ_{fs}^0 , respectivamente.

En los modelos del tipo IFM, el campo eléctrico en el interior de la película pasiva permanece constante durante el proceso de crecimiento en condiciones potenciostáticas, produciéndose las caídas de potencial en las interfases metal/película y película/electrolito. Así, al aplicar el escalón de potencial, los valores iniciales Φ_{mf}^0 y Φ_{fs}^0 aumentan $(1-\alpha)\cdot\Phi_{mf}^0$ y $\alpha\cdot\Phi_{fs}^0$, respectivamente. Para mantener constante el campo eléctrico en la película pasiva durante su crecimiento, las diferencias de potencial en las interfases disminuyen, hasta alcanzar un valor constante al llegar al **estado final**. Si en el estado inicial ya existía una película pasiva estable sobre la superficie del electrodo, los valores finales para la caída de potencial de las interfases coincidirán con sus valores iniciales.

A continuación se hará una breve revisión de los principales modelos de formación y crecimiento de películas pasivas existentes, exponiendo sus hipótesis básicas y las leyes de crecimiento que se deducen para las películas pasivas.

1.4.1.1. Modelo de Cabrera-Mott.

A finales de los años 40 Cabrera y Mott [48, 49] propusieron el *High-Field Ion Conduction Model* basándose en los postulados presentados previamente por Verwey [50]. Según este modelo, que es el primero del tipo HFM, la película pasiva crece a partir del transporte de iones metálicos que se desplazan a su través hacia la interfase

Introducción

película/disolución, bajo elevados campos eléctricos de varios megavoltios por centímetro. Los cuatro supuestos de este modelo son:

- La película crece a partir del transporte de cationes metálicos a través de la película hasta la interfase película/disolución, donde reaccionan con el electrolito.
- La penetración de los cationes a través de la película está impulsada por la elevada fuerza del campo eléctrico presente en el óxido.
- Para un instante t dado, la fuerza del campo eléctrico es constante en toda la película y es igual a $\Phi_F/L(t)$, donde Φ_F es la caída total de potencial a través de la película (ver **Figura 1.12**) y $L(t)$ es el espesor de la película pasiva en el tiempo t ; Φ_F será constante e independiente del espesor de la película pasiva. Así, se asume que durante el proceso de crecimiento, la caída de potencial sucede exclusivamente en la película pasiva, con lo que la fuerza del campo eléctrico disminuirá conforme aumente el espesor $L(t)$ de la película bajo condiciones potencioestáticas.
- La etapa controlante de la velocidad para el crecimiento de la película pasiva es la emisión de los cationes metálicos desde el metal hacia el interior de la película en la interfase metal/película.

La velocidad de conducción de los iones metálicos a través de la película durante la pasivación se expresa de forma general a partir de la densidad de corriente representada por la siguiente ecuación [49]:

$$i(t) = A \cdot \exp(B[\xi_0 + \xi]) = A \cdot \exp\left(\frac{B[L_0\xi_0 + \Delta E]}{L(t)}\right) \quad (1.5)$$

donde A y B son función directa de las dimensiones de la barrera de energía a través de la cual los iones deben pasar para lograr el crecimiento de la película pasiva. El significado de

CAPITULO I

la ecuación (1.5) es que la velocidad a la cual los iones se mueven en la dirección de crecimiento de la película pasiva es mucho mayor que la velocidad a la cual se mueven en dirección contraria al crecimiento de la película pasiva. Asimismo, se asume que la fuerza del campo eléctrico en el interior de la película depende del potencial y del espesor de la película. Alteraciones en el campo electrostático resultarían en variaciones de los valores A y B . Por ejemplo, la formación de pequeños poros en la película pasiva reduciría el valor efectivo del campo electrostático a través de la película pasiva.

Para este modelo, la ecuación diferencial que describe la cinética de crecimiento de la película pasiva es:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\Omega}{nF} A \exp\left(\frac{B[L_0 \xi_0 + \Delta E]}{L(t)}\right) \quad (1.6)$$

donde F es la constante de Faraday ($F = 96485.34 \text{ C mol}^{-1}$), Ω es el volumen molar de la película pasiva por mol de catión y n es el número de electrones intercambiados en la reacción de formación de la película pasiva. Para un valor de ΔE determinado, la expresión anterior se puede simplificar, obteniéndose una ecuación general del tipo:

$$\boxed{\frac{dL}{dt} = A' e^{B'/L}} \quad (1.7)$$

donde A' y B' son valores constantes.

Aunque el modelo de Cabrera-Mott ha sido aplicado de forma extensiva para interpretar el crecimiento de películas pasivas sobre las superficies de los metales, en varios estudios se han observado fenómenos que este modelo no tiene en cuenta o no es capaz de explicar [46, 51, 52]. Así, por ejemplo, este modelo no tiene en cuenta la disolución de la película pasiva, con lo que no predice estados estacionarios en la corriente o en el espesor de la película (ver ecuaciones (1.5) y (1.7)). Asimismo, como ya se ha dicho, los modelos del tipo HFM no reconocen la existencia de caídas de potencial en las interfases, con lo que

Introducción

se atribuye la caída de potencial a la película pasiva; esto puede llevar a cálculos erróneos de los campos eléctricos, con valores significativamente más elevados que las fuerzas dieléctricas necesarias para la rotura de la pasividad, incluso trabajando con óxidos no defectuosos. Además, la idea de campo dependiente de la caída de potencial en el interior de la película contradice hechos experimentales ampliamente aceptados, como la variación lineal del espesor de la película pasiva con el potencial aplicado, ya que estos resultados implican que el campo eléctrico dentro de la película pasiva es independiente del potencial, incluso bajo condiciones potencioestáticas.

1.4.1.2. Modelo de Fehlnner y Mott.

En 1970, Fehlnner y Mott [53] reconocieron la invalidez del modelo original de Cabrera-Mott y desarrollaron una nueva versión del modelo. Las modificaciones de este modelo involucran las siguientes hipótesis:

- Asumen que es la difusión de aniones de oxígeno, O^{2-} , la responsable del crecimiento de la película pasiva.
- La etapa controlante de la velocidad es la emisión de aniones O^{2-} desde el medio (electrolito) dentro de la película en la interfase película/electrolito.
- La fuerza del campo eléctrico en la película es independiente de su espesor. La estructura de la película cambia con su espesor de tal manera que la caída de potencial a través de la película aumenta conforme aumenta el espesor, con lo que el campo eléctrico permanece constante.
- La energía de activación de la etapa controlante de la velocidad aumenta linealmente con el espesor de la película.

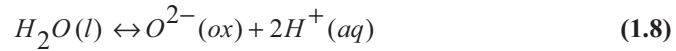
Sin embargo, evidencias experimentales han demostrado la baja probabilidad de que la emisión de un anión O^{2-} desde el medio hacia el interior de la película sea la etapa

CAPITULO I

controlante de la velocidad de crecimiento de la película pasiva, lo que cuestionaría el modelo de Fehlner y Mott [52].

I.4.1.3. Modelo de Vetter y Gorn.

La alternativa a los modelos del tipo HFM es considerar una reacción limitante de la velocidad global del proceso de crecimiento de la película pasiva en cualquiera de las dos interfaces, bien en la interfase metal/película o en la interfase película/electrolito (IFM). Entre 1971 y 1973, Vetter y Gorn [54, 55] propusieron un modelo situando la reacción limitante de la velocidad en la interfase película/electrolito. En este modelo se asume que dicha reacción limitante es una reacción de crecimiento/disolución:



La diferencia total en la interfase película/electrolito, $\Phi_{f/s}$, está formada por la diferencia de potencial en el estado inicial, $\Phi_{f/s}^0$, que se supone constante y la diferencia de potencial debida al potencial aplicado que surge en el estado intermedio, $\Phi_{f/s}^e$ (**Figura 1.12**). Asumiendo un campo eléctrico constante ξ_0 en la película pasiva, $\Phi_{f/s}^e$ variará con el aumento de espesor de la película según:

$$\Phi_{f/s}^e(t) = \Delta E - \xi_0 \Delta L(t) \quad (1.9)$$

Para la reacción (1.8), la densidad de corriente correspondiente al proceso de crecimiento puede expresarse como:

$$i(t) = i_0 \exp\left(\frac{\alpha_1^+ F}{RT} [\Delta E - \xi_0 \Delta L(t)]\right) \quad (1.10)$$

donde i_0 es un valor constante con unidades de densidad de corriente y α_1^+ es un coeficiente de transferencia.

Introducción

Por otro lado, la ecuación diferencial que describe la velocidad de crecimiento de la película pasiva se expresa, de acuerdo con este modelo, como:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\Omega}{nF} i_0 \exp\left(\frac{\alpha_1^+ F}{RT} [\Delta E - \xi_0 \Delta L(t)]\right) \quad (1.11)$$

que tiene la siguiente forma general para un ΔE dado:

$$\boxed{\frac{dL}{dt} = A'' e^{-B''L}} \quad (1.12)$$

siendo A'' y B'' valores constantes.

Una de las conclusiones que se extraen de este modelo es que la diferencia de potencial en la interfase metal/película, $\Phi_{m/f}$, es independiente del potencial aplicado y permanece constante durante el proceso de crecimiento. Según Macdonald [56], este hecho no está justificado en el modelo de Vetter y Gorn. Además, al igual que en los modelos del tipo HFM, este modelo no contempla la existencia de un estado estacionario en el espesor de la película pasiva (la ecuación (1.12) no introduce ningún término correspondiente a la disolución de la película pasiva en el lado derecho de la igualdad) ni en la densidad de corriente de crecimiento (ecuación (1.10)), con lo que este modelo no proporciona una descripción válida del crecimiento de la película pasiva desde un punto de vista físico.

1.4.1.4. Point Defect Model.

El modelo más reciente, y posiblemente el más conocido y empleado en la actualidad para describir la cinética de crecimiento de las películas pasivas sobre metales y aleaciones es el Point Defect Model (PDM). Este modelo se presentó a principios de los años 80 por Macdonald y colaboradores [51, 57, 58] y ha sido desarrollado en años posteriores [46, 56, 59-73].

CAPITULO I

El PDM se basa en las siguientes hipótesis:

- Siempre que el potencial externo, V_{ext} , sea más noble que el potencial de Flade (que marca la transición entre el estado activo y el estado pasivo), se formará una película pasiva continua sobre la superficie del metal. Se asumirá que la composición del óxido es de la forma general $MO_{x/2}$. No obstante, este modelo es bastante general y se puede aplicar a otras películas de diferentes óxidos e hidróxidos.
- Se asume que la película pasiva contiene una elevada concentración de defectos puntuales (*point defects*). Estos defectos son mayoritariamente vacantes catiónicas, V_M^{\prime} , vacantes de oxígeno, $V_O^{\bullet\bullet}$, y cationes intersticiales, M_i^{x+} , designados según la notación de Kroger-Vink. Estos defectos se generan y se eliminan en las interfases, que están normalmente separadas por no más de unos pocos nanómetros. Bajo condiciones de polarización anódica, existe un flujo neto de vacantes de oxígeno y de cationes intersticiales desde la interfase metal/película hacia la interfase película/electrolito, y un flujo neto de vacantes catiónicas en sentido contrario. El crecimiento de la película pasiva tiene lugar a partir del movimiento de estos defectos puntuales o vacantes.
- El potencial aplicado se manifiesta como una caída de potencial a través de la película, así como caídas de potencial a través de las interfases metal/película y película/electrolito (IFM). La dependencia lineal del espesor de la película pasiva con el potencial aplicado que se ha observado de forma experimental, implica que la fuerza del campo eléctrico en el interior de la película es independiente del potencial. Esta hipótesis es contraria a las de los modelos del tipo HFM.

Introducción

- Las películas pasivas están caracterizadas por elevados campos eléctricos (10^6 V/cm²). Este modelo asume que la fuerza de dicho campo eléctrico es del mismo orden que la necesaria para la rotura dieléctrica. Así, la película pasiva se comporta como un “semiconductor incipiente” al estar en los límites de la rotura dieléctrica. Consecuentemente, la fuerza del campo eléctrico es función de las características químicas y eléctricas de la película pasiva y, por tanto, independiente del espesor incluso bajo condiciones potencioestáticas. Esta hipótesis surge del postulado de que el campo eléctrico debe estar limitado en su límite superior, probablemente por una estructura semiconductor de tipo p-n (o n-p), cuyo análogo sería el diodo túnel o diodo Esaki, generándose así una especie de “contra-campo” capaz de amortiguar el campo eléctrico aplicado.
- Puesto que se considera que las películas pasivas son “semiconductores incipientes”, se asume que tanto los electrones como los huecos de los electrones en la matriz de la película pasiva se encuentran en sus estados de equilibrio y que las reacciones electroquímicas que involucran electrones o huecos de electrones son etapas controladas por la velocidad global del proceso, bien en la interfase metal/película, o bien en la interfase película/electrolito.
- La caída de potencial a través de la interfase película/electrolito es linealmente dependiente del potencial aplicado E y del pH, según:

$$\Phi_{f/s} = \alpha E + \beta pH + \Phi_{f/s}^0 \quad (1.13)$$

donde α es la polarizabilidad de la interfase película/electrolito (indica cómo varía la diferencia de potencial a través de la interfase película/electrolito con el potencial aplicado), β es la diferencia de potencial en la interfase película/electrolito con respecto al pH, y $\Phi_{f/s}^0$ es el valor de $\Phi_{f/s}$ para $E = 0$ y pH = 0. El valor de $\Phi_{f/s}$ es, por tanto, independiente del espesor de la película pasiva y no variará con el tiempo bajo condiciones potencioestáticas y a pH constante.

CAPITULO I

- El proceso que controla la velocidad de crecimiento de la película pasiva es la inyección de carga en la interfase metal/película a partir de la generación de vacantes de oxígeno (ver más adelante). Así, la caída de potencial a través de la interfase metal/película (Φ_{mf}), que es la fuerza impulsora de la reacción de formación de vacantes de oxígeno y, por tanto, del crecimiento de la película pasiva, disminuye linealmente con el espesor de la película:

$$\Phi_{m/f} = (1 - \alpha)E + \beta pH + \Phi_{f/s}^0 - \xi L \quad (1.14)$$

Tras aplicar un escalón de potencial en sentido anódico, la parte de la caída de potencial en la interfase metal/película aumenta la velocidad de formación de vacantes de oxígeno y, consecuentemente, la velocidad de crecimiento de la película pasiva hacia el interior del metal. Así, en base a la **Figura 1.12**, en el estado intermedio aumentarán tanto Φ_{fs} como Φ_{mf} con respecto a los valores en el estado inicial, pero Φ_{fs} permanecerá constante a medida que la película pasiva aumenta su espesor, mientras que Φ_{mf} irá disminuyendo hasta llegar al estado final.

Lev cinética del crecimiento de película pasiva.

La estructura de defectos de la película pasiva puede entenderse en términos de una serie de reacciones de generación y aniquilación de defectos puntuales que tienen lugar en las interfases metal/película y película/electrolito, tal y como se muestra en la **Figura 1.13**. Estas reacciones son las únicas reacciones elementales posibles para la generación y eliminación de vacantes. La unidad mínima de la película pasiva puede representarse como $M_M(O_O)_{\chi/2}$ (i.e. $MO_{\chi/2}$), $M_M(V_O^{\bullet\bullet})_{\chi/2}$, $V_M^{\chi'}(O_O)_{\chi/2}$, o incluso $V_M^{\chi'}(V_O^{\bullet\bullet})_{\chi/2}$. Estas variantes en la representación de la película pasiva son válidas, ya que las vacantes pueden considerarse como especies reales. Incluso la última de estas variantes, que es una “vacante compleja” o par de vacantes, se suele emplear comúnmente para describir los estados defectuosos de los sólidos. Si se analizan las reacciones de generación-aniquilación de defectos y su impacto sobre la localización de las fronteras del sistema bajo estudio

Introducción

(película pasiva), estas reacciones se pueden clasificar dependiendo de si conservan o no los límites de la película. El hecho de diferenciar las reacciones entre conservativas y no conservativas de la película pasiva es uno de los puntos fundamentales en el desarrollo teórico del PDM. Así, las reacciones 1, 2, 4-6 (**Figura 1.13**) son reacciones de conservación de la película pasiva, ya que sólo involucran el movimiento de iones a través de las interfases, sin que ello conlleve un movimiento de los límites de la película pasiva (esto es, no llevan asociada la formación o destrucción de la unidad mínima de la película pasiva). La reacción 3 lleva a la generación y crecimiento de la película pasiva a partir de la generación de cationes metálicos y vacantes de oxígeno [$M_M + (\chi/2)V_O^{**}$]. La reacción 7 da lugar a la destrucción de la película por disolución (que puede ser o no un proceso electroquímico) y, por tanto, es no conservativa, al igual que la reacción 3.

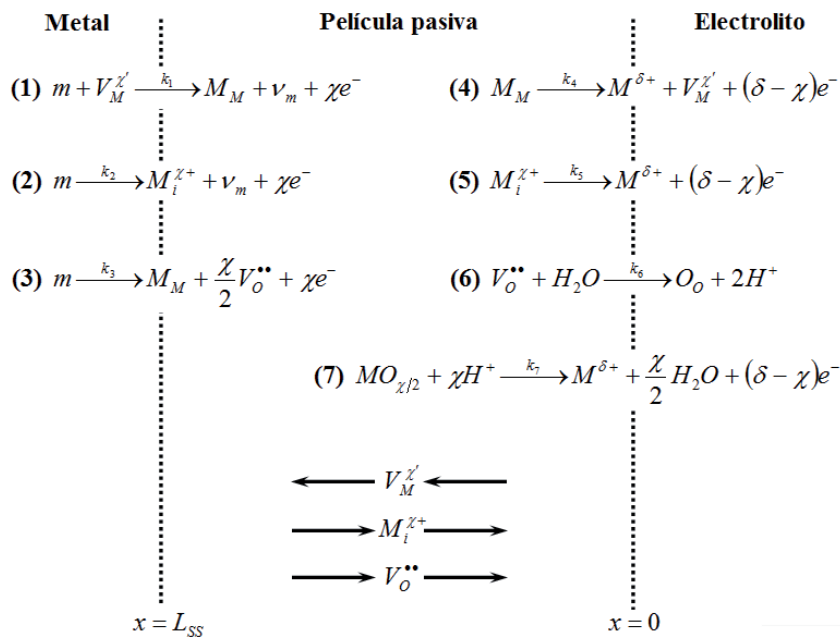


Figura 1.13. Reacciones interfaciales de generación-anihilación de defectos de acuerdo con el PDM. m = átomo del metal, $V_M^{\chi'}$ = vacante catiónica en la película pasiva, $M_i^{\chi+}$ = catión intersticial, M_M = catión metálico en la película, v_m = vacante catiónica en el seno del metal, V_O^{**} = vacante de oxígeno en la película pasiva, O_O = ión de oxígeno en la película pasiva, $M^{\delta+}$ = catión metálico en el electrolito y $MO_{\chi/2}$ = película pasiva estequiométrica.

CAPITULO I

Todas las reacciones interfaciales mostradas en la figura anterior que impliquen un cambio en los estados de oxidación contribuirán a la densidad de corriente total durante el proceso de crecimiento de la película pasiva. Relacionando dicha densidad de corriente con los flujos de defectos a través de la película se tiene:

$$i(t) = F \left[\chi J_C^{m/f} + (\delta - \chi) J_C^{f/s} - \chi J_i^{m/f} - (\delta - \chi) J_i^{f/s} - 2J_O^{m/f} + (\delta - \chi) k_7 (C_{H^+} / C_{H^+}^0)^{n_7} \right] \quad (1.15)$$

donde χ es el estado de oxidación de los cationes en la película pasiva y δ es el estado de oxidación de los cationes en la disolución. Los subíndices C , i y O hacen referencia a las vacantes catiónicas, cationes intersticiales y vacantes de oxígeno, respectivamente, y los superíndices m/f y f/s indican las interfases metal/película y película/electrolito. Nótese que en el sistema de coordenadas adoptado en la **Figura 1.13**, los flujos de cationes intersticiales y vacantes de oxígeno son negativos, mientras que el flujo de vacantes catiónicas es positivo. El último término de la ecuación (1.15) describe la contribución de la disolución de la película pasiva mediante la reacción 7, donde C_{H^+} es la concentración de protones en la interfase película/electrolito, $C_{H^+}^0$ es la concentración de protones en el estado estándar introducida para garantizar que el coeficiente cinético k_7 tenga unidades de $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ (independientes de n_7 , pero sin alterar el valor numérico del coeficiente), y n_7 es el orden cinético de la reacción 7 con respecto a H^+ . El valor de $C_{H^+}^0$ se toma como 1 mol cm^{-3} [56]. En esencia, la cantidad $C_{H^+} / C_{H^+}^0$ es la actividad de H^+ en una disolución ideal (donde el coeficiente de actividad es igual a la unidad).

Por otro lado, puesto que las reacciones 3 y 7 (**Figura 1.13**) son las responsables del crecimiento y la destrucción de la película pasiva, un análisis del cambio de espesor con el tiempo o de la velocidad de crecimiento de la película pasiva debe centrarse en estas dos reacciones no conservativas, independientemente de la identidad del defecto dominante en el sistema. Así, la velocidad de variación en el espesor de la película pasiva, dL/dt , se puede expresar según:

Introducción

$$\frac{dL}{dt} = \Omega \left[-\frac{2}{\chi} J_O^{m/f} - k_7 \left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^0} \right)^{n_7} \right] \quad (1.16)$$

El término $-2J_O^{m/f}/\chi$ es el coeficiente cinético de la reacción 3, k_3 , que puede expandirse como [73]:

$$k_3 = k_3^0 \exp(\alpha_3(1-\alpha)\chi\gamma E) \exp(-\alpha_3\chi\xi\gamma L) \exp(-\alpha_3\beta\chi\gamma pH) \quad (1.17)$$

donde k_3^0 y α_3 son, respectivamente, el coeficiente cinético estándar y el coeficiente de transferencia para la reacción de formación de vacantes de oxígeno, (reacción 3 en la **Figura 1.13**) y $\gamma = F/RT$. El resto de parámetros ya se han definido anteriormente. Así, la ecuación para la velocidad de cambio de espesor de la película pasiva puede expresarse como:

$$\frac{dL}{dt} = \Omega k_3^0 e^{a_3 E} e^{-b_3 L} e^{c_3 pH} - \Omega k_7 \left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^0} \right)^{n_7} \quad (1.18)$$

con $a_3 = \alpha_3(1-\alpha)\chi\gamma$, $b_3 = \alpha_3\chi\xi\gamma$ y $c_3 = -\alpha_3\beta\chi\gamma$.

Simplificando la ecuación (1.18), se llega a la forma general de la ecuación diferencial para la cinética de crecimiento de la película pasiva de acuerdo con el PDM:

$$\boxed{\frac{dL}{dt} = a e^{-bL(t)} - c} \quad (1.19)$$

con $a = \Omega k_3^0 e^{\alpha_3(1-\alpha)\chi\gamma E} e^{-\alpha_3\beta\chi\gamma pH}$, $b = \alpha_3\chi\xi\gamma$ y $c = \Omega k_7 \left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^0} \right)^{n_7}$.

CAPITULO I

El estado estacionario.

Puesto que un estado estacionario debe implicar dos reacciones no conservativas (solamente una reacción no conservativa resultaría en un crecimiento monótono o en una pérdida de espesor continua de la película pasiva), las velocidades de las reacciones 3 y 7 (**Figura 1.13**) deben ser iguales. Así, bajo condiciones estacionarias, $dL/dt = 0$, y de la ecuación (1.18) se tiene:

$$\Omega k_3^0 e^{a_3 E} e^{-b_3 L} e^{c_3 pH} = \Omega k_7 \left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^0} \right)^{n_7} \quad (1.20)$$

A partir de la ecuación anterior se puede derivar la siguiente expresión para el espesor de la película pasiva en el estado estacionario, L_{SS} , simplificando para el caso típico en sistemas pasivos en que la carga de los cationes metálicos presentes en el electrolito, δ , coincide con la carga de las vacantes catiónicas y los cationes intersticiales, χ :

$$L_{SS} = \left[\frac{1-\alpha}{\xi} \right] E + \frac{1}{\xi} \left[\frac{2.303 n_7}{\alpha_3 \chi \gamma} - \beta \right] pH + \frac{1}{\alpha_3 \xi \chi \gamma} \ln \left(\frac{k_3^0}{k_7^0} \right) \quad (1.21)$$

donde todos los parámetros se han definido anteriormente. La cantidad $(1-\alpha)/\xi$ se conoce como constante de anodizado y tiene un valor de 1-3 nm/V para la mayoría de metales y aleaciones pasivas [71, 73-75]. La ecuación (1.21) predice que, para un valor de pH dado, el espesor de la película pasiva en el estado estacionario varía linealmente con el potencial aplicado, lo que es un hecho ampliamente demostrado en el campo de la oxidación anódica de los metales [46, 73, 76]. La ecuación anterior también predice una dependencia lineal de L_{SS} con el pH para un potencial aplicado dado, y a pH y potencial aplicado constantes, el espesor está controlado por el ratio de los coeficientes cinéticos estándar para la reacción de generación de vacantes de oxígeno en la interfase metal/película (reacción 3 en **Figura 1.13**) y para la disolución de la película (reacción 7 en **Figura 1.13**).

Introducción

En la ecuación (1.15) se ha visto que la densidad de corriente está compuesta por las contribuciones de todas las reacciones en la **Figura 1.13** que producen o consumen electrones. Teniendo en cuenta que, en el estado estacionario, los flujos para cada uno de los defectos en las dos interfases deben ser iguales, y que $dL/dt = 0$, la densidad de corriente en el estado estacionario se puede escribir como:

$$i_{ss} = \delta F \left[k_2^0 e^{a_2 E} e^{b_2 L_{ss}} e^{c_2 pH} + k_4^0 e^{a_4 E} e^{c_4 pH} + k_7^0 e^{a_7 E} e^{c_7 pH} \left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^0} \right)^{n_7} \right] \quad (1.22)$$

donde $a_2 = \alpha_2(1-\alpha)\chi\gamma$, $b_2 = \alpha_2\chi\xi\gamma$, $c_2 = -\alpha_2\beta\chi\gamma$, $a_4 = \alpha_4\alpha\delta\gamma$, $c_4 = \alpha_4\beta\delta\gamma$, $a_7 = \alpha_7\alpha(\delta-\chi)\gamma$, $c_7 = \alpha_7\beta(\delta-\chi)\gamma$, α_i y k_i^0 son respectivamente los coeficientes de transferencia y los coeficientes cinéticos estándar de la reacción i en la **Figura 1.13**, y el resto de parámetros se han definido anteriormente. En la ecuación (1.22), los tres términos de la derecha surgen de la generación y transporte de cationes intersticiales, vacantes catiónicas y vacantes de oxígeno, respectivamente. La contribución de las vacantes de oxígeno viene expresada en términos de la velocidad de disolución de la película pasiva, de acuerdo con la relación vista en la ecuación (1.20).

Rotura de la pasividad según el Point Defect Model.

Los haluros son las principales especies causantes de la rotura de la película pasiva inducida químicamente, mostrando una capacidad notoria para generar corrosión por picadura en la mayoría de metales y aleaciones de uso industrial. Asumiendo que un ión, por ejemplo un cloruro, debe interactuar físicamente con la película pasiva para causar la rotura de la pasividad y, por tanto, para nuclear picaduras, es necesario estudiar cómo puede tener lugar este contacto físico en escala atómica.

Considérese un ión cloruro hidratado que se aproxima a la interfase película/electrolito. Desde ese punto de vista, la película pasiva se vería como una superficie ondulada de carga, con potenciales positivos alrededor de los cationes y potenciales negativos alrededor de los aniones. En un momento dado, el ión cloruro puede

CAPITULO I

encontrar vacantes, apareciendo las vacantes catiónicas en lugares de elevada carga negativa y las vacantes aniónicas en lugares con valores altos de carga positiva. El ión cloruro podría adsorberse en una vacante de oxígeno (con carga positiva), a expensas de experimentar una deshidratación considerable y de salvar las barreras energéticas que aparecerían como consecuencia de expandir la vacante para la entrada del ión.

Por otro lado, el anión también podría interactuar electrostáticamente con un centro positivo en la superficie de la película representado por un catión superficial; en este caso, la interacción sería más débil aunque, debido a que se requiere menor grado de deshidratación del ión, el efecto global podría favorecer su adsorción en este lugar catiónico.

En el caso de la adsorción del anión en la vacante de oxígeno de la superficie, la película puede responder de varias formas (**Figura 1.14**). En el camino marcado como **I**, el sistema responde a la pérdida de vacantes de oxígeno con la formación de pares vacante catiónica/vacante de oxígeno a partir de la reacción entre un ión de oxígeno y un catión metálico presentes en la película (reacción de formación de un par de Schottky a partir de un cristal perfecto). Las vacantes de oxígeno formadas reaccionarán con aniones adicionales (cloruros) en la interfase película/electrolito, generándose aún más vacantes catiónicas. En gran medida, la generación de vacantes catiónicas es autocatalítica, pero el hecho de que la película se rompa o no depende de las velocidades relativas a las que las vacantes catiónicas se transportan a través de la película pasiva y se aniquilan por la emisión de cationes desde el metal hacia el interior de la película (**Figura 1.13**). Si esta reacción de aniquilación (reacción 1) es incapaz de consumir las vacantes catiónicas que van llegando a la interfase metal/película, el exceso de vacantes se condensará y llevará a la separación local de la película y del metal subyacente (**Figura 1.15**). Como consecuencia de ello, siempre que las tensiones locales sean lo suficientemente elevadas y/o la película se disuelva localmente (ver más adelante), la película pasiva se romperá, marcando el inicio de la corrosión por picadura.

Introducción

Observando la **Figura 1.14** es evidente que un anión adsorbido (por ejemplo, Cl^-) podría desadsorberse junto con un catión superficial para formar un par $(V_M^{\prime}) \cdot (V_O^{\bullet\bullet})$ (reacción **a** en la **Figura 1.14**). Este proceso está quizás favorecido en aquellos casos en donde el anión tiene tendencia a complejarse con los cationes (por ejemplo, en el caso de hierro en disoluciones con cloruros) en lugar de formar compuestos insolubles, como en el caso de la plata con cloruros. En cualquier caso, a continuación se explicará la evolución del par de vacantes $(V_M^{\prime}) \cdot (V_O^{\bullet\bullet})$.

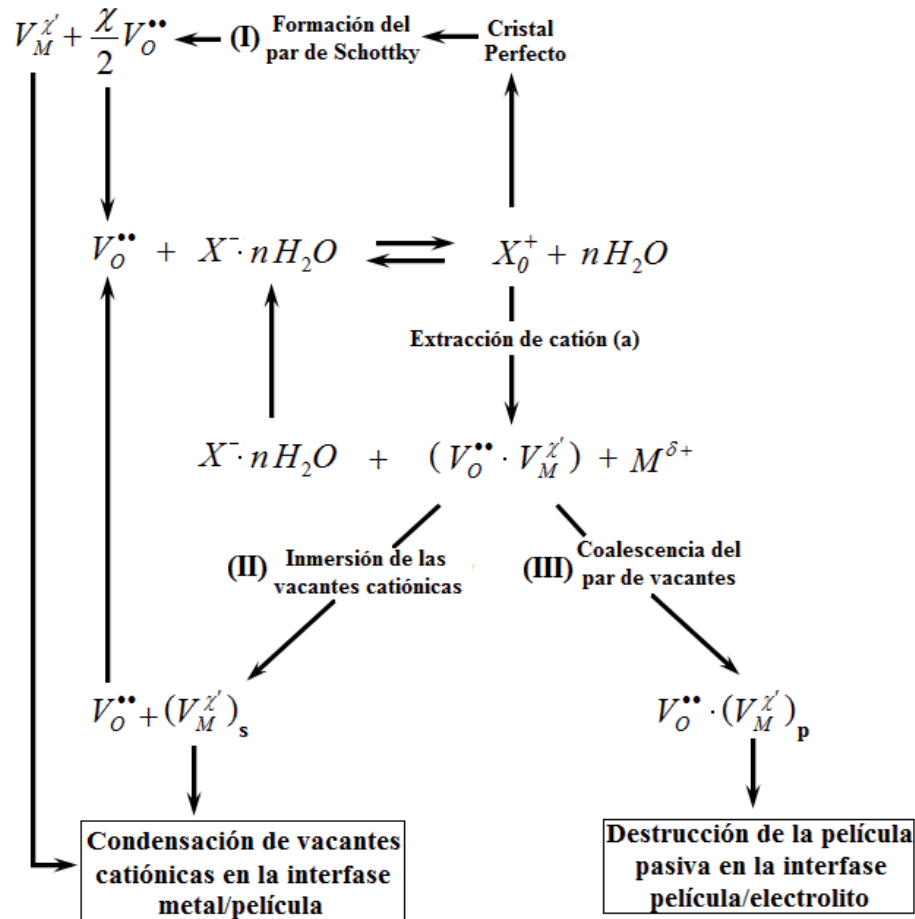


Figura 1.14. Resumen de las reacciones propuestas que llevan a la rotura de la pasividad. X_0^+ representa al anión adsorbido en la vacante de oxígeno.

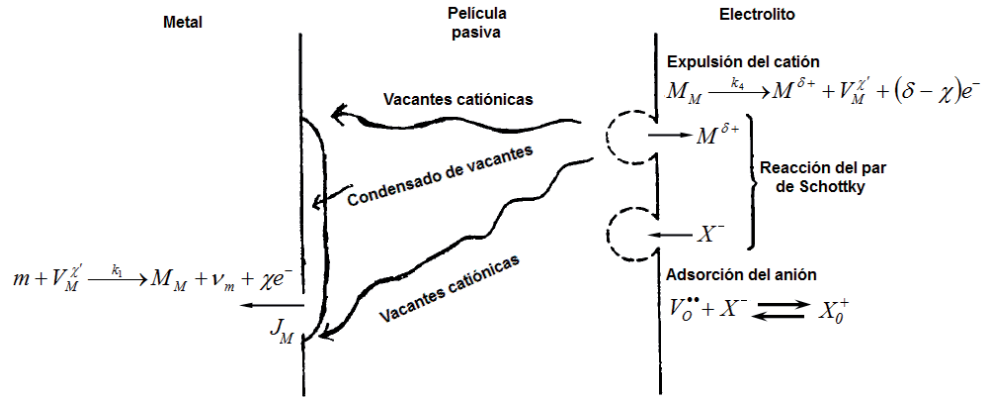


Figura 1.15. Uno de los procesos que lleva a la rotura de la película pasiva, de acuerdo con el PDM.

Por un lado, en el camino marcado como **II**, la vacante catiónica puede introducirse en la película pasiva a partir del movimiento hacia afuera de un catión, lo que llevaría a la regeneración de una vacante de oxígeno superficial aislada. Puesto que la vacante de oxígeno puede adsorber a continuación otro anión, este proceso es también autocatalítico y posee la característica adicional de que, puesto que el anión X^- se regenera en la reacción de generación del par de vacantes (reacción **a**), la concentración del anión adsorbido en la vacante de oxígeno (X_O^+) puede estar en un estado estacionario. Así, el camino **II** lleva a la generación de vacantes catiónicas en la interfase película/electrolito, catalizada por el anión, y a su penetración posterior en la película. Claramente, la reacción se verá favorecida en aquellas regiones localizadas de la película donde la velocidad de penetración de las vacantes catiónicas sea la más alta. La penetración de vacantes catiónicas hacia el interior de la película pasiva puede no estar favorecida, particularmente en aquellas películas donde la movilidad catiónica es muy baja. En este caso (camino marcado como **III**), los pares $(V_M^{\chi'}) \cdot (V_O^{\bullet\bullet})$ persistirán en la superficie y finalmente coalescerán para destruir la película en la interfase película/electrolito. No obstante, no es obvio que la reacción del camino **III** deba tener lugar de forma local y, por tanto, llevar a la corrosión por picadura. Es más probable que esta reacción represente una disolución macroscópica de la película catalizada por los aniones X^- , de forma análoga a la reacción 7 (Figura 1.13) de disolución de la película pasiva.

Introducción

Para películas (o zonas de la película) donde la movilidad catiónica es elevada, la destrucción de los pares de vacantes a partir del flujo hacia afuera de cationes (flujo hacia el interior de la película de las vacantes catiónicas) está favorecida, llevando a la generación de condensados de vacantes catiónicas en la interfase metal/película. Puesto que se ha observado que las picaduras nuclean en puntos de elevado desorden (por ejemplo, en bordes de grano y en intersecciones de la película con inclusiones y segundas fases), donde se espera una alta movilidad catiónica, los argumentos presentados más arriba parecen favorecer la formación de condensados de vacantes (camino marcado como **I** y **II** en la **Figura 1.14**) en lugar del adelgazamiento local de la película (camino marcado como **III**) a la hora de definir el suceso fundamental de la nucleación de picaduras, aunque también se espera un adelgazamiento local de la película, tal y como se argumentará más adelante. Además, existen fuertes evidencias experimentales de que la etapa precursora fundamental de la nucleación de picaduras y rotura de la pasividad es la condensación de vacantes [62].

De acuerdo con la ecuación (1.20), para una película pasiva en estado estacionario, existe un balance entre la velocidad de formación de la película en la interfase metal/película y la velocidad de disolución en la interfase película/electrolito. Sin embargo, si la película se encuentra separada del metal en algunos puntos, debido a la condensación de vacantes catiónicas, entonces la reacción de formación de la película (reacción 3 en la **Figura 1.13**), no podrá darse en dichas zonas, con lo que la película cesará de crecer en el metal. No obstante, la reacción de disolución (reacción 7 en la **Figura 1.13**) continuará, con el efecto neto de un adelgazamiento local de la película hasta que finalmente se produzca su rotura. Así, la rotura de la pasividad tiene lugar en aquellas regiones de la película que se caracterizan por elevadas difusividades de las vacantes catiónicas (bordes de grano, inclusiones, etc.). La primera etapa en esta nucleación es la condensación de las vacantes catiónicas en la interfase metal/película, causando una separación local entre la película y el metal. Mientras que este proceso tiene lugar, la película empieza a perder espesor como consecuencia de la disolución continua a partir de la reacción 7 (**Figura 1.13**) y debido a la inhibición del crecimiento de la película en la zona adyacente al metal. Este proceso continuará hasta que ocurra la rotura, bien por disolución completa de la película o por una rotura mecánica debido a las tensiones residuales o inducidas.

CAPITULO I

En la **Figura 1.16** se muestran las etapas en la nucleación de picaduras, de acuerdo con el PDM. Dentro de la definición de nucleación se incluyen las etapas a, b, c y d. La etapa e, y la posterior evolución del núcleo formado, no se incluyen en el proceso de nucleación tal y como se define aquí.

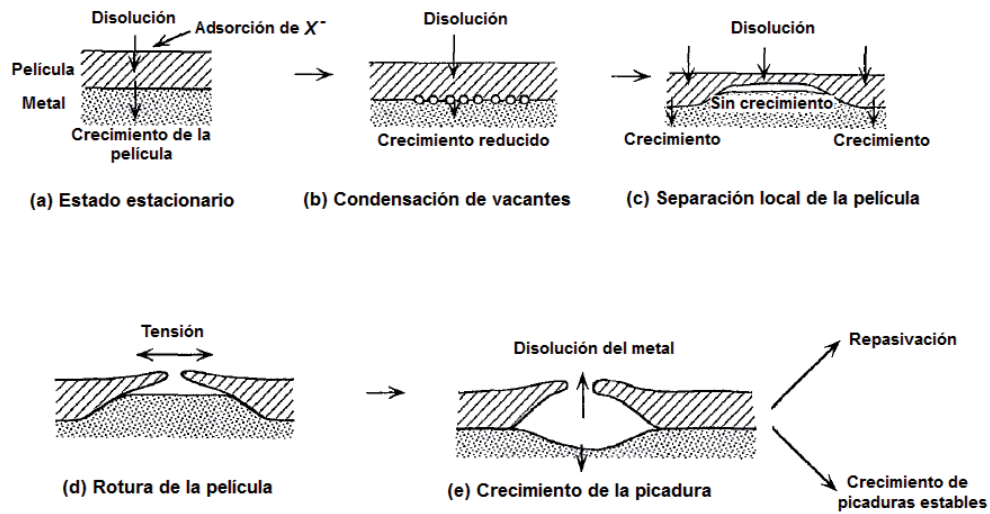


Figura 1.16. Representación de las etapas de la nucleación de picaduras según el PDM.

La posibilidad de que aniones agresivos (cloruros o bromuros, por ejemplo) penetren en la película pasiva se ha discutido extensamente durante muchos años en la literatura. La idea es buena, ya que podría explicar la existencia de un tiempo de inducción para la nucleación de picaduras, pero con un examen más detallado, la posibilidad de que una penetración de la película pasiva pueda ocurrir parece remota. Experimentalmente se ha demostrado que la conducción iónica en óxidos metálicos a temperatura ambiente está dominada por el movimiento de vacantes [62]. Por tanto, es muy improbable que un anión del tamaño de un cloruro (por ejemplo) hidratado o incluso sin hidratar pudiera moverse a través de los intersticios de una capa de óxido metálico, aún cuando esta capa fuese muy desordenada [60]. Por tanto, si tiene lugar la penetración de los aniones agresivos, ha de ser a partir de la estructura de vacantes de oxígeno existente en forma de X_O^+ (esto es, aniones agresivos ocupando vacantes de oxígeno). Sin embargo, X_O^+ lleva el mismo signo de carga

Introducción

que dichas vacantes, $V_O^{\bullet\bullet}$, y asumiendo que las vacantes (incluyendo X_O^+) están ionizadas, cualquier movimiento de los cloruros a través de la red de óxido sería desfavorable. Este proceso es muy poco probable, particularmente debido a que el flux de vacantes de oxígeno va de forma irreversible en sentido contrario (hacia la interfase película/electrolito). El hecho de que se hayan encontrado cloruros y otros haluros en la composición de algunas películas pasivas puede explicarse por su incorporación en la capa externa precipitada, cuyo espesor puede ser varias veces superior al de la película pasiva, dependiendo de las propiedades del sistema. De forma alternativa, se puede decir que los aniones agresivos pueden moverse, como especies iónicas, a través de canales (por ejemplo, bordes de grano) en la película hacia la interfase metal/película. Sin embargo, es de esperar que en ese caso los iones hidróxido pudieran moverse de la misma forma y, puesto que la concentración de agua en la interfase película/electrolito es mucho mayor que la concentración de aniones agresivos, es mucho más probable que tales canales (en el caso improbable de que existieran) se repasiven.

Todo el análisis realizado hasta ahora permite identificar, desde el punto de vista del PDM, los factores que contribuyen a que un metal o aleación exhiba buenas propiedades pasivas en un medio determinado. Uno de los parámetros más importantes a la hora de determinar la susceptibilidad de una película pasiva a la rotura químicamente inducida es la propia concentración de defectos. Así, una mayor concentración de vacantes de oxígeno reflejaría una mayor sensibilidad a la corrosión por picadura, y al disminuir el número de defectos disminuiría también la adsorción de especies agresivas y se mejoraría la resistencia frente a la corrosión por picadura, de acuerdo con el modelo explicado más arriba.

1.4.1.5. Comparación de modelos.

Como se ha visto, existen numerosos modelos para explicar la cinética de crecimiento de las películas pasivas. En las secciones anteriores se han expuesto cuatro de ellos, que se encuentran entre los más empleados. Se ha visto que existen discrepancias sobre la existencia de caídas de potencial en las interfases, la dependencia o independencia del campo eléctrico con respecto al potencial aplicado y al espesor de la película, la etapa

CAPITULO I

controlante de la velocidad del proceso o en qué interfase se produce la reacción que da lugar a la formación y crecimiento de la película.

Una forma rápida y sencilla de ver qué modelos se ajustan al sistema pasivo desde un punto de vista físico es examinar las ecuaciones de estado, que vienen dadas por las ecuaciones (1.7), (1.12) y (1.19) para los modelos del tipo HFM de Verwey y Cabrera-Mott, para el modelo interfacial de Vetter-Gorn, y para el PDM, respectivamente. Los límites de estas ecuaciones de estado para $t \rightarrow 0$ y $t \rightarrow \infty$ deben tener un significado físico lógico, y deben ser consistentes con los comportamientos observados experimentalmente. Claramente, la existencia de un estado estacionario implica que $dL/dt = 0$; para que se pueda cumplir esta condición deben existir dos términos en el lado derecho de la expresión de dL/dt con igual valor numérico y distinto signo. De las ecuaciones para el cambio del espesor de la película con el tiempo, sólo la proporcionada por el PDM, ecuación (1.19), cumple esta condición. Así pues, los modelos que no incorporan un término relacionado con la disolución de la película pasiva no pueden explicar la existencia de estados estacionarios en el espesor de la película, y deben rechazarse. Además, en el límite $t \rightarrow 0$, los modelos del tipo HFM predicen $dL/dt \rightarrow \infty$, lo que no tiene sentido físico; en el límite $t \rightarrow \infty$, sólo el PDM predice que $dL/dt \rightarrow 0$ a medida que $L \rightarrow L_{SS}$, mientras que en los modelos del tipo HFM y en los del tipo IFM que no incluyen la disolución de la película pasiva (como el modelo de Vetter y Gorn), $dL/dt \rightarrow 0$ a medida que $L \rightarrow \infty$.

En la **Tabla 1.1** se recogen, a modo de resumen, los tres modelos descritos más arriba (modelos del tipo HFM, el modelo del tipo IFM de Vetter-Gorn, y el PDM), así como sus principales características. De estos modelos, sólo el PDM es capaz de explicar las observaciones experimentales que se han mencionado anteriormente. Así pues, este modelo será el que se emplee en la presente Tesis Doctoral para ajustar los datos experimentales obtenidos y poder así obtener unas conclusiones válidas sobre la influencia de la temperatura en la cinética de pasivación y en las propiedades de las películas pasivas del Alloy 31 en disoluciones de LiBr.

Tabla 1.1. Comparación entre modelos de crecimiento de la película pasiva.

Modelo	Predicción	Disolución de la película	Diferencias de potencial interfacial	Estructura electrónica
HFM [3-5]	1. La película pasiva crece de forma monótona hasta $L \rightarrow \infty$. 2. $i(t) \rightarrow 0$ a medida que $L \rightarrow \infty$.	No	No	No mencionada
Vetter-Gorn [9, 10]	1. La película pasiva crece de forma monótona hasta $L \rightarrow \infty$. 2. $i(t) \rightarrow 0$ a medida que $L \rightarrow \infty$.	Parcial	Si	No mencionada
PDM [1, 6, 11, 17, 28]	1. Se alcanzan estados estacionarios en i y L (i_{SS} y L_{SS}).	Si	Si	Semiconductores altamente dopados (degenerados)

I.5. REFERENCIAS

[1] American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers (ASHRAE) Handbook, *Absorption Cooling, Heating and Refrigeration Equipment (Refrigeration Volume)*, 2002.

[2] E. Torrella Alcaraz, *La Producción de Frío*, SPUPV, 2000.

[3] American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers (ASHRAE) Handbook, *Thermodynamics and Refrigeration Cycles (Fundamentals Volume)*, 2005.

[4] G. H. Koch, M. P. H. Brongers, N. G. Thompson, Y. P. Virmani, J. H. Payer, *Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States*, FHWA-RD-01-156. Federal Highway Administration, U.S. Department of Transportation, March 2002.

[5] J. Kruger, *Uhlig's Corrosion Handbook* (Ed. R. W. Revie), John Wiley & Sons, 2ª edición, 2000.

[6] P. R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, 1ª edición, 2000.

[7] L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein, *Corrosion and Corrosion Control*, Butterworth-Heinemann, 3ª edición, 1994.

CAPITULO I

- [8] J. M. Storch de Gracia, *Manual de Seguridad en Plantas Químicas y Petroleras*, McGrawHill-Interamericana, 1ª edición, 1998.
- [9] P. R. Roberge, *Corrosion Engineering. Principles and Practice*, McGraw-Hill, 1ª edición, 2008.
- [10] G. Lagger, H. Jensen, J. Josserand, H. H. Girault, J. Electroanal. Chem. 545 (2003) 1-6.
- [11] R. B. Mears, R. H. Brown, Ind. Eng. Chem. 33 (1941) 1001-1010.
- [12] G. E. C. Bell, M. J. Schiff, D. F. Wilson, CORROSION 97, Paper No. 568. 1997. Houston, TX, NACE International.
- [13] A. W. Peabody, *Peabody's Control of Pipeline Corrosion*, NACE International, 2ª edición, 2001.
- [14] H. H. Uhlig, O. F. Noss Jr., Corrosion 6 (1950) 140-143.
- [15] V. V. Gerasimov, I. L. Rozenfeld, Russ. Chem. B+ 6 (1957) 29-31.
- [16] L. B. Kriksunov, CORROSION 98, Paper No. 418. 1998. Houston, TX, NACE International.
- [17] V. Ashworth, P. J. Boden, Corros. Sci. 14 (1974) 199-208.
- [18] R. M. Fernández-Domene, E. Blasco-Tamarit, D. M. García-García, J. García-Antón, Corros. Sci. 55 (2012) 40-53.
- [19] N. E. Berry, Corrosion 11 (1946) 261-267.
- [20] R. M. Buffington, Corrosion 3 (1947) 613-631.
- [21] V. Ashworth, P. J. Boden, Corros. Sci. 14 (1974) 183-197.
- [22] V. Ashworth, P. J. Boden, Corros. Sci. 14 (1974) 209-224.
- [23] E. C. Pitzer, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 70-74.
- [24] J. R. Myers, A. Cohen, J. Am. Water Works Ass. 76 (1984) 68-71.
- [25] J. C. Rushing, M. Edwards, Corros. Sci. 46 (2004) 1883-1894.
- [26] P. J. Boden, Corros. Sci. 11 (1971) 353-362.
- [27] V. G. Ereneta, Corros. Sci. 19 (1979) 507-520.

Introducción

- [28] J. Abellà, I. Balachov, D. D. Macdonald, P. J. Millet, *Corros. Sci.* 44 (2002) 191-205.
- [29] G. Saji, *Nucl. Eng. Des.* 239 (2009) 1591-1613.
- [30] R. M. Fernández-Domene, E. Blasco-Tamarit, D. M. García-García, J. García-Antón, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2011) 3292-3300.
- [31] R. M. Fernández-Domene, E. Blasco-Tamarit, D. M. García-García, J. García-Antón, *Corros. Sci.* 63 (2012) 304-315.
- [32] P. J. Boden, *Corros. Sci.* 11(1971) 363-370.
- [33] P. J. Boden, *Corrosion and Corrosion Control* vol. 1, L. L. Shreir and R. A. Jarman, (eds.), Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994.
- [34] D. S. Carr, C. F. Bonilla, *J. Electrochem. Soc.* 99 (1952) 475-482.
- [35] J. Newman, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 3208-3216.
- [36] K. Szabó, E. Földesi, *J. Electroanal. Chem.* 452 (1998) 107-111.
- [37] U. B. Holeschovsky, *Analysis of Flooded Flow Fuel Cells and Thermogalvanic Generators*, Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1994.
- [38] R. Sánchez-Tovar, M.T. Montañés, *J. García-Antón* 60 (2012) 118-128.
- [39] B. E. Conway, D. P. Wilkinson, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 997-1013.
- [40] H. Levin, C. F. Bonilla, *J. Electrochem. Soc.* 98 (1951) 388-394.
- [41] S. N. Lvov, D. D. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.* 403 (1996) 25-30.
- [42] D. D. Pollock, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, D. M. Rowe, (ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, 1995.
- [43] S. O. Kasap. *Thermoelectric Effects in Metals: Thermocouples*. <http://materials.usask.ca/samples/Thermoelectric-Seebeck.pdf>, 2001.
- [44] H. H. Girault, *J. Chem. Soc. , Faraday Trans.* 84 (1988) 2147-2154.
- [45] J. W. Tester. *Evaluation of Thermogalvanic Cells for the Conversion of Heat to Electricity*. 92-007, 1-19. 15-11-1992. MIT Energy Lab. MIT-EL.
- [46] D. D. Macdonald. *Passivity - the key to our metals-based civilization*, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 951-978.

CAPITULO I

- [47] C.-O. A. Olsson, D. Hamm, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4093-4102.
- [48] N. F. Mott, *Trans. Faraday Soc.* 43 (1947) 429-434.
- [49] N. Cabrera, N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* 12 (1949) 163-184.
- [50] E. J. W. Verwey, *Physica* 2 (1935) 1059-1063.
- [51] C. Y. Chao, L. F. Lin, D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1187-1194.
- [52] M. Metikos-Hukovic, Z. Grubac, *J. Electroanal. Chem.* 556 (2003) 167-178.
- [53] F. P. Fehlner, N. F. Mott, *Oxid. Met.* 2 (1970) 59-99.
- [54] K. J. Vetter, *Electrochim. Acta* 16 (1971) 1923-1937.
- [55] K. J. Vetter, F. Gorn, *Electrochim. Acta* 18 (1973) 321-326.
- [56] D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B213-B224.
- [57] L. F. Lin, C. Y. Chao, D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1194-1198.
- [58] C. Y. Chao, L. F. Lin, D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1874-1879.
- [59] D. D. Macdonald, R. Y. Liang, B. G. Pound, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 2981-2986.
- [60] D. D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2395-2402.
- [61] D. D. Macdonald, S. I. Smedley, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1949-1956.
- [62] D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3434-3449.
- [63] D. D. Macdonald, S. R. Biaggio, H. Song, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 170-177.
- [64] E. Sikora, J. Sikora, D. D. Macdonald, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 783-789.
- [65] E. Sikora, D. D. Macdonald, *Solid State Ionics* 94 (1997) 141-150.
- [66] T. Haruna, D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1574-1581.

Introducción

- [67] L. Zhang, D. D. Macdonald, E. Sikora, J. Sikora, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 898-905.
- [68] D. D. Macdonald, M. Al Rifaie, G. R. Engelhardt, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) B343-B347.
- [69] E. Sikora, D. D. Macdonald, Electrochim. Acta 48 (2002) 69-77.
- [70] N. Priyantha, P. Jayaweera, D. D. Macdonald, A. Sun, J. Electroanal. Chem. 572 (2004) 409-419.
- [71] D. D. Macdonald, A. Sun, N. Priyantha, P. Jayaweera, J. Electroanal. Chem. 572 (2004) 421-431.
- [72] D. D. Macdonald, J. Nucl. Mater. 379 (2008) 24-32.
- [73] D. D. Macdonald, Electrochim. Acta 56 (2011) 1761-1772.
- [74] I. Nacic, D. D. Macdonald, J. Nucl. Mater. 379 (2008) 54-58.
- [75] Z. Jiang, X. Dai, H. Middleton, Mater. Chem. Phys. 126 (2011) 859-865.
- [76] C.-O. A. Olsson, D. Landolt, Electrochim. Acta 48 (2003) 1093-1104.

II

Objetivos

Corrosion engineering is the application of science and art to prevent or control corrosion damage economically and safely. In order to perform their function properly, corrosion engineers must be well versed in the practices and principles of corrosion [...] In the past, and even today, corrosion is often regarded as a “necessary evil” to be tolerated. Ignorance is the cause of many premature, unexpected, and expensive failures — ignorance even by people who should know better.

Mars G. Fontana (1910-1988)

M.G. Fontana, *Corrosion Engineering (1986)*.

El **objetivo general** de esta Tesis Doctoral es el estudio de la corrosión termogalvánica que se produce en el interior de las máquinas de absorción de LiBr entre Alloy 31 y cobre, así como el estudio detallado de las propiedades pasivas del Alloy 31 en dichas máquinas de absorción.

El **objetivo principal del primer bloque** de la Tesis Doctoral es el conocimiento de la corrosión termogalvánica entre dos materiales metálicos (Alloy 31 y cobre) sometidos simultáneamente a diferentes condiciones de temperatura (hasta 150° C) y concentración de LiBr (hasta 1080 g/l). En las máquinas de absorción de LiBr existen diferentes componentes (generador, condensador, evaporador y absorbedor) construidos con diferentes aleaciones metálicas, todos ellos en contacto eléctrico, y bajo diferentes condiciones de concentración y temperatura cada uno de ellos.

El **objetivo principal del segundo bloque** de la Tesis Doctoral es modelizar la formación y rotura de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 y estudiar la influencia de la temperatura y la concentración de LiBr sobre las propiedades de dichas películas pasivas. La formación de una película pasiva estable sobre la superficie del Alloy 31 es la responsable de su buena resistencia a la corrosión en medios tan agresivos como los que existen en el interior de las máquinas de absorción de LiBr.

CAPITULO II

En el *Capítulo I, Introducción*, se ha presentado la tecnología de absorción como una alternativa viable a la tecnología de compresión para la producción de frío, dadas las limitaciones medioambientales establecidas en protocolos como el de Montreal o el de Kyoto. A continuación, se ha descrito la corrosión y su problemática asociada, haciendo especial hincapié en la corrosión generada en el interior de las máquinas de absorción de LiBr. Finalmente, se han presentado los fundamentos de la corrosión termogalvánica y de la pasividad de metales y aleaciones.

En el *Capítulo II, Objetivos*, se presentan los principales objetivos de esta tesis doctoral. Asimismo, se resume brevemente el contenido de cada uno de los capítulos en los que se ha dividido la tesis doctoral y se esquematiza en un diagrama de bloques su estructura.

En el *Capítulo III, Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre*, que constituye el primer bloque de esta tesis doctoral, se describen brevemente las celdas electroquímicas empleadas en otros trabajos para el estudio de este tipo de corrosión, destacando sus ventajas e inconvenientes, para finalmente plantear un nuevo diseño de celda electroquímica. Posteriormente, se llevan a cabo una serie de ensayos a circuito abierto, usando la técnica de ZRA (Zero Resistance Ammetry), para estudiar la influencia del gradiente de temperatura, del gradiente de concentración de LiBr y del acoplamiento galvánico en la corrosión termogalvánica de dos materiales metálicos: Alloy 31 y cobre. Tras esto, se llevan a cabo estudios de EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) para investigar cómo afectan las distintas condiciones de acoplamiento termogalvánico a las propiedades superficiales de los electrodos.

En el *Capítulo IV, Pasividad del Alloy 31. Modelo de formación*, se inicia el segundo bloque de la tesis doctoral. En este capítulo, a partir de curvas de polarización potenciodinámicas y de ensayos potencioestáticos, se determinan una serie de parámetros cinéticos muy importantes a la hora de entender el comportamiento pasivo del Alloy 31, usando para ello un modelo teórico: el Point Defect Model (PDM).

Objetivos

En el *Capítulo V, Pasividad del Alloy 31. Propiedades semiconductoras y estructura electrónica* se hace una revisión teórica de la electroquímica de materiales semiconductores, para pasar a determinar las propiedades semiconductoras de las películas pasivas mediante el análisis de Mott-Schottky. Así, se estudian diferentes tipos de aceros, entre ellos el Alloy 31, para averiguar la influencia que tiene la composición de dichos aceros sobre las propiedades semiconductoras de las películas pasivas formadas sobre su superficie. A continuación, una vez conocida la estructura electrónica de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en disoluciones de LiBr, se estudia cómo influye la temperatura del medio sobre sus propiedades semiconductoras.

En el *Capítulo VI, Pasividad del Alloy 31. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)*, se presentan los resultados de EIS para el sistema pasivo Alloy 31/LiBr. Estos resultados se simulan matemáticamente empleando varios circuitos eléctricos equivalentes. Usando el PDM para simular la formación y rotura de las películas pasivas, se seleccionan los circuitos equivalentes más apropiados, desde el punto de vista tanto matemático como físico, para cada una de las condiciones de temperatura. Finalmente, se obtienen los parámetros electroquímicos de dichos circuitos.

En el *Capítulo VII, Conclusiones finales*, se recogen las conclusiones más importantes de cada uno de los anteriores capítulos. Además, se ofrece una visión de conjunto de la tesis doctoral, llegando a conclusiones globales a partir de la relación de todos los resultados obtenidos.

A continuación, en la **Figura 2.1** se presenta un diagrama de bloques la estructura de la presente tesis doctoral.

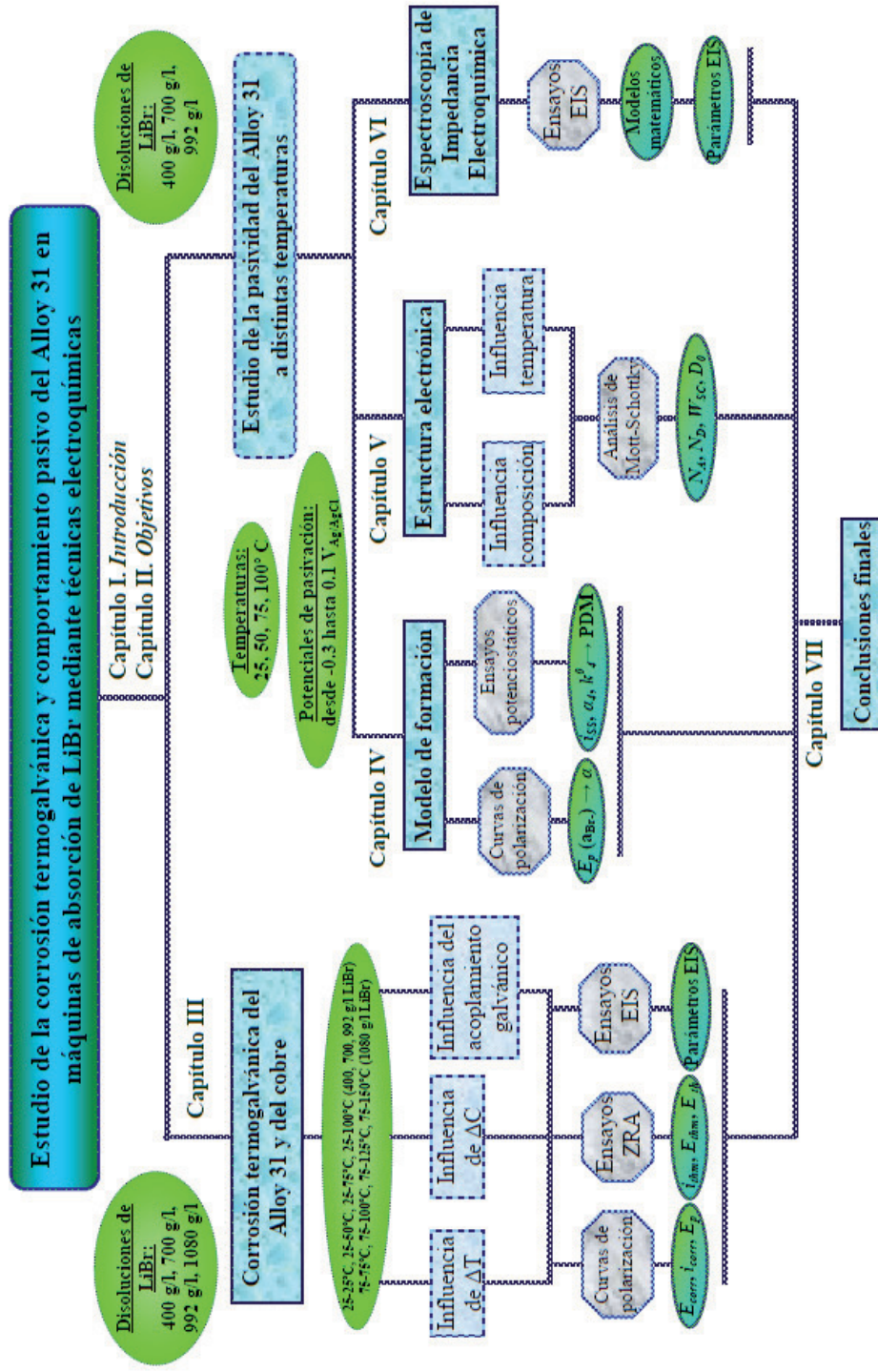


Figura 2.1. Estructura de la tesis doctoral.

III

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

The question often comes up regarding the galvanic effect of coupling a piece of iron at high temperature with another piece at low temperature, both immersed in an electrolyte. Combinations of this kind occur in many designs of industrial equipment, such as condenser tubes, water-cooled radiators, boiler tubes, stills, pasteurizing equipment, etc. How important thermal gradients might be in contributing to corrosion of industrial equipment has been reported in only a few instances.

Herbert H. Uhlig (1907-1993)

H.H. Uhlig, O.F. Noss, Jr. Jr., *Corrosion* 6 (1950) 140-143.

III.1. INTRODUCCIÓN A LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICA (EIS).

La *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica* (EIS) es un método electroquímico ampliamente empleado en la investigación de sistemas y procesos electroquímicos. En corrosión, esta técnica se emplea para el estudio de la interfase metal/electrolito. El fundamento de dicha técnica consiste en la aplicación al sistema de una pequeña señal sinusoidal de potencial (de corriente alterna) en un amplio rango de frecuencias, y se registra la respuesta de intensidad del sistema a cada una de las frecuencias utilizadas. Así, la impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. La baja magnitud de la señal de potencial aplicada implica que la técnica de EIS no polariza el sistema, manteniéndolo en su estado estacionario, con lo que se trata de una técnica no destructiva.

Una señal sinusoidal de potencial puede expresarse como:

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad (3.1)$$

CAPITULO III

donde ω es la frecuencia angular, que es 2π veces la frecuencia convencional en Hz. Este potencial es un fasor, esto es, un vector rotatorio empleado para representar una onda, tal y como se representa en la **Figura 3.1**. La longitud de este fasor es la amplitud E_0 y su frecuencia de rotación es ω .

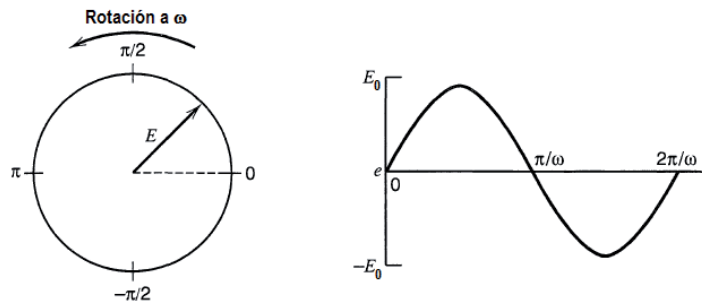


Figura 3.1. Diagrama fasorial para una señal sinusoidal (alterna) de potencial, $E = E_0 \sin(\omega t)$.

La respuesta en intensidad del sistema al aplicar la perturbación de potencial es también una onda sinusoidal que está desfasada un cierto ángulo, ϕ , con respecto a la señal de potencial. Así, esta señal de intensidad puede expresarse como:

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (3.2)$$

Considerando la señal de entrada al sistema, ecuación (3.1), y la señal de salida, ecuación (3.2), y aplicando la conocida ley de Ohm en su versión más general, se puede calcular la impedancia del sistema en función de la frecuencia de la señal perturbación, según:

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (3.3)$$

siendo Z la impedancia compleja que, en muchos materiales y sistemas electroquímicos, depende de la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las

propiedades de dichos materiales. En general, esta impedancia compleja puede representarse como:

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}} - jZ_{\text{Im}} \equiv Z' - jZ'' \quad (3.4)$$

La variación de la impedancia con la frecuencia se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por tanto, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acorde a los datos obtenidos, es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. Los datos de impedancias se presentan normalmente en dos formatos diferentes, con el fin de enfatizar clases específicas de comportamiento. En los **diagramas de Nyquist** se representa la parte imaginaria de la impedancia (Z'') frente a su parte real (Z') para diferentes valores de ω , mientras que los **diagramas de Bode** muestran el $\log |Z|$ y ϕ frente al $\log \omega$ (en rad/s) o $\log f$ (en Hz). En la **Figura 3.2** se muestran, a modo de ejemplo, los diagramas de Nyquist y de Bode para un sistema formado por un electrodo metálico con una capa superficial altamente protectora (un recubrimiento orgánico o una película pasiva, por ejemplo).

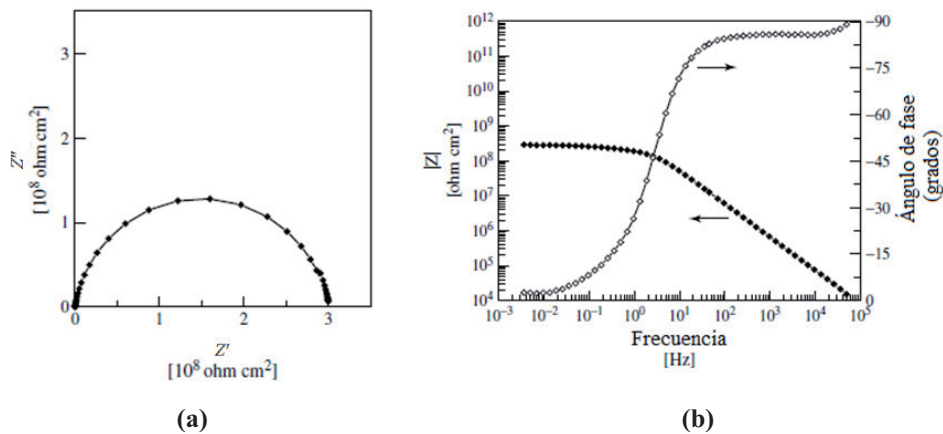


Figura 3.2. Espectros de impedancias en forma de (a) diagrama de Nyquist y (b) diagrama de Bode, para un sistema formado por un electrodo metálico con una película superficial altamente protectora o un recubrimiento orgánico [1].

CAPITULO III

Los diagramas de Nyquist se usan ampliamente debido a que la forma de estos espectros proporciona información sobre los posibles mecanismos o fenómenos que gobiernan el sistema electroquímico bajo estudio. Si, por ejemplo, los puntos representados en el diagrama de Nyquist forman un semicírculo perfecto (como en la **Figura 3.2.a**), la respuesta de impedancias corresponde a un único proceso controlado por la energía de activación (por ejemplo, el movimiento iónico). Otras formas del espectro, como un semicírculo achatado o la aparición de varios semicírculos indican que el sistema es más complejo. La principal desventaja de este tipo de representación es que no se muestran los valores de frecuencia, lo que puede mitigarse hasta cierto punto poniendo etiquetas para marcar algunas frecuencias características. Asimismo, los valores bajos de impedancias quedan oscurecidos por los valores más altos, lo que puede llevar a fallos en la interpretación de los datos experimentales y su concordancia con el modelo teórico propuesto.

La dependencia de los valores de impedancia con respecto a la frecuencia se ve de una forma mucho más clara en los diagramas de Bode. En estas representaciones, la frecuencia se presenta normalmente en escala logarítmica para revelar comportamientos importantes que tienen lugar a bajas frecuencias. La popularidad de los diagramas de Bode radica en su utilidad en el análisis de circuitos equivalentes. Los diagramas del ángulo de fase son sensibles a los parámetros del sistema y, por tanto, proporcionan una buena herramienta a la hora de comparar los datos experimentales con los teóricos del modelo. El módulo de la impedancia es bastante menos sensible a estos parámetros del sistema, pero los valores asintóticos observados a altas y/o bajas frecuencias (**Figura 3.2.b**) proporcionan los valores para las resistencias del electrolito y la resistencia global del sistema, respectivamente.

Para resolver la complejidad en el tratamiento matemático de los espectros de EIS y para analizar de forma cuantitativa los datos registrados durante los ensayos, estos datos de impedancias normalmente se ajustan a circuitos eléctricos equivalentes, que corresponden a modelos físicamente plausibles del sistema. Estos circuitos equivalentes se eligen para representar las principales características eléctricas del modelo, y se construyen empleando elementos básicos: resistencias, capacitancias e inductancias. No obstante, un circuito

equivalente no es un modelo en sí, sino una analogía, lo que significa que una misma colección de datos experimentales puede ajustarse con diferentes circuitos equivalentes. Así, el hecho de clarificar el significado físico de las diferentes constantes de tiempo que aparecen en el espectro experimental es una etapa fundamental y determinante a la hora de interpretar con éxito los datos de EIS.

A modo de ejemplo, en la **Figura 3.3** se muestra el circuito eléctrico equivalente empleado para ajustar los datos presentados en la **Figura 3.2**. En este circuito equivalente, R_{Ω} es la resistencia del electrolito, C_C es la capacitancia de la película superficial y R_C la resistencia de dicha película a la conducción iónica a lo largo de caminos preferenciales.

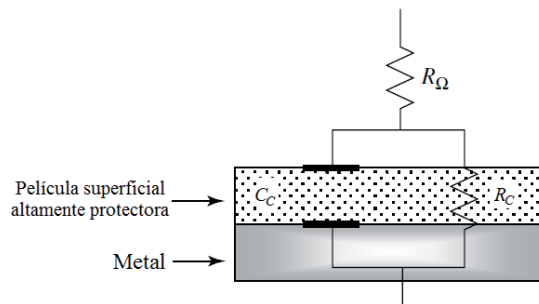


Figura 3.3. Circuito eléctrico equivalente correspondiente a los espectros mostrados en la Figura 3.2. El significado de los parámetros se muestra en el texto.

III.1.1. Validación de los datos de EIS a partir de las transformaciones de Kramers-Kroning.

Una de las grandes ventajas de la técnica de EIS es que la validez de los datos experimentales se puede verificar de forma independiente a partir de las transformadas de Kramers-Kroning (K-K). Es recomendable realizar siempre este análisis, ya que los datos pueden estar distorsionados debido, por ejemplo, a un mal planteamiento del procedimiento experimental. La derivación de las transformadas de K-K se basa en el cumplimiento por parte del sistema de cuatro condiciones generales:

CAPITULO III

- Causalidad. La respuesta del sistema se debe únicamente a la perturbación de potencial aplicada y no contiene componentes significativos procedentes de fuentes falsas.
- Linealidad. La relación entre la perturbación y la respuesta del sistema se describe mediante un conjunto de leyes diferenciales lineales. De forma práctica, esta condición requiere que la impedancia sea independiente de la magnitud de la perturbación.
- Estabilidad. El sistema debe ser estable, esto es, debe ser capaz de regresar a su estado original después de eliminar la perturbación.
- La impedancia debe tener valores finitos para $\omega \rightarrow 0$ y $\omega \rightarrow \infty$ y debe ser una función continua y que tome valores finitos para todas las frecuencias intermedias $\omega \in (0, \infty)$.

Si se satisfacen las condiciones anteriores, las transformadas de K-K son puramente un resultados matemático y no reflejan ninguna otra propiedad física o condición del sistema bajo estudio. Estas transformadas, aplicadas a los datos de EIS, se pueden escribir según:

$$Z'(\omega) = Z'(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.5)$$

$$Z'(\omega) = Z'(0) + \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{(\omega/x)Z''(x) - Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.6)$$

$$Z''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.7)$$

donde ω es la frecuencia angular de la transformada, x es la frecuencia de integración, y Z' y Z'' son los componentes real e imaginario de la impedancia, respectivamente. Las ecuaciones (3.5) y (3.6) proporcionan las transformaciones del eje imaginario al eje real, mientras que la ecuación (3.7) permite transformar la parte real a parte imaginaria.

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

Si el error entre los datos experimentales de EIS y las transformadas calculadas mediante las ecuaciones anteriores es pequeño, los datos experimentales quedarán validados y cumplirán los cuatro requisitos expuestos anteriormente. Por tanto, las transformadas de K-K son una herramienta poderosa para estudiar la validez de los datos experimentales de EIS.

III.2. DISEÑO DE LA CELDA TERMOGALVÁNICA Y SELECCIÓN DEL SEPARADOR. ANTECEDENTES

III.2.1. Definiciones previas.

III.2.1.1. Thermal liquid junction potential (TLJP)

Al imponer un gradiente de temperaturas entre dos electrolitos con la misma concentración de iones, aparece un gradiente en el potencial químico, que depende de la magnitud de las entalpías de transporte de los iones que constituyen dicho electrolito. Normalmente, esta entalpía de transporte es positiva para muchas sales, lo que implica que la mayoría de las sales se transfieren desde las regiones calientes hacia las frías en respuesta a un gradiente de temperatura. Si se considera una disolución electrolítica de igual concentración, el resultado de imponer un gradiente de temperatura es, normalmente, un flux de electrolito (migración molecular) desde la zona caliente hacia la fría (este fenómeno se conoce con el nombre de efecto *Soret*). Las movilidades térmicas (esto es, las velocidades de transferencia de materia para un gradiente de temperatura determinado en ausencia de un campo eléctrico externo) del anión y del catión en el electrolito son diferentes debido a las diferencias en sus movilidades iónicas y entalpías de transporte. Sin embargo, para asegurar la electroneutralidad interna de la disolución, ambas especies iónicas deben transferirse a la misma velocidad. Como consecuencia de ello, se establece de forma casi instantánea una diferencia de potencial, el **TLJP**, en respuesta a un gradiente de temperatura, para acelerar los iones con menor movilidad térmica y ralentizar a los iones con mayor movilidad térmica.

CAPITULO III

Es importante remarcar que el *TLJP* no debe confundirse con un potencial de difusión, que se establece exclusivamente como resultado de un gradiente de concentración, no de temperatura. Sin embargo, en aquellas situaciones donde se genera con el tiempo un gradiente de concentración en el electrolito en respuesta a un gradiente de temperatura, aparecerá un fenómeno difusional convencional y se establecerá finalmente un potencial de difusión opuesto al *TLJP*. Para que se dé este efecto de forma apreciable, las condiciones de difusión deben ser óptimas. Así, si no se trabaja durante largos periodos de tiempo y se dificultan los fenómenos difusivos (por ejemplo, fijando una membrana cerámica o de vidrio porosa o un puente salino en la unión térmica, o bien agitando el electrolito), no se establecerá un gradiente de concentraciones apreciable a través de la interfase y, por tanto, no aparecerá ningún potencial de difusión opuesto al *TLJP* [2-6]. En la **Figura 3.4** se muestra de forma esquemática la relación entre los potenciales que pueden establecerse al someter un electrolito a un gradiente de temperatura.

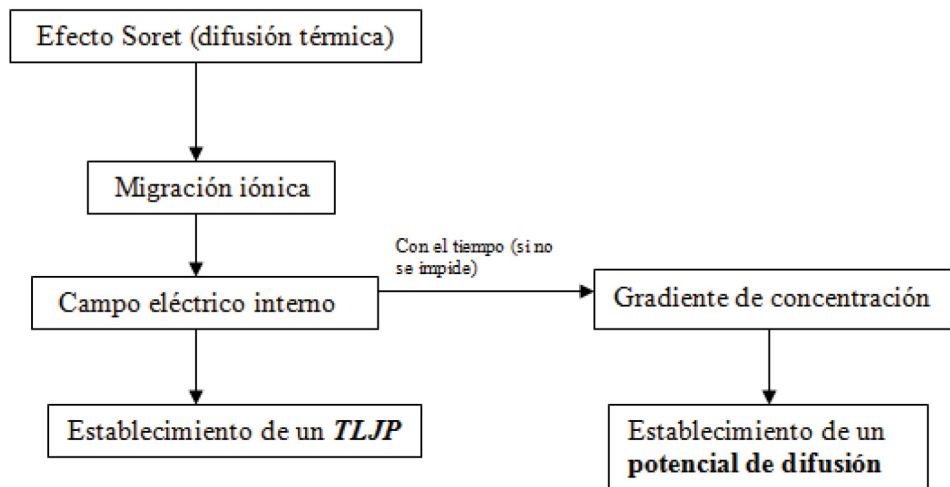


Figura 3.4. Relación entre los diferentes potenciales que pueden establecerse al someter un electrolito a un gradiente de temperatura.

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

Además de evitar que el valor del TLJP varíe con el tiempo al dificultar la difusión de iones a su través, un puente salino o una membrana cerámica o de vidrio porosa fijados en la unión térmica disminuyen sustancialmente el valor inicial de dicho TLJP [7]. Así, el valor del TLJP será proporcional a la movilidad que tengan los iones a través de la interfase.

III.2.1.2. Isothermal liquid junction potential (ILJP)

Por otro lado, cuando dos electrolitos con diferente composición iónica se ponen en contacto, se establece un potencial de difusión, llamado potencial de la unión líquida isoterma (*isothermal liquid junction potential, ILJP*). Básicamente, este potencial es el resultado de la conservación de la electroneutralidad en las dos fases, lo que lleva al establecimiento de una diferencia de potencial que actúa para acelerar el transporte de los iones con bajas movilidades y ralentizar el transporte de los iones con elevada movilidad. A medida que los dos electrolitos se van mezclando, el valor del *ILJP* disminuye de forma gradual hasta que alcanza un valor de cero cuando se establece el equilibrio entre las dos fases.

Si se inserta una membrana cerámica o de vidrio porosa, o bien un puente salino, entre los dos electrolitos de diferente concentración, el fenómeno difusivo se dificulta, ya que se restringe mucho el paso entre los dos compartimentos. Así, la magnitud del *ILJP* que aparece como consecuencia de un gradiente de concentraciones será función de las movilidades relativas de los iones a través de la interfase.

Este proceso de difusión es irreversible, con lo que el sistema no se encuentra realmente en equilibrio. Sin embargo, al ralentizarse las velocidades de difusión iónica mediante el uso de membranas de vidrio porosas o de puentes salinos, si no transcurren tiempos excesivos, se puede asumir que los dos electrolitos mantienen esencialmente constante su composición y que el sistema se encuentra en un estado estacionario entre las dos fases [8, 9]. Así, en estas condiciones, el valor del *ILJP* quedaría bastante minimizado, con lo que no supondría, a priori, un problema a la hora de determinar el potencial total de la celda termogalvánica.

CAPITULO III

III.2.2. Antecedentes.

III.2.2.1. Celdas termogalvánicas empleadas en otros estudios

Una celda termogalvánica se forma cuando dos electrodos del mismo material se sumergen en un electrolito en el que existen dos regiones a diferente temperatura. Cualquier incremento en la velocidad de corrosión que tenga lugar en uno de los dos electrodos como resultado de acoplar las dos semiceldas se conoce como **corrosión termogalvánica**.

La diferencia de temperatura entre ambos electrodos puede lograrse empleando varios procedimientos experimentales. Uno de los montajes experimentales empleado es aquél en el que se mantienen las dos semiceldas a diferentes temperaturas, consiguiendo un contacto electrolítico a través de un **separador físico, normalmente de vidrio sinterizado o fritado de vidrio** [6, 10-13], cuya porosidad se encuentra entre 3 [11] y 4 [10, 13], actuando de barrera térmica [6, 11, 12] y de barrera a la difusión [13], en el caso de que exista también una diferencia de concentración entre ambas semiceldas. De esta manera, la membrana evita el mezclado de los electrolitos y actúa como barrera dificultando los fenómenos difusivos, reduciendo así la variación temporal del potencial en la unión líquida debido a la diferencia de temperatura (*TLJP*) y el propio valor de dicho potencial. Además, al dificultarse la migración iónica, no se formarán gradientes de concentración importantes entre ambos compartimentos, o tardarán mucho tiempo en aparecer, pudiéndose, por tanto, despreciar la contribución del efecto Soret al potencial total de la celda termogalvánica. En el caso de que en ambos compartimentos se esté trabajando con diferentes concentraciones de electrolito, se reducirá también el potencial que surge como consecuencia de esta diferencia de concentración entre ambas semiceldas (*ILJP*). Sobre la membrana es donde aparecen los gradientes de temperatura y concentración [10-14]. Un efecto similar se consigue también introduciendo un **punte salino** entre ambas semiceldas [7].

En este tipo de montajes, el calentamiento y enfriamiento del electrolito puede realizarse de forma externa (bombeando el electrolito hasta un sistema de calefacción o refrigeración externa), o bien de forma interna, calentando o enfriando el electrolito sin extraerlo de la celda, como se muestra en la **Figura 3.5**.

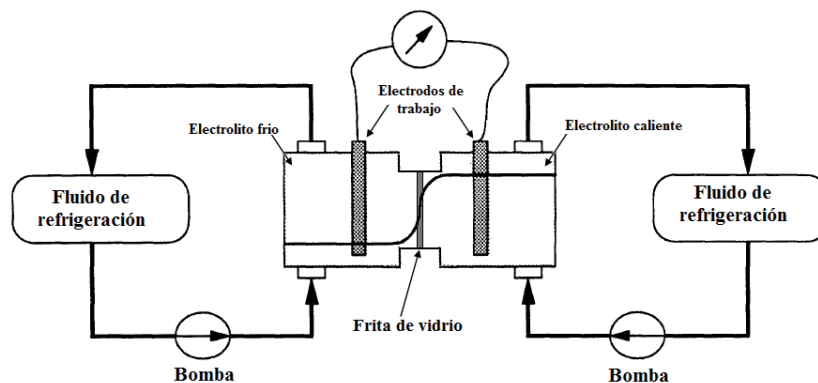


Figura 3.5. Esquema de una celda termogalvánica cuyos compartimentos se encuentran a diferente temperatura debido al calentamiento y enfriamiento del electrolito a través de un circuito interno. El contacto electrolítico se realiza a través de una frita de vidrio porosa, que actúa de barrera térmica y difusional. En esta figura se muestra también el gradiente de temperaturas que aparece sobre la membrana [11].

En el montaje de Conway *et. al.* [7], la membrana porosa de vidrio se sustituye por un puente salino (**Figura 3.6**), también para disminuir el *TLJP* hasta un valor pequeño.

Otros autores han empleado montajes similares al descrito anteriormente, pero **sin la inclusión de un separador cerámico poroso o un puente salino** [4, 15, 16]. En el montaje de Levin *et.al.* [4], el tubo que conecta los dos compartimentos tiene una longitud bastante superior (58.42 centímetros o 23”) que en el montaje que emplea una membrana de vidrio entre las dos semiceldas, con lo que se evita que haya un gradiente de temperaturas apreciable en el punto de contacto entre los dos electrolitos, minimizando así la aparición de potenciales en la unión líquida (**Figura 3.7**). Carr *et. al.* [15] emplearon un montaje experimental parecido al descrito anteriormente (**Figura 3.8**), aunque la disposición del tubo que conecta los compartimentos dificulta el correcto mezclado de los electrolitos, ya

CAPITULO III

que evita los fenómenos de convección natural, con lo que en algunos puntos de las semiceldas pueden aparecer gradientes de temperatura (y, por tanto, de concentración debido al efecto Soret) no deseados.

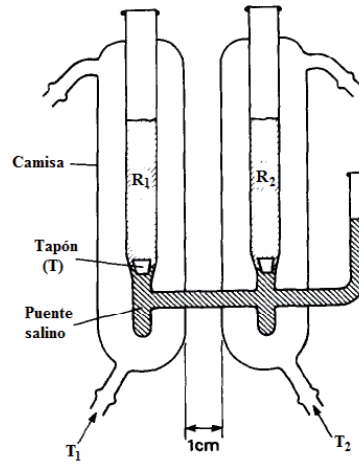


Figura 3.6. Celda termogalvánica provista de un puente salino en la región de la unión líquida en donde se establece el gradiente de temperatura, entre los electrodos R₁ y R₂, que se encuentran a las respectivas temperaturas T₁ y T₂ [7].

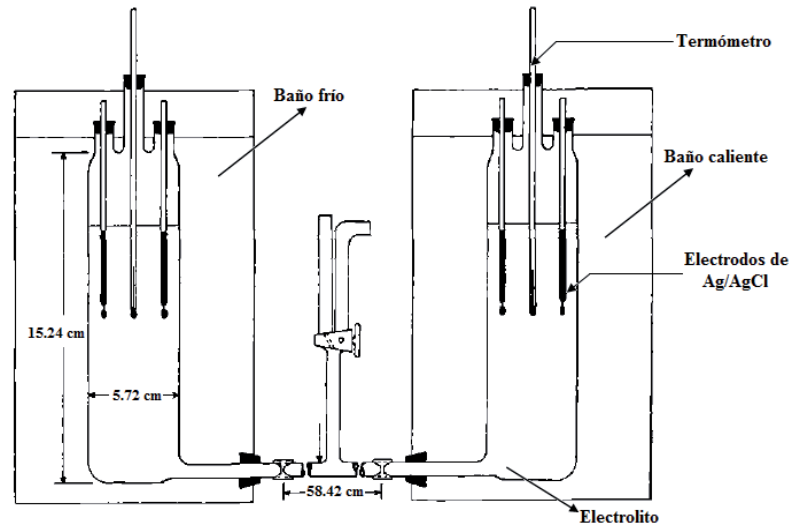


Figura 3.7. Celda termogalvánica empleada por Levin *et. al.* [4].

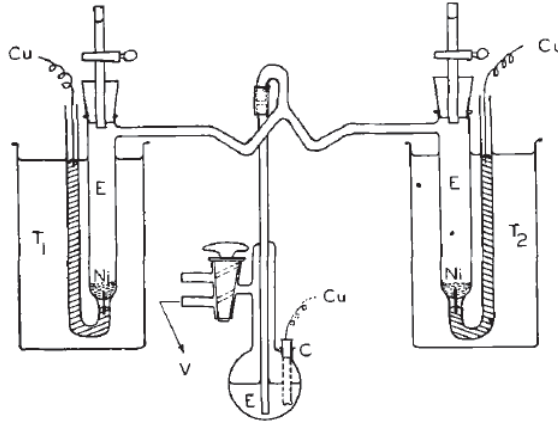


Figura 3.8. Celda termogalvánica empleada por Carr *et. al.* E = electrolito; T_1 , T_2 = baños termostatados; Ni = electrodo de níquel en polvo; C = electrodo de calomelanos; Cu = cable de cobre; V = vacío [15].

En el caso del montaje de Szabó *et. al.* [16], el tubo que conecta ambos compartimentos también está calefactado (**Figura 3.9**), con lo que sí que se generarán potenciales en la unión líquida (TLJP y potencial difusional debido al efecto Soret); así, aunque la variación del TLJP esté controlada debido al establecimiento de un gradiente constante de temperatura en la unión líquida (el TLJP será, en principio, constante), sí que puede darse una variación en el potencial difusional como consecuencia del efecto Soret, lo que puede ocasionar una variación temporal del potencial registrado de la celda. Sin embargo, los autores afirman que esta posible variación no tiene ningún efecto significativo en el potencial termogalvánico final.

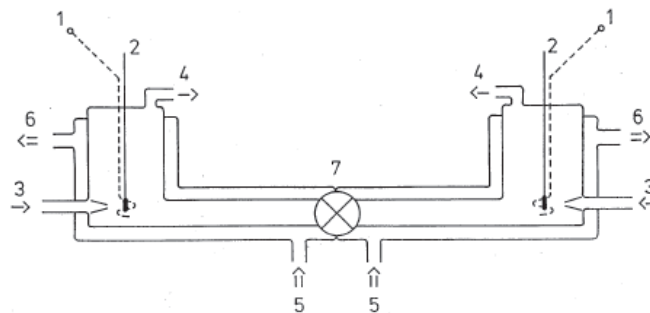


Figura 3.9. Celda termogalvánica empleada por Szabó *et. al.* (1) Electrodo de cobre; (2) termómetros; (3) entradas para Ar; (4) salidas para Ar; (5) entradas para los fluidos calefactores y refrigerantes (T_1 y T_2); (6) salidas; (7) válvula de separación entre ambas semiceldas [16].

CAPITULO III

En algunos estudios [11, 17-19], el gradiente de temperatura se genera calentando y enfriando directamente los electrodos, no el electrolito en cada una de las semiceldas. Uhlig *et al.* [17] usaron el montaje experimental mostrado en la **Figura 3.10**. En dicho montaje no existen semiceldas, ya que el electrolito se encuentra siempre a la misma temperatura (25 °C), mediante un circuito de refrigeración por el que circula agua fría. El electrodo frío se encuentra sumergido en el electrolito a la misma temperatura (25 °C), mientras que el electrodo caliente está construido de tal forma que se pueda hacer pasar vapor caliente por su interior para alcanzar la temperatura deseada. El volumen del tanque empleado como celda es de 38.85 litros (10 galones), con lo que puede considerarse que no existen gradientes de temperatura ni de concentración en el seno de la disolución.

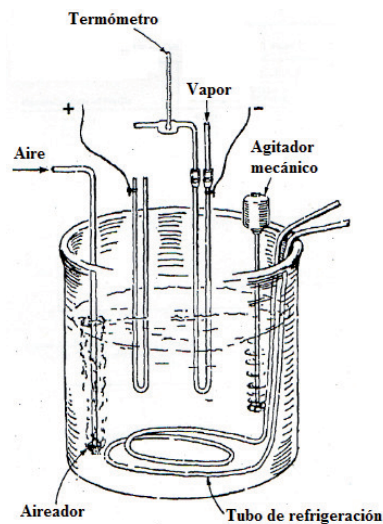


Figura 3.10. Montaje empleado por Uhlig *et al.* [17].

Ereneta [19] ha desarrollado un tipo de celda termogalvánica cuyo principio de funcionamiento es similar al de la celda descrita anteriormente. Como se muestra en la **Figura 3.11**, la celda está formada por un tubo metálico calentado por su interior (electrodo caliente) que se acopla externamente a un cilindro concéntrico del mismo metal (electrodo frío). Tanto el tubo como el cilindro están sumergidos en el electrolito, con lo que la temperatura del cilindro será la misma que la del electrolito. Esta temperatura se mantiene constante mediante una camisa de refrigeración que va por el interior del cilindro.

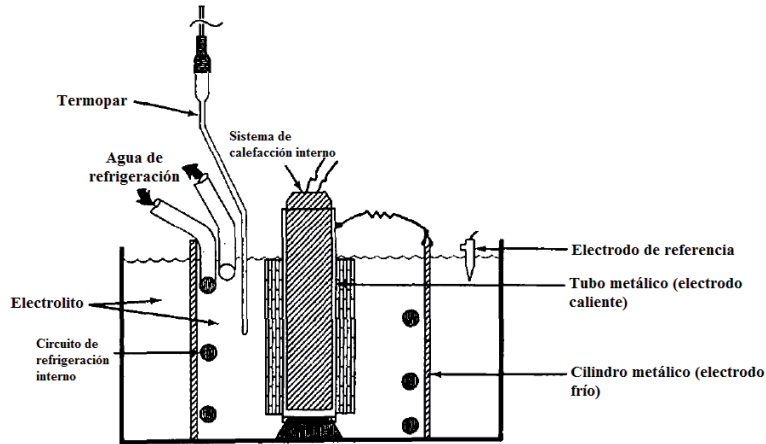


Figura 3.11. Montaje empleado por Ereneta [19].

Tester [11] también ha descrito otra celda termogalvánica en donde los electrodos se calientan y enfrían directamente mediante sendos circuitos externos que emplean agua como fluido. En este caso, los electrodos actúan como barrera para el confinamiento del electrolito. En esta celda, el gradiente de temperatura es aproximadamente constante y es igual a la diferencia de temperaturas entre ambos electrodos dividida por la distancia entre ellos. En la **Figura 3.12** se muestra un esquema de este montaje.

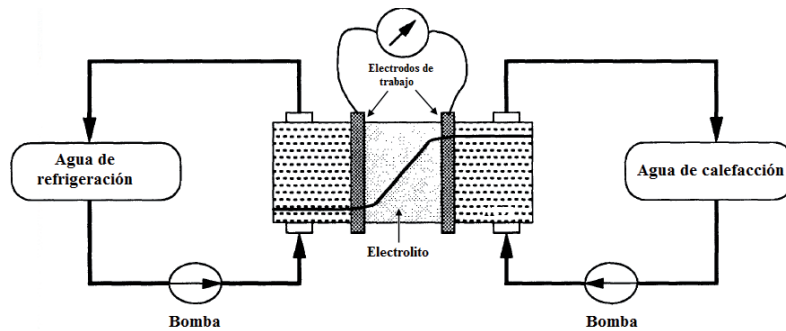


Figura 3.12. Esquema de una celda termogalvánica en la que la diferencia de temperaturas se mantiene calentando y enfriando los electrodos mediante dos circuitos externos, quedando el electrolito confinado entre ambos electrodos. En esta figura se muestra también el gradiente de temperaturas que aparece en el seno de la disolución [11].

CAPITULO III

III.2.2.2. Ventajas e inconvenientes de las celdas descritas

En el caso de los montajes en donde **se calientan y enfrían los electrodos directamente (Figuras 3.10-3.12)** se tiene:

Ventajas:

- ✓ Se evita la aparición de diferencias de potencial entre las uniones líquidas, ya que el electrolito es homogéneo.

Inconvenientes:

- ✗ No permiten la formación de celdas de concentración, con lo que **sólo podría estudiarse el efecto de la diferencia de temperaturas.**
- ✗ El mecanizado del electrodo caliente para permitir el flujo de vapor o fluido calefactor por su interior, así como la dificultad para trabajar a diferentes temperaturas calientes y el volumen excesivo de la celda empleado hacen que este montaje experimental no sea viable para el presente estudio. Estos últimos inconvenientes se eliminan en el caso de la celda de Tester (**Figura 3.12**), aunque seguiría sin poder estudiarse el efecto de la diferencia de concentraciones.

En el caso de los montajes en donde se calientan y enfrían los electrolitos, pero **no existen membranas de vidrio ni puentes salinos entre las semiceldas (Figuras 3.7-3.9)**:

Ventajas:

- ✓ Con este tipo de montajes se evita la resistencia que se introduce en la celda al emplear barreras físicas (membranas porosas de vidrio).
- ✓ El mecanizado de los electrodos de trabajo es sencillo.

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

- ✓ Debido a la longitud bastante elevada del tubo de unión entre las dos semiceldas, se evita que haya un gradiente de temperatura apreciable en el punto de contacto entre los dos electrolitos, minimizando así la aparición de potenciales en la unión líquida, que podrían afectar al valor final del potencial termogalvánico.

Inconvenientes:

- ✘ Estos montajes sólo permiten la formación de celdas de concentración si se mantiene constante la composición de los dos electrolitos por recirculación constante. Además, al no existir separación física entre ambas semiceldas, aparecería un potencial difusional (*ILJP*) en la interfase.
- ✘ La longitud del tubo que une ambas semiceldas es muy grande (más de 50 cm. en el caso del montaje de Levin *et. al.* (**Figura 3.7**)), haciendo que el tamaño requerido para la celda termogalvánica sea excesivo.
- ✘ Aunque no se emplea ningún tipo de separador físico entre ambas semiceldas, el hecho de que los electrodos están tan alejados el uno del otro incrementa de forma significativa la resistencia interna de la celda [20].
- ✘ En el montaje de Szabó *et. al.* (**Figura 3.9**) el tubo que conecta ambos compartimentos está calefactado, con lo que en un principio sí que se generará un potencial en la unión líquida debido a la diferencia de temperaturas (*TLJP*).

En los montajes en donde se calientan y enfrían los electrolitos, **empleando membranas de vidrio o puentes salinos para separar las semiceldas (Figuras 3.5 y 3.6):**

Ventajas:

- ✓ Permiten la formación de celdas de concentración, con lo que **podría estudiarse el efecto de la diferencia de temperaturas y de la diferencia de concentraciones de electrolito.**

CAPITULO III

- ✓ La utilización de una membrana de vidrio porosa o de un puente salino entre ambas semiceldas evita el mezclado de los electrolitos y dificulta los fenómenos difusivos. Además, en estos montajes se minimizan los valores de los potenciales que aparecen en la interfase (*TLJP*, *ILJP*) y que pueden influir en el valor final del potencial termogalvánico.
- ✓ El mecanizado de los electrodos de trabajo es sencillo.
- ✓ Con este tipo de montajes se reduce considerablemente la longitud del tubo de unión entre ambas semiceldas y el tamaño del montaje en general, reduciendo también la distancia entre los dos electrodos de trabajo, disminuyendo por esa parte la resistencia interna de la celda.

Inconvenientes:

- ✘ Al emplear un separador físico entre ambas semiceldas, la resistencia interna de la celda puede aumentar de forma significativa.

III.2.3. Diseño de la celda termogalvánica.

Atendiendo a las distintas ventajas e inconvenientes enumerados más arriba para los diferentes celdas termogalvánicas empleadas en otros estudios, se puede concluir que el mejor montaje es aquél en el que se calienta y enfrían los electrolitos, **empleando membranas de vidrio o puentes salinos** para separar las semiceldas, tanto desde el punto de vista de la fiabilidad de los resultados obtenidos como desde el punto de vista del diseño y la versatilidad experimental.

Una vez decidido el tipo de montaje experimental a utilizar, el siguiente paso es el diseño de la celda termogalvánica. Para ello se han tenido en cuenta los siguientes aspectos:

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

- El hecho de emplear una membrana de vidrio porosa entre las semiceldas, en lugar de un puente salino, permite una ejecución más rápida de los ensayos, reduciendo la complejidad del montaje. Además, si se realizaran estudios de corrosión termogalvánica con otras disoluciones, el puente salino debería de cambiarse para cada estudio, mientras que la membrana de vidrio puede usarse con un gran número de electrolitos.
- Un sistema de calentamiento o enfriamiento externo del electrolito implicaría una recirculación constante del mismo. Debido a los problemas de corrosión que esto puede suponer a los circuitos de calefacción/refrigeración (ya que la disolución de trabajo será siempre más corrosiva que un fluido calefactor/refrigerante), se ha decidido mantener la temperatura de las semiceldas de forma interna, sin extraer el electrolito de la celda, mediante dos circuitos de calefacción y refrigeración.

Así pues, la celda termogalvánica que se empleará en los ensayos de corrosión termogalvánica deberá constar de dos semiceldas separadas por una membrana de vidrio porosa, manteniéndose la temperatura de cada una mediante sendos circuitos de calefacción y refrigeración. En el interior de las semiceldas se trabajará con disoluciones de LiBr, a diferentes condiciones de temperatura y concentración.

Para minimizar el problema de la resistencia interna generado por la distancia entre las semiceldas fría y caliente, se ha diseñado una celda termogalvánica en la que ambas semiceldas están integradas en una única estructura (**Figura 3.13**).

Una vez diseñada la celda termogalvánica, se han caracterizado las diferentes membranas porosas de vidrio para determinar la porosidad óptima para llevar a cabo los ensayos. Esta caracterización se ha realizado midiendo su resistencia interna con la técnica de EIS. Los resultados se han obtenido para las membranas de porosidades comprendidas entre 1 y 4, cuyas características se muestran en la **Tabla 3.1**.

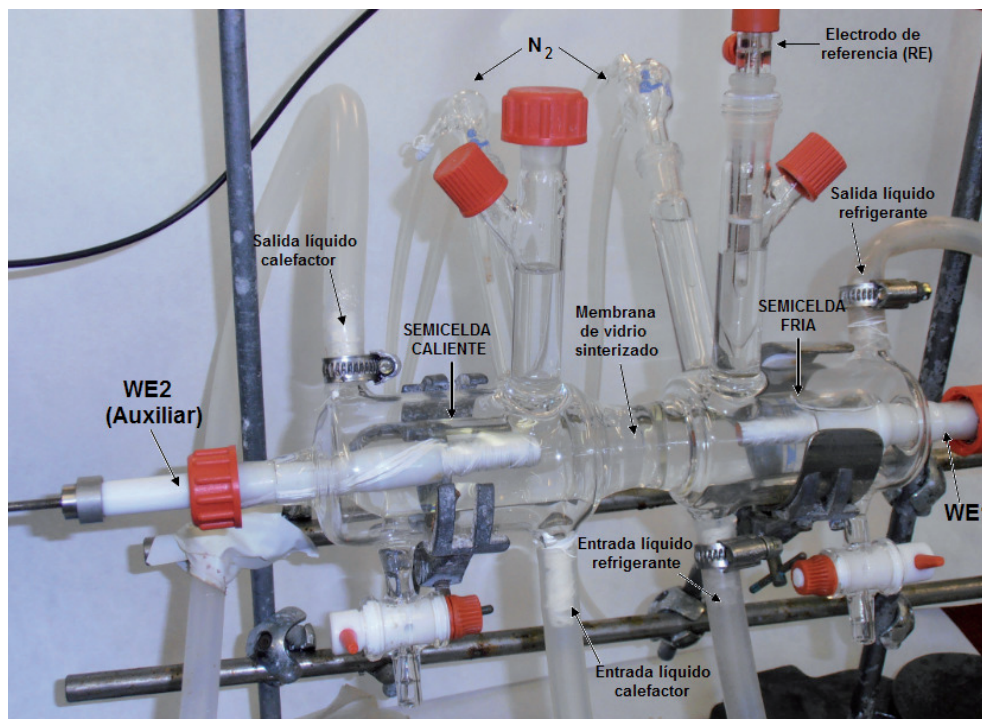


Figura 3.13. Imagen de la celda electroquímica diseñada para los ensayos de corrosión termogalvánica.

Tabla 3.1. Características de las diferentes membranas de vidrio sinterizado [44].

Grado de porosidad	Designación ISO 4793	Índice de poro (μm)
1	P160	100-160
2	P100	40-100
3	P40	16-40
4	P16	10-16

En la **Figura 3.14** se muestran los resultados obtenidos de resistencia interna de la celda termogalvánica para las membranas de porosidades comprendidas entre 1 y 4, para una disolución de 992 g/l de LiBr en ambas semiceldas y una temperatura en el compartimento caliente comprendida entre 25 y 100 °C.

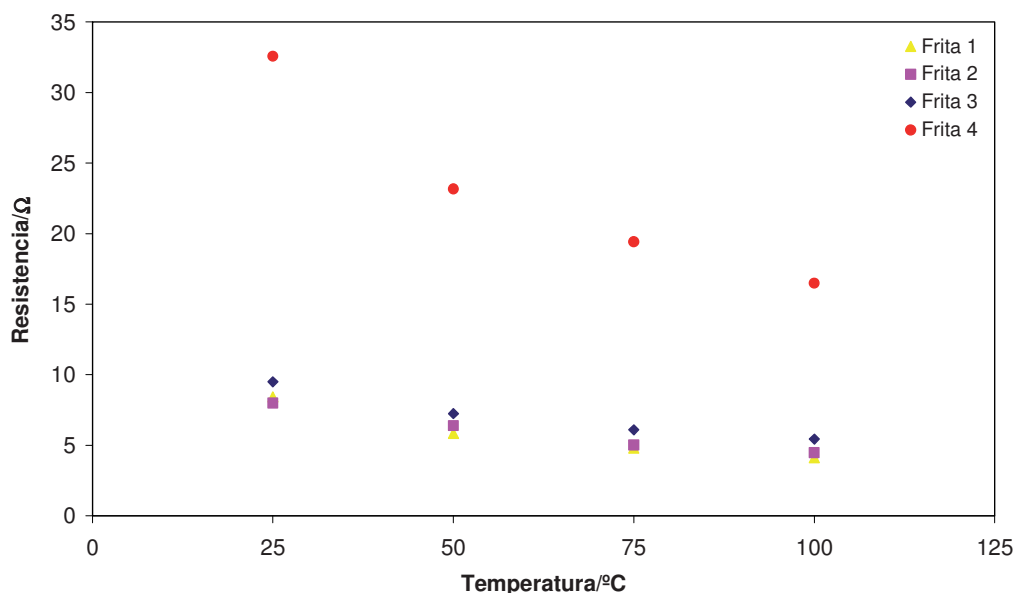


Figura 3.14. Variación de la resistencia de las diferentes membranas porosas de vidrio con la temperatura de la semicelda caliente, empleando una disolución de 992 g/l de LiBr.

Como puede observarse en la figura anterior, la membrana de porosidad 4 tiene una resistencia significativamente superior al resto de membranas. Por otro lado, el flujo de electrolito que pasa a través de las membranas es muy similar para las porosidades 3 y 4, ya que los tamaños de poro son bastante pequeños en ambos casos (ver **Tabla 3.1**). De esta manera, se ha decidido emplear la membrana de porosidad 3 para realizar todos los ensayos de corrosión termogalvánica, ya que ofrece una resistencia inferior a la membrana de porosidad 4, con un poder de retención similar para los electrolitos ensayados.

En la **Figura 3.14** se observa también que los valores de resistencia interna de la celda termogalvánica disminuyen al aumentar la temperatura de la semicelda caliente. Además, los valores de resistencia interna obtenidos son inferiores a los valores de resistencia interna encontrados en la bibliografía. Tester [11] ha trabajado con disoluciones de CuSO_4 y una membrana de vidrio de porosidad 3, siendo la resistencia interna de la celda de 71 Ω . Ashworth *et. al.* [10] han estudiado la corrosión termogalvánica en una disolución de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{HCl}$ empleando una membrana de vidrio de porosidad 4 entre los dos

CAPITULO III

compartimentos de la celda, generando una resistencia interna de 55 Ω . Así pues, los valores de resistencia interna registrados para el diseño empleado en esta Tesis Doctoral, que son inferiores a 10 Ω para la membrana de vidrio de porosidad 3, son aceptables.

III.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

III.3.1. Materiales empleados y disoluciones de trabajo.

III.3.1.1. Aceros inoxidable. Alloy 31.

Aceros inoxidable es el nombre genérico que se da a diferentes aleaciones hierro-carbono usadas principalmente por su resistencia a la corrosión. Contienen un mínimo de 12% de cromo, bajo contenido en carbono y porcentajes variables de níquel, molibdeno, vanadio, titanio, molibdeno, aluminio, silicio y otros. Aunque algunos elementos como el níquel y molibdeno son añadidos para mejorar su resistencia a la corrosión, el cromo es siempre el factor más decisivo [21], ya que la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable es debida principalmente a la formación de una capa superficial de óxido de cromo muy fina que impide que el ataque y la corrosión de los aceros penetre del exterior hacia el interior. La **Figura 3.15** muestra un resumen de los diferentes tipos de aceros inoxidable.

Los *aceros inoxidable austeníticos* se caracterizan por contener Cromo (17-27%), Níquel (6-32%) y pequeñas cantidades de C (0.02-0.1%). Su estructura es austenítica a temperatura ambiente. Esta fase, que es una solución sólida de carburo de hierro (CFe_3) en hierro gamma, está estabilizada por níquel y manganeso y la constituyen cristales cúbicos de hierro gamma con los átomos de carbono intercalados en las aristas y en el centro. Su microestructura revela granos austeníticos equiaxiales.

El acero austenítico básico es el acero al cromo- níquel 18/8, que contiene 18% de cromo y 8% de níquel con un contenido en carbono variable, pero siempre muy bajo. Experimentalmente se ha comprobado que empleando porcentajes de elementos de aleación más elevados que los que corresponden al acero 18-8 se puede mejorar sensiblemente

alguna de sus características [22]. Elevando el contenido en cromo y níquel se mejora algo la resistencia mecánica a altas temperaturas y también la resistencia a la corrosión. La influencia del molibdeno es también importante, ya que en combinación con el cromo favorece la pasivación superficial y mejora la resistencia a la corrosión, sobre todo por picadura. Hay aplicaciones en las que esas mejoras compensan el aumento del precio debido al empleo de altos porcentajes de elementos de aleación. Una de estas aplicaciones es la de las máquinas de absorción de LiBr, en las que las condiciones de temperatura y concentración del anión agresivo, así como la corrosión galvánica generada por el contacto eléctrico entre distintos metales en las mismas, hacen necesaria la utilización de aleaciones especiales altamente resistentes a la corrosión. Este es el caso del Alloy 31 (UNS N08031), utilizado para la presente Tesis Doctoral, que es un acero inoxidable austenítico altamente aleado.

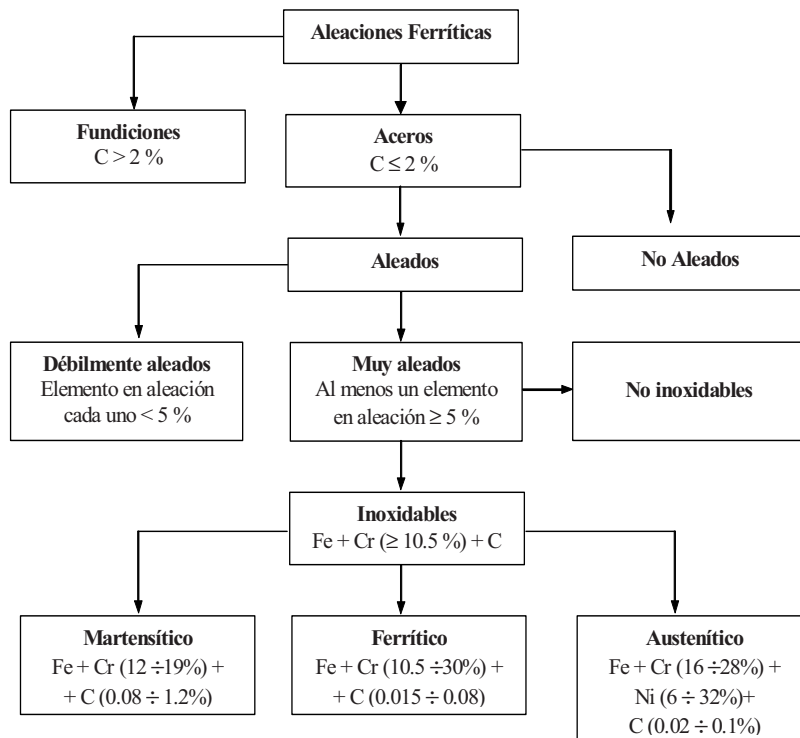


Figura 3.15. Aceros inoxidables.

CAPITULO III

El *Alloy 31* es una aleación Fe-Ni-Mo con adición de nitrógeno. Está particularmente indicado para aplicaciones de la industria química y petroquímica, ingeniería medioambiental y para las industrias de producción de gas y aceites. Está caracterizado por:

- Excelente resistencia a la corrosión en medio haluro, tanto ácido como básico.
- Excelente resistencia al ácido sulfúrico, incluso concentrado.
- Excelente resistencia a la corrosión y erosión-corrosión en ácido fosfórico.
- Excelente resistencia tanto a la corrosión general como a la localizada en dióxido de cloro (blanqueador).
- Excelente resistencia en medios tanto oxidantes como reductores.
- Facilidad de fabricación y soldadura.
- Aprobado para su uso en depósitos a presión utilizando paredes envolventes a temperaturas desde $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Las muestras de *Alloy 31* han sido suministradas por la empresa ThyssenKrupp VDM de Alemania, la cual comercializa dicho material con el nombre de *Nicrofer 3127 hMo-Alloy 31*, y lo clasifica dentro de su gama de productos como una aleación altamente resistente a la corrosión. Según el *Unified Numbering System* la denominación de los aceros inoxidables austeníticos de trabajo es UNS N08031.

Composición química del Alloy 31:

A continuación se presenta la **Tabla 3.2** con la composición del *Alloy 31*.

Tabla 3.2. Composición química del Alloy 31 (%wt.) [23].

Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	Cu	Mo	N	P	S
31.85	26,75	bal.	0.005	1.50	0.10	1,21	6.60	0,19	0.02	0.002

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

Con un 6,6% de molibdeno, el Alloy 31 exhibe una excelente resistencia a la corrosión localizada en disoluciones neutras y ácidas [23, 24]. El alto contenido en cromo (del 27% de media) le confiere una resistencia al ataque corrosivo en medios oxidantes superior a los aceros inoxidable austeníticos convencionales [23, 24].

Propiedades físicas del Alloy 31:

En la **Tabla 3.3** se muestran las principales propiedades físicas del *Alloy 31* a 20 °C.

Tabla 3.3. Propiedades físicas del Alloy 31 a 20 °C [23].

Densidad $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$	Intervalo de fusión (°C)	Calor específico $\left(\frac{J}{kg \cdot K}\right)$	Conductividad térmica $\left(\frac{W}{m \cdot K}\right)$	Resistividad eléctrica ($\mu\Omega$ cm)	Módulo de elasticidad $\left(\frac{kN}{mm^2}\right)$
8,1	1350-1370	452	11,7	103	198

III.3.1.2. Cobre

El cobre es uno de los materiales más empleados en la industria, debido a sus excelentes conductividades eléctrica y térmica, una buena ductibilidad y maleabilidad, y un comportamiento relativamente noble frente a la corrosión. Uno de los principales usos del cobre es en la fabricación de sistemas de calentamiento y enfriamiento (intercambiadores de calor), debido a su excelente conductividad térmica. Asimismo, el cobre y sus aleaciones se emplean en la industria electrónica y para la producción de cables, tubos y láminas.

Como ya se ha dicho, el cobre es un metal relativamente noble comparado con otros elementos. En aire seco y temperatura ambiente, el cobre se cubre de una capa delgada de óxido cuproso, Cu_2O . A altas temperaturas, en presencia de O_2 , el cobre forma primero óxido cuproso y luego óxido cúprico, CuO . En la atmósfera, la superficie del cobre se oxida

CAPITULO III

con el paso de los años formando una capa delgada (pátina), decorativa y protectora, de color verdoso, formada fundamentalmente por sulfatos y carbonatos básicos. En atmósfera seca, el cobre resiste el ataque de productos agresivos aunque presenta gran afinidad por los halógenos y el azufre. Los ácidos no oxidantes, tales como H_2SO_4 , HCl y otros ácidos orgánicos diluidos no atacan al cobre de forma significativa.

El cobre se ataca por oxidación y formando iones complejos. Así, el cobre es soluble en ácidos oxidantes, tales como HNO_3 o H_2CrO_4 , y en ácidos no oxidantes que contengan un agente oxidante (como el O_2). Por ejemplo, el ácido acético ataca al cobre en presencia de oxígeno atmosférico formando un pigmento verde, gris o azul verdoso. En medios con haluros (Cl^- y Br^- , principalmente), el cobre sufre una electrodisolución, formándose CuX y la especie compleja CuX_2^- como productos de corrosión, donde X es un átomo de un elemento halógeno.

Propiedades físicas del cobre:

En la **Tabla 3.4** se muestran las principales propiedades físicas del cobre puro a 20 °C [25].

Tabla 3.4. Propiedades físicas del cobre puro a 20 °C.

Densidad $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$	Punto de fusión (°C)	Calor específico $\left(\frac{J}{kg \cdot K}\right)$	Conductividad térmica $\left(\frac{W}{m \cdot K}\right)$	Conductividad eléctrica (MS/m)	Módulo de elasticidad (GPa)
8.96	1083	385	394	58	120

III.3.1.3. Diseño de los electrodos de trabajo

Las probetas que se han utilizado para ensayar son barras cilíndricas macizas de 8 mm de diámetro embutidas en fundas de teflón de 12 mm de diámetro, dejando como superficie de ensayo sobre la que se producirán los fenómenos de corrosión únicamente su sección transversal, que es un círculo de diámetro 8 mm ($A=0.5\text{ cm}^2$). El electrodo va roscado a una varilla teflonada de su mismo diámetro para presentar una buena sujeción a la celda electroquímica (**Figura 3.16**).

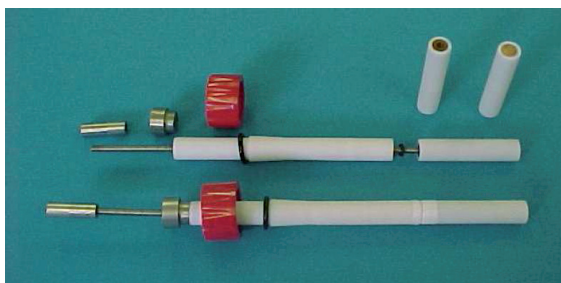


Figura 3.16. Componentes para la disposición de los electrodos de trabajo en el interior de la celda electroquímica.

III.3.1.4. Preparación de los electrodos de trabajo

En primer lugar, los electrodos de trabajo se desbastan en húmedo en una desbastadora-pulidora de disco giratorio. Se trabaja con papeles de lija cada vez más finos de modo que la acción de cada uno de ellos elimine las rayas producidas por el anterior. Así, se comienza a desbastar con papel de SiC 500 para eliminar los defectos más groseros y se continúa con papel de SiC 1000. Por último se utiliza papel de SiC 4000 para obtener una superficie brillante “casi espejo”. Tras el desbastado en húmedo, las probetas se enjuagan con agua destilada y se secan con aire comprimido. Estas operaciones de preparación superficial de los electrodos se han realizado en una pulidora-desbastadora de plato giratorio Struers LaboPol-21 que trabaja a una velocidad de 300 r.p.m.

CAPITULO III

III.3.1.5. Disoluciones de trabajo

Las medidas electroquímicas se han realizado en diferentes disoluciones concentradas de LiBr. Se han elegido cuatro disoluciones distintas de acuerdo con las concentraciones de LiBr que se alcanzan en las máquinas de absorción en diferentes estadios de su funcionamiento (400, 700, 992 y 1080 g/l LiBr). Todas las disoluciones se han preparado a partir de LiBr de pureza 98% en peso de la casa Panreac.

III.3.2. Descripción de los ensayos realizados para el estudio de la corrosión termogalvánica.

III.3.2.1. Curvas de polarización potenciodinámicas

Las curvas de polarización potenciodinámicas se han obtenido usando un potenciostato Autolab PGSTAT302N. Los potenciales del electrodo de trabajo se han medido con respecto a un electrodo de referencia Ag/AgCl 3M KCl, con un electrodo auxiliar de platino. Las curvas de polarización se han llevado a cabo en las disoluciones de LiBr mencionadas más arriba, a seis temperaturas diferentes (25, 50 y 75 °C en la disolución de 400 g/l de LiBr, ya que a 100 °C la disolución muestra signos de ebullición, 25, 50, 75 y 100 °C en las disoluciones de 700 y 992 g/l de LiBr, y 75, 100, 125 y 150 °C en la disolución de 1080 g/l de LiBr). El oxígeno de las disoluciones de LiBr se ha eliminado burbujeando N₂ en el interior de la disolución antes de los ensayos, y sobre el electrolito durante la realización de los mismos.

Tras sumergir los electrodos en la disolución, se ha realizado un barrido de potencial desde un valor $-150 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ con respecto al potencial a circuito abierto hacia valores más positivos, a una velocidad de 0.5 mV/s. A partir de las curvas de polarización se han obtenido los valores de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y de potencial de corrosión (E_{corr}). Asimismo, también se ha obtenido información sobre el comportamiento electroquímico en general de los materiales en las disoluciones de trabajo a las temperaturas seleccionadas.

III.3.2.2. Ensayos a circuito abierto (ZRA)

Para estudiar la corrosión termogalvánica generada entre los electrodos frío y caliente se ha empleado la técnica de ZRA (*Zero Resistance Ammetry*). En esta técnica, el potencióstato actúa como un amperímetro de resistencia cero conectado entre los dos electrodos de trabajo, y se mide la corriente termogalvánica de forma directa en función del tiempo mientras que no se impone ninguna caída de potencial al sistema, esto es, no hay ningún tipo de polarización externa. Al mismo tiempo, el electrodo de referencia se usa para registrar el potencial del par termogalvánico. La técnica de ZRA se emplea para perturbar lo menos posible a las condiciones de circuito abierto, con lo que al usar esta técnica se puede decir que el sistema está en condiciones de circuito abierto.

La celda electroquímica empleada para llevar a cabo los ensayos de corrosión termogalvánica ha sido diseñada por los investigadores del grupo IEC (ver *sección III.2*) y consiste en dos semiceldas (**Figura 3.17**). Cada semicelda está termostata de forma separada, de modo que la temperatura de la semicelda fría se encuentra siempre a 25 °C, mientras que la temperatura de la semicelda caliente varía entre 25 y 150 °C, dependiendo de las disoluciones de LiBr empleadas. En la **Tabla 3.5** se esquematizan todas las condiciones experimentales empleadas en el estudio de la corrosión termogalvánica.

El electrodo de referencia de Ag/AgCl 3M KCl se introduce en el compartimento frío durante las medidas a circuito abierto y la atmósfera sin oxígeno se crea burbujeando N₂ sobre el electrolito en cada uno de los compartimentos. Ambas semiceldas se encuentran separadas por una membrana de vidrio sinterizado de porosidad 3. Este separador sirve como barrera térmica y difusional entre las dos semiceldas, evitando el mezclado de los electrolitos frío y caliente y sobre el cual aparece el gradiente de temperatura y concentración (cuando se trabaja también con diferentes electrolitos) [10-14]. Además, el uso de esta membrana de vidrio sinterizado disminuye el llamado *TLJP* (definido en la sección de fundamentos teóricos) hasta valores pequeños, evitando además su variación con el tiempo, con lo que puede decirse que el *TLJP* no afecta al valor del potencial termogalvánico [7]. No obstante, esta separación de las dos semiceldas genera una resistencia interna de 5-10 Ω, dependiendo de las temperaturas de ensayo. Este valor es

significativamente inferior al obtenido por otros autores al trabajar con membranas de vidrio sinterizado para separar ambos compartimentos frío y caliente [10, 11], con lo que la resistencia interna introducida por esta membrana es aceptable.

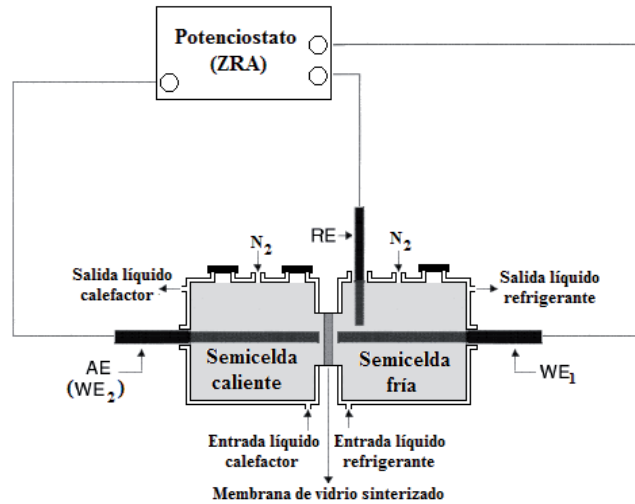


Figura 3.17. Esquema del montaje experimental empleado para los ensayos de corrosión termogalvánica.

Para realizar los ensayos, las muestras de Alloy 31 y cobre se acoplan a través del potenciostato usado como ZRA, y tanto la densidad de corriente como el potencial del par termogalvánico se registran cada 0.5 segundos durante 6 horas. El montaje experimental se ha realizado de tal manera que el signo de la densidad de corriente es positivo cuando el sentido de los electrodos va desde el electrodo de trabajo 1 (WE_1) hasta el electrodo de trabajo 2 (WE_2), esto es, cuando el WE_1 actúa de ánodo de la celda termogalvánica y sufre corrosión. El sentido de los electrones es el contrario cuando los valores de la densidad de corriente son negativos. Los ensayos se han diseñado con el electrodo frío (25 °C) actuando como WE_1 y el electrodo caliente (25-150 °C) actuando como WE_2 .

Tabla 3.5. Resumen de las condiciones experimentales empleadas en el estudio de la corrosión termogalvánica.

$C_{\text{LiBr}}/\text{g l}^{-1}$	Gradientes de temperatura	Observaciones
400	<ul style="list-style-type: none"> • 25-25° C • 25-50° C • 25-75° C 	A 100° C se observan signos de ebullición
700	<ul style="list-style-type: none"> • 25-25° C • 25-50° C • 25-75° C • 25-100° C 	La disolución hierve antes de alcanzar 125° C.
992	<ul style="list-style-type: none"> • 25-25° C • 25-50° C • 25-75° C • 25-100° C 	La disolución hierve antes de alcanzar 125° C.
1080	<ul style="list-style-type: none"> • 75-75° C • 75-100° C • 75-125° C • 75-150° C 	A temperaturas inferiores a 75° C, la disolución cristaliza debido a la saturación de LiBr.

Cuando se emplea la técnica de ZRA para el estudio de la corrosión galvánica y termogalvánica, una vez que los electrodos se conectan eléctricamente, el electrodo más noble se convierte en catódico de forma predominante, mientras que el electrodo más activo actúa predominantemente de ánodo del par. Así, la polaridad de los electrodos viene determinada por su comportamiento predominante como ánodo o como cátodo. Por tanto, el cátodo del par puede comportarse como ánodo de forma local, con lo que puede experimentar cierto grado de corrosión.

III.3.2.3. Medidas de EIS

Las medidas de EIS se han realizado antes y después de las 6 horas de ensayo a circuito abierto (ZRA), con el fin de observar el efecto del acoplamiento termogalvánico sobre la interfase metal/electrolito. La amplitud de la señal sinusoidal de potencial ha sido de 10 mV, en el rango de frecuencias de 100 kHz hasta 10 mHz. Las condiciones de los ensayos de EIS han sido las mismas que las de los ensayos de ZRA.

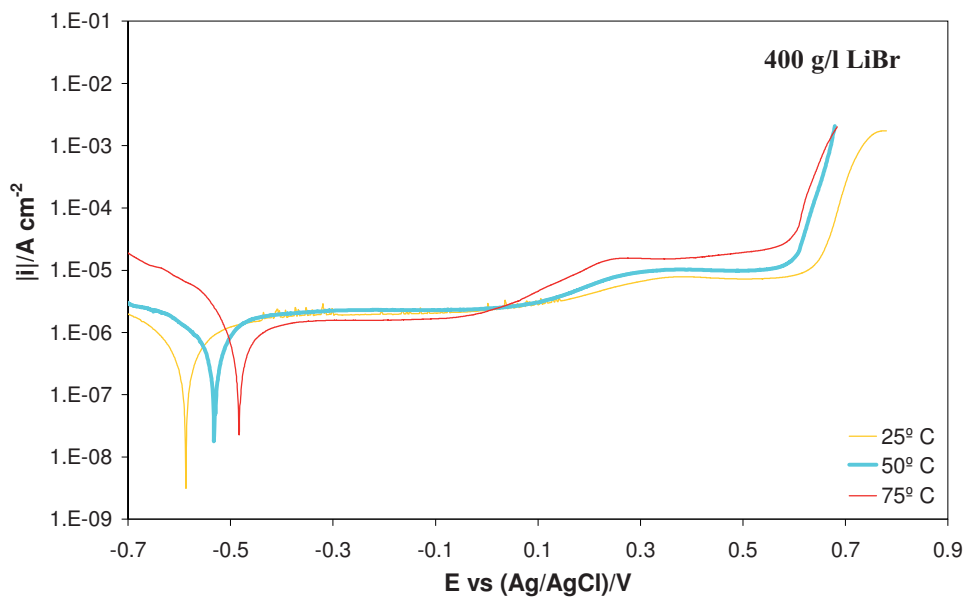
III.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.4.1. Corrosión termogalvánica del Alloy 31 en disoluciones de LiBr. Estudio de la influencia del gradiente de temperatura y de concentración.

III.4.1.1. Influencia del gradiente de temperatura

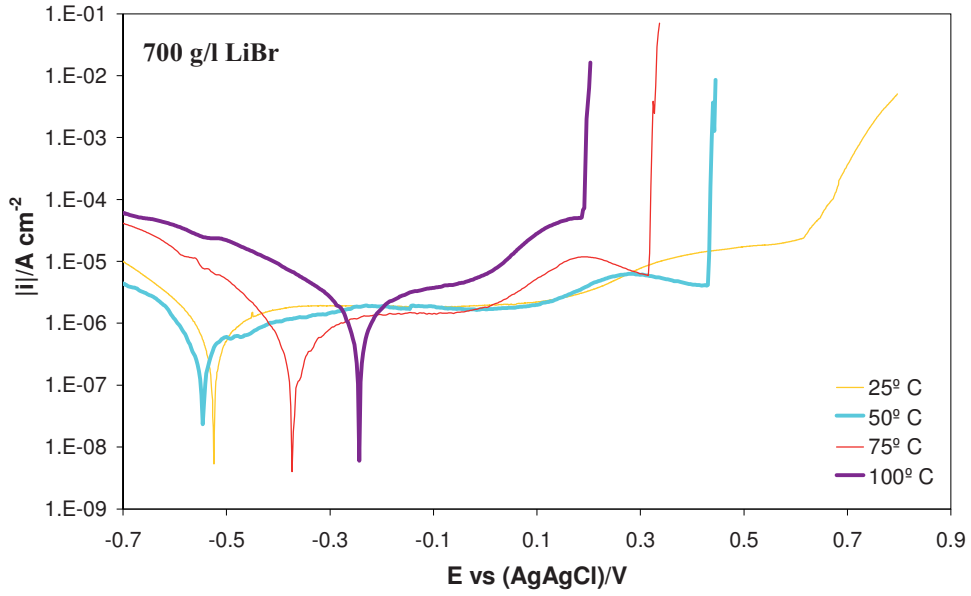
Curvas de polarización potenciodinámicas

Las curvas de polarización para el Alloy 31 en las cuatro disoluciones de LiBr estudiadas a diferentes temperaturas se presentan en la **Figura 3.18**.

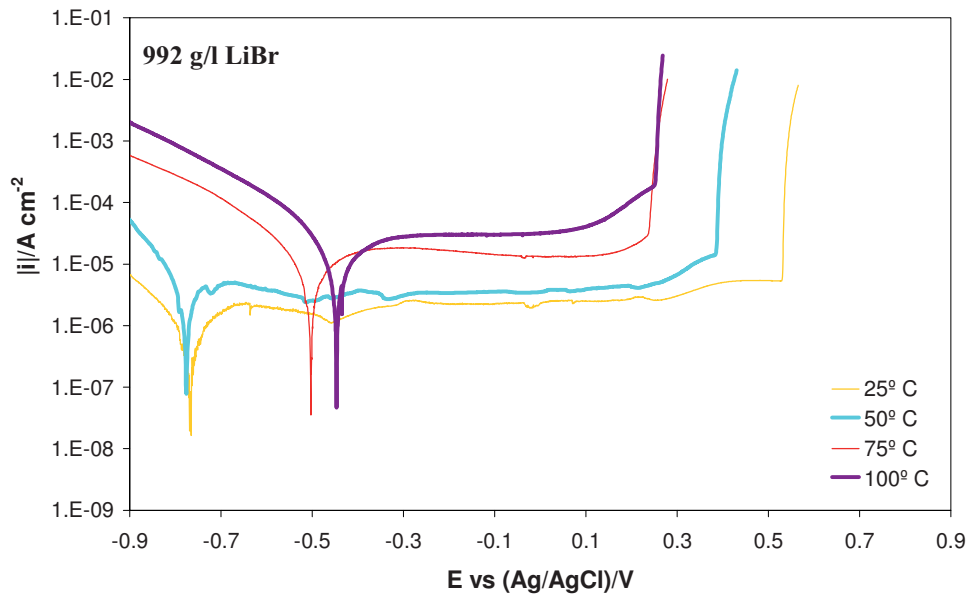


(a)

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre



(b)



(c)

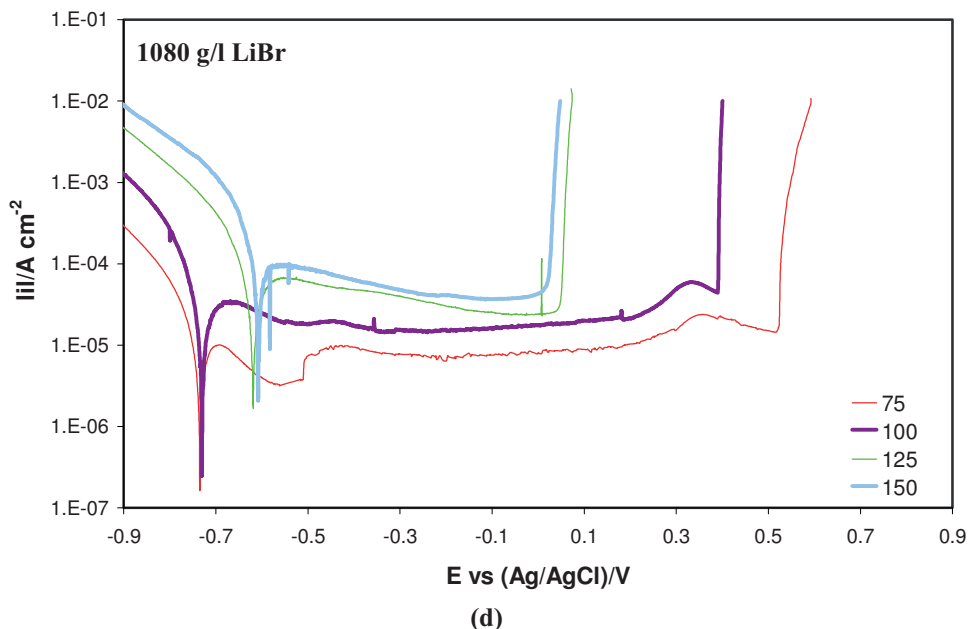


Figura 3.18. Curvas de polarización potenciodinámicas para el Alloy 31 a diferentes temperaturas en disoluciones de (a) 400 g/l LiBr, (b) 700 g/l LiBr, (c) 992 g/l LiBr y (d) 1080 g/l LiBr.

En general, se observa un incremento de las densidades de corriente catódicas con la temperatura. En trabajos previos en medio LiBr [26-30] se ha observado también un aumento de las densidades de corriente catódicas al aumentar la temperatura del medio. Este incremento de la densidad de corriente catódica indica que la reacción de reducción está controlada, aunque sólo sea parcialmente, por fenómenos difusivos, ya que no se observa ninguna densidad de corriente límite en la rama catódica. La temperatura favorece la transferencia de materia desde o hacia la superficie del electrodo, incrementando de esta manera la velocidad de la reacción catódica [28, 30].

A partir de las curvas de polarización potenciodinámicas se han obtenido los valores del potencial de corrosión (E_{corr}) y de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). Estos valores se muestran en la **Tabla 3.6**. En esta tabla puede verse que E_{corr} se desplaza en general hacia valores más positivos y i_{corr} aumenta al incrementar la temperatura. Este incremento en el potencial y la densidad de corriente de corrosión está relacionado con el incremento en las densidades de corriente catódicas y, consecuentemente, con el aumento

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

de la velocidad de la reacción catódica con la temperatura [26-28, 30, 31]. Para los ensayos realizados a 50 °C en las disoluciones de 700 y 992 g/l LiBr, E_{corr} no aumenta con la temperatura, sino que se desplaza ligeramente hacia valores más negativos (con respecto a los ensayos a 25 °C). Esto puede explicarse atendiendo al hecho de que la temperatura no sólo afecta a la rama catódica de las curvas de polarización, sino que también influye sobre la rama anódica. Así, a 50 °C en las disoluciones de 700 y 992 g/l LiBr, la temperatura tiene más influencia sobre la rama anódica, desplazando de esta manera el potencial de corrosión hacia valores más negativos.

Tabla 3.6. Parámetros electroquímicos para el Alloy 31 en las disoluciones de LiBr estudiadas, a diferentes temperaturas. Todos los potenciales vienen referidos al potencial de referencias de Ag/AgCl 3M.

$C_{LiBr}/g\ l^{-1}$	$T/^{\circ}C$	E_{corr}/mV	$i_{corr}/\mu A\ cm^{-2}$	$i_p/\mu A\ cm^{-2}$	E_p/mV	$(E_p - E_{corr})/mV$
400	25	-560 ± 37	0.52 ± 0.03	3.21 ± 0.29	685 ± 1	1245 ± 38
	50	-533 ± 29	0.59 ± 0.04	5.05 ± 0.78	643 ± 9	1176 ± 38
	75	-428 ± 78	0.77 ± 0.07	5.81 ± 0.93	622 ± 5	1050 ± 83
700	25	-492 ± 45	0.62 ± 0.03	3.85 ± 1.40	664 ± 15	1156 ± 60
	50	-527 ± 23	0.68 ± 0.07	3.98 ± 0.31	434 ± 28	961 ± 51
	75	-375 ± 41	1.05 ± 0.04	4.36 ± 0.77	323 ± 23	698 ± 64
	100	-243 ± 33	1.84 ± 0.10	11.06 ± 2.10	197 ± 21	440 ± 54
992	25	-770 ± 5	0.75 ± 0.01	2.36 ± 0.09	533 ± 11	1303 ± 16
	50	-772 ± 5	2.86 ± 0.8	3.81 ± 0.92	385 ± 26	1157 ± 31
	75	-496 ± 23	5.76 ± 0.8	9.51 ± 1.72	239 ± 6	735 ± 29
	100	-447 ± 32	9.82 ± 0.5	14.65 ± 3.04	196 ± 8	643 ± 40
1080	75	-739 ± 5	8.69 ± 0.4	7.31 ± 0.32	538 ± 15	1277 ± 20
	100	-728 ± 50	18.58 ± 0.4	15.69 ± 0.25	392 ± 12	1120 ± 62
	125	-618 ± 42	46.91 ± 0.7	32.13 ± 0.53	57 ± 3	675 ± 45
	150	-574 ± 46	62.15 ± 9.78	44.70 ± 1.89	26 ± 1	600 ± 47

Observando las curvas potenciodinámicas de la **Figura 3.18** puede decirse que el Alloy 31 se pasiva en las cuatro disoluciones de LiBr a todas las temperaturas ensayadas, puesto que se observa claramente un rango de potencial en el cual los valores de densidad de corriente permanecen constantes (zona de pasividad). Dentro de este rango pasivo, el Alloy 31 registra un valor aproximadamente estable de densidad de corriente (densidad de corriente pasiva, i_p), aunque en la mayoría de las curvas se distingue un pico en la señal antes del incremento brusco asociado con la corrosión por picadura. Este pico puede

CAPITULO III

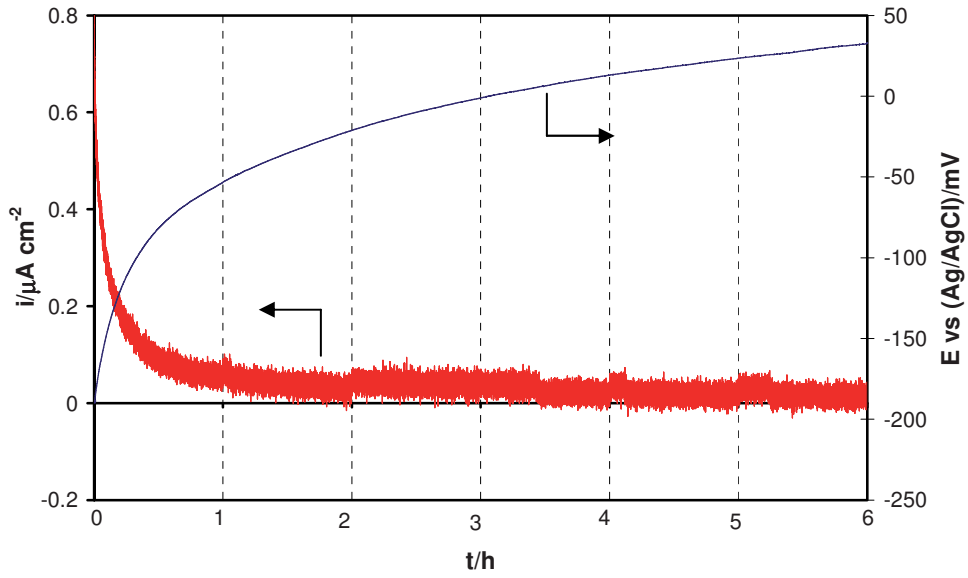
relacionarse con la disolución transpasiva de las especies de la película pasiva que contienen cromo y está estrechamente relacionado con la rotura posterior de dicha película pasiva y la aparición de corrosión localizada [28, 32]. Aparte de este pico, no se observan otros transitorios de densidad de corriente en las curvas de polarización, indicando la ausencia de picaduras metaestables y la elevada estabilidad de la película pasiva incluso a 150 °C.

Los resultados obtenidos muestran que cuanto mayor es la temperatura mayores son los valores de la densidad de corriente pasiva (i_p) y más estrecho es el rango pasivo (E_p - E_{corr}) (**Tabla 3.6**). El aumento de i_p con la temperatura puede relacionarse con un mayor paso de corriente a través de la película pasiva debido a un incremento en el flujo de defectos en el interior de la película. Además, el potencial de picadura (E_p), que es el potencial límite por encima del cual empieza la formación de picaduras estables sobre la superficie del metal y está definido en este estudio como el potencial al cual la densidad de corriente alcanza los 100 $\mu\text{A cm}^{-2}$ [26, 27, 33, 34], disminuye al aumentar la temperatura del electrolito para las tres disoluciones de LiBr (**Tabla 3.6**). De esta manera, el Alloy 31 es menos resistente a la corrosión a medida que la temperatura del medio aumenta. Estos resultados revelan que las películas pasivas formadas a mayores temperaturas son menos resistentes a la rotura localizada que las formadas a menores temperaturas, tal y como aparece en la literatura [26-31, 35-39].

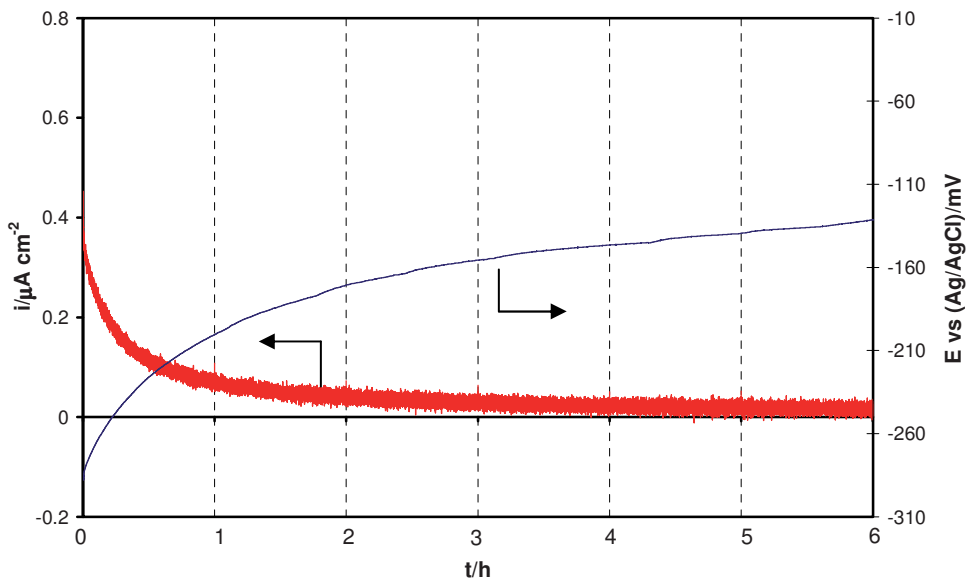
Ensayos a circuito abierto (ZRA)

Los valores del potencial termogalvánico y de la densidad de corriente termogalvánica se han obtenido para las disoluciones de 400, 700, 992 y 1080 g/l de LiBr, imponiendo diferentes gradientes de temperatura (de 25 a 75 °C en la disolución de 400 g/l de LiBr, de 25 a 100 °C en las disoluciones de 700 y 992 g/l de LiBr, y de 75 a 150 °C en la disolución de 1080 g/l de LiBr). El registro se ha llevado a cabo durante 6 horas, empleando el potencióstato como ZRA. En la **Figura 3.19** se muestra, a modo de ejemplo, los datos de potencial termogalvánico y de densidad de corriente termogalvánica para el par Alloy 31 (25 °C)-Alloy 31 (75 °C) en las disoluciones de 400, 700 y 992 g/l de LiBr, y para el par Alloy 31 (75 °C)-Alloy 31 (125 °C).

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre



(a)



(b)

CAPITULO III

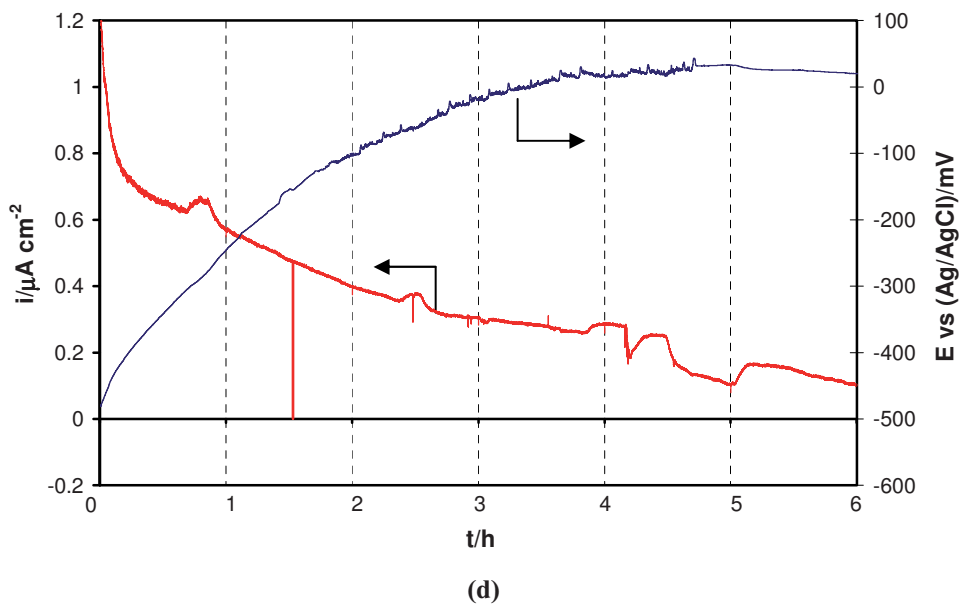
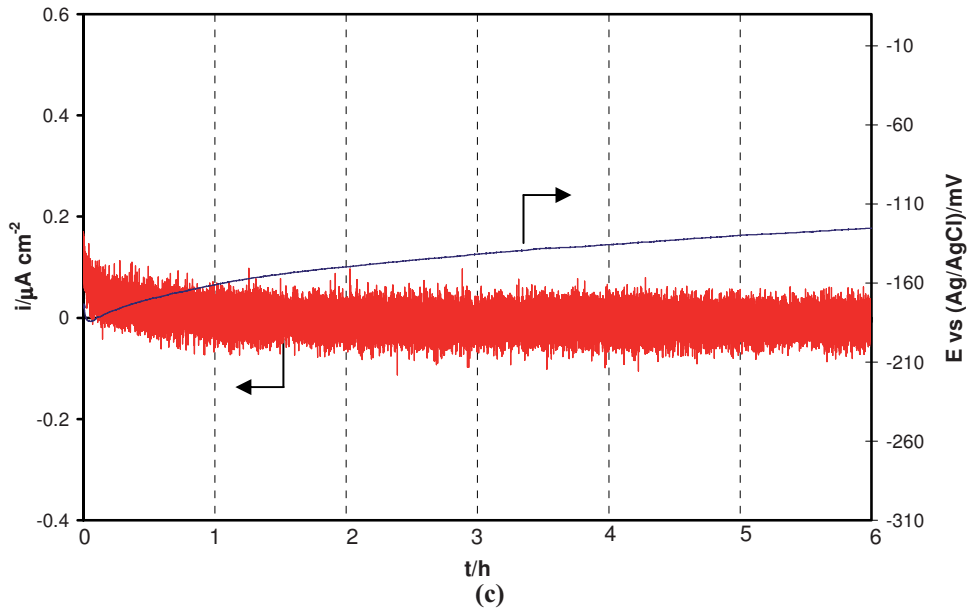


Figura 3.19. Datos temporales del potencial y la densidad de corriente termogalvánicos del par Alloy 31 frío-Alloy 31 caliente para un gradiente de temperaturas de 25-75 °C en (a) 400 g/l de LiBr, (b) 700 g/l de LiBr, (c) 992 g/l de LiBr, y para un gradiente de 75-125 °C en (d) 1080 g/l de LiBr.

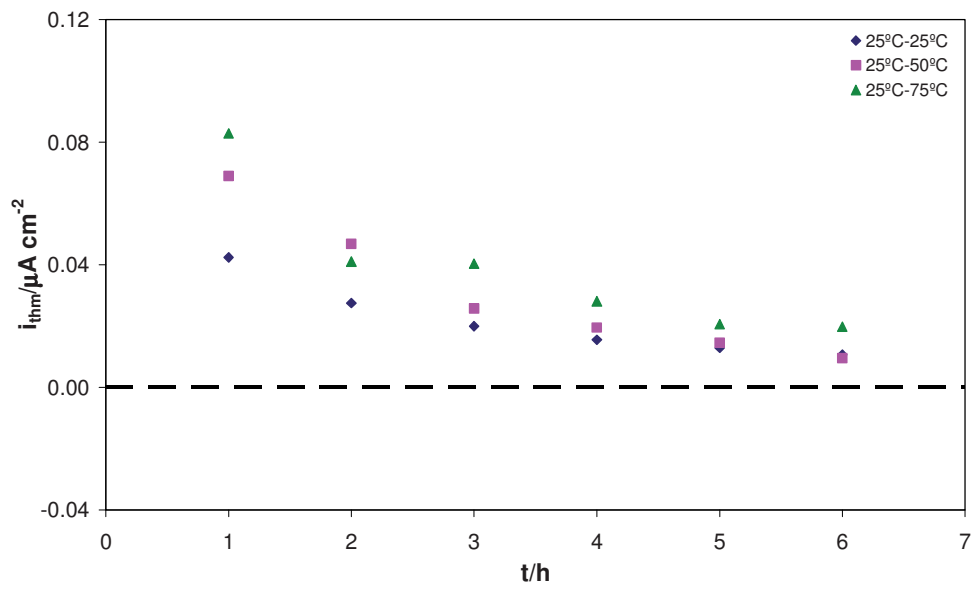
Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

De acuerdo con el criterio de signos del ZRA explicado antes, los valores positivos de la densidad de corriente termogalvánica indican que el electrodo frío está actuando de ánodo. Esto es lo que se observa en la **Figura 3.19**, para todas las disoluciones ensayadas. En la disolución de 992 g/l de LiBr (**Figura 3.19c**) se aprecia un cambio en el signo de la densidad de corriente hacia la sexta hora de ensayo, lo que evidencia un cambio en la polaridad de los electrodos, con lo que el electrodo caliente pasa a ser el ánodo del par termogalvánico.

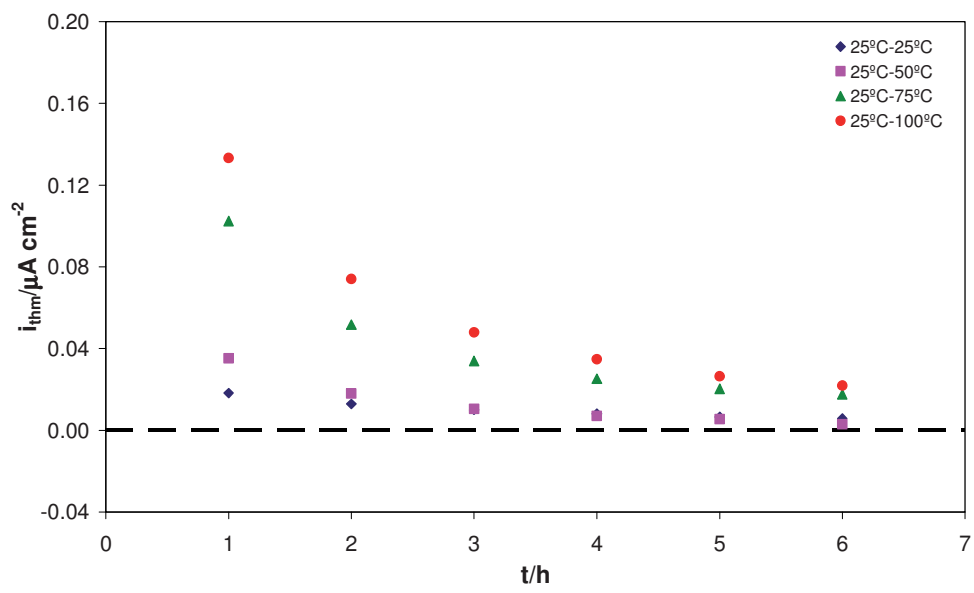
En todos los casos, se observa una tendencia general de la densidad de corriente termogalvánica a disminuir (en valor absoluto) durante el tiempo de inmersión, a medida que se forma una película pasiva sobre el ánodo del par termogalvánico [40-45]. Además, en todas las disoluciones de LiBr estudiadas, el potencial termogalvánico se desplaza hacia valores menos negativos con el tiempo, lo que evidencia también el crecimiento de una película pasiva protectora sobre la superficie del ánodo [41, 44, 46]. La característica más destacada de un sistema pasivo que está experimentando corrosión uniforme (o disolución pasiva) es la presencia de transitorios frecuentes de potencial y densidad de corriente, pero con amplitudes muy bajas [41, 47, 48], como las registradas en la **Figura 3.19**. Las oscilaciones de la señal de densidad de corriente son de muy baja amplitud, inferiores en todos los casos a $0.2 \mu\text{A cm}^{-2}$, indicando que el ánodo del par se encuentra en un estado de pasividad [41, 47].

Las **Figuras 3.20** y **3.21** muestran los valores medios de la densidad de corriente termogalvánica (i_{thm}) y del potencial termogalvánico (E_{th}), respectivamente, registrado entre el par termogalvánico Alloy 31 frío-Alloy 31 caliente durante cada hora de ensayo, para las cuatro disoluciones de LiBr ensayadas. En la **Figura 3.20** se observa que los valores de i_{thm} son muy bajos, inferiores a $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ en todos los casos, lo que indica que la película pasiva formada sobre el ánodo del par reduce el flujo de corriente [46].

CAPITULO III

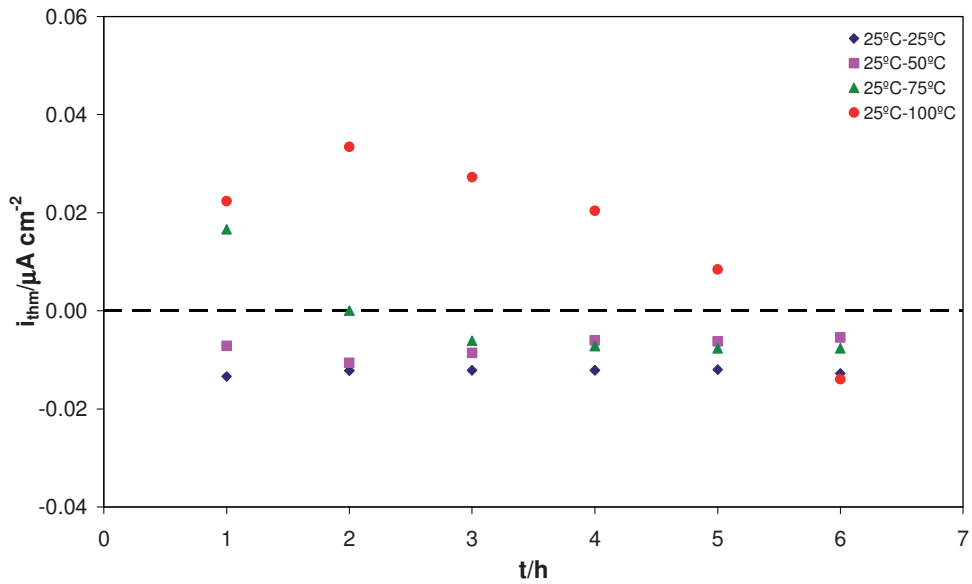


(a)

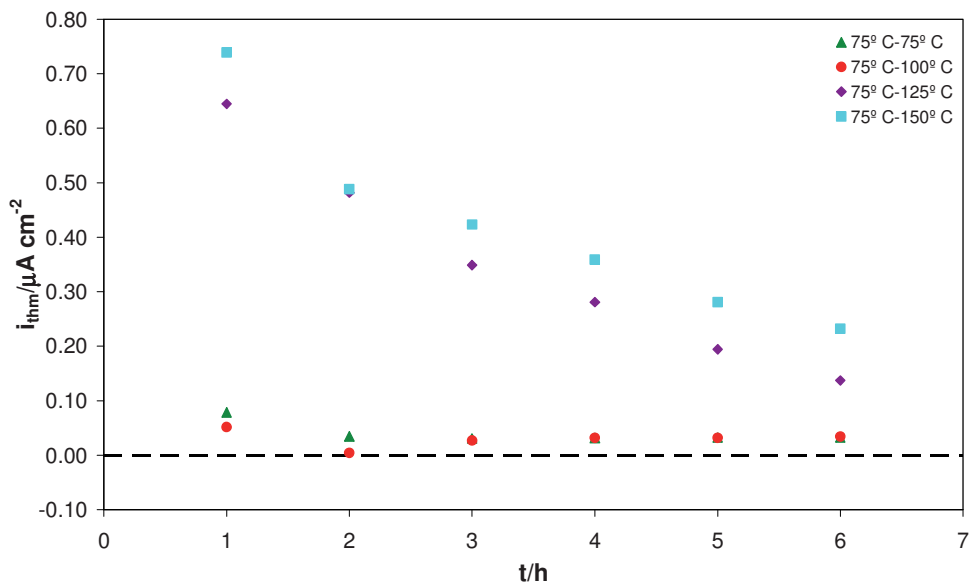


(b)

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre



(c)



(d)

Figura 3.20. Valores medios de la densidad de corriente termogalvánica del par Alloy 31 frío-Alloy 31 caliente durante cada hora de ensayo a diferentes gradientes de temperatura en las disoluciones de (a) 400 g/l de LiBr, (b) 700 g/l de LiBr, (c) 992 g/l de LiBr y (d) 1080 g/l de LiBr.

CAPITULO III

Para la disolución de 400 g/l de LiBr, el electrodo frío es el ánodo en todos los experimentos realizados, puesto que los valores de i_{thm} son positivos durante las 6 horas de ensayo. Varios autores también han obtenido ánodos fríos al estudiar otros sistemas termogalvánicos [40, 49, 50]. Además, se observa que el carácter anódico del electrodo frío se incrementa conforme aumenta la temperatura de la semicelda caliente, puesto que los valores de i_{thm} aumentan (**Figura 3.20a**). En otros estudios se ha comprobado que la temperatura ejerce una influencia importante sobre la rama catódica de las curvas de polarización del Alloy 31 en disoluciones de LiBr altamente concentradas [27, 28, 51]. Por tanto, estos resultados se pueden explicar atendiendo a este efecto que la temperatura tiene sobre la reacción catódica.

Así, a pesar del hecho aceptado de forma general de que las películas pasivas formadas a altas temperaturas son más defectuosas y tienen peores propiedades protectoras que las formadas a temperaturas más bajas [27, 36, 38, 39], el aumento de la velocidad de reacción catódica con la temperatura es el factor determinante a la hora de determinar la polaridad del par termogalvánico en la disolución de 400 g/l de LiBr. Por tanto, el fenómeno de pasividad es muy importante, ya que la presencia de la película pasiva hace que la influencia de la temperatura sea más marcada sobre los procesos catódicos y que, por tanto, sean estos procesos los que controlen el comportamiento de la celda termogalvánica.

Para la disolución de 700 g/l de LiBr el electrodo frío es de nuevo el ánodo del par termogalvánico, y un aumento en el gradiente de temperatura favorece este comportamiento (o el comportamiento catódico del electrodo caliente), puesto que se observa un incremento de los valores de i_{thm} con la temperatura (**Figura 3.20b**). Este comportamiento es el mismo que se ha descrito antes para la disolución de 400 g/l de LiBr.

Para la disolución de 992 g/l de LiBr, el electrodo caliente se comporta como ánodo del par en los ensayos de 25-25 °C y 25-50 °C. Para el ensayo llevado a cabo a 25-75 °C, el electrodo frío es el ánodo durante las primeras dos horas de ensayo, pasando luego a ser el electrodo caliente el ánodo del par termogalvánico (**Figura 3.20c**). En el ensayo realizado a 25-100 °C se observa también un cambio en la polaridad de los electrodos hacia el final de la quinta hora de acoplamiento (**Figura 3.20c**). La influencia que la temperatura ejerce

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

sobre la reacción catódica [27, 28] hace que el electrodo caliente actúe como el cátodo del par termogalvánico durante las primeras horas de acoplamiento. Sin embargo, a medida que la película pasiva formada sobre la superficie del ánodo (electrodo frío) va creciendo y aumenta el grado de protección de su superficie, se produce el cambio de polaridad, y el electrodo caliente se convierte en el ánodo del par hasta el final del ensayo. Por tanto, en estos casos, el alto grado de protección de la película pasiva formada sobre el electrodo frío a 25 °C prevalece sobre el efecto que la temperatura tiene en la reacción catódica a la hora de establecer la polaridad final del par termogalvánico. Otros autores han observado cambios en la polaridad de los electrodos con el tiempo de acoplamiento debido a la intervención de la película pasiva [40, 46, 49, 52, 53]. En la disolución de 992 g/l de LiBr, cuando el electrodo caliente de Alloy 31 se comporta como ánodo del par en el ensayo llevado a cabo a 25-100 °C (durante la sexta hora de acoplamiento), los valores de densidad de corriente termogalvánica son superiores que en el resto de ensayos, indicando una mayor conductividad de la película pasiva formada a 100 °C.

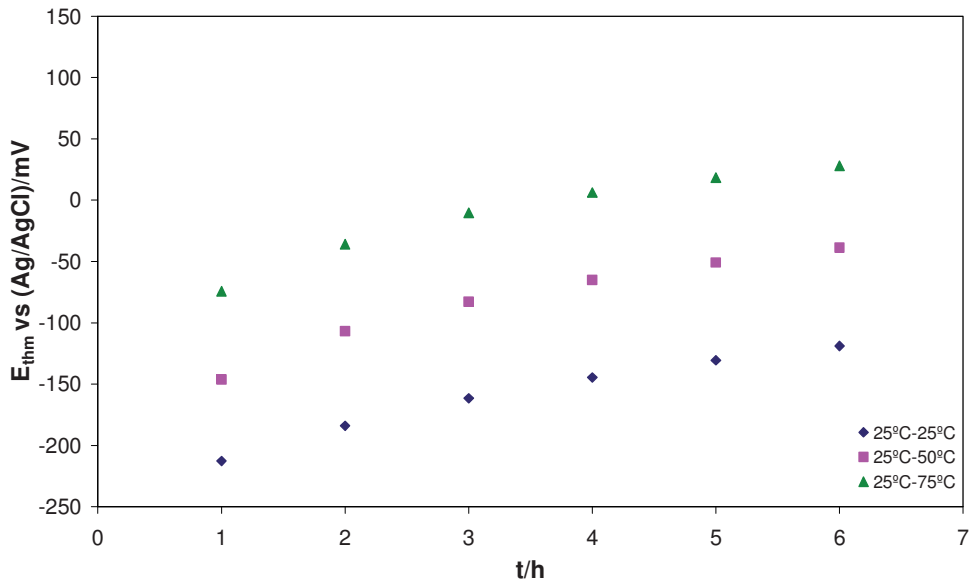
Para la disolución de 1080 g/l de LiBr (**Figura 3.20d**), se observa la misma tendencia que para las disoluciones de 400 y 700 g/l de LiBr, siendo el electrodo frío el ánodo del par termogalvánico durante las seis horas de acoplamiento. Al igual que en los casos mencionados anteriormente, un incremento en el gradiente de temperatura favorece este comportamiento. En este caso, debido a las elevadas temperaturas que se alcanzan, los valores de i_{thm} son mayores que en el resto de disoluciones.

Hay que destacar que la polaridad de los ensayos llevados a cabo sin gradiente de temperatura (esto es, 25-25 °C) no es importante. Esta polaridad se debe exclusivamente a las pequeñas diferencias existentes entre las superficies de ambos electrodos, puesto que tanto el material (Alloy 31), la temperatura y la concentración de LiBr son exactamente las mismas en las dos semiceldas. Estos ensayos sin gradiente de temperatura son necesarios para determinar el potencial de la celda termogalvánica para $\Delta T = 0$ y para obtener el coeficiente de Seebeck del sistema termogalvánico (ver siguiente sección).

CAPITULO III

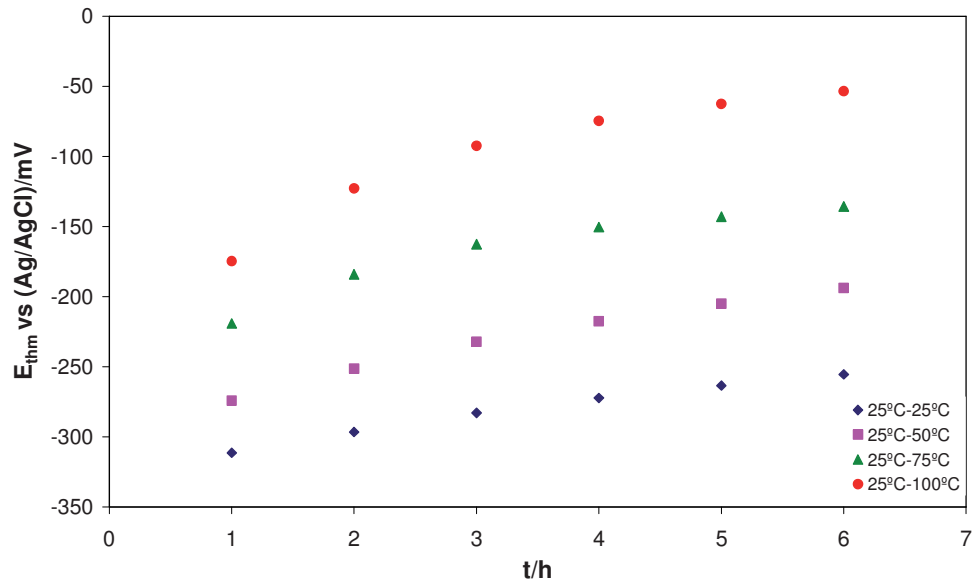
Los resultados anteriores concernientes a las densidades de corriente termogalvánicas registradas durante los ensayos muestran que las velocidades de corrosión termogalvánicas son bastante bajas para todas las condiciones experimentales ensayadas. Sin embargo, como ya he dicho anteriormente, este tipo de corrosión estará presente siempre que se establezca un gradiente de temperatura en el sistema, pudiendo resultar peligrosa si se produjera algún cambio en el medio, como un incremento local en la temperatura o la concentración de bromuros.

En cuanto al potencial termogalvánico, sus valores medios son menos negativos conforme aumenta el tiempo de acoplamiento (**Figura 3.21**), lo que evidencia la formación y crecimiento de una película pasiva sobre la superficie del ánodo [41, 44, 46]. Los valores de E_{thm} también se hacen menos negativos conforme aumenta la temperatura de la semicelda caliente, para todas las disoluciones de LiBr. De acuerdo con Ashworth y Boden [10], un incremento del potencial termogalvánico con la temperatura es indicativo de un ánodo frío, puesto que la temperatura favorece el comportamiento catódico del electrodo caliente, haciendo que el potencial de corrosión se desplace hacia valores menos negativos que para el caso del electrodo frío.

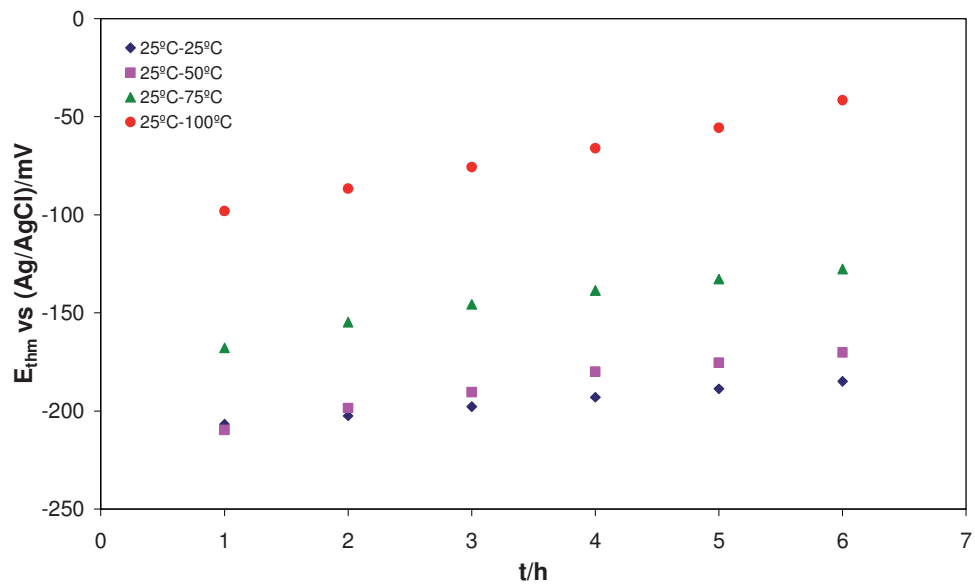


(a)

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre



(b)



(c)

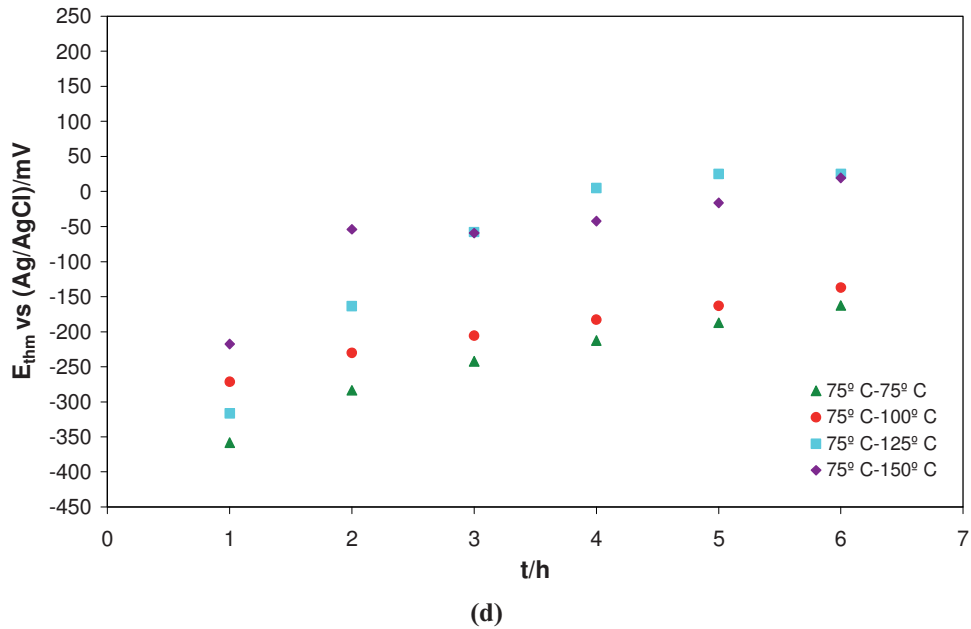


Figura 3.21. Valores medios del potencial termogalvánico del par Alloy 31 frío-Alloy 31 caliente durante cada hora de ensayo a diferentes gradientes de temperatura en las disoluciones de (a) 400 g/l de LiBr, (b) 700 g/l de LiBr, (c) 992 g/l de LiBr y (d) 1080 g/l de LiBr.

Potenciales termogalvánicos y coeficiente de Seebeck

Para el caso en donde no existe un gradiente de concentración entre las dos semiceldas, la ecuación general para el potencial termogalvánico, E_{th} , planteada en el *Capítulo I* (ecuación (1.1), sección 1.3) se reduce a la siguiente expresión, teniendo en cuenta que en la mayoría de los casos el cambio en el potencial entre el metal y el electrolito con la temperatura (potencial de Galvani) es el que determina el comportamiento de la celda termogalvánica [54]:

$$E_{th} = \Delta\Phi_M + \Delta\Phi_{TLJP} + \Delta\Phi_{TD} + \Delta\Phi_{M1-M2} \quad (3.8)$$

y derivando con respecto a la temperatura:

$$\frac{\partial E_{th}}{\partial T} \equiv E'_{th} = \Phi'_M + \Phi'_{TLJP} + \Phi'_{TD} + \Phi'_{M1-M2} \quad (3.9)$$

En la **Figura 3.22** se muestra el diagrama de E_{th} vs ΔT para las cuatro disoluciones de LiBr estudiadas, donde E_{th} es el potencial termogalvánico obtenido tras las seis horas de acoplamiento termogalvánico, tras alcanzar un estado estacionario. El gráfico muestra resultados típicos de medidas experimentales del coeficiente de Seebeck en celdas termogalvánicas para el rango de temperaturas estudiado [3, 11, 15, 16, 55]. En esta figura puede observarse que para las cuatro disoluciones de LiBr, la representación E_{th} vs ΔT se ajusta a una línea recta, lo que indica que la fuerza electromotriz de la celda termogalvánica, el potencial termogalvánico, depende linealmente del gradiente de temperatura. Asimismo, de acuerdo con Kasap [56], si el coeficiente de Seebeck tiene un valor positivo, los electrones se transportarán desde las zonas frías del sistema hacia las zonas calientes. Por tanto, los coeficientes de Seebeck positivos (pendientes positivas de las rectas E_{th} - ΔT) obtenidos en este estudio confirman que el electrodo caliente de la celda termogalvánica actúa de cátodo del par en todas las disoluciones de LiBr ensayadas.

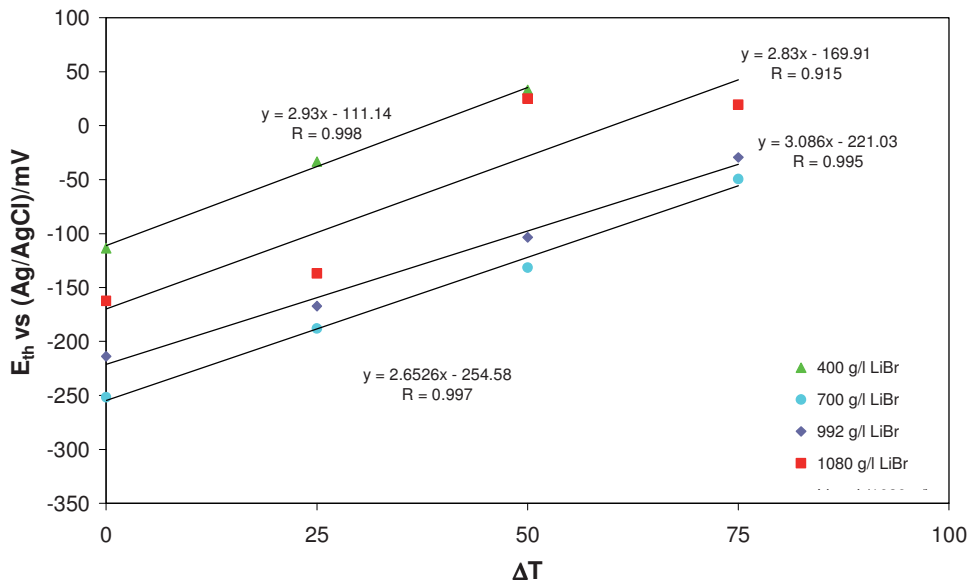


Figura 3.22. Potencial termogalvánico (E_{th}) vs gradiente de temperatura (ΔT) para el Alloy 31 en las cuatro disoluciones de LiBr estudiadas.

CAPITULO III

En la **Figura 3.22** puede observarse también que los coeficientes de Seebeck, cuyos valores se encuentran en torno a $3 \text{ mV } ^\circ\text{C}^{-1}$, no dependen de la concentración de LiBr, dentro del rango de concentraciones estudiado. Otros autores [3, 4, 16, 55, 57] han obtenido una disminución del coeficiente de Seebeck al incrementar la concentración en sus respectivos sistemas termogalvánicos, aunque Szabó y Holeschovsky [3, 16] han determinado que en disoluciones de CuSO_2 con concentraciones más altas que un 6.4 wt.% (en el presente estudio, las disoluciones de LiBr empleadas tienen concentraciones superiores a un 31 wt.%), el valor de coeficiente de Seebeck deja de depender de la concentración del electrolito y permanece constante. Así, el efecto de la dependencia de la concentración de cualquiera de los parámetros de la ecuación (3.9) sobre el valor de E'_{th} (coeficiente de Seebeck) es despreciable.

Medidas de EIS. Espectros

La caracterización de la interfase Alloy 31/electrolito se ha llevado a cabo a partir de medidas de EIS realizadas antes y después de las 6 horas de acoplamiento termogalvánico, para tres disoluciones de LiBr (400, 700 y 992 g/l de LiBr) y diferentes gradientes de temperatura. Para la disolución de 1080 g/l de LiBr no se han efectuado medidas de EIS, debido a que las elevadas temperaturas alcanzadas en la semicelda caliente junto con el diseño de la celda termogalvánica experimental complican la obtención de resultados fiables para este caso. No obstante, como ya se ha comprobado en las secciones anteriores, la tendencia de los resultados en la disolución de 1080 g/l de LiBr es la misma que para el resto de concentraciones de LiBr, con lo que los resultados obtenidos en esta sección son válidos a la hora de alcanzar conclusiones correctas sobre la influencia de la corrosión termogalvánica en las características de la interfase Alloy 31/electrolito.

En las **Figuras 3.23-3.25** se muestran los espectros de EIS de los electrodos frío y caliente de Alloy 31 en las disoluciones de 400, 700 y 992 g/l de LiBr, respectivamente, antes y después del acoplamiento termogalvánico y para los diferentes gradientes de temperatura aplicados. Para los ensayos llevados a cabo sin gradiente de temperatura (25-25 $^\circ\text{C}$), el espectro de EIS para los electrodos denominados frío y caliente antes del acoplamiento termogalvánico es el mismo.

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

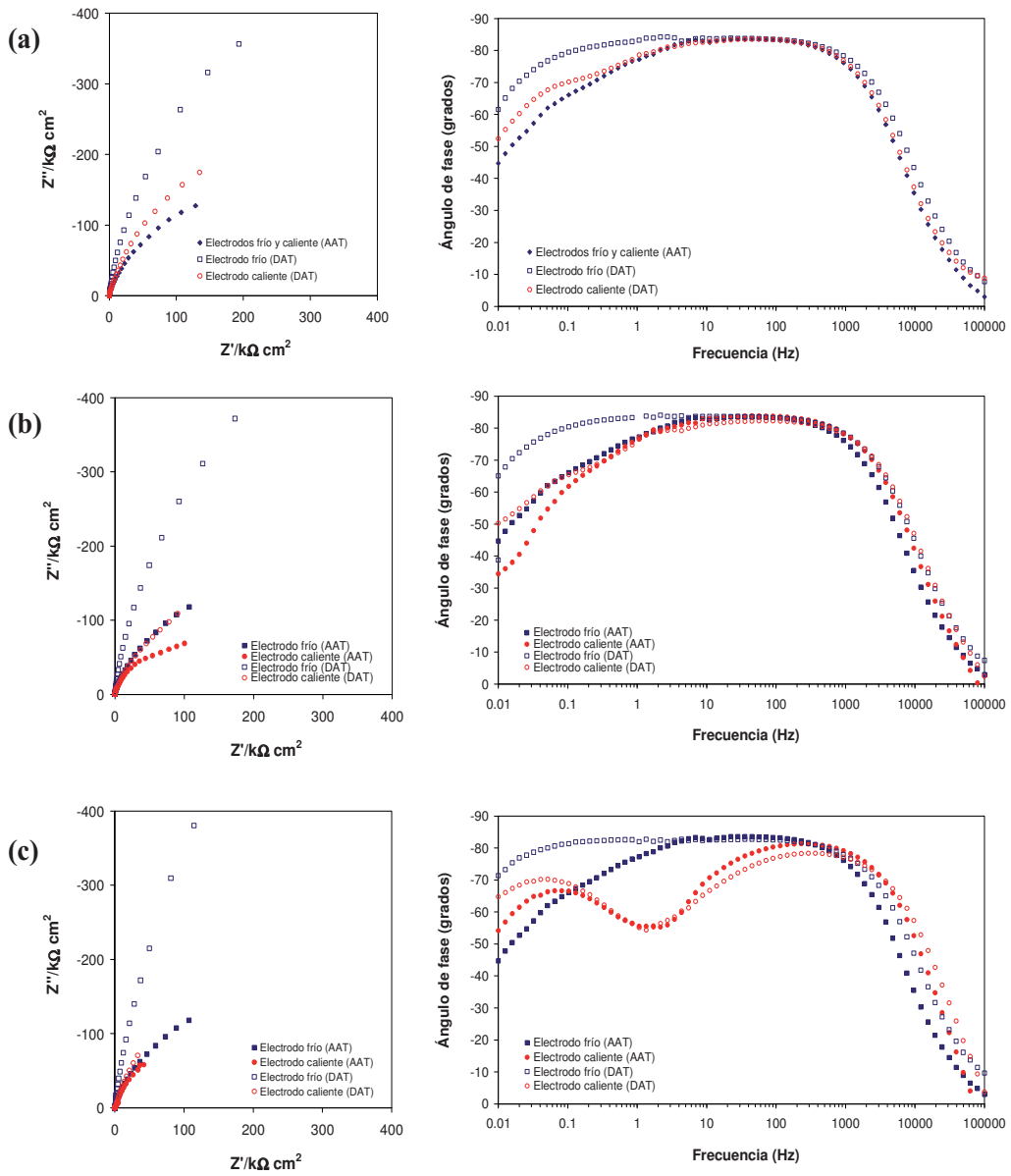


Figura 3.23. Diagramas de Nyquist y Bode-fase para el par Alloy 31 frío-Alloy 31 caliente a OCP en la disolución de 400 g/l de LiBr imponiendo los gradientes de temperatura de (a) 25-25 °C, (b) 25-50 °C y (c) 25-75 °C, antes y después del acoplamiento termogalvánico (AAT y DAT, respectivamente).

CAPITULO III

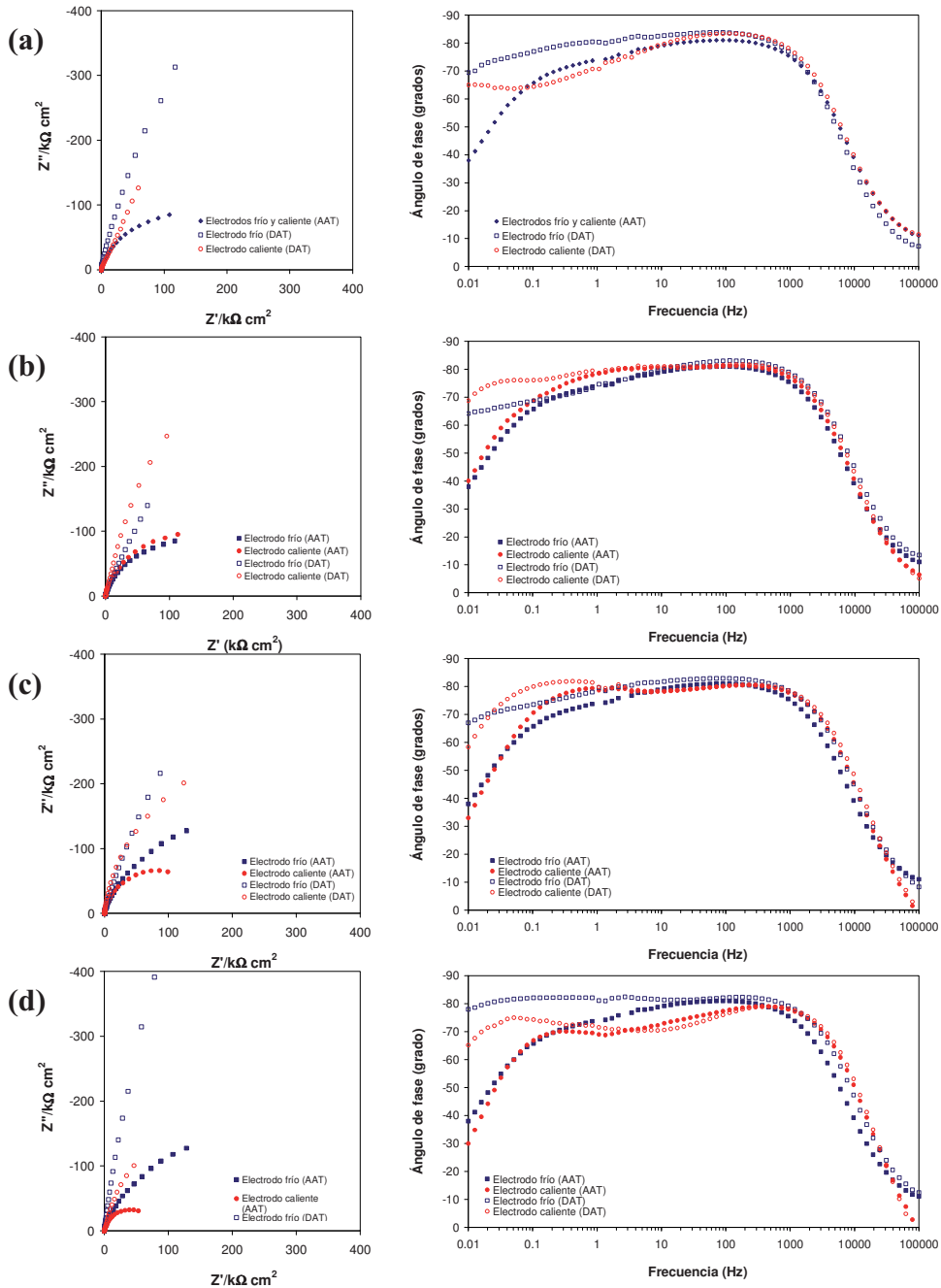


Figura 3.24 Diagramas de Nyquist y Bode-fase para el par Alloy 31 frío-Alloy 31 caliente a OCP en la disolución de 700 g/l de LiBr imponiendo los gradientes de temperatura de (a) 25-25 °C, (b) 25-50 °C, (c) 25-75 °C y (d) 25-100 °C, antes y después del acoplamiento termogalvánico (AAT y DAT, respectivamente).

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

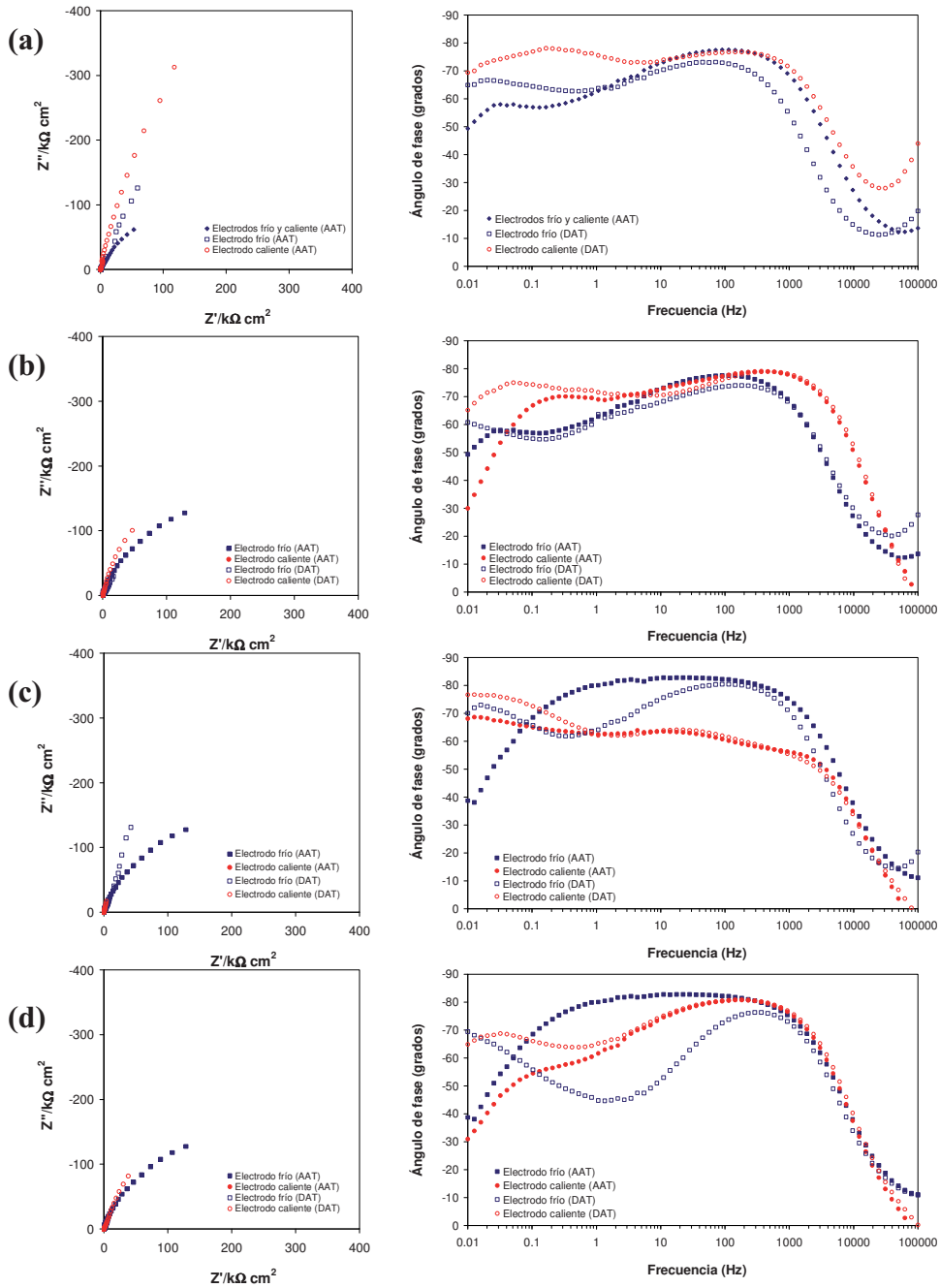


Figura 3.25 Diagramas de Nyquist y Bode-fase para el par Alloy 31 frío-Alloy 31 caliente a OCP en la disolución de 992 g/l de LiBr imponiendo los gradientes de temperatura de (a) 25-25 °C, (b) 25-50 °C, (c) 25-75 °C y (d) 25-100 °C, antes y después del acoplamiento termogalvánico (AAT y DAT, respectivamente).

CAPITULO III

En todos los casos, los diagramas de EIS exhiben una forma típica de un estado pasivo, caracterizada por valores de impedancia muy elevados con un comportamiento capacitivo no ideal (ángulos de fase inferiores a 90°), lo que sugiere la formación de una película pasiva estable en la superficie de todos los electrodos [58-61].

Para la disolución de 400 g/l de LiBr, el ánodo del par termogalvánico es siempre el electrodo frío (**Figura 3.20a**). En la **Figura 3.23** se observa que ambos electrodos tienen valores más elevados de impedancia después de las 6 horas de acoplamiento termogalvánico. Además, en los diagramas de Bode-fase se puede ver que el comportamiento capacitivo de ambos electrodos es también mejor después del acoplamiento termogalvánico. Las anteriores observaciones indican que las características de las películas pasivas formadas sobre la superficie de ambos electrodos mejoran con el tiempo de inmersión, tal y como han señalado algunos autores en la bibliografía [62-64]. Los resultados anteriores son especialmente significativos para el electrodo frío, que es el ánodo del par termogalvánico. Para el electrodo caliente (el cátodo del par), la mejora de las características de la película pasiva tras las 6 horas de acoplamiento termogalvánico es bastante menos significativa que para el electrodo frío. Por tanto, la película pasiva formada sobre el miembro anódico del par durante las 6 horas de ensayo desarrolla mejores propiedades protectoras que la formada sobre la superficie del cátodo.

Para la disolución de 700 g/l de LiBr, el ánodo del par termogalvánico es de nuevo el electrodo frío, para todos los gradientes de temperatura (**Figura 3.20b**). En los diagramas de Nyquist mostrados en la **Figura 3.24** se observa un incremento de los valores de impedancia en la zona de bajas frecuencias tras las 6 horas de acoplamiento termogalvánico, para ambos electrodos. Además, los diagramas de Bode-fase muestran una tendencia hacia un comportamiento más capacitivo en la zona de bajas frecuencias con el tiempo de acoplamiento, lo que sugiere una mejora en las propiedades protectoras de la película pasiva formada sobre la superficie de los electrodos [62-64]. Estos cambios en los espectros de EIS después del acoplamiento termogalvánico son más significativos para el ánodo del par (electrodo frío) que para el cátodo (electrodo caliente), de forma similar a la disolución de 400 g/l de LiBr. Sin embargo, para el gradiente de temperatura de 25-50 °C, esta tendencia no se sigue. En este ensayo llevado a cabo a 25-50 °C, la respuesta de

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

impedancia del electrodo caliente (que se comporta como el cátodo del par durante todo el ensayo) es ligeramente mejor que la del electrodo frío (que es el ánodo). Así, a pesar del hecho de que el electrodo frío se comporte como el ánodo del par, la película pasiva formada sobre su superficie es ligeramente menos protectora que la formada sobre el electrodo caliente (cátodo). Esto puede explicarse en términos de los valores registrados de la densidad de corriente termogalvánica. Así, aunque los valores medios de densidad de corriente registrados para este ensayo son positivos para las 6 horas (**Figura 3.20b**), lo que indica un ánodo frío, estos valores de densidad de corriente termogalvánica están muy próximos a cero, apareciendo muchos picos negativos en la señal de densidad de corriente. Estos picos negativos indican cambios de polaridad constantes, con lo que el electrodo caliente actúa también de ánodo en numerosas ocasiones a lo largo de todo el ensayo, desarrollando sobre su superficie una película pasiva también.

Para la disolución de 992 g/l de LiBr, el electrodo caliente es el ánodo del par termogalvánico en los ensayos llevados a cabo a 25-25 °C y 25-50 °C. Para los gradientes de temperatura de 25-75 °C y 25-100 °C, el electrodo frío se comporta como ánodo inicialmente, pero pasa a ser el cátodo del par tras un cambio de polaridad (**Figura 3.20c**). En la **Figura 3.25** se puede observar que la amplitud de los diagramas de Nyquist es mayor tras las seis horas de acoplamiento termogalvánico, así como el valor del ángulo de fase en la región de bajas frecuencias. De nuevo, estas observaciones están relacionadas con una mejora en las propiedades protectoras de la película pasiva formada sobre la superficie de ambos electrodos con el tiempo de inmersión [62-64]. Para los ensayos llevados a cabo a 25-25 °C y 25-50 °C, la película pasiva formada sobre la superficie del ánodo (electrodo caliente) presenta mejores propiedades protectoras que la película formada sobre el cátodo, de igual forma que sucede con el resto de disoluciones de LiBr ensayadas. Para el gradiente de temperatura de 25-75 °C, la mejora de la respuesta de impedancia tras 6 horas de acoplamiento termogalvánico es más importante para el electrodo frío, que se comporta como el ánodo del par durante las primeras dos horas de ensayo. Así, puede decirse que durante las primeras dos horas en las que el electrodo frío actúa como ánodo, la película pasiva formada sobre su superficie es más compacta y proporciona un mayor grado de protección que la película pasiva formada sobre el electrodo caliente. Cuando el electrodo caliente pasa a ser el ánodo del par (en la tercera hora de acoplamiento), la película pasiva

CAPITULO III

formada sobre su superficie ofrece peor protección al Alloy 31, debido a la elevada temperatura del electrolito (75 °C), a pesar de ser el electrodo caliente el ánodo del par durante más tiempo que el electrodo frío. Para el ensayo llevado a cabo a 25-100 °C, el incremento en los valores de impedancia con el tiempo de acoplamiento apenas se observa para los dos electrodos. No obstante, para este gradiente de temperatura, la respuesta capacitiva de ambos electrodos mejora en el rango de bajas frecuencias, indicando mejores propiedades aislantes de la película pasiva al final de las 6 horas de acoplamiento termogalvánico.

En la **Figura 3.20**, que recoge los valores medios de la densidad de corriente termogalvánica para cada una de las horas de acoplamiento, se puede observar que en la mayoría de los casos, i_{thm} tiende a estabilizarse tras 6 horas de acoplamiento termogalvánico, con lo que se asume la estabilidad del sistema. Sin embargo, en el caso del ensayo realizado en la disolución de 992 g/l de LiBr para un gradiente de temperatura de 25-100° C, se observa un cambio de polaridad en la última hora (**Figura 3.20c**), con lo que la asunción de sistema estable podría ser cuestionada. Para validar los resultados de EIS obtenidos al final de dicho ensayo, en la **Figura 3.26** se muestran las transformadas de K-K de los datos de impedancia para el electrodo caliente de Alloy 31, que actúa como ánodo del par termogalvánico durante la sexta y última hora de acoplamiento.

En esta figura se observa que las transformadas coinciden con los datos experimentales de impedancia, lo que indica que el sistema cumple con los cuatro requisitos especificados en la *Sección III.1.1*, con lo que se garantiza la estabilidad del sistema también en estas condiciones (par Alloy 31-Alloy 31 con un gradiente de 25-100° C y en la disolución de 992 g/l de LiBr).

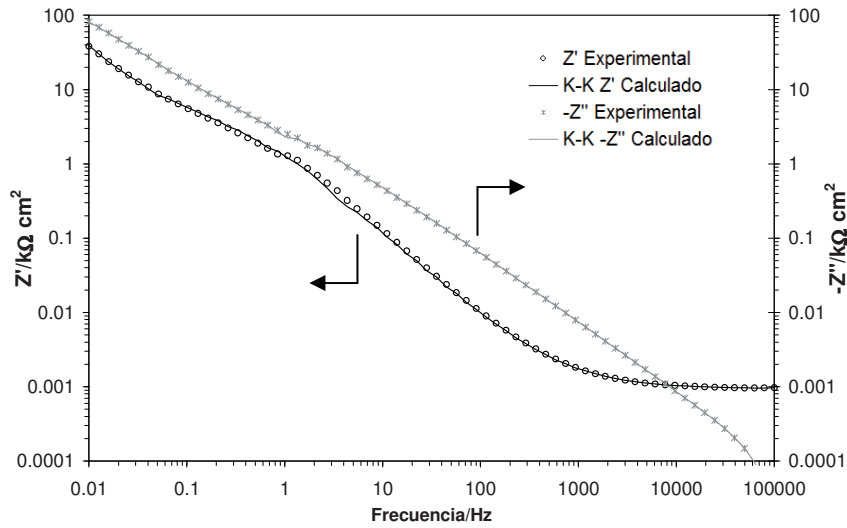


Figura 3.26. Transformadas de K-K típicas para los datos de impedancia del electrodo caliente de Alloy 31 (a 100° C) después del acoplamiento termogalvánico en la disolución de 992 g/l de LiBr.

Medidas de EIS. Circuito eléctrico equivalente e interpretación

La buena resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable, como el Alloy 31, se debe a la formación de una película pasiva sobre su superficie. De forma general, se acepta que la película pasiva formada sobre los aceros inoxidable a pH neutro y alcalino está compuesta por dos capas [65-73]. De forma simplificada, la capa interna está compuesta mayoritariamente por óxidos de cromo, mientras que la capa externa está formada por óxidos de hierro e hidróxidos de hierro y cromo.

En la mayoría de los espectros de EIS de las **Figuras 3.23-3.25** se aprecian dos constantes de tiempo, en las zonas de altas y bajas frecuencias (para los espectros en los que no se aprecian estas dos constantes de tiempo, se asume que existen, pero que están solapadas [60, 74]). La **Figura 3.27** muestra el circuito eléctrico equivalente que se emplea normalmente para interpretar los espectros de EIS de las películas pasivas formadas sobre aceros inoxidable en condiciones de circuito abierto, esto es, sin polarización externa del sistema [64, 66, 74, 75], con lo que se ha empleado dicho circuito (dos constantes de tiempo RC asociadas en paralelo de forma jerárquica) a la hora de simular el comportamiento de la interfase Alloy 31/disoluciones de LiBr.

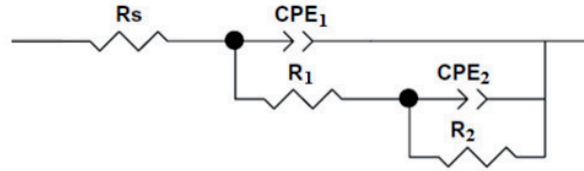


Figura 3.27. Representación de circuito eléctrico equivalente usado para interpretar los datos experimentales de EIS del Alloy 31 en las diferentes disoluciones de LiBr, antes y después del acoplamiento termogalvánico.

En este modelo, R_s se corresponde con la resistencia del electrolito, y R_1 , CPE_1 y R_2 , CPE_2 con la resistencia y la capacitancia de las capas externa e interna de la película pasiva, respectivamente. La contribución de la doble capa eléctrica está también incluida en los parámetros R_1 , CPE_1 . La suma de R_1+R_2 se define como la resistencia a la polarización, R_p , y está relacionada con la resistencia a la corrosión del Alloy 31. En el circuito anterior se han empleado elementos de fase constante ($CPEs$) en lugar de capacitancias ideales. Estos elementos se emplean para modelizar la dispersión de frecuencia correspondiente a diferentes fenómenos físicos, como las heterogeneidades superficiales que son resultados de rugosidades en la superficie de los electrodos, impurezas, dislocaciones, formación de poros, etc. [60, 62, 66, 76]. La impedancia de un CPE se define como:

$$Q = Z_{CPE} = [C(j\omega)^n]^{-1} \quad (3.10)$$

donde n , definido como el exponente del CPE, es un parámetro ajustable cuyos valores están comprendidos entre -1 y 1. Para $n = 1$, el CPE describe una resistencia ideal, y para $n = 0$, el CPE es un condensador ideal. Cuando $n = 0.5$, el CPE representa una impedancia de Warburg con carácter difusional y para $0.5 < n < 1$ el CPE describe una dispersión de frecuencia de las constantes de tiempo debido a heterogeneidades locales en el material supuestamente aislante (película pasiva). Una inductancia pura da $n = -1$. El CPE de cada subcircuito (interno y externo) se ha convertido posteriormente en un valor de capacitancia pura (C) empleando la siguiente relación [58, 77, 78]:

$$C = \frac{(Q \cdot R)^{1/n}}{R} \quad (3.11a)$$

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

donde $Q = Z_{CPE}$ (ecuación (3.10)), R corresponde a R_2 al calcular la capacitancia de la capa interna de la película pasiva. Para el cálculo de la capacitancia de la capa externa, R se ha determinado a partir de la resistencia del electrolito, R_s , y la resistencia de la capa externa, R_1 , de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_1} \quad (3.11b)$$

La conversión mostrada en la ecuación (3.11a) se ha realizado con el fin de relacionar los valores de capacitancias puras (C) con el espesor de las dos capas de las películas pasivas, de acuerdo con la siguiente ecuación [79, 80]:

$$C = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{d} \quad (3.12)$$

donde ε denota la constante dieléctrica relativa de los óxidos presentes en las capas de la película pasiva, ε_0 es la permitividad del vacío ($8.85 \cdot 10^{-14}$ F cm⁻¹) y d es el espesor de las capas. Se ha asumido un valor de 15.6 para ε , como en la bibliografía para aceros inoxidable austeníticos [65, 81]. Este valor es razonable, ya que las constantes dieléctrica para los óxidos formados en la superficie de los aceros inoxidable (Cr_2O_3 , FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3) se encuentran entre 10-20 [81, 82]. Es importante destacar que es complicado realizar medidas precisas del espesor de la película pasiva cuando la constante dieléctrica no se establece de forma correcta y cuando la rugosidad de la superficie varía de forma sustancial durante los procesos de oxidación [66, 78, 82, 83]. Además, si la capa externa de la película pasiva presenta una estructura porosa, será difícil calcular su espesor a partir de los valores de C_I [61]. Sin embargo, la respuesta capacitiva bajo diferentes condiciones proporciona una indicación de cómo varía el espesor de la película pasiva al modificar las condiciones del sistema.

Los valores de resistencia, capacitancia y del exponente α para las capas externa e interna de la película pasiva obtenidos con el ajuste de los datos experimentales, así como los espesores de ambas capas y el espesor total de la película pasiva, se recogen en las

CAPITULO III

Tablas 3.7-3.9 para las disoluciones de 400, 700 y 992 g/l de LiBr imponiendo diferentes gradientes de temperatura. Los valores del parámetro chi-cuadrado, χ^2 , están en el rango de 10^{-3} , lo que indica la bondad del ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente empleado. De acuerdo con el modelo propuesto, la película pasiva está formada por dos capas: una capa interna cuyos valores de resistencia (R_2) son significativamente superiores a los asociados con la capa externa (R_1). Este resultado indica que la capa externa de la película pasiva tiene una estructura más porosa que la capa interna, siendo esta última la que proporciona un mayor grado de protección [66].

El valor de R_1 depende fuertemente de la existencia de poros, canales o grietas, a través de los cuales el electrolito puede penetrar, con lo que proporciona una indicación de la aparición de tales defectos en la película pasiva. Si la capa externa es muy porosa, el valor de R_1 podría corresponder aproximadamente a la resistencia del electrolito en el interior de los poros [66]. No obstante, en el presente estudio, los valores de R_1 son muy superiores a los valores de R_2 en todos los casos, lo que indica que la capa externa de la película pasiva, a pesar de ser más porosa que la capa interna ($R_1 < R_2$), no presenta un elevado grado de defectos.

De las **Tablas 3.7-3.9** se observa que en todos los ensayos se obtienen elevados valores de resistencia a la polarización R_p (del orden de 0.1-1 $M\Omega\text{ cm}^2$), sugiriendo una elevada resistencia a la corrosión de Alloy 31 en las condiciones ensayadas debido a la formación y crecimiento de una película pasiva estable y protectora. De la misma forma, los elevados valores de los exponentes n_1 y n_2 revelan que los CPEs se corresponden con una respuesta casi capacitiva, y apoyan la validez física del circuito equivalente propuesto.

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

Tabla 3.7. Parámetros del circuito equivalente obtenidos al ajustar los resultados experimentales de EIS para el par termogalvánico Alloy 31 frío-Alloy 31 caliente en la disolución de 400 g/l de LiBr a diferentes gradientes de temperatura (AAT: antes del acoplamiento termogalvánico; DAT: después del acoplamiento termogalvánico).

Electrodo	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_1/k\Omega \text{ cm}^2$	$C_1/\mu\text{F cm}^2$	n_1	d_1/nm	$R_2/k\Omega \text{ cm}^2$	$C_2/\mu\text{F cm}^2$	n_2	d_2/nm	$R_p/k\Omega \text{ cm}^2$	d_p/nm
<i>25°C-25°C</i>											
Frío y caliente (AAT)	1.2	57.8	12.1	0.90	1.1	209	19.8	0.81	0.7	266.8	1.8
Frío (DAT)	1.2	92.3	11.5	0.93	1.2	925	4.9	0.92	2.8	1017	4.0
Caliente (DAT)	1.5	31.7	14.9	0.95	0.9	522	23.8	0.83	0.6	554	1.5
<i>25°C-50°C</i>											
Frío (AAT)	1.2	57.8	12.1	0.90	1.1	209	19.8	0.81	0.7	266.8	1.8
Caliente (AAT)	0.9	17.1	17.4	0.95	0.8	146	29.8	0.80	0.5	136.1	1.3
Frío (DAT)	1.1	179	9.2	0.91	1.5	1140	3.2	0.86	4.3	1319	5.8
Caliente (DAT)	0.9	16.8	13.8	0.93	1.0	493	46.9	0.76	0.3	509.8	1.3
<i>25°C-75°C</i>											
Frío (AAT)	1.2	57.8	12.1	0.90	1.1	209	19.8	0.81	0.7	266.8	1.8
Caliente (AAT)	0.7	1.9	20.9	0.95	0.7	178	72	0.84	0.2	179.9	0.9
Frío (DAT)	1.1	922	8.5	0.90	1.6	1880	1.5	0.90	9.3	2802	10.9
Caliente (DAT)	0.7	1.7	14.0	0.90	1.0	427	187	0.83	>0.1	428.7	1.0

Tabla 3.8. Parámetros del circuito equivalente obtenidos al ajustar los resultados experimentales de EIS para el par termogalvánico Alloy 31 frío-Alloy 31 caliente en la disolución de 700 g/l de LiBr a diferentes gradientes de temperatura.

Electrodo	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_1/k\Omega \text{ cm}^2$	$C_1/\mu\text{F cm}^2$	n_1	d_1/nm	$R_2/k\Omega \text{ cm}^2$	$C_2/\mu\text{F cm}^2$	n_2	d_2/nm	$R_p/k\Omega \text{ cm}^2$	d_p/nm
<i>25°C-25°C</i>											
Frío y caliente (AAT)	1.2	15	17.5	0.93	0.8	212	50	0.76	0.3	226.9	1.1
Frío (DAT)	1.6	13.6	21.8	0.96	0.6	1950	52.2	0.81	0.2	1963.6	0.8
Caliente (DAT)	1.2	9.9	15.7	0.94	0.9	419	70.3	0.79	0.3	428.9	1.2
<i>25°C-50°C</i>											
Frío (AAT)	1.2	15	17.5	0.93	0.8	212	50	0.76	0.3	226.9	1.1
Caliente (AAT)	0.9	6.9	15.7	0.92	0.9	222	63.7	0.77	0.2	228.9	1.1
Frío (DAT)	1.1	10.4	14.6	0.95	0.9	1380	117	0.68	0.1	1390.4	1.0
Caliente (DAT)	1.0	7.0	13.1	0.92	1.1	1830	69.2	0.81	0.2	1837	1.3
<i>25°C-75°C</i>											
Frío (AAT)	1.2	15	17.5	0.93	0.8	212	50	0.76	0.3	227	1.1
Caliente (AAT)	0.8	0.6	18.1	0.94	0.8	153	49.7	0.85	0.2	153.6	1.0
Frío (DAT)	1.1	15.9	13.0	0.94	1.1	1390	22.3	0.83	0.6	1421.9	1.7
Caliente (DAT)	0.8	1.4	13.6	0.92	1.0	576	43.1	0.89	0.3	577.4	1.3
<i>25°C-100°C</i>											
Frío (AAT)	1.2	15	17.5	0.93	0.8	212	50	0.76	0.3	227	1.1
Caliente (AAT)	0.6	1.7	19.3	0.92	0.7	79.3	100	0.85	0.1	81	0.8
Frío (DAT)	1.0	4.2	7.3	0.89	1.9	3640	2.5	0.93	5.6	3644.2	7.5
Caliente (DAT)	0.6	0.4	20.8	0.96	0.7	86.2	183	0.82	0.1	86.6	0.8

CAPITULO III

Tabla 3.9. Parámetros del circuito equivalente obtenidos al ajustar los resultados experimentales de EIS para el par termogalvánico Alloy 31 frío-Alloy 31 caliente en la disolución de 992 g/l de LiBr a diferentes gradientes de temperatura.

Electrodo	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_i/k\Omega \text{ cm}^2$	$C_i/\mu\text{F cm}^{-2}$	n_i	d_i/nm	$R_2/k\Omega \text{ cm}^2$	$C_2/\mu\text{F cm}^{-2}$	n_2	d_2/nm	$R_p/k\Omega \text{ cm}^2$	d_p/nm
<i>25°C-25°C</i>											
Frío y caliente (AAT)	2.1	5.6	13.6	0.89	1.0	154	407	0.71	< 0.1	159.6	1.0
Frío (DAT)	3.1	4.0	19.2	0.92	0.7	2900	1390	0.66	< 0.1	2904	1.0
Caliente (DAT)	2.2	9.2	21.0	0.95	0.7	796	101	0.83	0.1	805.2	0.8
<i>25°C-50°C</i>											
Frío (AAT)	2.1	5.6	13.6	0.89	1.0	154	407	0.71	< 0.1	159.6	1.0
Caliente (AAT)	1.6	2.8	19.7	0.90	0.7	188	198	0.78	< 0.1	190.8	0.7
Frío (DAT)	1.8	7.3	14.2	0.89	1.0	337	613	0.75	< 0.1	344.2	1.0
Caliente (DAT)	1.6	1.6	32.9	0.93	0.4	930	146	0.85	< 0.1	931.6	0.4
<i>25°C-75°C</i>											
Frío (AAT)	2.1	5.6	13.6	0.89	1.0	154	407	0.71	< 0.1	159.6	1.0
Caliente (AAT)	0.9	6.4	18.8	0.92	0.7	147	703	0.84	< 0.1	153.4	0.7
Frío (DAT)	2.5	5.0	16.3	0.92	0.9	6150	150	0.87	< 0.1	6155	0.9
Caliente (DAT)	0.9	1.8	16.7	0.92	0.8	1150	345	0.83	< 0.1	1151.8	0.8
<i>25°C-100°C</i>											
Frío (AAT)	2.1	5.6	13.6	0.89	1.0	154	407	0.71	< 0.1	159.6	1.0
Caliente (AAT)	1.0	2.8	28.3	0.93	0.5	53.2	182	0.81	< 0.1	56	0.5
Frío (DAT)	1.8	0.9	15.1	0.91	0.9	1630	2800	0.74	< 0.1	1630.9	0.9
Caliente (DAT)	0.9	3.0	27.8	0.93	0.5	545	207	0.83	< 0.1	548	0.5

En general, tanto la capa externa como la interna exhiben valores de capacitancia similares, excepto para el ensayo llevado a cabo en la disolución de 992 g/l de LiBr, donde la capa interna presenta mayores capacitancias (C_2) que la capa externa (C_1), lo que indica que la capa interna es más delgada que la externa en esta disolución de LiBr. Sin embargo, puesto que $R_2 > R_1$, los resultados anteriores sobre el espesor de las capas de la película pasiva no implican peores propiedades protectoras de la capa interna. Los valores de C_2 son elevados comparados con los valores típicos para la capacitancia de la doble capa eléctrica en una interfase metal/electrolito (10-50 $\mu\text{F cm}^{-2}$)[8, 76], especialmente en la disolución de 992 g/l de LiBr, y son del mismo orden de magnitud que los obtenidos por Pan y Zhang [66, 84] para las películas pasivas formadas sobre aceros inoxidable.

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

Los valores estimados de $d_T = d_1 + d_2$ muestran que los espesores de las capas formadas sobre el Alloy 31 son del orden de nm, dentro del rango típico de espesores para las películas pasivas formadas sobre aceros inoxidable (1-3 nm) [85]. En algunos casos estos valores de espesor exceden ligeramente los 3 nm o son inferiores a 1 nm. Como se ha mencionado anteriormente, los datos de espesor son sólo aproximaciones, ya que los cambios en la composición o morfología de las capas de óxido, así como cambios en el área activa debido a los procesos de oxidación pueden alterar las propiedades dieléctricas, ϵ , de la película pasiva [66, 78, 82, 83]. De igual manera, cuando una película pasiva es muy delgada, la capacitancia de la doble capa eléctrica puede no ser despreciable [82]. No obstante, los valores dados en las **Tablas 3.7-3.9** proporcionan una indicación importante de cómo el acoplamiento termogalvánico altera el espesor de las películas pasivas formadas sobre los electrodos de Alloy 31.

Para la disolución de 400 g/l de LiBr (**Tabla 3.7**), se observa un incremento de R_1 para el electrodo frío (ánodo del par) tras las 6 horas de acoplamiento termogalvánico, indicando que la capa externa formada sobre este electrodo es menos defectuosa y más protectora tras el acoplamiento. La resistencia R_1 apenas varía para el electrodo caliente (cátodo). Se puede observar también un incremento de R_1 para el ánodo a medida que la temperatura de la semicelda caliente aumenta, puesto que la temperatura favorece el comportamiento anódico del electrodo frío, tal y como se ha explicado anteriormente. De acuerdo con los valores de C_1 y d_1 puede decirse que la capa externa apenas crece en ninguno de los dos electrodos con el tiempo de acoplamiento. Los valores de R_2 y R_p aumentan con el tiempo de acoplamiento para ambos electrodos, especialmente para el electrodo frío (ánodo), evidenciando una mejora en las propiedades protectoras de la capa interna. La capa interna crece de forma significativa para el electrodo frío durante el tiempo de acoplamiento, mientras que su espesor permanece constante para el electrodo caliente (cátodo), como indican los valores de C_2 y d_2 . El incremento de R_2 para el ánodo puede relacionarse con el considerable aumento de espesor de la capa interna sin que aumente el grado de defectos o la porosidad de la misma (crecimiento uniforme de la capa interna).

CAPITULO III

Para la disolución de 700 g/l de LiBr (**Tabla 3.8**), R_l apenas varía al final del acoplamiento termogalvánico. En general, la capa externa crece ligeramente en ambos electrodos, para todos los gradientes de temperatura impuestos. Los valores de R_2 y R_p aumentan con el tiempo de acoplamiento para ambos electrodos, especialmente para el ánodo (electrodo frío), lo que sugiere el desarrollo de una capa interna más protectora y, en consecuencia, una película pasiva más protectora. No obstante, en el caso del ensayo llevado a cabo a 25-50 °C, el incremento de R_2 y R_p es sensiblemente superior para el cátodo (electrodo caliente), con lo que la película pasiva formada sobre su superficie es algo más protectora que la formada sobre el ánodo (electrodo frío). Como se ha explicado antes, este último resultado está relacionado con los valores de la densidad de corriente termogalvánica, que son muy bajos y propician la aparición de picos de densidad de corriente negativos y de continuos cambios de polaridad durante las 6 horas de ensayo. La capa interna del ánodo (electrodo frío) crece de forma uniforme con el tiempo de acoplamiento termogalvánico, lo que es más evidente trabajando con los mayores gradientes de temperatura (25-75 °C y 25-100 °C), mientras que los valores de C_2 y d_2 para el cátodo (electrodo caliente) apenas cambian.

Para la disolución de 992 g/l de LiBr (**Tabla 3.9**), a 25-25 °C y 25-50 °C el electrodo caliente es el ánodo del par termogalvánico, lo que se refleja en los valores más altos de R_2 y R_p tras las 6 horas de acoplamiento, aunque ninguna de las capas, ni la externa ni la interna, crecen con el tiempo de acoplamiento, sugiriendo una mejora en las propiedades protectoras de la capa interna de la película pasiva sin aumentar su espesor. Las propiedades de la capa externa apenas varían para los dos electrodos trabajando con estos gradientes de temperatura. Para los ensayos llevados a cabo a 25-75 °C y 25-100 °C aparece un cambio de polaridad, como ya se ha visto, con lo que ambos electrodos actúan de ánodo del par termogalvánico durante algún momento del acoplamiento. Por tanto, la respuesta de impedancia de los electrodos frío y caliente es similar en términos generales, puesto que el espesor de la película pasiva formada en ambos electrodos apenas varía y los valores de R_2 y R_p aumentan de forma significativa con el tiempo de acoplamiento. Sin embargo, debido a las elevadas temperaturas en la semicelda caliente (75 y 100 °C), la resistencia global a la corrosión del electrodo frío es mejor que la del electrodo caliente al final de los ensayos, tal y como denotan los valores de R_p .

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

III.4.1.2. Influencia del gradiente de concentración

Ensayos a circuito abierto (ZRA)

En esta sección se introduce en el sistema un gradiente de concentración que se añade al gradiente de temperatura ya existente. Para comparar los casos en donde existe un ΔC con los casos en donde $\Delta C=0$, hay que identificar aquellos procesos electroquímicos que más influyen en el comportamiento de la celda termogalvánica. Como se ha visto en la sección anterior para el caso del Alloy 31, el proceso que más afecta sobre la polaridad del par termogalvánico y, por tanto, sobre el comportamiento de la celda termogalvánica, es el proceso catódico en la semicelda caliente. Así, al introducir en el sistema un gradiente de concentración que se añade al gradiente de temperatura ya existente ($\Delta C+\Delta T$), las comparaciones para estudiar su influencia deben hacerse con respecto a los ensayos con $\Delta C=0$ con la misma concentración en el compartimento frío y modificando la concentración del compartimento caliente.

Con el fin de presentar los resultados de una forma sencilla y clara, se han seleccionado dos casos particulares de todos los casos estudiados, ya que las conclusiones que se han alcanzado son las mismas en todos ellos. Los gradientes de concentración en estos dos casos son 400-992 g/l (con la concentración de 400 g/l en el compartimento frío y 992 g/l en el compartimento caliente) y 700-992 g/l (con la concentración de 700 g/l en el compartimento frío y 992 g/l en el compartimento caliente), aplicando los mismos gradientes de temperatura que en la sección anterior. Las comparaciones se harán con respecto a los ensayos con $\Delta C=0$ con la misma concentración en el compartimento frío, esto es, con respecto a los ensayos 400-400 g/l LiBr y 700-700 g/l de LiBr, respectivamente. Así, se podrá estudiar el efecto que tiene concentrar el compartimento caliente sobre el comportamiento de la celda termogalvánica.

En las **Figuras 3.28 y 3.29** se muestran los valores medios de densidad de corriente termogalvánica, i_{thm} , y del potencial termogalvánico, E_{thm} , para las 6 horas de ensayo, para los casos con y sin gradiente de concentración mencionados anteriormente.

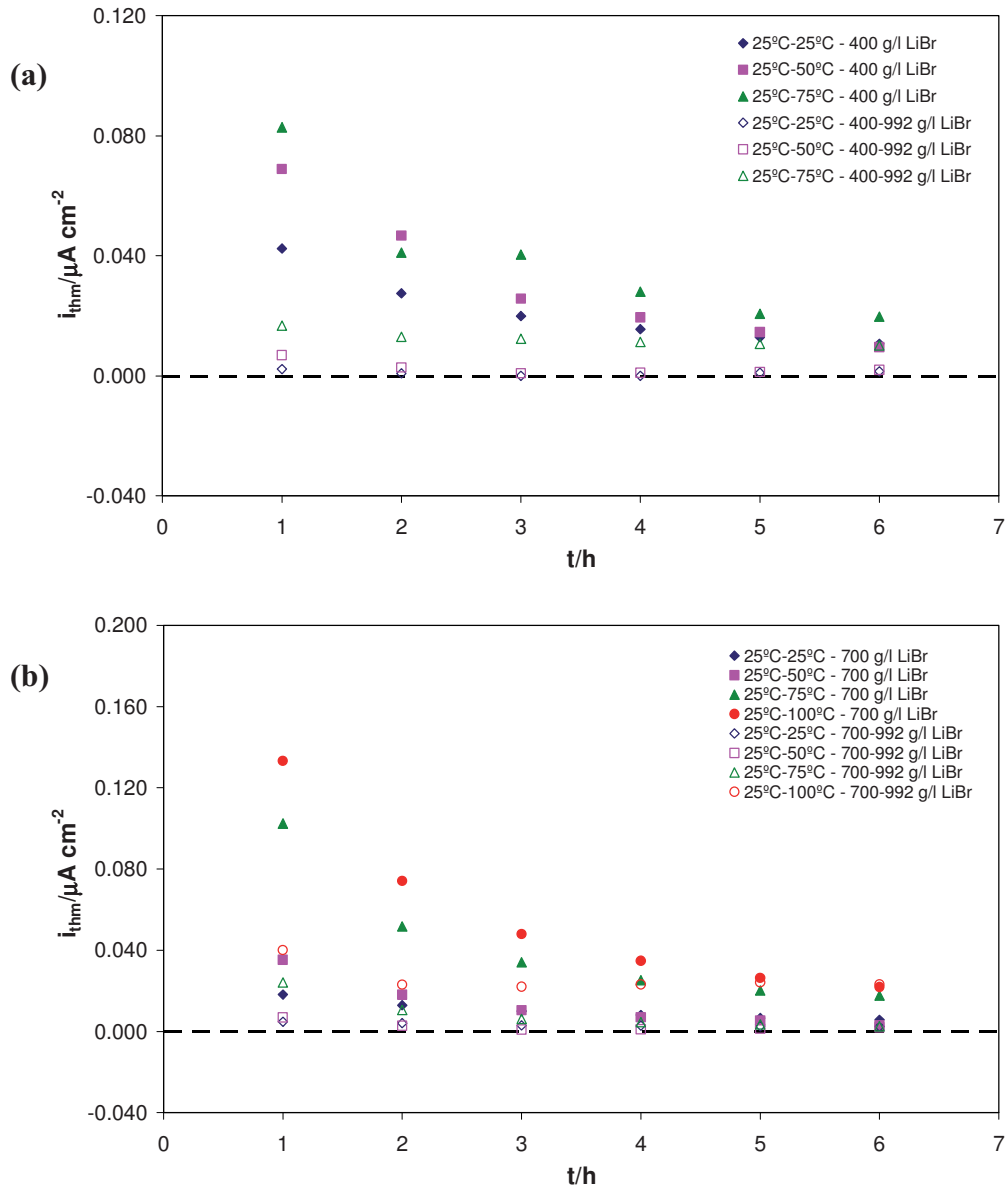


Figura 3.28. Valores medios de la densidad de corriente termogalvánica del par Alloy 31 frío-Alloy 31 caliente durante cada hora de ensayo a diferentes gradientes de temperatura y de concentración, con (a) 400-992 g/l de LiBr y (b) 700-992 g/l de LiBr. Se muestran también, para comparar, los valores obtenidos en la sección anterior para el caso de $\Delta C=0$ (con 400 o 700 g/l de LiBr en ambas semiceldas).

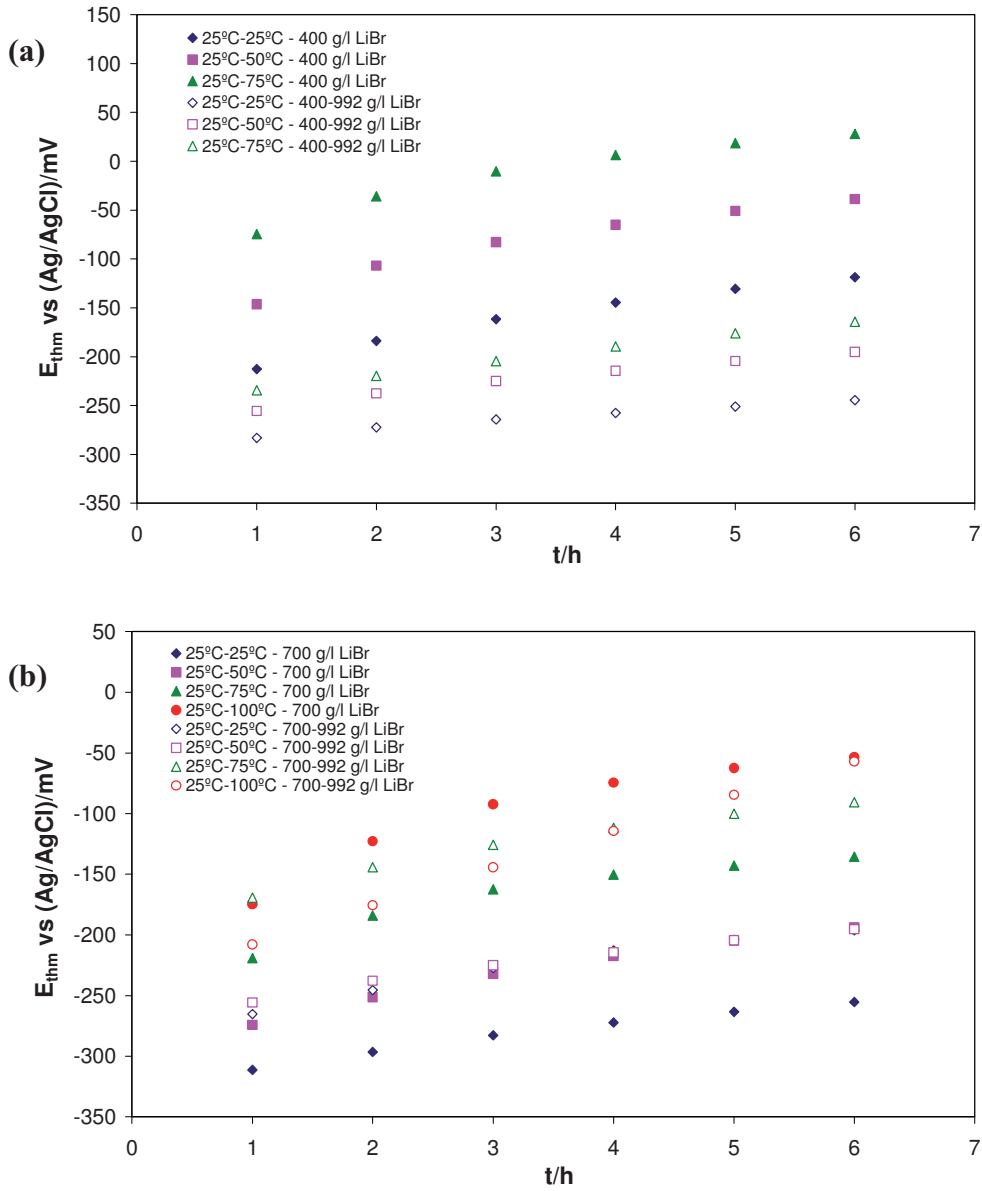


Figura 3.29. Valores medios del potencial termogalvánico del par Alloy 31 frío-Alloy 31 caliente durante cada hora de ensayo a diferentes gradientes de temperatura y de concentración, con (a) 400-992 g/l de LiBr y (b) 700-992 g/l de LiBr. Se muestran también, para comparar, los valores obtenidos en la sección anterior para el caso de $\Delta C=0$ (con 400 o 700 g/l de LiBr en ambas semiceldas).

CAPITULO III

Tal y como puede observarse, los valores de i_{thm} son inferiores en los casos en los que hay presente un gradiente de concentración, para todos los gradientes de temperatura. Estos resultados indican que el hecho de concentrar el electrolito en la semicelda caliente (pasa de 400 o 700 g/l de LiBr a 992 g/l de LiBr) reduce el carácter anódico del electrodo frío. En todos los casos se observa una disminución de i_{thm} con el tiempo de acoplamiento, indicando el crecimiento de una película pasiva sobre el ánodo. En todos los casos, los valores de E_{thm} aumentan con el tiempo de acoplamiento. No se observa una influencia concreta del gradiente de concentración sobre E_{thm} .

Potenciales termogalvánicos y coeficiente de Seebeck

En el presente caso, al existir un gradiente de concentración entre las dos semiceldas, la ecuación general para el potencial termogalvánico, E_{th} , es directamente la ecuación (1.1) del *Capítulo I*, y la expresión del coeficiente de Seebeck viene dada por la ecuación (1.3). En la **Figura 3.30** se muestra el diagrama de E_{th} vs ΔT para los dos gradientes de concentración estudiados.

En esta figura se ve que la representación E_{th} vs ΔT se ajusta a una línea recta, de igual forma que para los casos en los que $\Delta C=0$ (**Figura 3.22**). De nuevo se obtienen valores positivos para el coeficiente de Seebeck, lo que indica que el electrodo frío continúa siendo el ánodo del par termogalvánico después de introducir un gradiente de concentración en el sistema [56], además del gradiente de temperatura ya existente. Asimismo, en este caso con $\Delta C \neq 0$, los valores del coeficiente de Seebeck no varían de forma apreciable, manteniéndose dentro un rango de 1.65-1.90 mV °C⁻¹. Sin embargo, estos valores sí que varían con respecto a los valores obtenidos en los ensayos donde sólo se ha impuesto un gradiente de temperatura (esto es, con $\Delta C=0$), donde el coeficiente de Seebeck estaba en torno a 3 mV °C⁻¹. Este resultado implica que el hecho de que exista un gradiente de concentración entre las dos semiceldas disminuye el coeficiente de Seebeck casi a la mitad. Así pues, al introducir un gradiente de concentración en el sistema, el potencial termogalvánico es menos sensible a una variación en el gradiente de temperatura. Puesto que el coeficiente de Seebeck da una visión de la susceptibilidad del sistema a sufrir corrosión termogalvánica, valores inferiores de este coeficiente indican que el Alloy 31 es menos propenso a

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

experimentar corrosión termogalvánica en el caso de haber presente un gradiente de concentración entre las zonas fría y caliente. Esta conclusión es coherente con los valores más bajos de i_{thm} registrados en este caso, **Figura 3.28**.

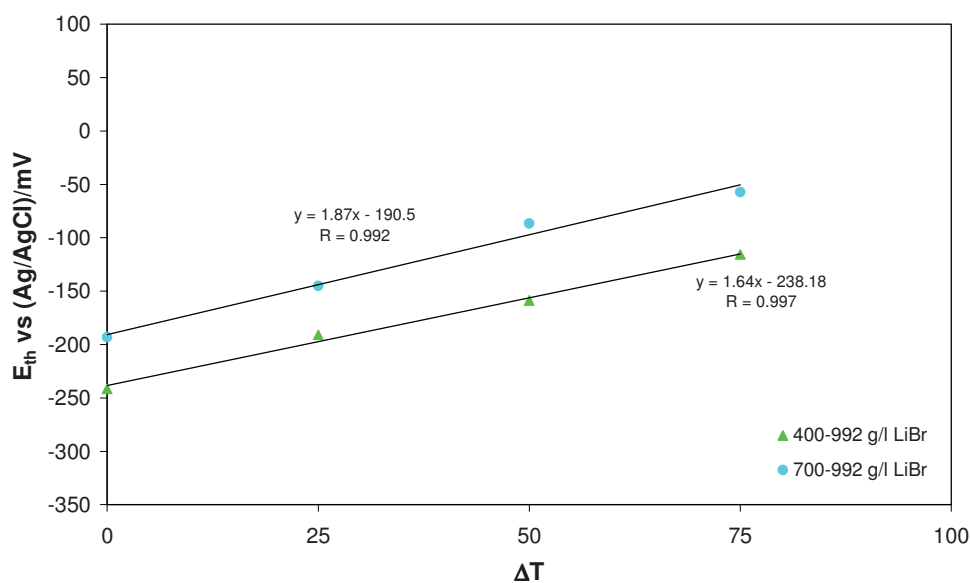


Figura 3.30. Potencial termogalvánico (E_{th}) vs gradiente de temperatura (ΔT) para el Alloy 31, aplicando los dos gradientes de concentración estudiados.

Medidas de EIS

Con el fin de estudiar los efectos del acoplamiento termogalvánico en presencia de un gradiente de concentración sobre las películas pasivas formadas en los electrodos frío y caliente, se han realizado ensayos de EIS. Los resultados experimentales obtenidos se han ajustado al circuito eléctrico equivalente descrito anteriormente (**Figura 3.27**). Los valores de los parámetros de dicho circuito para los casos en presencia de un gradiente de concentración se muestran en la **Tablas 3.10 y 3.11**. Puesto que en la **Figura 3.28** se ha observado que en todos los casos i_{thm} alcanza valores estables al final de las seis horas de acoplamiento termogalvánico, se puede decir que el sistema es estable.

CAPITULO III

Tabla 3.10. Parámetros del circuito equivalente obtenidos al ajustar los resultados experimentales de EIS para el par termogalvánico Alloy 31 frío-Alloy 31 caliente en presencia del gradiente de concentración 400-992 g/l de LiBr, a diferentes gradientes de temperatura (AAT: antes del acoplamiento termogalvánico; DAT: después del acoplamiento termogalvánico).

Electrodo	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_f/k\Omega \text{ cm}^2$	$C_f/\mu\text{F cm}^{-2}$	n_f	d_f/nm	$R_2/k\Omega \text{ cm}^2$	$C_2/\mu\text{F cm}^{-2}$	n_2	d_2/nm	$R_p/k\Omega \text{ cm}^2$	d_p/nm
<i>25°C-25°C</i>											
Frío (AAT)	1.2	57.8	12.1	0.90	1.1	209	19.8	0.81	0.7	266.8	1.8
Caliente (AAT)	2.1	5.6	13.6	0.89	1.0	154	407	0.71	< 0.1	159.6	1.0
Frío (DAT)	1.2	39.8	13.5	0.94	1.0	828	36.5	0.74	0.4	868	1.4
Caliente (DAT)	1.8	27.2	14.9	0.94	0.9	494	10.9	0.84	1.3	171	2.2
<i>25°C-50°C</i>											
Frío (AAT)	1.2	57.8	12.1	0.90	1.1	209	19.8	0.81	0.7	266.8	1.8
Caliente (AAT)	1.6	2.8	19.7	0.90	0.7	188	198	0.78	< 0.1	190.8	0.7
Frío (DAT)	1.1	81	12.2	0.92	1.1	335	96.3	0.79	0.2	416	1.3
Caliente (DAT)	1.3	28.0	17.1	0.95	0.8	802	18.0	0.75	0.8	830	1.6
<i>25°C-75°C</i>											
Frío (AAT)	1.2	57.8	12.1	0.90	1.1	209	19.8	0.81	0.7	266.8	1.8
Caliente (AAT)	0.9	6.4	18.8	0.92	0.7	147	703	0.84	< 0.1	153.4	0.7
Frío (DAT)	1.0	11.7	13.2	0.92	1.1	641	55.6	0.86	0.3	653	1.4
Caliente (DAT)	1.0	14.4	18.7	0.94	0.7	506	12.3	0.88	1.1	520	1.8
<i>25°C-100°C</i>											
Frío (AAT)	1.2	57.8	12.1	0.90	1.1	209	19.8	0.81	0.7	266.8	1.8
Caliente (AAT)	1.0	2.8	28.3	0.93	0.5	53.2	182	0.81	< 0.1	56	0.5
Frío (DAT)	0.9	9.4	12.4	0.92	1.1	744	32.5	0.91	0.4	753	1.5
Caliente (DAT)	0.7	18.3	17.9	0.93	0.8	379	69	0.84	0.2	398	1.0

Tabla 3.11. Parámetros del circuito equivalente obtenidos al ajustar los resultados experimentales de EIS para el par termogalvánico Alloy 31 frío-Alloy 31 caliente en presencia del gradiente de concentración 700-992 g/l de LiBr, a diferentes gradientes de temperatura (AAT: antes del acoplamiento termogalvánico; DAT: después del acoplamiento termogalvánico).

Electrodo	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_f/k\Omega \text{ cm}^2$	$C_f/\mu\text{F cm}^2$	n_1	d_1/nm	$R_2/k\Omega \text{ cm}^2$	$C_2/\mu\text{F cm}^2$	n_2	d_2/nm	$R_p/k\Omega \text{ cm}^2$	d_p/nm
<i>25°C-25°C</i>											
Frío (AAT)	1.2	15	17.5	0.93	0.8	212	50	0.76	0.3	226.9	1.1
Caliente (AAT)	2.1	5.6	13.6	0.89	1.0	154	407	0.71	< 0.1	159.6	1.0
Frío (DAT)	1.2	20.4	13.0	0.93	1.0	296	163	0.71	< 0.1	316	1.0
Caliente (DAT)	2.2	10.1	14.6	0.94	0.9	251	26.9	0.78	0.5	261	1.4
<i>25°C-50°C</i>											
Frío (AAT)	1.2	15	17.5	0.93	0.8	212	50	0.76	0.3	226.9	1.1
Caliente (AAT)	1.6	2.8	19.7	0.90	0.7	188	198	0.78	< 0.1	190.8	0.7
Frío (DAT)	1.2	10.4	12.4	0.94	1.1	400	40.2	0.85	0.3	410	1.4
Caliente (DAT)	1.5	7.9	16.3	0.94	0.8	242	28.7	0.75	0.5	250	1.3
<i>25°C-75°C</i>											
Frío (AAT)	1.2	15	17.5	0.93	0.8	212	50	0.76	0.3	226.9	1.1
Caliente (AAT)	0.9	6.4	18.8	0.92	0.7	147	703	0.84	< 0.1	153.4	0.7
Frío (DAT)	1.0	20.4	11.2	0.93	1.2	348	121	0.83	0.1	368	1.3
Caliente (DAT)	1.0	15.1	16.9	0.92	0.8	177	23.0	0.78	0.6	192	1.4
<i>25°C-100°C</i>											
Frío (AAT)	1.2	15	17.5	0.93	0.8	212	50	0.76	0.3	226.9	1.1
Caliente (AAT)	1.0	2.8	28.3	0.93	0.5	53.2	182	0.81	< 0.1	56	0.5
Frío (DAT)	1.2	13.4	13.1	0.93	1.1	200	70.8	0.87	0.2	213	1.3
Caliente (DAT)	0.7	9.6	17.5	0.95	0.8	151	24.3	0.76	0.6	161	1.4

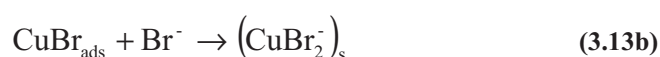
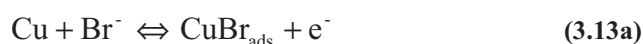
En ambas tablas puede observarse que la tendencia general es la misma que para el caso en ausencia de gradientes de concentración ($\Delta C=0$). Así, los valores de resistencia total, R_p , aumentan con el tiempo de acoplamiento para ambos electrodos, principalmente debido al incremento de la resistencia de la capa interna de la película pasiva, R_2 . Estos aumentos son mayores, de forma general, para el electrodo frío, que actúa en todos los casos como ánodo del par termogalvánico. Los valores finales de R_p son ligeramente inferiores a los obtenidos en ausencia de gradiente de concentración (Tablas 3.7-3.9), debido a los valores más bajos registrados para la densidad de corriente termogalvánica.

III.4.2. Corrosión termogalvánica del cobre en disoluciones de LiBr. Estudio de la influencia del gradiente de temperatura y de concentración.

III.4.2.1. Influencia del gradiente de temperatura

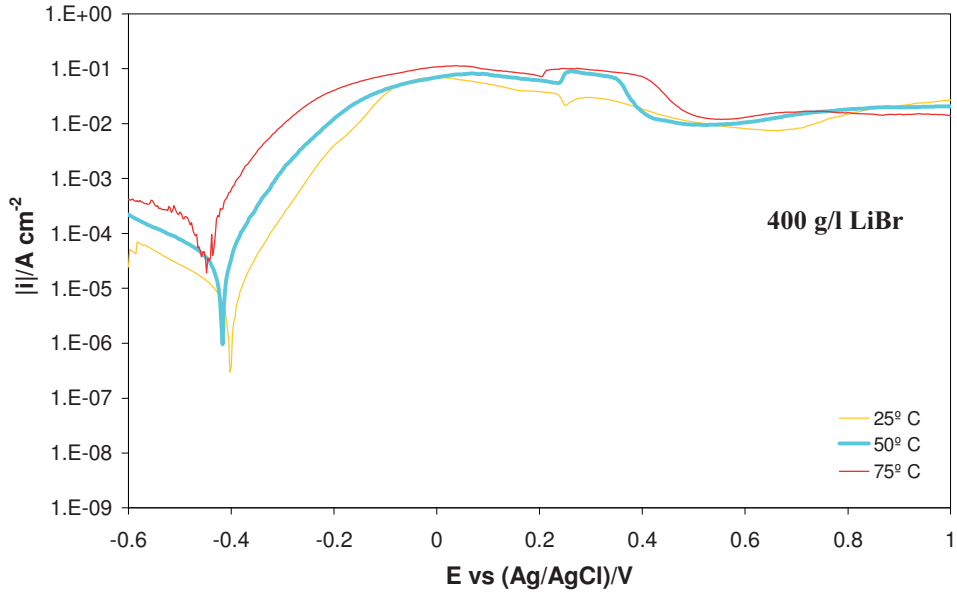
Curvas de polarización potenciodinámicas

Las curvas de polarización para el cobre en las cuatro disoluciones de LiBr estudiadas a diferentes temperaturas se presentan en la **Figura 3.31**. En estas curvas de polarización pueden observarse diferentes regiones anódicas, tal y como se ha indicado en la literatura para el cobre en disoluciones con haluros [86-88]. Por encima del potencial de corrosión, E_{corr} , existe una región de disolución activa del cobre, conocida como región de comportamiento de Tafel aparente, donde la densidad de corriente aumenta de forma lineal con el potencial, con una pendiente próxima a 60 mV dec^{-1} [86-94]. El proceso anódico que tiene lugar en esta región es la formación de complejos solubles con la forma CuX_2^- (CuBr_2^- en disoluciones con bromuros) y puede atribuirse a un proceso de dos etapas: una reacción de transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito, ecuaciones (3.13a) y (3.13b), y la difusión de la especie CuBr_2^- desde la superficie del electrolito hacia el seno de la disolución, ecuación (3.14), de acuerdo con [86, 88-92, 94-100]:

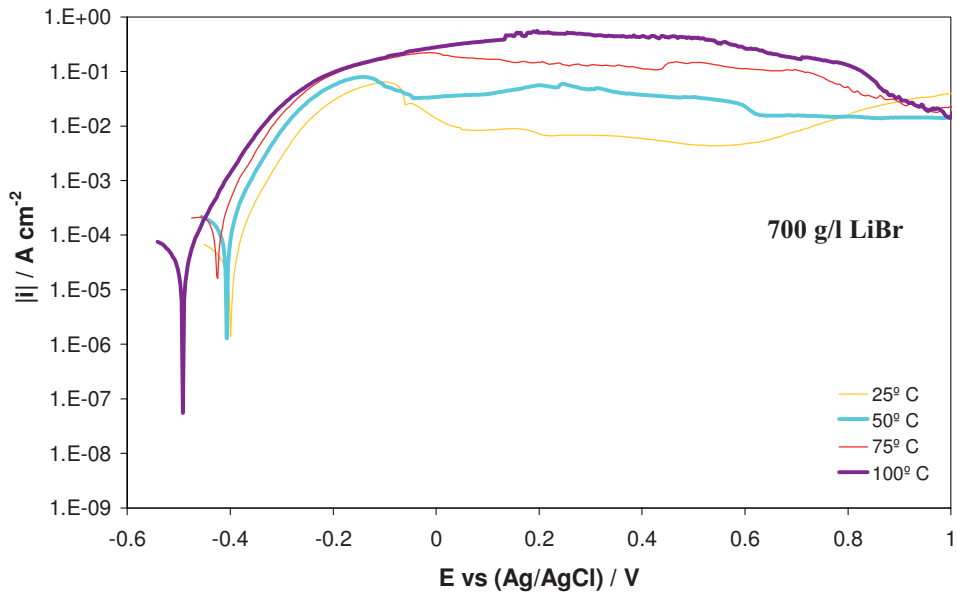


donde los subíndices “ads”, “s” y “e” indican especies adsorbidas, superficie del electrodo y electrolito, respectivamente. El proceso de disolución del cobre está, por tanto, bajo control mixto, esto es, está controlado tanto por el proceso de electrodisolución como por la difusión de la especie compleja CuBr_2^- desde el plano exterior de Helmholtz (*Outer Helmholtz Plane*) hacia el electrolito a través de una capa de difusión [86, 89, 94, 101-104].

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre



(a)



(b)

CAPITULO III

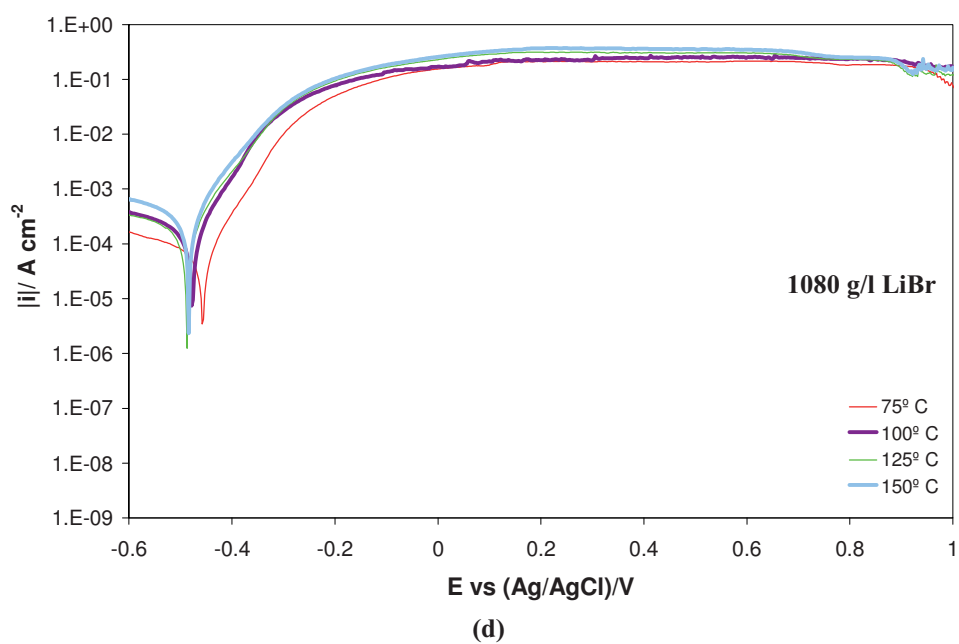
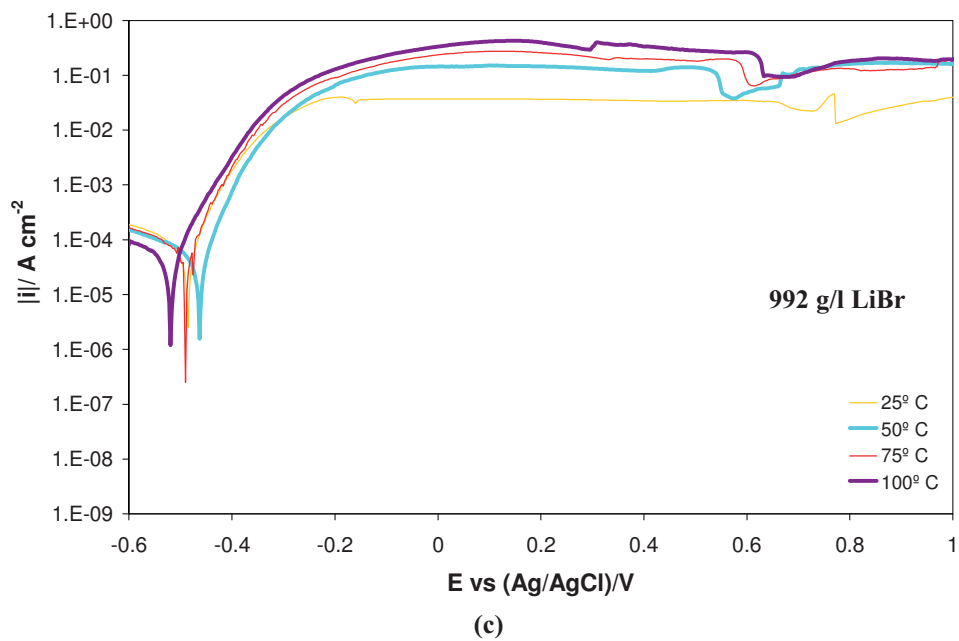
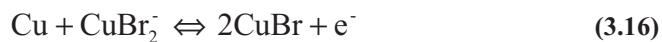


Figura 3.31. Curvas de polarización potenciodinámicas para el cobre a diferentes temperaturas en disoluciones de (a) 400 g/l LiBr, (b) 700 g/l LiBr, (c) 992 g/l LiBr y (d) 1080 g/l LiBr.

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

En la **Figura 3.31** puede observarse que los valores de densidad de corriente en esta región aumentan con la temperatura, para todas las concentraciones de LiBr estudiadas. Tal y como es sabido, las velocidades de transferencia de carga y de materia aumentan con la temperatura, con lo que las reacciones descritas anteriormente para el proceso de disolución anódica del cobre se ven favorecidas al aumentar la temperatura y, por tanto, los valores de densidad de corriente en esta región aumentan.

Conforme aumenta el potencial, la relación lineal entre la densidad de corriente y el potencial se va perdiendo. En algunos casos se alcanza un pico máximo de densidad de corriente, observable a bajas temperaturas. Este pico de densidad de corriente y su disminución posterior está asociado con la formación y crecimiento de una capa porosa y altamente insoluble de CuX (CuBr en disoluciones con bromuros) sobre la superficie del cobre [89-91, 94, 98, 99, 105-107], de acuerdo con las siguientes reacciones:



La cantidad de CuBr aumenta con el tiempo, formando una capa que puede disminuir hasta cierto punto la velocidad de corrosión, a pesar de no tener propiedades protectoras como tal. El valor mínimo de densidad de corriente alcanzado tras el pico indica un máximo grado de recubrimiento de la superficie por la capa de CuBr [103]. A medida que el cobre continúa reaccionando con los iones bromuro para formar más CuBr, la velocidad de la reacción disminuye y se iguala a la velocidad de difusión de los iones bromuro desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo. Tras esto, la difusión de los bromuros se convierte en la etapa limitante de la velocidad y la densidad de corriente alcanza un valor aproximadamente constante (densidad de corriente límite) dentro de un rango de potenciales [87, 91, 98, 99, 103, 108]. Debido a los elevados valores de densidad de corriente registrados en esta región, la capa de productos de corrosión no puede considerarse como una auténtica película protectora [102].

CAPITULO III

Es importante destacar que, conforme aumenta la temperatura, el pico de densidad de corriente va desapareciendo, pasando directamente de la región de comportamiento de Tafel aparente a la región de densidad de corriente límite debido a la difusión de los bromuros hacia la superficie del electrodo. Asimismo, los valores de densidad de corriente límite aumentan con la temperatura.

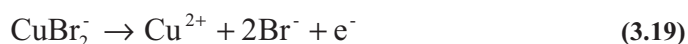
A potenciales superiores, más allá de la región de densidad de corriente límite, la capa de CuBr experimenta procesos adicionales de disolución. Se han sugerido dos reacciones competitivas para esta disolución [90, 91, 99]:



y



Puesto que la solubilidad de CuBr es muy baja, su disolución tiene lugar principalmente debido a la reacción de complejación, ecuación (3.17). Al mismo tiempo, la especie compleja CuBr_2^- se disuelve para dar iones Cu^{2+} [88, 90, 99]:



Además de la disolución de la capa de CuBr debido a la acción de los iones bromuro, a estos potenciales elevados tiene lugar la formación de especies de Cu (II) a partir de CuBr y CuBr_2^- [88, 90-92, 103, 109]. De entre los compuestos predominantes de Cu (II) a valores altos de potencial, el óxido de cobre CuO es uno de los más comunes [88, 105, 108].

A partir de las curvas de polarización potenciodinámicas, se pueden determinar el potencial de corrosión, E_{corr} , la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , y la pendiente anódica de Tafel, β_a (**Tabla 3.12**).

Tabla 3.12. Parámetros electroquímicos para el Alloy 31 en las disoluciones de LiBr estudiadas, a diferentes temperaturas. Todos los potenciales vienen referidos al potencial de referencias de Ag/AgCl 3M.

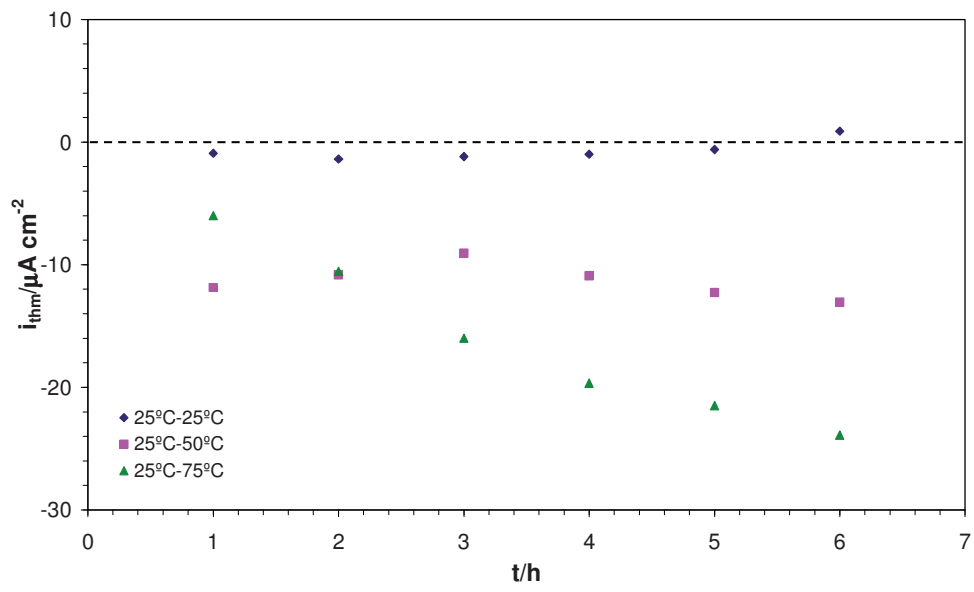
$C_{\text{LiBr}}/\text{g l}^{-1}$	$T/^{\circ}\text{C}$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$i_{\text{corr}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	$\beta_a/\text{mV dec}^{-1}$
400	25	-339 ± 21	10.36 ± 2.62	61.5
	50	-345 ± 5	19.63 ± 3.12	60.6
	75	-450 ± 16	37.16 ± 0.35	61.7
700	25	-399 ± 6	21.02 ± 7.85	63.3
	50	-407 ± 4	28.87 ± 6.33	62.4
	75	-424 ± 11	50.78 ± 3.31	62.8
	100	-492 ± 9	36.16 ± 4.22	61.5
992	25	-481 ± 11	13.36 ± 3.29	61.9
	50	-463 ± 17	29.84 ± 0.20	54.9
	75	-490 ± 5	36.71 ± 2.10	59.6
	100	-519 ± 9	31.01 ± 2.07	61.2
1080	75	-455 ± 12	33.18 ± 2.07	66.9
	100	-464 ± 3	88.57 ± 7.19	66.5
	125	-468 ± 14	97.64 ± 8.33	61.7
	150	-466 ± 7	124 ± 12.92	67.9

Puede observarse que E_{corr} se desplaza hacia valores más negativos a medida que aumenta la temperatura del sistema, indicando que el cobre es más activo y más propenso a sufrir corrosión a altas temperaturas. En cuanto a i_{corr} , su valor aumenta en general con la temperatura, favoreciendo el proceso de corrosión del cobre. Por otro lado, el valor de la pendiente anódica de Tafel, β_a , es aproximadamente 60 mV dec^{-1} , lo que es concuerda con los valores obtenidos en bibliografía para la región de comportamiento de Tafel aparente [86-88, 90-94].

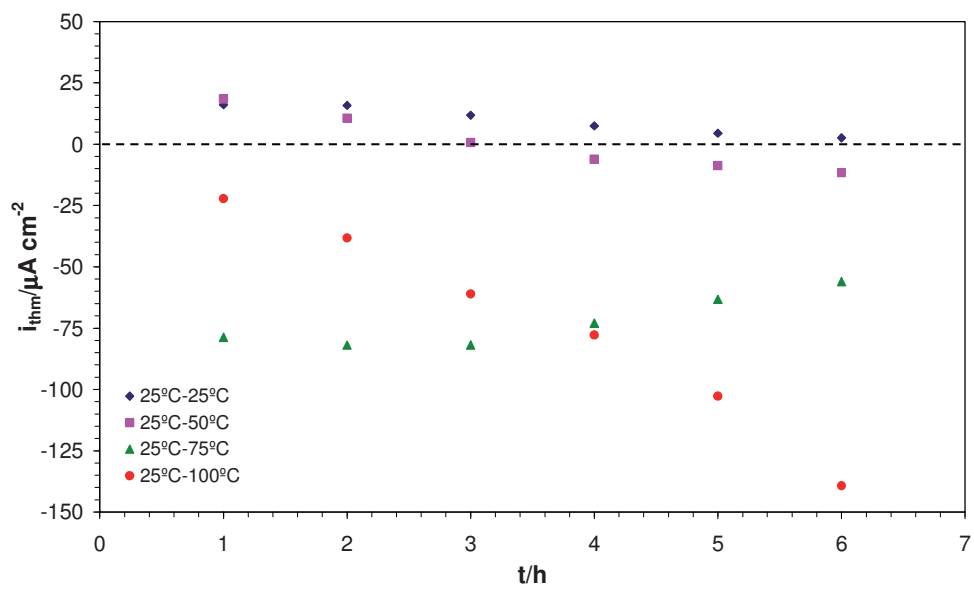
Ensayos a circuito abierto (ZRA)

La corrosión termogalvánica generada entre los electrodos frío y caliente de cobre se ha evaluado a partir de la técnica de ZRA, en las cuatro disoluciones de LiBr estudiadas, imponiendo diferentes gradientes de temperatura. Los valores medios de la densidad de corriente termogalvánica, i_{thm} y del potencial termogalvánico, E_{thm} , obtenidos para cada hora de ensayo, se muestran en las Figuras 3.32 y 3.33, respectivamente.

CAPITULO III

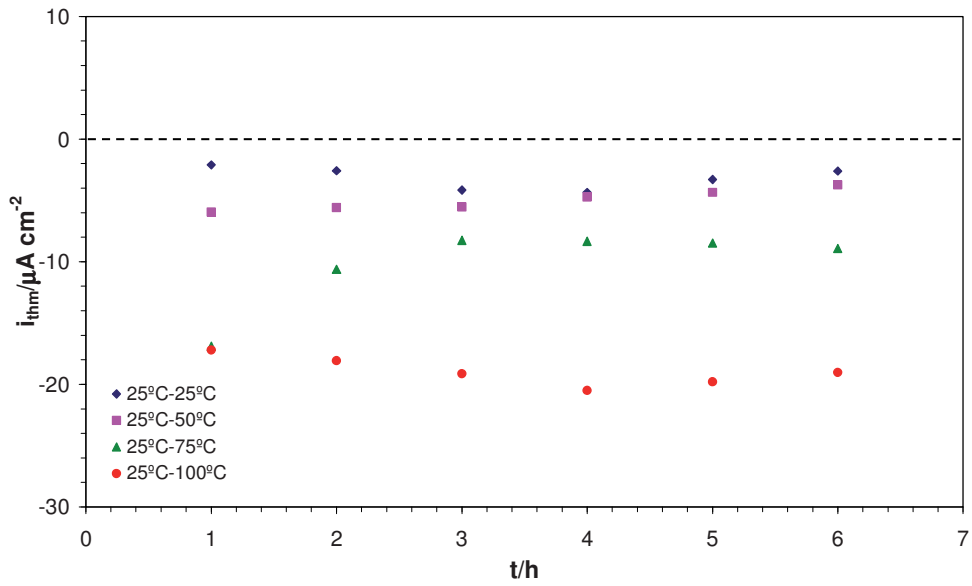


(a)

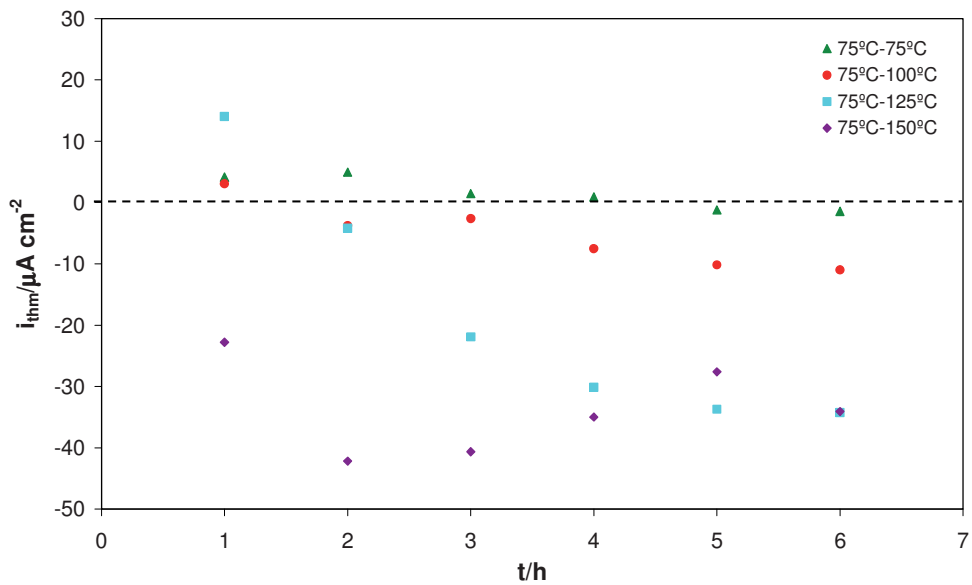


(b)

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre



(c)



(d)

Figura 3.32. Valores medios de la densidad de corriente termogalvánica del par cobre frío-cobre caliente durante cada hora de ensayo a diferentes gradientes de temperatura en las disoluciones de (a) 400 g/l de $LiBr$, (b) 700 g/l de $LiBr$, (c) 992 g/l de $LiBr$ y (d) 1080 g/l de $LiBr$.

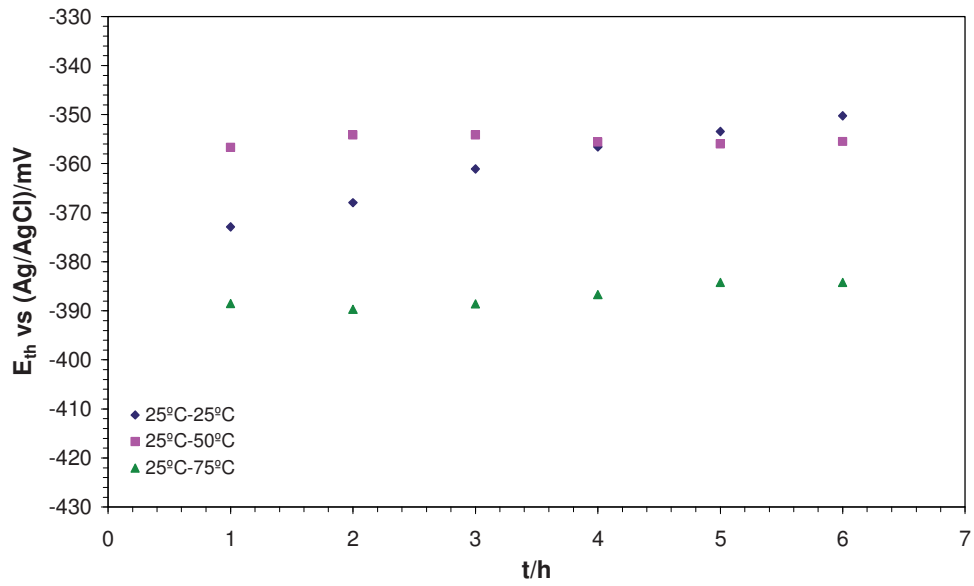
CAPITULO III

En la disolución de 400 g/l de LiBr, el miembro anódico del par termogalvánico es el electrodo caliente de cobre, puesto que los valores de i_{thm} son negativos (**Figura 3.32a**). Además, cuanto mayor es la temperatura de la semicelda caliente, más severa es la corrosión termogalvánica, ya que los valores de i_{thm} se hacen más negativos con la temperatura. La densidad de corriente termogalvánica también se hace más negativa con el tiempo de acoplamiento, indicando que los productos de corrosión formados sobre la superficie del ánodo caliente no son capaces de proteger la superficie del cobre contra su disolución.

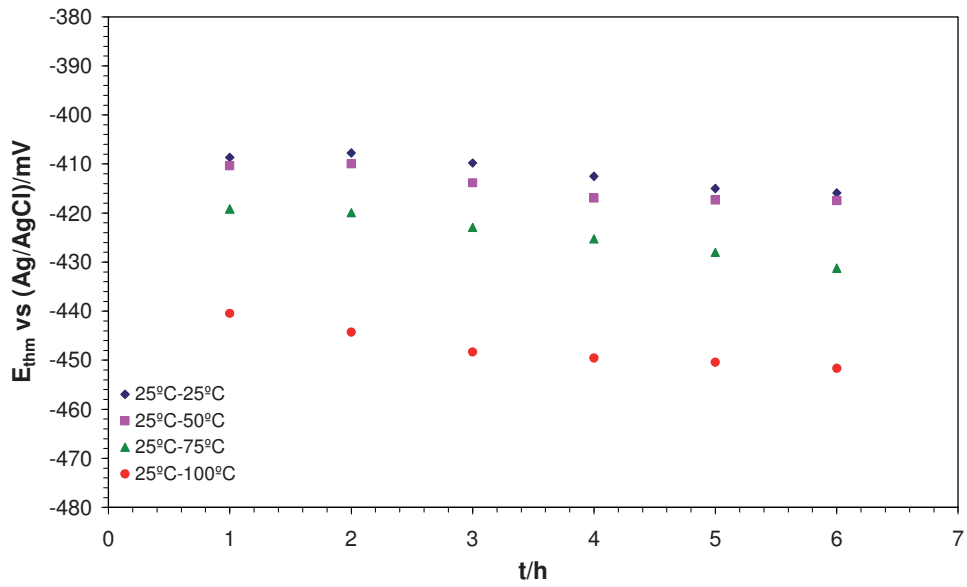
En la disolución de 700 g/l de LiBr, el electrodo de cobre caliente es el ánodo del par termogalvánico, y el incremento de la temperatura de la semicelda caliente favorece este comportamiento anódico, puesto que los valores de i_{thm} se hacen más negativos con la temperatura (**Figura 3.32b**), al igual que sucede con la disolución de 400 g/l de LiBr. En el ensayo llevado a cabo a 25-50 °C, el electrodo frío es el ánodo durante las primeras 3 horas de acoplamiento, aunque después tiene lugar una inversión de polaridad debido al efecto de la temperatura, que acelera la disolución del electrodo caliente. En el ensayo a 25-75 °C, los valores de i_{thm} son superiores que en el ensayo a 25-100 °C durante las primeras 3 horas de acoplamiento. Esto puede deberse a que a 100 °C la capa de productos de corrosión formada sobre el electrodo caliente puede experimentar modificaciones estructurales, haciéndose algo más compacta debido a una deshidratación favorecida por el alto valor de temperatura [108]. Al final de las 6 horas de acoplamiento termogalvánico, i_{thm} alcanza valores más o menos constantes, excepto a 25-100 °C, donde la densidad de corriente termogalvánica continúa aumentando con el tiempo, alcanzando valores superiores a 130 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (en valor absoluto).

En la disoluciones de 992 y 1080 g/l de LiBr, el electrodo caliente de cobre actúa de nuevo como miembro anódico del par termogalvánico y este comportamiento está favorecido por el aumento de la temperatura en la semicelda caliente (**Figuras 3.32c y 3.32d**).

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

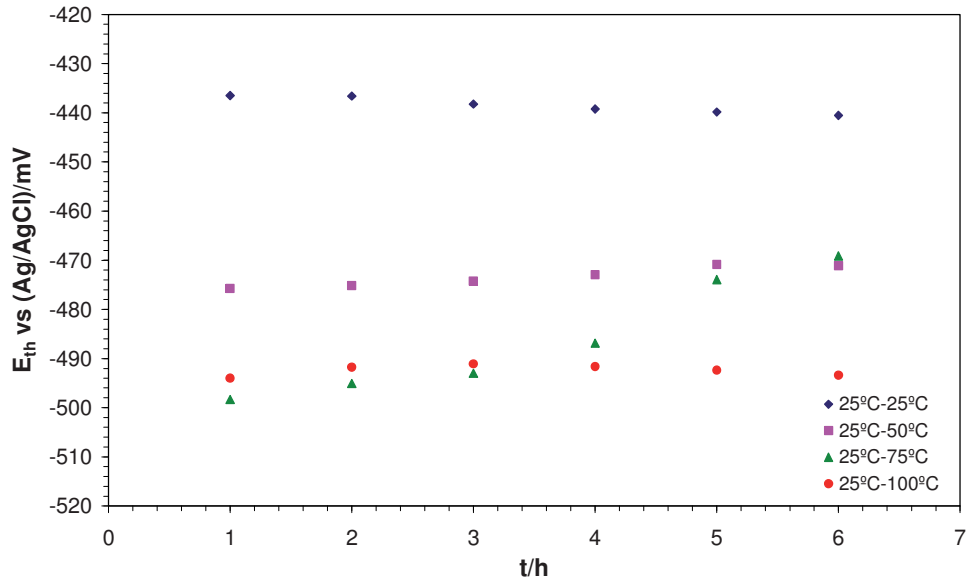


(a)

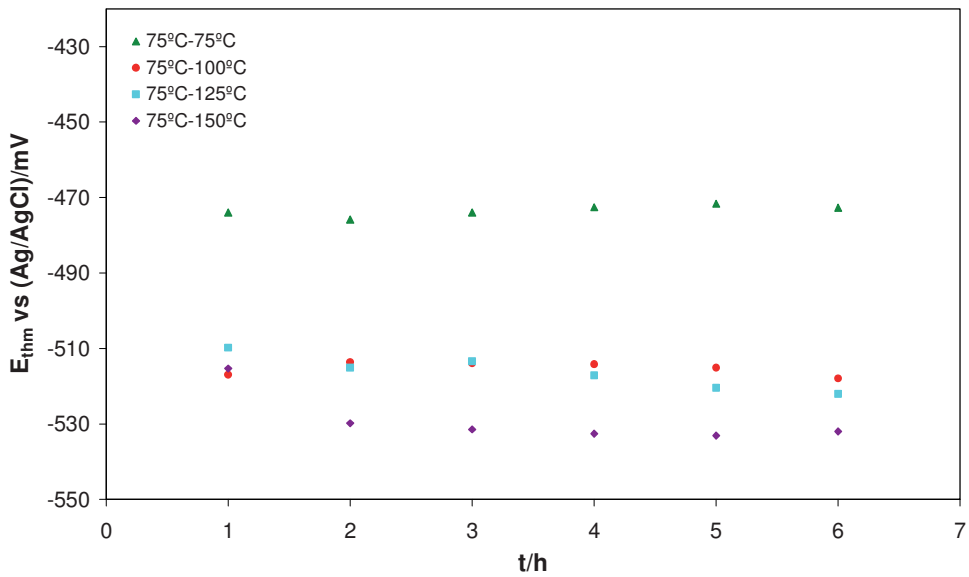


(b)

CAPITULO III



(c)



(d)

Figura 3.33. Valores medios del potencial termogalvánico del par cobre frío-cobre caliente durante cada hora de ensayo a diferentes gradientes de temperatura en las disoluciones de (a) 400 g/l de LiBr, (b) 700 g/l de LiBr, (c) 992 g/l de LiBr y (d) 1080 g/l de LiBr.

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

En general, los valores de E_{thm} disminuyen al aumentar la temperatura, para todas las disoluciones de LiBr empleadas (**Figura 3.33**). De acuerdo con Ashworth y Boden [10], una disminución del potencial termogalvánico con la temperatura es indicativo de una celda termogalvánica con un ánodo caliente. Además, los valores del potencial termogalvánico permanecen constantes o incluso disminuyen ligeramente con el tiempo de acoplamiento, indicando que no se alcanza ningún estado pasivo, ya que en sistemas pasivos, como se ha visto para el caso del Alloy 31, el valor medio del potencial termogalvánico E_{thm} tiende a disminuir con el tiempo de inmersión (**Figura 3.21**).

En la **Figura 3.32** se puede ver que los valores de i_{thm} son bastante elevados, especialmente en los ensayos llevados a cabo a 25-75 °C, 25-100 °C (400, 700 y 992 g/L de LiBr) y 75-125 °C y 75-150 °C (1080 g/l de LiBr). Además, estos valores son susceptibles de seguir aumentando (en valor absoluto) con el tiempo de acoplamiento o, en el mejor de los casos, de alcanzar un estado estacionario, lo que evidencia un proceso de corrosión activa opuesto al proceso de pasivación observado para el Alloy 31, donde los valores de i_{thm} disminuyen con el tiempo de acoplamiento (**Figura 3.20**). Este hecho indica que la corrosión termogalvánica del cobre en las disoluciones de LiBr bajo estudio gana importancia conforme aumenta el tiempo de acoplamiento, lo que puede llevar a un rápido deterioro de los elementos de cobre de las instalaciones de absorción. Además, los valores del potencial termogalvánico están localizados dentro de la región de comportamiento de Tafel aparente (**Figura 3.31**), donde tiene lugar la disolución del cobre de acuerdo con las ecuaciones (3.13) y (3.14), confirmando la existencia de un proceso de corrosión activa durante el acoplamiento termogalvánico. A partir de los valores de i_{thm} se puede determinar la velocidad de pérdida de cobre por corrosión, usando la ecuación de Faraday adaptada a la densidad de corriente termogalvánica:

$$\frac{dL}{dt} \equiv m = \frac{i_{thm} M}{nF\rho} \quad (3.20)$$

donde m es la velocidad de corrosión instantánea del cobre, i_{thm} es la densidad de corriente termogalvánica (obtenida como el valor medio en la sexta hora de acoplamiento), M es el peso atómico del cobre (65.55 g mol⁻¹), n es el número de electrones equivalentes

CAPITULO III

intercambiados (1, de acuerdo con la ecuación (3.13a)), F es la constante de Faraday (96485.34 C mol⁻¹ y ρ es la densidad del cobre (8.94 g cm⁻³). La **Tabla 3.13** recoge los valores estimados de velocidad de corrosión del cobre en las cuatro disoluciones de LiBr estudiadas a los diferentes gradientes de temperatura impuestos.

Figura 3.13. Velocidades de pérdida de cobre en las cuatro disoluciones de LiBr estudiadas a diferentes gradientes de temperatura, en presencia de acoplamiento termogalvánico (a partir de los valores de i_{thm}).

$C_{LiBr}/g\ l^{-1}$	Ensayo	$ i_{thm} /\mu A\ cm^{-2}$	$m_{thm}/mm\ año^{-1}$
400	25°C-50°C	13.05	0.303
	25°C-75°C	23.89	0.555
700	25°C-50°C	11.62	0.270
	25°C-75°C	55.98	1.301
	25°C-100°C	139.26	3.236
992	25°C-50°C	3.74	0.087
	25°C-75°C	8.91	0.207
	25°C-100°C	20.49	0.476
1080	75°C-100°C	10.98	0.25
	75°C-125°C	34.26	0.80
	75°C-150°C	34.10	0.79

En la tabla anterior se observa que las velocidades de corrosión del cobre son significativamente superiores a 0.025 mm año⁻¹ (que es el valor generalmente considerado como el umbral de las velocidades de corrosión bajas y está relacionado con sistemas pasivos [110]), especialmente en la disolución de 700 g/l de LiBr a los gradientes de 25-75 °C y 25-100 °C. Además, como ya se ha dicho, en la mayoría de los casos los valores de i_{thm} tienden a aumentar (en valor absoluto) con el tiempo de acoplamiento, incluso tras 6 horas de inmersión, sin alcanzar un estado estacionario. Así pues, al contrario de lo que sucedía con el Alloy 31, la corrosión termogalvánica del cobre en disoluciones concentradas de LiBr es severa, y debe tenerse en cuenta a la hora de diseñar intercambiadores de calor en las plantas de absorción de LiBr.

Potenciales termogalvánicos y coeficiente de Seebeck

Al igual que para el Alloy 31 en el caso en el que sólo hay gradientes de temperatura presentes en el sistema, sin gradientes de concentración, el potencial termogalvánico E_{th} viene dado por la ecuación (3.8). En la **Figura 3.34** se muestra el diagrama de E_{th} vs ΔT para las cuatro disoluciones de LiBr estudiadas. Para las cuatro disoluciones de LiBr, la representación E_{th} vs ΔT se ajusta a una línea recta, pero esta vez la pendiente es negativa, lo que, de acuerdo con Kasap [56], indica que los electrones se transportarán desde las zonas calientes del sistema hacia las zonas frías, con lo que los coeficientes de Seebeck negativos (pendientes negativas de las rectas $E_{th}-\Delta T$) obtenidos para el cobre indican que el electrodo caliente de la celda termogalvánica actúa de ánodo del par en todas las disoluciones de LiBr ensayadas.

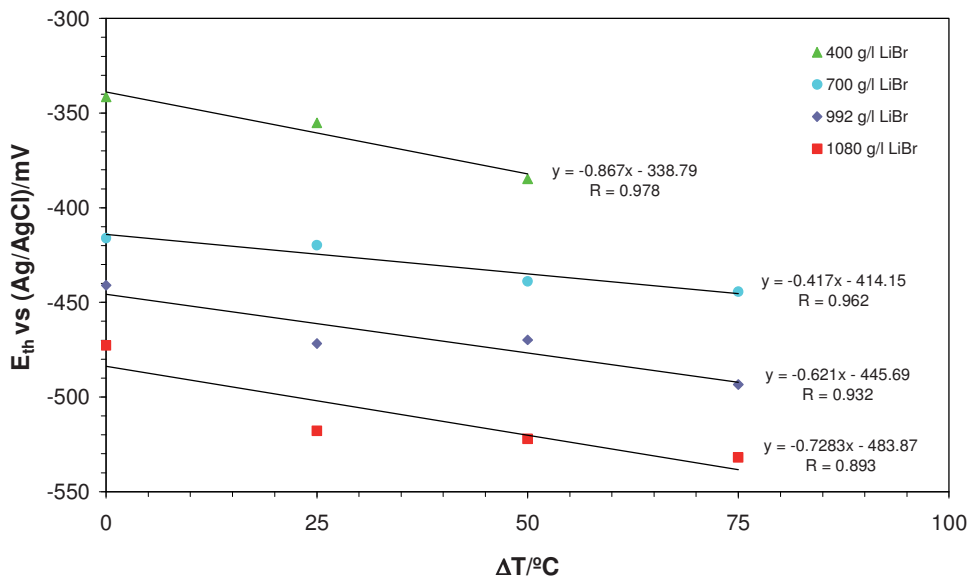


Figura 3.34. Potencial termogalvánico (E_{th}) vs gradiente de temperatura (ΔT) para el cobre en las cuatro disoluciones de LiBr estudiadas.

Los valores de las pendientes en la **Figura 3.34** son similares entre sí, independientemente de la concentración del electrolito, al igual que en el caso del Alloy 31.

CAPITULO III

Medidas de EIS. Espectros

En las **Figuras 3.35-3.37** se muestran los espectros de EIS de los electrodos frío y caliente de cobre en las disoluciones de 400, 700 y 992 g/l de LiBr, respectivamente, antes y después del acoplamiento termogalvánico y para los diferentes gradientes de temperatura aplicados. Para los ensayos llevados a cabo sin gradiente de temperatura (25-25 °C), el espectro de EIS para los electrodos denominados frío y caliente antes del acoplamiento termogalvánico es el mismo. Al igual que con el Alloy 31, para la disolución de 1080 g/l de LiBr no se han efectuado medidas de EIS, por las mismas razones dadas en la sección correspondiente al Alloy 31, debido a las dificultades experimentales que plantean las elevadas temperaturas necesarias para trabajar con esta disolución tan concentrada.

En los diagramas de Bode-fase se pueden distinguir tres constantes de tiempo, tal y como han observado otros autores en numerosos estudios sobre el comportamiento del cobre frente a la corrosión en disoluciones con haluros [111-114]. A elevadas frecuencias, el ángulo de fase cae hasta los 0 grados a medida que aumenta la frecuencia; esta respuesta es típica de un comportamiento resistivo y corresponde a la resistencia del electrolito. A frecuencias intermedias, los diagramas de Bode presentan dos máximos cercanos a 45 grados, lo que es característico de procesos de difusión [95, 113]. En la zona de bajas frecuencias, los valores del ángulo de fase no disminuyen al disminuir la frecuencia, sino que permanecen constantes o incluso aumentan ligeramente.

En los diagramas de Nyquist se observa para todos los casos un semicírculo en la zona de altas frecuencias, seguido de una cola de difusión en la zona de frecuencias medias y bajas, característica de un proceso de un comportamiento de impedancia de Warburg relacionado con procesos de difusión. Esto implica que la corrosión del cobre en las disoluciones de LiBr está controlada por la transferencia de materia, de acuerdo con las reacciones (3.13) y (3.14). Este proceso de transferencia de materia es la difusión de la especie compleja y soluble CuBr_2^- .

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

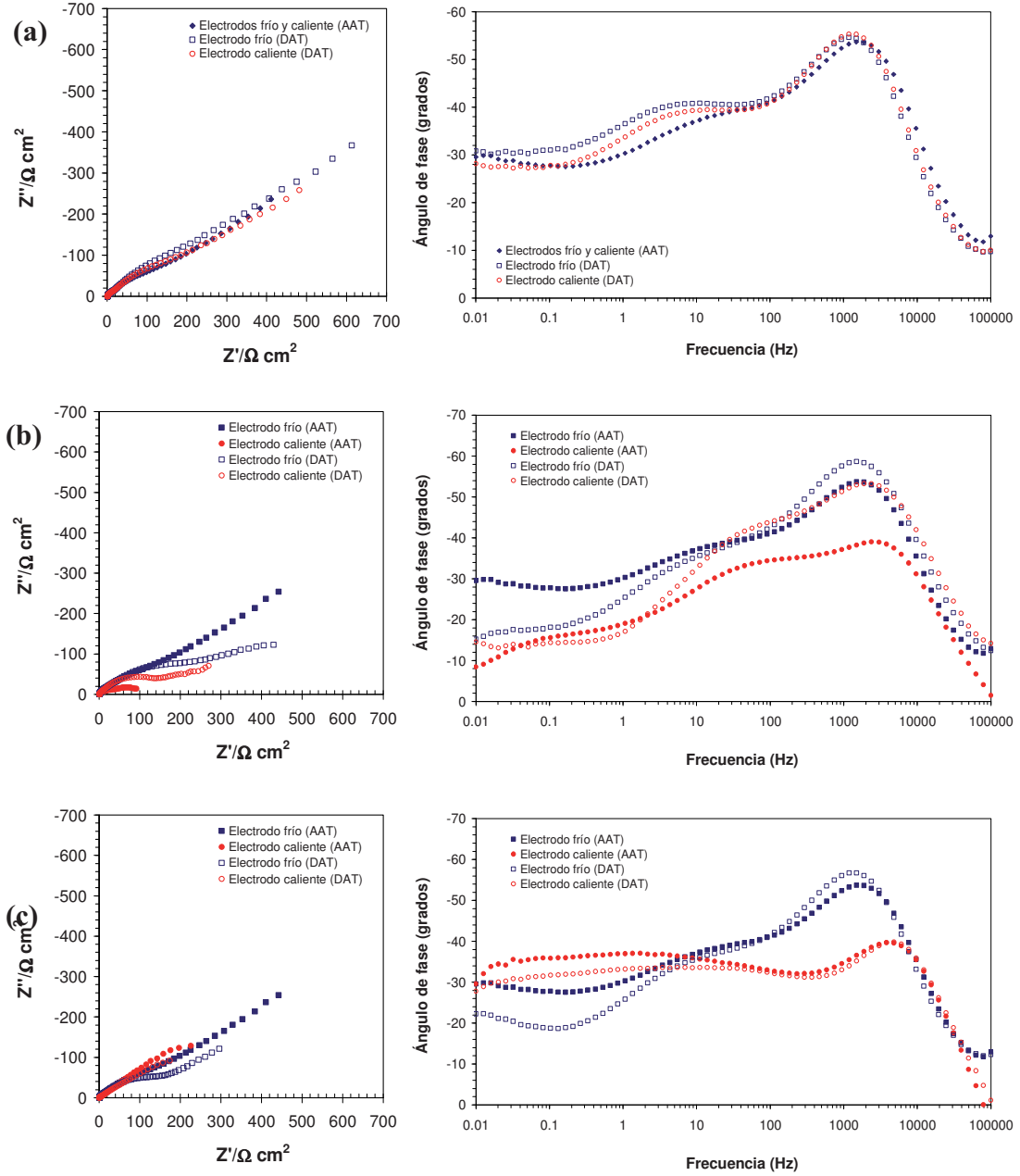


Figura 3.35. Diagramas de Nyquist y Bode-fase para el par cobre frío-cobre caliente a OCP en la disolución de 400 g/l de LiBr imponiendo los gradientes de temperatura de (a) 25-25 °C, (b) 25-50 °C y (c) 25-75 °C, antes y después del acoplamiento termogalvánico (AAT y DAT, respectivamente).

CAPITULO III

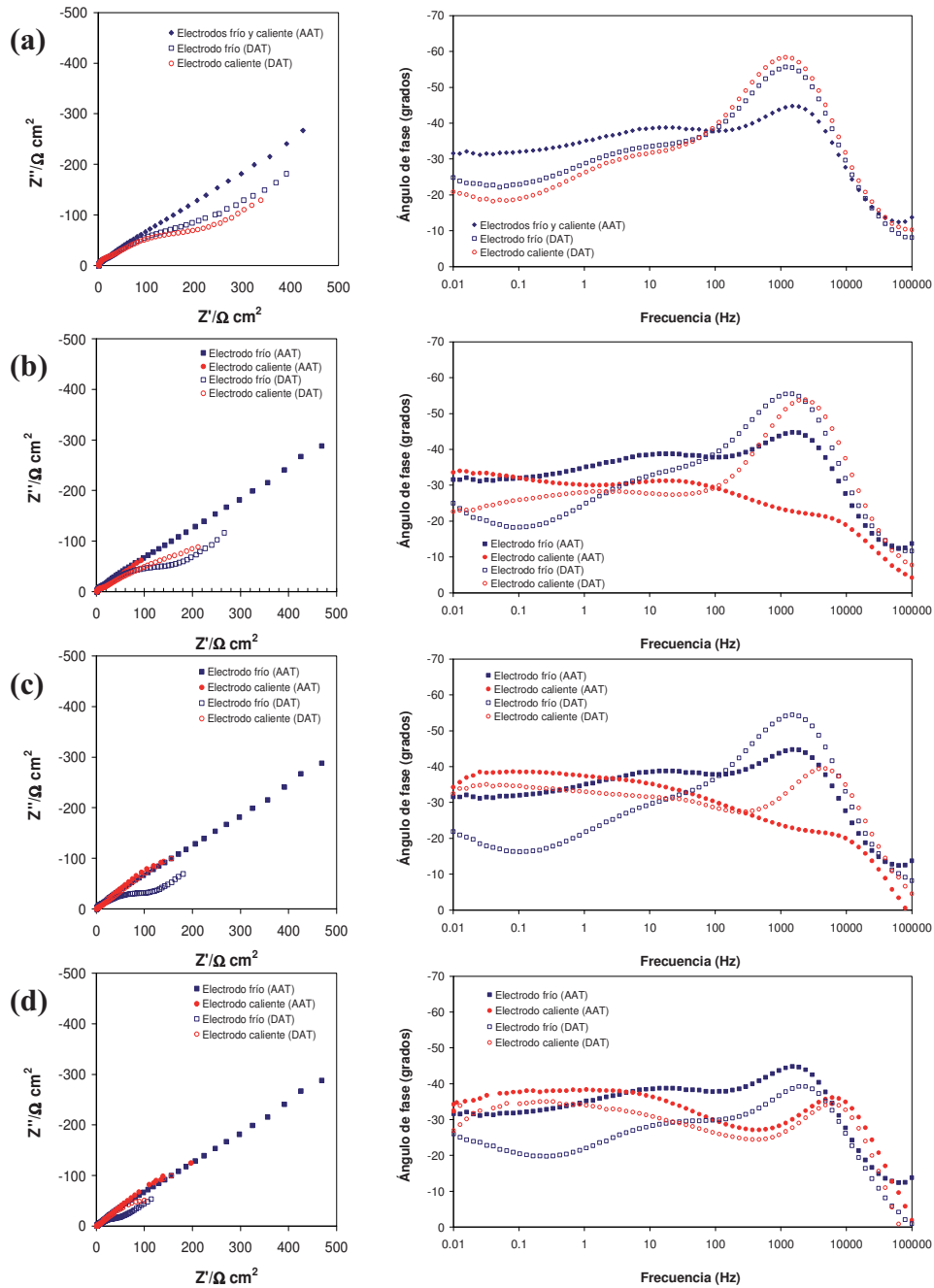


Figura 3.36. Diagramas de Nyquist y Bode-fase para el par cobre frío-cobre caliente a OCP en la disolución de 700 g/l de LiBr imponiendo los gradientes de temperatura de (a) 25-25 °C, (b) 25-50 °C, (c) 25-75 °C y (d) 25-100 °C, antes y después del acoplamiento termogalvánico (AAT y DAT, respectivamente).

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

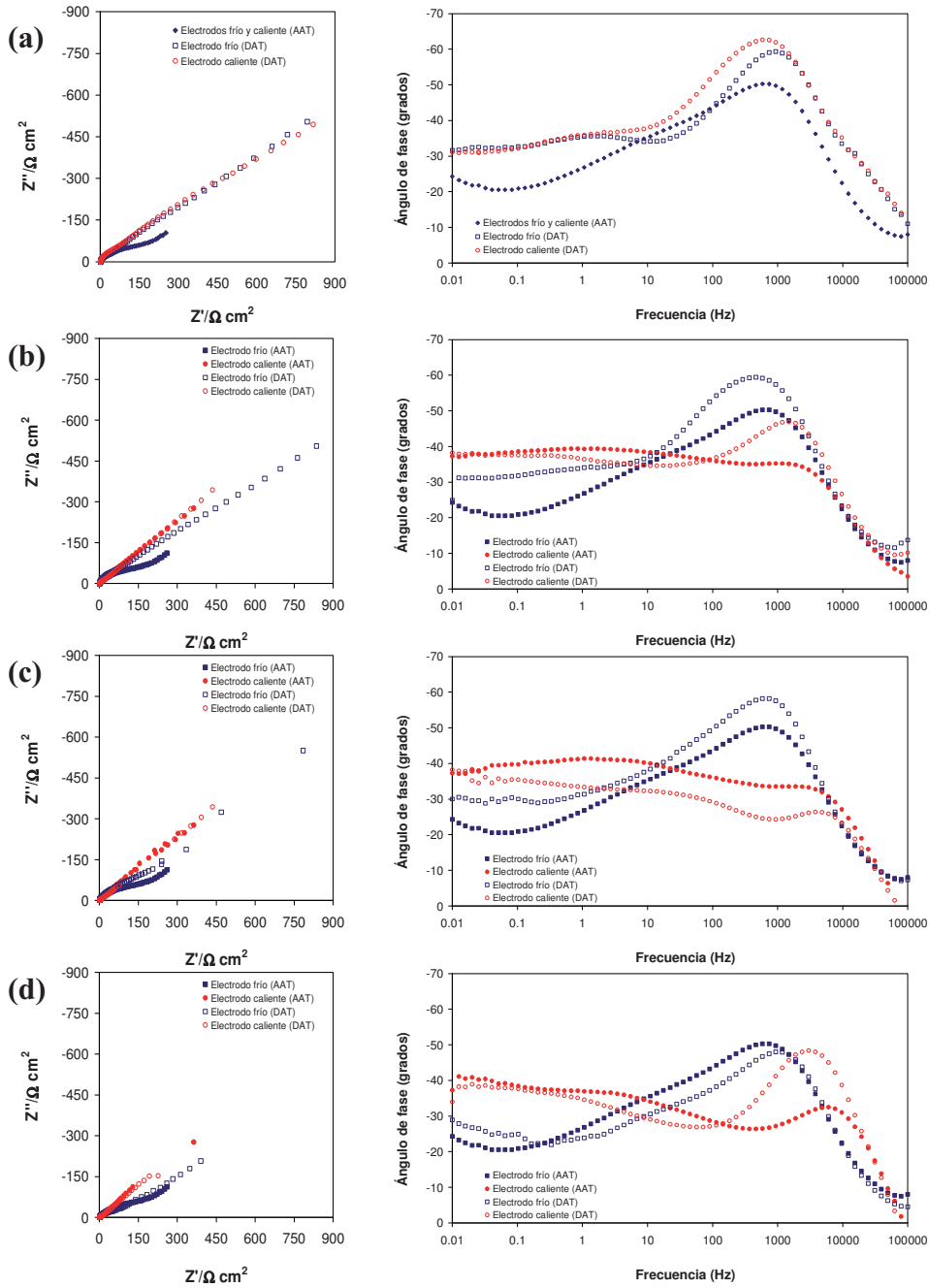


Figura 3.37. Diagramas de Nyquist y Bode-fase para el par cobre frío-cobre caliente a OCP en la disolución de 992 g/l de LiBr imponiendo los gradientes de temperatura de (a) 25-25 °C, (b) 25-50 °C, (c) 25-75 °C y (d) 25-100 °C, antes y después del acoplamiento termogalvánico (AAT y DAT, respectivamente).

CAPITULO III

La primera constante de tiempo observada en la región de frecuencias medias ($\approx 1\text{kHz}$) en los diagramas de Bode-fase corresponde con un máximo en el ángulo de fase y está relacionada con un proceso de transferencia de carga. Antes del acoplamiento termogalvánico (AAT), los electrodos fríos tienen un mayor ángulo de fase en esta zona que los electrodos calientes, de forma general. Después del acoplamiento termogalvánico (DAT), ambos electrodos presentan mayores valores del ángulo de fase que antes del acoplamiento, evidenciando que la resistencia a la transferencia de carga se ve en cierto modo incrementada después de las 6 horas de acoplamiento termogalvánico. La segunda constante de tiempo observada en la región de medias-bajas frecuencias ($\approx 1\text{-}10\text{ Hz}$) en los diagramas de Bode-fase está relacionada con los productos de corrosión formados sobre la superficie de los electrodos de cobre. En general, el ánodo del par termogalvánico (el electrodo caliente) presenta valores más elevados del ángulo de fase que el cátodo (electrodo frío), indicando un comportamiento capacitivo ligeramente mejor para el electrodo caliente tras el acoplamiento termogalvánico. No obstante, los valores del ángulo de fase son bastante bajos en cualquier caso, y la capa de productos de corrosión no puede considerarse como un aislante, puesto que ofrece muy poca protección a los electrodos. A partir de los diagramas de Nyquist se puede ver que el comportamiento resistivo del electrodo caliente (ánodo del par) mejora tras las 6 horas de acoplamiento termogalvánico (mayores valores de impedancia), mientras que los valores de impedancia para el electrodo frío (cátodo del par) disminuyen con el tiempo de acoplamiento, empeorando su comportamiento resistivo.

En la **Figura 3.38** se muestran las transformadas de K-K para el electrodo de cobre caliente (ánodo del par), en el ensayo a $25\text{-}100^\circ\text{ C}$ en la disolución de 700 g/l de LiBr, ya que en estas condiciones el sistema puede no ser estable, de acuerdo con los valores de i_{lim} recogidos en la **Figura 3.32b**. En la **Figura 3.38** de K-K puede observarse que el ajuste de los datos experimentales a partir de las transformadas de K-K es satisfactorio, lo que demuestra que el sistema cumple los cuatro requisitos descritos en la *Sección III.1.1*, entre ellos la condición de estabilidad, dando validez a los resultados experimentales de impedancia.

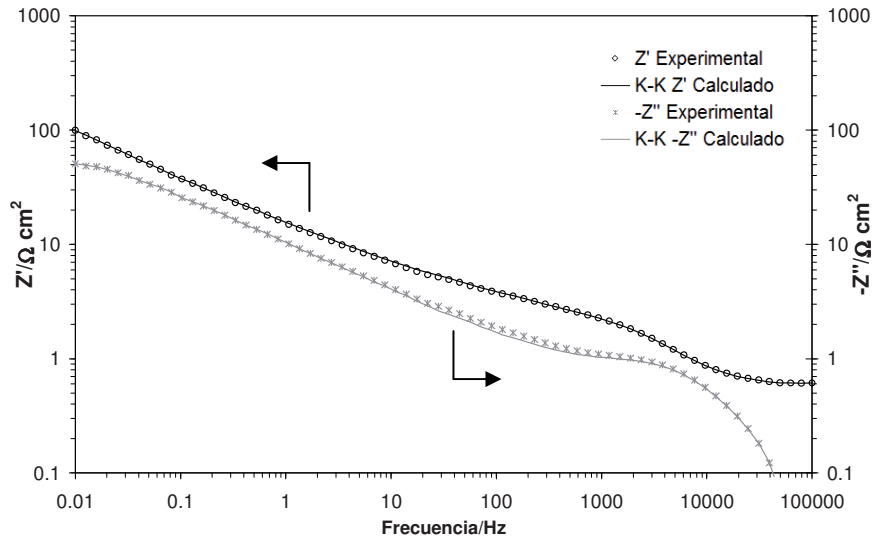


Figura 3.38. Transformadas de K-K típicas para los datos de impedancia del electrodo caliente de cobre (a 100° C) después del acoplamiento termogalvánico en la disolución de 700 g/l de LiBr.

Medidas de EIS. Circuito eléctrico equivalente e interpretación

Los espectros de EIS de los electrodos frío y caliente sumergidos en las disoluciones de 400, 700 y 992 g/l de LiBr antes y después del acoplamiento termogalvánico se han analizado ajustando los datos experimentales al circuito eléctrico equivalente que se muestra en la **Figura 3.39**, empleado en la literatura para modelizar la interfase cobre/electrolito en presencia de cloruros [93, 96, 101, 111, 113, 115-117].

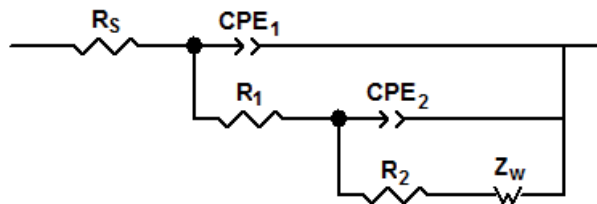


Figura 3.39. Representación del circuito eléctrico equivalente propuesto para la interpretación de los espectros de EIS del cobre en las disoluciones de LiBr bajo estudio.

CAPITULO III

En este circuito equivalente, R_S representa la resistencia del electrolito. CPE_1 está asociado con la capacitancia de la doble capa eléctrica que se comporta como un condensador no ideal. Esta capacitancia de la doble capa eléctrica está conectada en paralelo con la impedancia farádica, que está compuesta por una resistencia a la transferencia de carga (R_1) correspondiente a las reacciones de formación de las especies CuBr y CuBr_2^- , ecuaciones (3.13a) y (3.13b), por la capacitancia y la resistencia de la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie de los electrodos de cobre (CPE_2 y R_2 , respectivamente) y una impedancia finita de Warburg con condición de contorno absorbente. Este elemento se usa para tener en cuenta los procesos de difusión a través de capas de difusión de longitud finita, asumiendo que esta longitud es comparable a la distancia que recorren las especies que difunden. En el presente caso, la difusión tiene lugar debido a la obstrucción parcial de la transferencia de materia por la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie de los electrodos (CuBr principalmente). Así, el mecanismo de corrosión del cobre en disoluciones de LiBr no sólo está controlado por la transferencia de carga, sino que también está controlado por la transferencia de materia debido a la difusión de la especie compleja soluble CuBr_2^- .

La ecuación de la impedancia de Warburg usada para modelizar la difusión de CuBr_2^- a través de la capa de productos de corrosión es:

$$Z_W = \frac{\tanh(B \cdot \sqrt{j\omega})}{Y_0 \cdot \sqrt{j\omega}} \quad (3.21)$$

donde $B = l / (D)^{1/2}$, D es el coeficiente de difusión, l es el espesor de la capa de difusión, $Y_0 = (\sigma(2)^{1/2})^{-1}$ y σ es el coeficiente de Warburg. Puesto que el coeficiente de Warburg es inversamente proporcional a la admitancia Y_0 , cuanto mayor sea su valor, mayor será la resistencia a la transferencia de materia. Por tanto, a partir de los parámetros B y Y_0 , se pueden calcular el espesor de la capa de difusión l , que puede considerarse equivalente al espesor de la capa de productos de corrosión, y el coeficiente de Warburg, σ .

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

El coeficiente de difusión del complejo CuBr_2^- se ha determinado a partir del coeficiente de difusión de los iones bromuro, Br^- , en las diferentes disoluciones de LiBr a las diferentes temperaturas, suponiendo que $D_{\text{Br}^-} \approx 4D_{\text{CuBr}_2^-}$, tal y como Deslouis *et. al.* hicieron para la especie CuCl_2^- [118]. Los valores de D_{Br^-} en las diferentes disoluciones de LiBr a las diferentes temperaturas se han calculado a partir de datos para las disoluciones de LiBr a 25 °C [25], usando la ecuación de Stokes-Einstein para la difusividad. Esta ecuación se deriva de la mecánica de fluidos para medios continuos y de la termodinámica clásica para el movimiento de partículas esféricas en un líquido. Esta ecuación tiene la forma [119]:

$$D_{AB} = \frac{kT}{6\pi r_A \mu_B} \quad (3.22)$$

donde A se refiere al soluto y B se refiere al disolvente, D es el coeficiente de difusividad, k es la constante de Boltzman ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K), μ es la viscosidad dinámica del disolvente puro (en Pa·s), T es la temperatura y r es el radio de la molécula de soluto (supuesta esférica). Puesto que k y r_A no varían con la temperatura, se puede encontrar una dependencia aproximada del coeficiente de difusión con la temperatura usando la siguiente expresión derivada a partir de la ecuación de Stokes-Einstein:

$$\frac{D_{T1}}{D_{T2}} = \frac{T_1 \mu_{T2}}{T_2 \mu_{T1}} \quad (3.23)$$

Los valores de viscosidad del agua pura (disolvente) a distintas temperaturas se han obtenido a partir de datos bibliográficos [25]. Las difusividades de la especie CuBr_2^- en las disoluciones de LiBr a diferentes temperaturas se encuentran en el rango de $5 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-2}$. Estos valores calculados son del mismo orden de magnitud que los coeficientes de difusión para la especie CuCl_2^- en 1M HCl a 25 °C [117].

Los parámetros del circuito equivalente calculados para los electrodos frío y caliente de cobre antes y después del acoplamiento termogalvánico (AAT y DAT, respectivamente) en

CAPITULO III

las distintas disoluciones de LiBr se presentan en las **Tablas 3.14-3.16**. Los valores del parámetro chi-cuadrado, χ^2 , están en el rango de 10^{-3} - 10^{-4} , lo que indica la bondad del ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente empleado. Los valores de la resistencia a la transferencia de carga, R_t , disminuyen al incrementar la temperatura de la semicelda caliente y aumentan con el tiempo de acoplamiento, lo que indica que la temperatura favorece la transferencia de carga en la superficie de los electrodos, mientras que el tiempo de acoplamiento dificulta levemente esta transferencia de carga. No obstante, la polaridad de los electrodos no parece influir sobre este parámetro, puesto que la tendencia del ánodo y del cátodo del par termogalvánico es similar. También puede observarse que los valores de R_t son bastante bajos y próximos a la resistencia del electrolito, R_s , lo que implica que el proceso de transferencia de carga de la electrodisolución del cobre tiene lugar de forma espontánea y activa.

Los valores de la capacitancia de la doble capa eléctrica, C_d , son consistentes con los valores típicos encontrados en bibliografía en la interfase metal/electrolito, en el rango de 10 - $40 \mu\text{A cm}^{-2}$ [8, 76]. Los valores de C_d no tienen una clara tendencia con la temperatura, el tiempo de acoplamiento o la polaridad de los electrodos. Los valores de la potencia del CPE para la primera capacitancia, n_1 , son ligeramente inferiores que la unidad, indicando que el comportamiento de la doble capa eléctrica corresponde a un condensador con ciertas imperfecciones.

La segunda constante de tiempo, representada por $R_2//CPE_2$ en la Figura 3.42 se ha relacionado antes con la capa de productos de corrosión (CuBr principalmente, de acuerdo con las ecuaciones (3.13a), (3.15) y (3.16)) formada sobre los electrodos. La resistencia de esta capa, R_2 , es superior a la resistencia a la transferencia de carga, R_t , tomando valores de 60 a $500 \Omega \text{ cm}^2$. Sin embargo, los valores de R_2 son bastante bajos si se comparan con los obtenidos previamente para el Alloy 31, cuyo orden de magnitud es de cientos de $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$.

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

Tabla 3.14. Parámetros del circuito equivalente obtenidos al ajustar los resultados experimentales de EIS para el par termogalvánico cobre frío-cobre caliente en la disolución de 400 g/l de LiBr a diferentes gradientes de temperatura (AAT: antes del acoplamiento termogalvánico; DAT: después del acoplamiento termogalvánico).

Electrodo	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_i/\Omega \text{ cm}^2$	$C_1/\text{F cm}^{-2}$	n_1	$R_2/\Omega \text{ cm}^2$	$R_p/\Omega \text{ cm}^2$	$C_2/\text{F cm}^{-2}$	n_2	$\delta/\mu\text{m}$	$\sigma/\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$
25°C-25°C										
Frío y caliente (AAT)	1.1	22.5	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.91	527.9	550.4	0.003	0.49	124	192
Frío (DAT)	1.2	13.0	$0.9 \cdot 10^{-5}$	0.85	252.2	265.2	0.001	0.56	134	70
Caliente (DAT)	1.1	13.2	$1.4 \cdot 10^{-5}$	0.87	589.9	603.1	0.003	0.52	98	139
25°C-50°C										
Frío (AAT)	1.1	22.5	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.91	527.9	550.7	0.003	0.49	124	192
Caliente (AAT)	0.9	2.2	$1.6 \cdot 10^{-5}$	0.93	155.8	158.0	0.004	0.40	112	17
Frío (DAT)	1.1	21.9	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.88	577.9	599.8	0.002	0.47	89	479
Caliente (DAT)	1.0	17.7	$1.4 \cdot 10^{-5}$	0.82	168.9	186.6	$3 \cdot 10^{-4}$	0.50	255	67
25°C-75°C										
Frío (AAT)	1.1	22.5	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.91	527.9	550.7	0.003	0.49	124	192
Caliente (AAT)	0.7	0.8	$1.5 \cdot 10^{-5}$	0.98	249.5	250.3	0.067	0.44	111	140
Frío (DAT)	1.1	32.5	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.91	397.9	430.4	0.001	0.51	113	64
Caliente (DAT)	0.7	2.2	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0.98	168.4	170.6	0.038	0.41	134	191

Tabla 3.15. Parámetros del circuito equivalente obtenidos al ajustar los resultados experimentales de EIS para el par termogalvánico cobre frío-cobre caliente en la disolución de 700 g/l de LiBr a diferentes gradientes de temperatura.

Electrodo	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_i/\Omega \text{ cm}^2$	$C_1/\text{F cm}^{-2}$	n_1	$R_2/\Omega \text{ cm}^2$	$R_p/\Omega \text{ cm}^2$	$C_2/\text{F cm}^{-2}$	n_2	$\delta/\mu\text{m}$	$\sigma/\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$
25°C-25°C										
Frío y caliente (AAT)	1.3	7.1	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.88	506.9	514.0	0.024	0.48	139	145
Frío (DAT)	1.4	16.5	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.91	346.5	363.0	0.003	0.47	147	46
Caliente (DAT)	1.3	24.4	$1.7 \cdot 10^{-5}$	0.89	265.2	289.6	0.002	0.50	173	29
25°C-50°C										
Frío (AAT)	1.3	7.1	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.88	506.9	514.0	0.024	0.48	139	145
Caliente (AAT)	1.0	0.4	$2.2 \cdot 10^{-5}$	0.98	67.8	68.2	0.028	0.42	171	42
Frío (DAT)	1.2	19.3	$1.7 \cdot 10^{-5}$	0.87	180.0	199.3	0.001	0.53	202	30
Caliente (DAT)	1.0	8.4	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.94	449.0	457.4	0.069	0.39	127	21
25°C-75°C										
Frío (AAT)	1.3	7.1	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.88	506.9	514.0	0.024	0.48	139	145
Caliente (AAT)	0.7	0.6	$2.6 \cdot 10^{-5}$	0.95	86.8	87.4	0.074	0.44	143	90
Frío (DAT)	1.3	20.1	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0.78	152.5	172.6	0.002	0.49	152	26
Caliente (DAT)	0.7	2.2	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0.97	114.7	116.9	0.035	0.41	155	213
25°C-100°C										
Frío (AAT)	1.3	7.1	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.88	506.9	514.0	0.024	0.48	139	145
Caliente (AAT)	0.6	0.9	$2.8 \cdot 10^{-5}$	0.96	204.9	205.8	0.098	0.48	113	123
Frío (DAT)	1.2	7.6	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.95	108.6	116.2	0.002	0.45	142	23
Caliente (DAT)	0.6	1.1	$2.6 \cdot 10^{-5}$	0.99	63.0	64.1	0.025	0.45	137	143

CAPITULO III

Tabla 3.16. Parámetros del circuito equivalente obtenidos al ajustar los resultados experimentales de EIS para el par termogalvánico cobre frío-cobre caliente en la disolución de 992 g/l de LiBr a diferentes gradientes de temperatura (AAT: antes del acoplamiento termogalvánico; DAT: después del acoplamiento termogalvánico).

Electrodo	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_l/\Omega \text{ cm}^2$	$C_1/\text{F cm}^{-2}$	n_1	$R_2/\Omega \text{ cm}^2$	$R_p/\Omega \text{ cm}^2$	$C_2/\text{F cm}^{-2}$	n_2	$\delta/\mu\text{m}$	$\sigma/\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$
<i>25°C-25°C</i>										
Frío y caliente (AAT)	1.7	11.6	$2.4 \cdot 10^{-5}$	0.85	319.9	331.5	0.002	0.44	228	93
Frío (DAT)	1.3	3.5	$1.1 \cdot 10^{-5}$	0.68	102.5	106.0	0.002	0.47	266	53
Caliente (DAT)	1.2	8.4	$1.4 \cdot 10^{-5}$	0.83	133.0	141.4	0.005	0.41	133	149
<i>25°C-50°C</i>										
Frío (AAT)	1.7	11.6	$2.4 \cdot 10^{-5}$	0.85	319.9	331.5	0.002	0.44	228	93
Caliente (AAT)	1.2	4.9	$3.3 \cdot 10^{-5}$	0.89	79.3	84.2	0.078	0.41	130	619
Frío (DAT)	1.7	61.1	$2.2 \cdot 10^{-5}$	0.83	94.8	155.9	0.003	0.46	181	309
Caliente (DAT)	1.3	8.1	$2.6 \cdot 10^{-5}$	0.91	266.5	274.6	0.041	0.44	391	527
<i>25°C-75°C</i>										
Frío (AAT)	1.7	11.6	$2.4 \cdot 10^{-5}$	0.85	319.9	331.5	0.002	0.44	228	93
Caliente (AAT)	0.9	0.6	$2.2 \cdot 10^{-5}$	0.98	127.1	127.7	0.225	0.43	126	620
Frío (DAT)	1.6	21.9	$2.2 \cdot 10^{-5}$	0.85	205.0	226.9	0.009	0.45	151	228
Caliente (DAT)	0.9	1.3	$2.1 \cdot 10^{-5}$	0.94	152.7	154.0	0.051	0.43	384	308
<i>25°C-100°C</i>										
Frío (AAT)	1.7	11.6	$2.4 \cdot 10^{-5}$	0.85	319.9	331.5	0.002	0.44	228	93
Caliente (AAT)	0.7	1.5	$3.0 \cdot 10^{-5}$	0.96	58.4	59.9	0.011	0.46	260	507
Frío (DAT)	1.6	21.7	$3.0 \cdot 10^{-5}$	0.88	56.1	77.8	0.001	0.53	139	262
Caliente (DAT)	0.7	3.7	$3.0 \cdot 10^{-5}$	0.96	83.8	87.5	0.008	0.47	361	553

Tal y como se muestra en las **Tablas 3.14-3.16**, R_2 tiende a disminuir con la temperatura antes del acoplamiento termogalvánico, indicando un mal comportamiento del cobre frente a la corrosión a elevadas temperaturas. Por contra, R_2 tiende a aumentar en el ánodo del par (electrodo caliente) con el tiempo de acoplamiento, y a disminuir en el cátodo (electrodo frío). Este hecho puede relacionarse con el espesor de la capa superficial, puesto que esta capa tiende a crecer a medida que la electrodisolución del cobre progresa en el ánodo, mientras que crece en menor medida en la superficie del cátodo, donde además esta capa puede reducirse electroquímicamente durante el tiempo de acoplamiento. La resistencia a la polarización se ha definido como $R_p = R_l + R_2$, y representa la resistencia total a los procesos de transferencia de carga. Puesto que el principal componente de R_p es la resistencia de la capa de productos de corrosión, su tendencia es la misma que la de R_2 . Los valores de la capacitancia de la capa superficial C_2 , son muy elevados, del orden de

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

10^{-3} - 10^{-2} F cm⁻², lo que significa que esta capa de productos de corrosión carece de propiedades aislantes. Asimismo, los valores de n_2 se desvían mucho del valor de 1, revelando una heterogeneidad superficial severa y una naturaleza muy porosa. Los valores de n_2 próximos a 0.5 evidencian la presencia de un proceso de difusión, apoyando el empleo del elemento de Warburg de longitud finita para modelizar el fenómeno de transferencia de materia. Por tanto, los valores relativamente bajos de R_2 y los altos valores de C_2 verifican el alto grado de defectos y las bajas propiedades protectoras de la capa de CuBr.

El espesor de la capa de productos de corrosión, δ , y el coeficiente de Warburg, σ , se han calculado a partir de los parámetros del elemento de Warburg. En general, el espesor aumenta con el tiempo de acoplamiento termogalvánico en el ánodo del par (electrodo caliente) y disminuye en el cátodo (electrodo frío). Estos resultados concuerdan con los valores de R_2 y sugieren que la formación de la capa de CuBr a partir de la electrodisolución activa del cobre, ecuaciones (3.13a), (3.15) y (3.16), tiene lugar de forma predominante sobre la superficie del ánodo del par, mientras que los procesos de reducción ocurren mayoritariamente sobre la superficie del cátodo. En algunos casos, el espesor de la capa de productos de corrosión también aumenta en el cátodo tras el acoplamiento termogalvánico. Como ya se ha comentado para el caso del Alloy 31, la polaridad de los electrodos viene determinada por el comportamiento predominante como ánodo o como cátodo; así, el cátodo del par termogalvánico puede experimentar cierto grado de disolución, lo que se refleja en la formación de una capa de productos de corrosión sobre su superficie. En cuanto al coeficiente de Warburg, σ , su valor disminuye con la temperatura, indicando un descenso de la resistencia a la transferencia de materia a altas temperaturas, excepto en la disolución de 992 g/l de LiBr, donde el aumento de σ podría indicar un aumento de la resistencia a la transferencia de materia debido a la acción de la capa de productos de corrosión. No se aprecia ningún efecto de la polaridad de los electrodos sobre este coeficiente.

CAPITULO III

III.4.2.2. Influencia del gradiente de concentración

Ensayos a circuito abierto (ZRA)

En esta sección se introduce en el sistema un gradiente de concentración que se añade al gradiente de temperatura ya existente. En el caso del cobre, el comportamiento de la celda termogalvánica viene determinado por el proceso anódico de electrodisolución del cobre, favorecido al aumentar la temperatura de la semicelda caliente. Para el cobre se han seleccionado los mismos gradientes de concentración que para el Alloy 31: 400-992 g/l (con la concentración de 400 g/l en el compartimento frío y 992 g/l en el compartimento caliente) y 700-992 g/l (con la concentración de 700 g/l en el compartimento frío y 992 g/l en el compartimento caliente), aplicando los mismos gradientes de temperatura que en la sección anterior. Las comparaciones se harán con respecto a los ensayos con $\Delta C=0$ con la misma concentración en el compartimento frío, esto es, con respecto a los ensayos 400-400 g/l LiBr y 700-700 g/l de LiBr, respectivamente. Así, se podrá estudiar el efecto que tiene concentrar el compartimento caliente sobre el comportamiento de la celda termogalvánica.

En la **Figura 3.40** se muestran los valores medios de densidad de corriente termogalvánica, i_{thm} , para las 6 horas de ensayo, para los casos con y sin gradiente de concentración mencionados anteriormente. En la **Figura 3.41** se muestran los datos del potencial termogalvánico medio, E_{thm} , para las 6 horas de ensayo, en los casos con y sin gradiente de concentración.

Tal y como puede observarse, al final de las 6 horas de acoplamiento termogalvánico, los valores de i_{thm} son similares (400 g/l LiBr) o inferiores (700 g/l LiBr) en los casos en los que hay presente un gradiente de concentración, para todos los gradientes de temperatura (**Figura 3.40**). Estos resultados indican que el hecho de concentrar el electrolito en la semicelda caliente (pasa de 400 o 700 g/l de LiBr a 992 g/l de LiBr) reduce el carácter anódico del electrodo caliente.

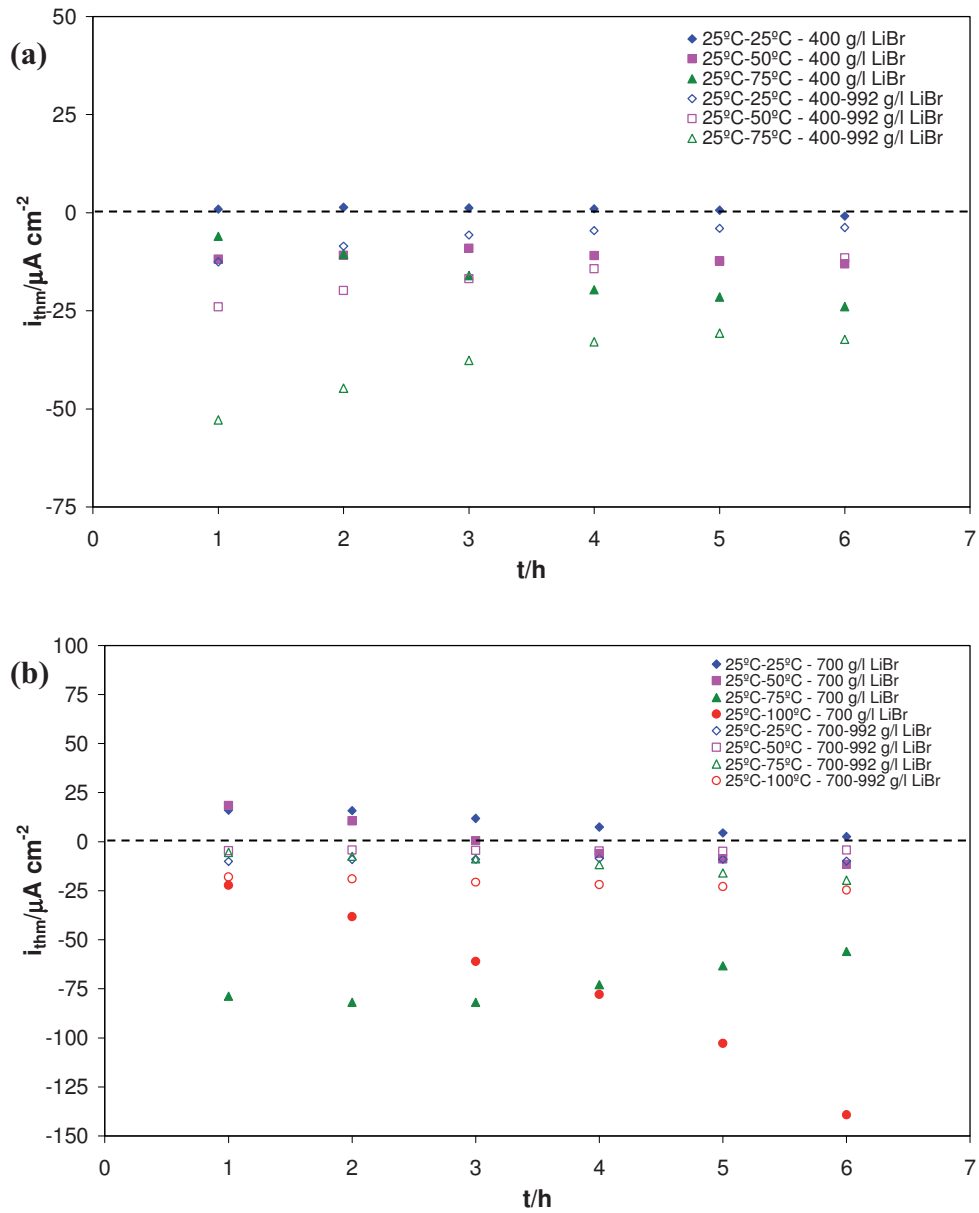


Figura 3.40. Valores medios de la densidad de corriente termogalvánica del par cobre frío-cobre caliente durante cada hora de ensayo a diferentes gradientes de temperatura y de concentración, con (a) 400-992 g/l de LiBr y (b) 700-992 g/l de LiBr. Se muestran también, para comparar, los valores obtenidos en la sección anterior para el caso de $\Delta C=0$ (con 400 o 700 g/l de LiBr en ambas semiceldas).

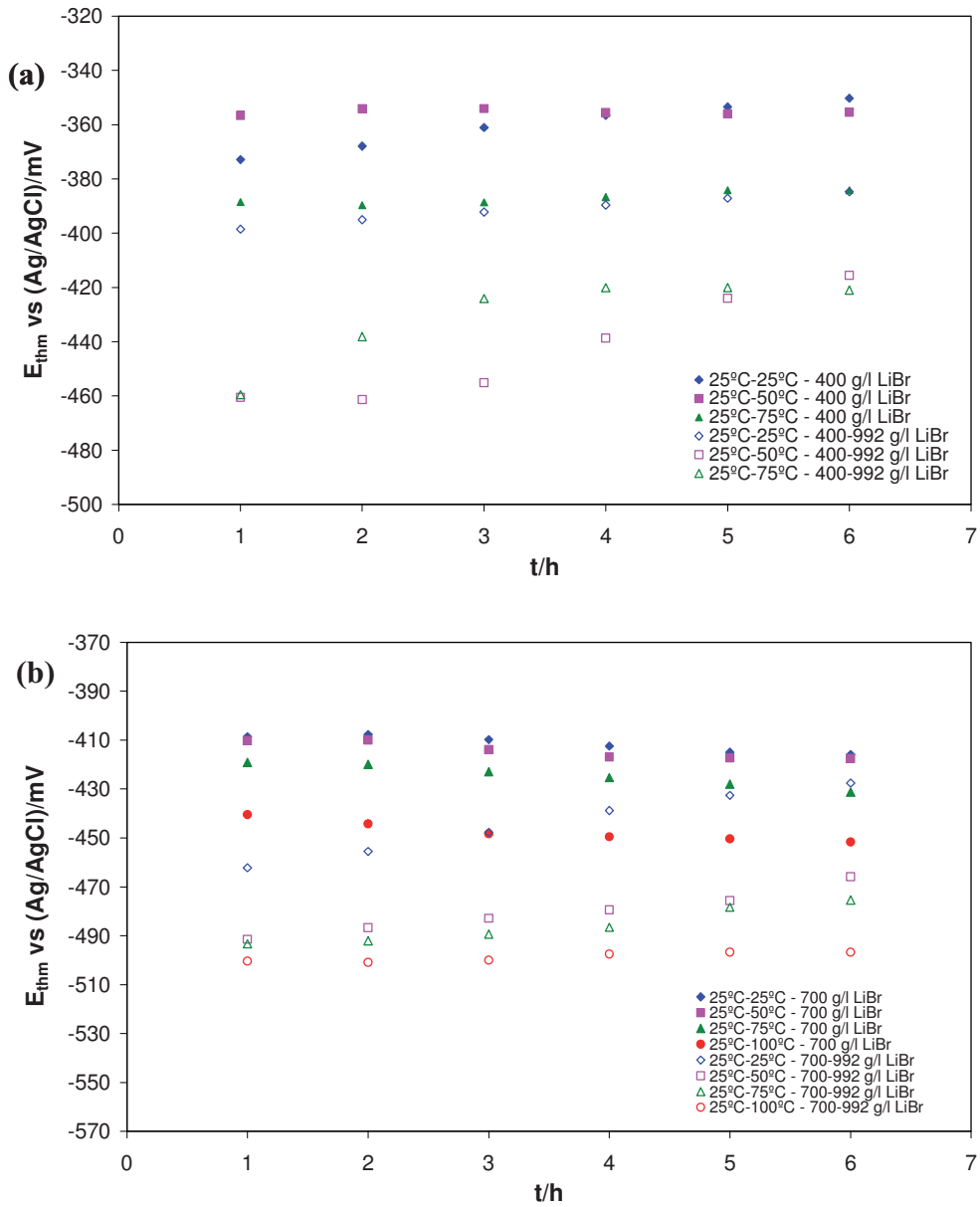


Figura 3.41. Valores medios del potencial termogalvánico del par cobre frío-cobre caliente durante cada hora de ensayo a diferentes gradientes de temperatura y de concentración, con (a) 400-992 g/l de LiBr y (b) 700-992 g/l de LiBr. Se muestran también, para comparar, los valores obtenidos en la sección anterior para el caso de $\Delta C=0$ (con 400 o 700 g/l de LiBr en ambas semiceldas).

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

En cuanto a los valores de E_{thm} , puede observarse que éstos son más negativos en el caso de existir un gradiente de concentración en el sistema, además de un gradiente de temperatura (**Figura 3.41**). Observando la **Tabla 3.12** puede verse que los valores del potencial de corrosión, E_{corr} , son en general más negativos conforme aumenta la concentración de LiBr de 400 y 700 g/l de LiBr a 992 g/l de LiBr. Así, de acuerdo con la Teoría del Potencial Mixto, el valor del potencial mixto al acoplar los electrodos frío (400 g/l LiBr) y caliente (992 g/l LiBr) de cobre, el potencial termogalvánico, también será más negativo. En todos los casos, los valores de E_{thm} permanecen más o menos constantes con el tiempo de acoplamiento, lo que indica un comportamiento no pasivo.

Potenciales termogalvánicos y coeficiente de Seebeck

Cuando se establece un gradiente de concentración en el sistema, la ecuación general para el potencial termogalvánico, E_{th} , es la ecuación (1.1) (*Capítulo I*), y la expresión del coeficiente de Seebeck viene dada por la ecuación (1.3) (*Capítulo I*). En la **Figura 3.42** se muestra el diagrama de E_{th} vs ΔT para los dos gradientes de concentración estudiados.

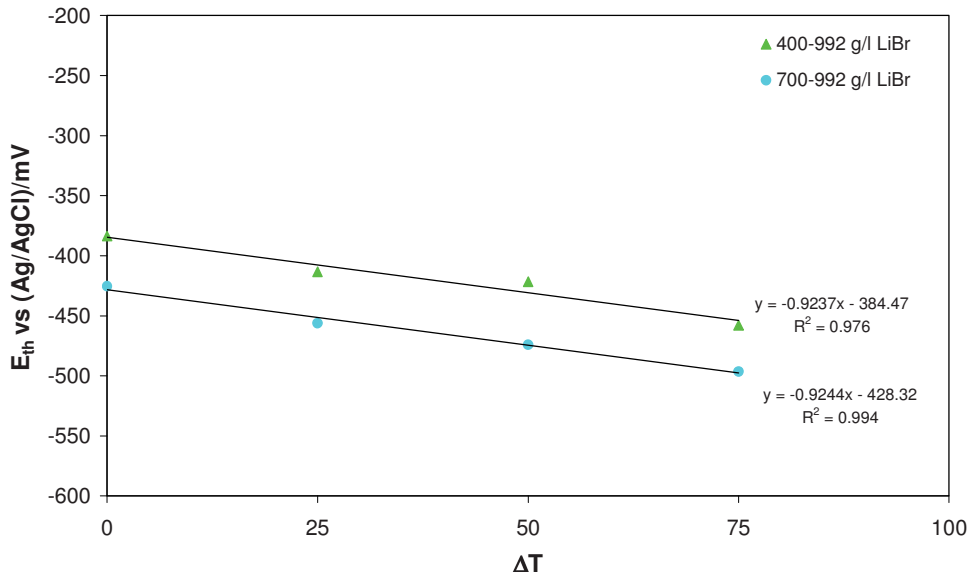


Figura 3.42. Potencial termogalvánico (E_{th}) vs gradiente de temperatura (ΔT) para el cobre, aplicando los dos gradientes de concentración estudiados.

CAPITULO III

En la figura anterior se ve que la representación E_{th} vs ΔT se ajusta a una línea recta, de igual forma que para el resto de casos estudiados hasta ahora. De nuevo se obtienen valores negativos para el coeficiente de Seebeck, lo que indica que el electrodo caliente continúa siendo el ánodo del par termogalvánico después de introducir un gradiente de concentración en el sistema [56], además del gradiente de temperatura ya existente. Asimismo, en este caso con $\Delta C \neq 0$, los valores del coeficiente de Seebeck no varían de forma apreciable, siendo próximos al valor de $1 \text{ mV } ^\circ\text{C}^{-1}$. Estos valores tampoco varían de forma significativa con respecto a los valores obtenidos en los ensayos donde sólo se ha impuesto un gradiente de temperatura (esto es, con $\Delta C=0$), aunque son sensiblemente superiores. Este resultado implica que el hecho de que exista un gradiente de concentración entre las dos semiceldas no tiene un efecto importante sobre el valor del coeficiente de Seebeck. Este resultado contrasta con el obtenido para el caso del Alloy 31 en presencia de un gradiente de concentración, en donde el coeficiente de Seebeck disminuía casi hasta la mitad del valor que tenía en ausencia de gradiente de concentración (sólo con gradiente de temperatura). Puesto que la pasivación del Alloy 31 hace que sean los procesos catódicos los que controlen el comportamiento de la celda termogalvánica, la pasividad es un fenómeno muy importante a la hora de controlar el valor del potencial termogalvánico y su variación con las variables del sistema [40].

Medidas de EIS

La influencia de la presencia de un gradiente de concentración en el sistema termogalvánico sobre la interfase cobre/electrolito se ha estudiado ajustando los resultados experimentales de EIS al circuito eléctrico equivalente mostrado en la **Figura 3.39**. Los valores de los parámetros de dicho circuito para los casos en presencia de un gradiente de concentración se muestran en la **Tablas 3.17** y **3.18**. En la **Figura 3.40** se ha visto que los valores de i_{thm} para aquellos casos en los que existe un gradiente de concentración en el sistema son prácticamente constantes al final del acoplamiento termogalvánico, con lo que se puede garantizar la estabilidad del sistema.

En general, se observa que los valores de resistencia disminuyen con la temperatura. Por otro lado, el valor de R_p tiende a disminuir para ambos electrodos. Así, a pesar de

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

augmentar el espesor δ de la capa de productos de corrosión formada sobre el ánodo del par (electrodo caliente), la resistencia que ofrece dicha capa al transporte de los iones bromuros no se ve incrementada.

En cuanto a la influencia de la existencia de un gradiente de concentración en el sistema termogalvánico, observando las **Tablas 3.14-3.16** y comparando los valores de los parámetros con los de las **Tablas 3.17 y 3.18**, se observa que no hay diferencias con respecto a los órdenes de magnitud de las resistencias, las capacitancias o los espesores de la capa de CuBr. Así pues, se puede decir que no existe una influencia aparente del gradiente de concentración sobre las propiedades de la interfase cobre/electrolito.

Tabla 3.17. Parámetros del circuito equivalente obtenidos al ajustar los resultados experimentales de EIS para el par termogalvánico cobre frío-cobre caliente en presencia del gradiente de concentración 400-992 g/l de LiBr, a diferentes gradientes de temperatura (AAT: antes del acoplamiento termogalvánico; DAT: después del acoplamiento termogalvánico).

Electrodo	$R_S/\Omega \text{ cm}^2$	$R_I/\Omega \text{ cm}^2$	$C_1/F \text{ cm}^2$	n_1	$R_2/\Omega \text{ cm}^2$	$R_P/\Omega \text{ cm}^2$	$C_2/F \text{ cm}^2$	n_2	$\delta/\mu\text{m}$	$\sigma/\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$
<i>25°C-25°C</i>										
Frío (AAT)	1.1	22.5	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.91	527.9	550.4	0.003	0.49	124	192
Caliente (AAT)	1.7	11.6	$2.4 \cdot 10^{-5}$	0.85	319.9	331.5	0.002	0.44	228	93
Frío (DAT)	1.0	1.5	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0.89	51.3	52.8	0.011	0.38	116	24.93
Caliente (DAT)	1.4	2.2	$1.6 \cdot 10^{-5}$	0.89	147.4	149.6	0.008	0.45	437	33.20
<i>25°C-50°C</i>										
Frío (AAT)	1.1	22.5	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.91	527.9	550.4	0.003	0.49	124	192
Caliente (AAT)	1.2	4.9	$3.3 \cdot 10^{-5}$	0.89	79.3	84.2	0.078	0.41	130	619
Frío (DAT)	1.1	9.6	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.87	416.1	425.7	0.003	0.51	124	77
Caliente (DAT)	1.0	16.2	$2.2 \cdot 10^{-5}$	0.89	383.6	399.8	0.024	0.37	242	34
<i>25°C-75°C</i>										
Frío (AAT)	1.1	22.5	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.91	527.9	550.4	0.003	0.49	124	192
Caliente (AAT)	0.9	0.6	$2.2 \cdot 10^{-5}$	0.98	127.1	127.7	0.225	0.43	126	620
Frío (DAT)	1.0	10.2	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.89	226.5	236.7	0.001	0.50	127	33
Caliente (DAT)	0.7	0.2	$3.5 \cdot 10^{-5}$	0.95	47.7	47.9	0.044	0.40	572	51
<i>25°C-100°C</i>										
Frío (AAT)	1.1	22.5	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.91	527.9	550.4	0.003	0.49	124	192
Caliente (AAT)	0.7	1.5	$3.0 \cdot 10^{-5}$	0.96	58.4	59.9	0.011	0.46	260	507
Frío (DAT)	0.9	8.5	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0.90	173.1	181.6	0.001	0.51	150	20
Caliente (DAT)	0.6	1.9	$0.9 \cdot 10^{-5}$	0.95	30.7	32.6	0.003	0.43	364	74

Tabla 3.18. Parámetros del circuito equivalente obtenidos al ajustar los resultados experimentales de EIS para el par termogalvánico cobre frío-cobre caliente en presencia del gradiente de concentración 700-992 g/l de LiBr, a diferentes gradientes de temperatura (AAT: antes del acoplamiento termogalvánico; DAT: después del acoplamiento termogalvánico).

Electrodo	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_f/\Omega \text{ cm}^2$	$C_f/F \text{ cm}^{-2}$	n_f	$R_2/\Omega \text{ cm}^2$	$R_p/\Omega \text{ cm}^2$	$C_2/F \text{ cm}^{-2}$	n_2	$\delta/\mu\text{m}$	$\sigma/\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$
<i>25°C-25°C</i>										
Frío (AAT)	1.3	7.1	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.88	506.9	514.0	0.024	0.48	139	145
Caliente (AAT)	1.7	11.6	$2.4 \cdot 10^{-5}$	0.85	319.9	331.5	0.002	0.44	228	93
Frío (DAT)	1.2	5.7	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0.90	213.4	219.1	0.004	0.46	131	37
Caliente (DAT)	1.6	3.1	$1.4 \cdot 10^{-5}$	0.84	128.4	131.5	0.007	0.42	135	32
<i>25°C-50°C</i>										
Frío (AAT)	1.3	7.1	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.88	506.9	514.0	0.024	0.48	139	145
Caliente (AAT)	1.2	4.9	$3.3 \cdot 10^{-5}$	0.89	79.3	84.2	0.078	0.41	130	619
Frío (DAT)	1.2	22.8	$1.7 \cdot 10^{-5}$	0.90	578.9	601.7	0.001	0.49	152	313
Caliente (DAT)	1.0	12.7	$1.6 \cdot 10^{-5}$	0.93	614.1	626.8	0.040	0.46	311	171
<i>25°C-75°C</i>										
Frío (AAT)	1.3	7.1	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.88	506.9	514.0	0.024	0.48	139	145
Caliente (AAT)	0.9	0.6	$2.2 \cdot 10^{-5}$	0.98	127.1	127.7	0.225	0.43	126	620
Frío (DAT)	1.1	23.0	$1.5 \cdot 10^{-5}$	0.88	255.8	278.8	0.001	0.49	207	61
Caliente (DAT)	0.7	1.6	$1.4 \cdot 10^{-5}$	1.01	55.0	56.6	0.002	0.38	636	319
<i>25°C-100°C</i>										
Frío (AAT)	1.3	7.1	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.88	506.9	514.0	0.024	0.48	139	145
Caliente (AAT)	0.7	1.5	$3.0 \cdot 10^{-5}$	0.96	58.4	59.9	0.011	0.46	260	507
Frío (DAT)	1.1	15.2	$1.3 \cdot 10^{-5}$	0.86	151.6	166.8	0.001	0.50	239	47
Caliente (DAT)	0.6	0.5	$2.1 \cdot 10^{-5}$	0.95	25.2	25.7	0.001	0.38	481	129

III.4.3. Influencia de la corrosión termogalvánica sobre el acoplamiento galvánico del Alloy 31 y el cobre en condiciones reales de operación.

Una vez estudiada la corrosión termogalvánica para el Alloy 31 y el cobre por separado, el último paso es investigar la influencia de la aparición de un gradiente de temperatura (que llevará a la aparición de la corrosión termogalvánica) sobre el sistema galvánico Alloy 31- cobre. Así, se han de seleccionar unas condiciones de trabajo que sean similares a las condiciones de operación reales en el interior de las máquinas de absorción de LiBr. En los intercambiadores de calor (construidos generalmente de cobre) existentes entre el generador (o generadores, si la máquina de absorción es de doble efecto o superior)

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

y el absorbedor (ver **Figura 1.2** y **Figura 1.4**), se alcanzan temperaturas muy elevadas, llegando a superar los 100° C en máquinas de absorción con más de un efecto. Además, por estos intercambiadores de calor circulan disoluciones muy concentradas de LiBr. Así pues, para estudiar la influencia de los gradientes de temperatura sobre la corrosión galvánica y termogalvánica del par Alloy 31 (electrodo frío) – cobre (electrodo caliente), se usará una disolución de 992 g/l de LiBr, con cuatro gradientes de temperatura distintos (25-25° C, 25-50° C, 25-75° C y 25-100° C).

En las **Figuras 3.43** y **3.44** se muestran los valores medios de densidad de corriente termogalvánica, i_{thm} , y del potencial termogalvánico, E_{thm} , durante las 6 horas de ensayo para el par Alloy 31 (electrodo frío) – cobre (electrodo caliente).

En la **Figura 3.43a** se observa que la introducción de un gradiente de temperatura en el par galvánico Alloy 31 – cobre favorece el comportamiento anódico del cobre (electrodo caliente), ya que los valores de la densidad de corriente termogalvánica son negativos al aumentar ΔT . Sin embargo, también se observa claramente que los valores de i_{thm} para el sistema Alloy 31 frío – cobre caliente, son significativamente inferiores (en valor absoluto) a los valores para el caso donde sólo existe corrosión termogalvánica entre un electrodo de cobre caliente y otro frío (**Figura 3.43b**). En el caso del potencial termogalvánico (**Figura 3.44**) se observa que los valores de E_{thm} son inferiores (en valor absoluto) en el sistema Alloy 31 frío – cobre caliente. De acuerdo con la Teoría del Potencial Mixto, puesto que el valor de E_{corr} para el Alloy 31 en la disolución de 992 g/l de LiBr a 25° C (-770 mV, **Tabla 3.6**) es más negativo que los valores de E_{corr} para el cobre en la misma disolución y a distintas temperaturas (-481 mV a 25° C, -463 mV a 25° C, -490 mV a 75° C y -519 mV a 100° C, **Tabla 3.12**), el Alloy 31 frío debería ser el miembro anódico del par. Sin embargo, tal y como se ha visto en las secciones anteriores, la formación de una película pasiva estable y altamente protectora sobre la superficie del Alloy 31 hace que se invierta la polaridad, con lo que el electrodo caliente de cobre se convierte en el ánodo del par.

CAPITULO III

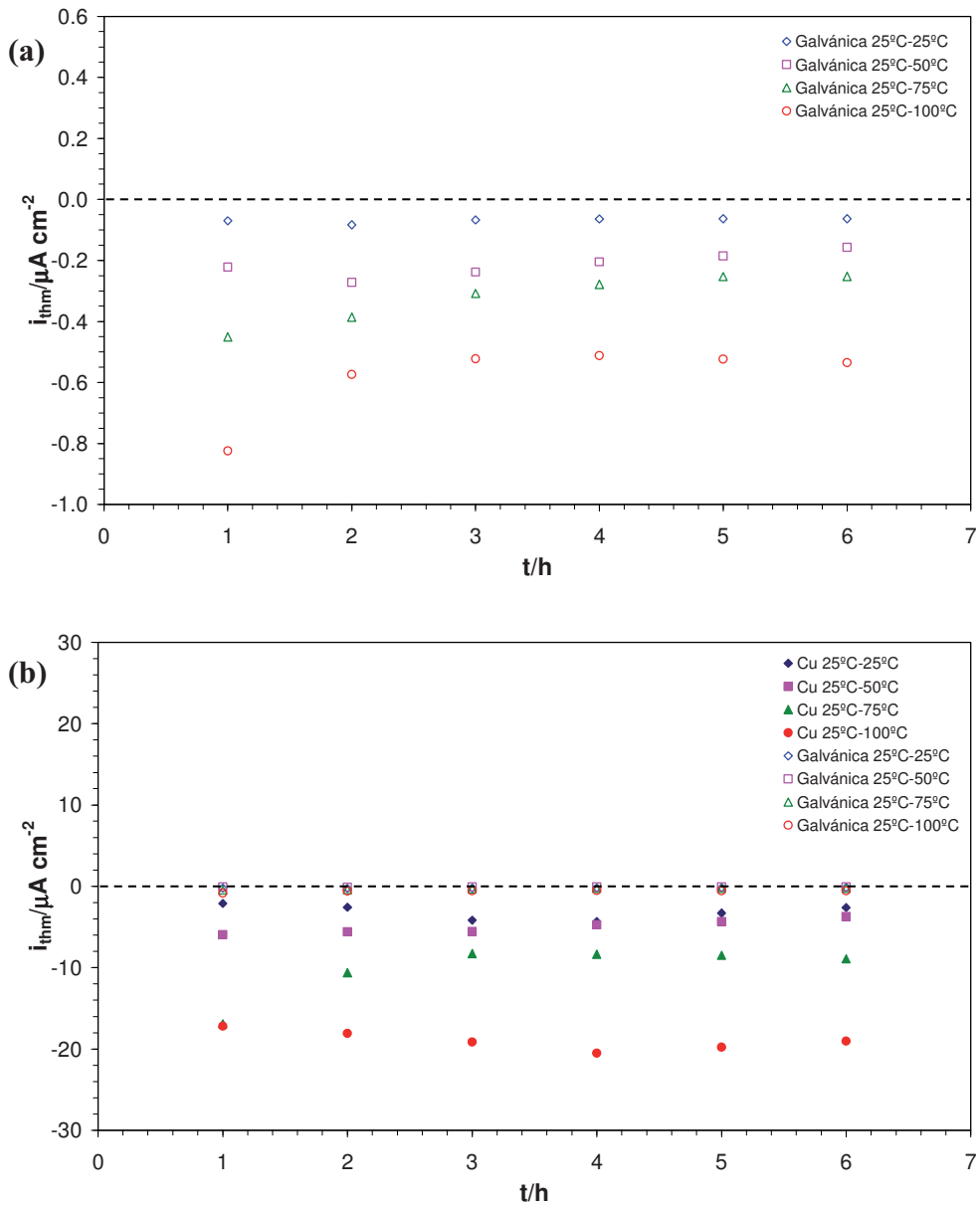


Figura 3.43. Valores medios de la densidad de corriente termogalvánica del par Alloy 31 frío-cobre caliente durante cada hora de ensayo a diferentes gradientes de temperatura y en una disolución de 992 g/l de LiBr (a); se muestran también, para comparar, los valores obtenidos en la sección anterior para el caso del cobre con 992 g/l de LiBr en ambas semiceldas.

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

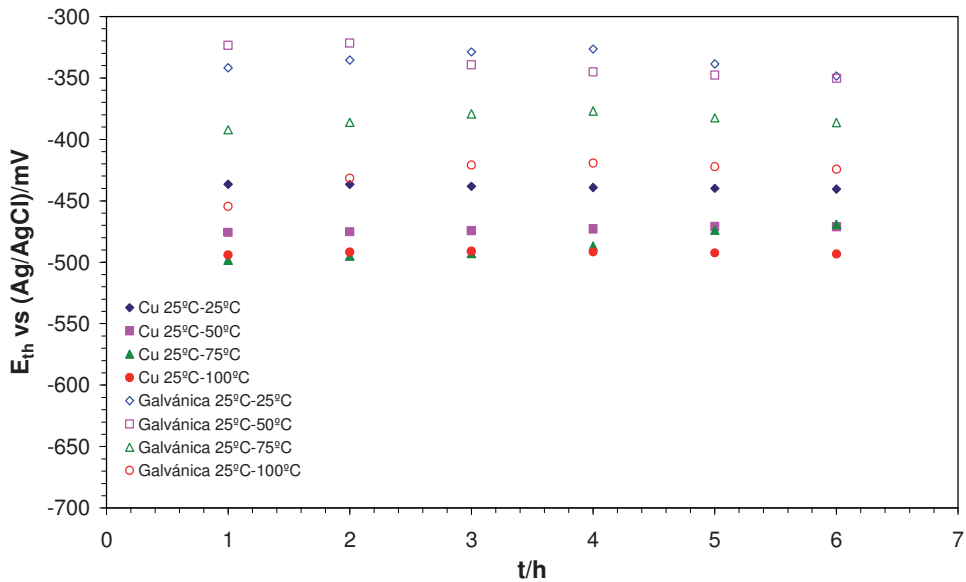


Figura 3.44. Valores medios del potencial termogalvánico del par Alloy 31 frío-cobre caliente durante cada hora de ensayo a diferentes gradientes de temperatura y en una disolución de 992 g/l de LiBr. Se muestran también, para comparar, los valores obtenidos en la sección anterior para el caso del cobre con 992 g/l de LiBr en ambas semiceldas.

El hecho de que los valores de i_{thm} sean mucho menores para el sistema Alloy 31 frío – cobre caliente que para el sistema cobre frío – cobre caliente se puede explicar teniendo en cuenta lo expuesto más arriba. Termodinámicamente, el Alloy 31 debería ser el miembro anódico del par, pero la formación de la película pasiva (aspectos cinéticos) invierte la polaridad del sistema. Además, de acuerdo con los valores de E_{corr} presentados en la **Tabla 3.6** y los resultados mostrados en la **Figura 3.20**, el incremento de la temperatura del Alloy 31 favorece su comportamiento catódico.

Así, en la **Figura 3.45** se muestran los valores medios de i_{thm} para las seis horas de acoplamiento entre un electrodo de cobre caliente (a 100° C) y un electrodo de Alloy 31 más frío (75° C) en una disolución de 992 g/l de LiBr.

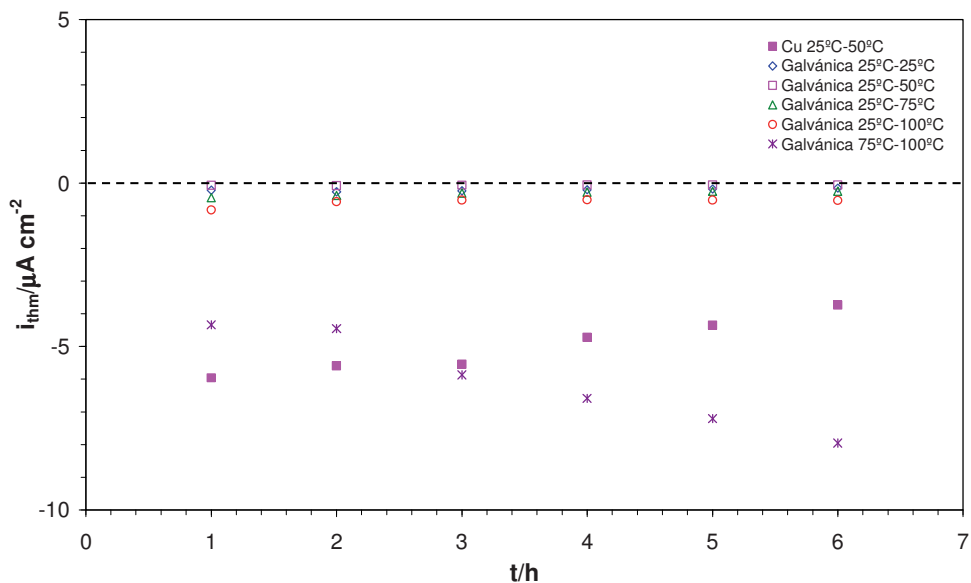


Figura 3.45. Valores medios de la densidad de corriente termogalvánica del par Alloy 31 (75° C)-cobre (100° C) durante cada hora de ensayo, en una disolución de 992 g/l de LiBr. Se muestran también, para comparar, los valores obtenidos para el sistema Alloy 31 frío – cobre caliente en 992 g/l LiBr y para el caso del cobre con un gradiente de temperatura de 25-50°, en 992 g/l LiBr.

En esta figura se aprecia claramente como al aumentar la temperatura del compartimento frío donde se encuentra el Alloy 31 y favorecer así su comportamiento catódico, el comportamiento anódico del electrodo de cobre caliente también se favorece, incrementándose i_{thm} (en valor absoluto). De esta manera, pese a que el gradiente de temperatura en este caso es de sólo 25 unidades, la velocidad de corrosión del electrodo de cobre caliente es muy superior a la existente cuando el electrodo frío de Alloy 31 se mantiene a 25° C, pese a que en este último caso el gradiente de temperatura es mayor. En este caso, se observa también que los valores de i_{thm} se aproximan bastante a los obtenidos para el sistema cobre (25° C) – cobre (50° C). Así pues, pese a reducir el valor del gradiente de temperatura existente entre los dos compartimentos, la velocidad de corrosión del ánodo de cobre caliente aumenta de forma significativa, ya que al aumentar la temperatura del compartimento frío se está favoreciendo el comportamiento catódico del Alloy 31.

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

Este último resultado, junto con todos los obtenidos anteriormente, es muy importante a la hora de diseñar intercambiadores de calor en máquinas de absorción de LiBr, especialmente en máquinas de más de un efecto, donde se alcanzan temperaturas bastante superiores a los 100° C. Aunque es imposible diseñar intercambiadores de calor en los que todas sus superficies se encuentren a la misma temperatura, durante el diseño de las máquinas de absorción se deberá de tomar la precaución de minimizar los gradientes de temperatura, especialmente en el caso del cobre, ya que se ha visto que la aparición de efectos termogalvánico puede ser bastante perjudicial. Por otro lado, si existieran acoplamientos galvánicos entre el cobre que forma dichos intercambiadores de calor y el Alloy 31 (u otro material con buenas propiedades pasivas) que se emplea como material estructural en dichas instalaciones, la principal precaución que se debería de tomar sería tratar de mantener la temperatura de las partes de las máquinas construidas con materiales pasivables al nivel más bajo posible. De esta manera se estaría aumentando el gradiente de temperatura existente entre las partes frías y calientes del sistema, lo que a priori puede parecer contraproducente. Sin embargo, de acuerdo con los últimos resultados obtenidos (**Figura 3.45**) es bastante más peligroso trabajar con bajos gradientes de temperatura si las partes pasivables del sistema se encuentran a elevada temperatura.

III.5. CONCLUSIONES

- Para el caso del Alloy 31, E_{corr} se desplaza hacia valores más positivos y i_{corr} aumenta al incrementar la temperatura. Este incremento en el potencial y la densidad de corriente de corrosión está relacionado con el incremento en las densidades de corriente catódicas y, consecuentemente, con el aumento de la velocidad de la reacción catódica con la temperatura.
- De acuerdo con los resultados de ZRA obtenidos para el Alloy 31 en presencia de un gradiente de temperatura, se puede concluir que el electrodo frío del par termogalvánico es el ánodo en todos los experimentos realizados. Además, el carácter anódico del electrodo frío aumenta conforme aumenta la temperatura de la semicelda caliente. No obstante, los bajos valores de i_{thm} indican que la corrosión termogalvánica del Alloy 31 no es severa.

CAPITULO III

- Los coeficientes de Seebeck positivos obtenidos en este estudio confirman que el electrodo frío de la celda termogalvánica actúa de ánodo del par en todas las disoluciones de LiBr ensayadas.
- El fenómeno de pasividad es muy importante, ya que la presencia de la película pasiva sobre el Alloy 31 hace que la influencia de la temperatura sea más marcada sobre los procesos catódicos y que, por tanto, sean estos procesos los que controlen el comportamiento de la celda termogalvánica.
- Las características de las películas pasivas formadas sobre la superficie de los electrodos caliente (cátodo) y frío (ánodo) de Alloy 31 mejoran con el tiempo de inmersión. Estos resultados son especialmente significativos para el electrodo frío, que es el ánodo del par termogalvánico. Para el electrodo caliente (el cátodo del par), la mejora de las características de la película pasiva tras las 6 horas de acoplamiento termogalvánico es bastante menos significativa que para el electrodo frío. La película pasiva formada sobre el miembro anódico del par durante las 6 horas de ensayo desarrolla mejores propiedades protectoras que la formada sobre la superficie del cátodo.
- En el caso de introducir un gradiente de concentración al sistema Alloy 31 frío – Alloy 31 caliente, los valores de i_{lim} que se obtienen son inferiores si se comparan con los casos en donde $\Delta C = 0$. Estos resultados indican que el hecho de concentrar el electrolito en la semicelda caliente reduce el carácter anódico del electrodo frío.
- Para el caso del cobre, los valores de E_{corr} se desplazan hacia valores más negativos a medida que aumenta la temperatura del sistema, mientras que los valores de i_{corr} aumentan en general con la temperatura, indicando que se favorece el proceso de corrosión del cobre.

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

- Los resultados de ZRA para el cobre muestran que el miembro anódico del par termogalvánico es el electrodo caliente de cobre. Además, cuanto mayor es la temperatura de la semicelda caliente, más severa es la corrosión termogalvánica. La densidad de corriente termogalvánica también se hace más negativa o permanece constante con el tiempo de acoplamiento, indicando que los productos de corrosión formados sobre la superficie del ánodo caliente no son capaces de proteger la superficie del cobre contra su disolución. Los valores de i_{thm} indican que la corrosión termogalvánica del cobre en disoluciones concentradas de LiBr es severa, y debe tenerse en cuenta a la hora de diseñar intercambiadores de calor en las plantas de absorción de LiBr.
- Los coeficientes de Seebeck negativos obtenidos para el caso del cobre indican que el electrodo caliente de la celda termogalvánica actúa de ánodo del par en todas las disoluciones de LiBr ensayadas.
- La capa superficial formada sobre los electrodos de cobre tiende a crecer a medida que la electrodisolución progresa en el ánodo, mientras que crece en menor medida en la superficie del cátodo, donde además esta capa puede reducirse electroquímicamente durante el tiempo de acoplamiento. Los valores de la capacitancia de la capa superficial son muy elevados, del orden de 10^{-3} - 10^{-2} F cm², lo que significa que esta capa de productos de corrosión carece de propiedades aislantes. Esto, junto con los valores relativamente bajos de la resistencia de dicha capa, verifica su alto grado de defectos y sus bajas propiedades protectoras.
- Al introducir en el sistema cobre frío – cobre caliente un gradiente de concentración, los valores de i_{thm} son similares (400 g/l LiBr) o inferiores (700 g/l LiBr) a los valores obtenidos en el caso de $\Delta C = 0$. Estos resultados indican que el hecho de concentrar el electrolito en la semicelda caliente reduce ligeramente el carácter anódico del electrodo caliente.

CAPITULO III

- Al introducir un efecto galvánico al acoplamiento termogalvánico (par Alloy 31 frío – cobre caliente), los valores de i_{thm} son significativamente inferiores (en valor absoluto) a los valores obtenidos en el caso donde sólo existe corrosión termogalvánica entre un electrodo de cobre caliente y otro frío. Sin embargo, si se reduce el gradiente de temperatura debido a un aumento en la temperatura del compartimento frío del Alloy 31, se observa que la corrosión termogalvánica sobre el ánodo caliente de cobre se agrava significativamente, debido a que se está favoreciendo el comportamiento catódico del electrodo de Alloy 31 con un aumento de la temperatura.

- En los intercambiadores de calor fabricados con cobre, se deberá de tomar la precaución de minimizar los gradientes de temperatura, ya que se ha visto que la aparición de efectos termogalvánicos puede ser bastante perjudicial para este metal. Al acoplar eléctricamente el cobre con el Alloy 31 (u otros materiales pasivables), hay que tener en cuenta que un aumento en la temperatura del Alloy 31 favorece su comportamiento catódico y puede agravar seriamente los problemas de corrosión termogalvánica del cobre, pese a que de esta manera se está trabajando con valores absolutos de ΔT inferiores.

III.6. REFERENCIAS

- [1] G. Grundmeier, A. Simoes, *Encyclopedia of Electrochemistry*, Volume 4, Corrosion and Oxide Films, A. J. Bard, M. Stratmann, and G. S. Frankel, (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [2] L. B. Kriksunov, CORROSION 98, Paper No. 418. 1998. Houston, TX, NACE International.
- [3] U. B. Holeschovsky, *Analysis of Flooded Flow Fuel Cells and Thermogalvanic Generators*, Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1994.
- [4] H. Levin, C. F. Bonilla, J. Electrochem. Soc. 98 (1951) 388-394.
- [5] J. Josserand, V. Devaud, G. Lagger, H. Jensen, H. H. Girault, J. Electroanal. Chem. 565 (2004) 65-75.

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

- [6] R. P. Rastogi, *Introduction to Non-equilibrium Physical Chemistry: Towards Complexity and Non-linear Science*, Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [7] B. E. Conway, D. P. Wilkinson, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 997-1013.
- [8] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, NY, 2001.
- [9] P. H. Rieger, *Electrochemistry*, Chapman & Hall, New York, NY, 1994.
- [10] V. Ashworth, P. J. Boden, *Corros. Sci.* 14 (1974) 183-197.
- [11] J. W. Tester. *Evaluation of Thermogalvanic Cells for the Conversion of Heat to Electricity*. 92-007, 1-19. 15-11-1992. MIT Energy Lab. MIT-EL.
- [12] R. Hu, B. A. Cola, N. Haram, J. N. Barisci, S. Lee, S. Stoughton, G. Wallace, C. Too, M. Thomas, A. Gestos, M. E. d. Cruz, J. P. Ferraris, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, *Nano Lett.* 10 (2010) 838-846.
- [13] J. C. Verhoef, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta* 23 (1978) 433-438.
- [14] V. S. Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2006.
- [15] D. S. Carr, C. F. Bonilla, *J. Electrochem. Soc.* 99 (1952) 475-482.
- [16] K. Szabó, E. Földesi, *J. Electroanal. Chem.* 452 (1998) 107-111.
- [17] H. H. Uhlig, O. F. Noss Jr., *Corrosion* 6 (1950) 140-143.
- [18] N. E. Berry, *Corrosion* 11 (1946) 261-267.
- [19] V. G. Ereneta, *Corros. Sci.* 19 (1979) 507-520.
- [20] T. I. Quickenden, C. F. Vernon, *Solar Energy* 36 (1986) 63-72.
- [21] A. J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels*, John Wiley & Sons, 1996.
- [22] A. A. Hermas, K. Ogura, S. Takagi, T. Adachi, *Corrosion* 51 (1995) 3-10.
- [23] Nicrofer® 3127 hMo - alloy 31: *Material Data Sheet* No. 4031, ThyssenKrupp VDMGmbH. 2002.
- [24] P. A. Schweitzer, *Corrosion Engineering Handbook: Fundamentals of Metallic Corrosion*, CRC Press, Boca Ratón, FL., 2007.

CAPITULO III

- [25] D.R.Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2008.
- [26] R. Leiva-García, M. J. Muñoz-Portero, J. García-Antón, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 442-460.
- [27] E. Blasco-Tamarit, A. Igual-Muñoz, J. García-Antón, D. García-García, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1848-1857.
- [28] E. Blasco-Tamarit, D. M. García-García, J. García-Antón, *Corros. Sci.* 53 (2011) 784-795.
- [29] R. Leiva-García, M. J. Muñoz-Portero, J. García-Antón, *Corros. Sci.* 52 (2010) 950-959.
- [30] R. Sánchez-Tovar, M. T. Montañés, J. García-Antón, *Corros. Sci.* 52 (2010) 722-733.
- [31] A. Neville, T. Hodgkiess, *Corros. Sci.* 38 (1996) 927-956.
- [32] R. M. Fernández-Domene, E. Blasco-Tamarit, D. M. García-García, J. García-Antón, *Electrochim. Acta* 95 (2013) 1-11.
- [33] E. A. Abd El Meguid, N. K. Awad, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1134-1139.
- [34] R. M. Fernández-Domene, E. Blasco-Tamarit, D. M. García-García, J. García-Antón, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3453-3464.
- [35] A. Igual-Muñoz, J. García-Antón, J. L. Guiñón, V. Pérez-Herranz, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3349-3374.
- [36] C. T. Kwok, H. C. Man, L. K. Leung, *Wear* 211 (1997) 84-93.
- [37] J. J. Park, S. I. Pyun, S. B. Lee, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 281-292.
- [38] R. M. Carranza, M. G. Alvarez, *Corros. Sci.* 38 (1996) 909-925.
- [39] K. Park, S. Ahn, H. Kwon, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 1662-1669.
- [40] V. Ashworth, P. J. Boden, *Corros. Sci.* 14 (1974) 199-208.
- [41] E. Blasco-Tamarit, A. Igual-Muñoz, J. García-Antón, D. García-García, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1000-1026.
- [42] R. M. Carranza, J. R. Galvele, *Corros. Sci.* 28 (1988) 233-249.
- [43] G. T. Burstein, P. I. Marshall, *Corros. Sci.* 23 (1983) 125-137.

- [44] E. Blasco-Tamarit, A. Igual-Muñoz, J. García-Antón, D. García-García, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3590-3598.
- [45] D. S. Dunn, G. A. Cragolino, N. Sridhar, *Corrosion* 56 (2000) 598-610.
- [46] E. Blasco-Tamarit, A. Igual-Muñoz, J. García-Antón, *Corros. Sci.* 49 (2007) 4472-4490.
- [47] A. Legat, V. Dolecek, *Corrosion* 54 (1995) 295-300.
- [48] F. Mansfeld, Z. Sun, *Corrosion* 55 (1999) 915-918.
- [49] V. Ashworth, P. J. Boden, *Corros. Sci.* 14 (1974) 209-224.
- [50] J. C. Rushing, M. Edwards, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1883-1894.
- [51] R. M. Fernández-Domene, E. Blasco-Tamarit, D. M. García-García, J. García-Antón, *Corros. Sci.* 63 (2012) 304-315.
- [52] G. E. C. Bell, M. J. Schiff, D. F. Wilson, *CORROSION* 97, Paper No. 568. 1997. Houston, TX, NACE International.
- [53] E. Blasco-Tamarit, A. Igual-Muñoz, J. García-Antón, D. M. García-García, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1095-1102.
- [54] P. J. Boden, *Corrosion and Corrosion Control* vol. 1, L. L. Shreir and R. A. Jarman, (eds.), Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994.
- [55] R. Schneebaum, B. R. Sundheim, *Discuss. Faraday Soc.* 32 (1961) 197-202.
- [56] S. O. Kasap. *Thermoelectric Effects in Metals: Thermocouples*. <http://materials.usask.ca/samples/Thermoelectric-Seebeck.pdf>, 2001.
- [57] D. D. Macdonald, A. C. Scott, P. Wentreck, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 1618-1624.
- [58] C. Valero Vidal, A. Igual-Muñoz, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 8445-8452.
- [59] S. L. d. Assis, S. Wolynech, I. Costa, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1815-1819.
- [60] A. Igual-Muñoz, J. García-Antón, J. L. Guiñón, V. Pérez-Herranz, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3200-3225.
- [61] J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1143-1153.
- [62] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J. P. Millet, B. Normand, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 1076-1084.

CAPITULO III

- [63] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, R. Losada, X. R. Nóvoa, G. Pena, M. C. Pérez, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1881-1890.
- [64] L. Freire, M. J. Carmezim, M. G. S. Ferreira, M. F. Montemor, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6174-6181.
- [65] N. E. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, *Corros. Sci.* 37 (1995) 1809-1822.
- [66] J. Pan, C. Leygraf, R. F. A. Jargelius-Pettersson, J. Linden, *Oxid. Met.* 50 (1998) 431-455.
- [67] M. Da Cunha Belo, N. E. Hakiki, M. G. S. Ferreira, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2473-2481.
- [68] M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, N. E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1635-1650.
- [69] M. G. S. Ferreira, N. E. Hakiki, G. Goodlet, S. Faty, A. M. P. Simoes, M. Da Cunha Belo, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3767-3776.
- [70] H. H. Ge, G. D. Zhou, W. Q. Wu, *Appl. Surf. Sci.* 211 (2003) 321-334.
- [71] G. Rondelli, P. Torricelli, M. Fini, R. Giardino, *Biomaterials* 26 (2005) 739-744.
- [72] M. J. Carmezim, A. M. P. Simoes, M. F. Montemor, M. Da Cunha Belo, *Corros. Sci.* 47 (2005) 581-591.
- [73] B. C. Wang, J. h. Zhu, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 239-243.
- [74] A. Igual-Muñoz, J. García-Antón, J. L. Guiñón, V. Pérez-Herranz, *Corros. Sci.* 48 (2006) 4127-4151.
- [75] M. Sánchez, J. Gregori, C. Alonso, J. J. García-Jareño, H. Takenouti, F. Vicente, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7634-7641.
- [76] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2008.
- [77] N. P. Cosman, K. Fatih, S. G. Roscoe, *J. Electroanal. Chem.* 574 (2005) 261-271.
- [78] A. Kocijan, D. K. Merl, M. Jenko, *Corros. Sci.* 53 (2011) 776-783.
- [79] D. D. Macdonald, A. Sun, N. Priyantha, P. Jayaweera, *J. Electroanal. Chem.* 572 (2004) 421-431.

- [80] D. D. Macdonald, M. C. H. McKubre, *Applications of Impedance Spectroscopy*, E. Barsoukov, J. R. Macdonald (eds.), *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications*, Wiley-Interscience, 2ª edición, 2005.
- [81] T. L. S. Wijesinghe, D. J. Blackwood, *Corros. Sci.* 50 (2008) 23-34.
- [82] D. Wallinder, J. Pan, C. Leygraf, A. Delblanc-Bauer, *Corros. Sci.* 41 (1998) 275-289.
- [83] Y. X. Qiao, Y. G. Zheng, W. Ke, P. C. Okafor, *Corros. Sci.* 51 (2009) 979-986.
- [84] H. Zhang, Y. L. Zhao, Z. D. Jiang, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3370-3374.
- [85] C.-O. A. Olsson, D. Landolt, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1093-1104.
- [86] M. Itagaki, Y. Hirata, K. Watanabe, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1023-1036.
- [87] T. Aben, D. Tromans, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 398-404.
- [88] M. J. Muñoz-Portero, J. García-Antón, J. L. Guiñón, V. Pérez-Herranz, *Corrosion* 61 (2005) 464-472.
- [89] D. Tromans, J. C. Silva, *Corrosion* 53 (1997) 171-178.
- [90] H. P. Lee, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2035-2043.
- [91] F. K. Crundwell, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 2135-2141.
- [92] A. V. Benedeti, P. T. A. Sumodjo, K. Nobe, P. L. Cabot, W. G. Proud, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 2657-2668.
- [93] H. Y. Ma, C. Yang, S. H. Chen, Y. L. Jiao, S. X. Huang, D. G. Li, J. L. Luo, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 4277-4289.
- [94] Y. G. Chun, S. I. Pyun, C. H. Kim, *Mater. Lett.* 20 (1994) 265-270.
- [95] D. Q. Zhang, L. X. Gao, G. D. Zhou, *Appl. Surf. Sci.* 225 (2004) 287-293.
- [96] K. F. Khaled, *Mater. Chem. Phys.* 125 (2011) 427-433.
- [97] W. Li, L. Hu, S. Zhang, B. Hou, *Corros. Sci.* 53 (2011) 735-745.
- [98] L. Brossard, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 1847-1849.
- [99] J. Y. Josefowicz, L. Xie, G. C. Farrington, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11995-11998.

CAPITULO III

- [100] O. E. Barcia, O. R. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2825-2832.
- [101] E. M. Sherif, S. M. Park, Electrochim. Acta 51 (2006) 4665-4673.
- [102] H. Otmacic, E. Stupnisek-Lisac, Electrochim. Acta 48 (2003) 985-991.
- [103] G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, Corros. Sci. 46 (2004) 109-135.
- [104] R. Vera, F. Bastidas, M. Villarroel, A. Oliva, A. Molinari, D. Ramírez, R. del Río, Corros. Sci. 50 (2008) 729-736.
- [105] S. M. Milic, M. M. Antonijevic, Corros. Sci. 51 (2009) 28-34.
- [106] H. Otmacic Curkovic, E. Stupnisek-Lisac, H. Takenouti, Corros. Sci. 52 (2010) 398-405.
- [107] G. Kear, B. D. Barker, K. Stokes, F. C. Walsh, J. Appl. Electrochem. 34 (2004) 659-669.
- [108] M. J. Muñoz-Portero, J. García-Antón, J. L. Guiñón, V. Pérez-Herranz, Corrosion 62 (2006) 1018-1027.
- [109] M. M. Antonijevic, S. M. Milic, M. B. Petrovic, Corros. Sci. 51 (2009) 1228-1237.
- [110] J. R. Scully and R. G. Kelly, Corrosion: *Fundamentals, Testing and Protection*, Vol. 13, ASM Handbook, S. D. Cramer and Jr. B. S. Covino, (eds.), ASM International, 2003.
- [111] E. S. Sherif, R. M. Erasmus, J. D. Comins, Corros. Sci. 50 (2008) 3439-3445.
- [112] Y. Van Ingelgem, A. Hubin, J. Vereecken, Electrochim. Acta 52 (2007) 7642-7650.
- [113] R. M. El-Sherif, K. M. Ismail, W. A. Badawy, Electrochim. Acta 49 (2004) 5139-5150.
- [114] Y. Van Ingelgem, E. Tourwé, J. Vereecken, A. Hubin, Electrochim. Acta 53 (2008) 7523-7530.
- [115] K. M. Ismail, A. M. Fathi, W. A. Badawy, Corros. Sci. 48 (2006) 1912-1925.
- [116] W. A. Badawy, K. M. Ismail, A. M. Fathi, Electrochim. Acta 50 (2005) 3603-3608.

Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre

- [117] J. P. Diard, J. M. Le Canut, B. Le Gorrec, C. Montella, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 2485-2501.
- [118] C. Deslouis, O. R. Mattos, M. M. Musiani, B. Tribollet, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 2781-2783.
- [119] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, NY, 2002.

IV

Pasividad del Alloy 31. Modelo de formación.

Iron wire, as M. Schoenbein has stated, when put alone into strong nitric acid, either wholly or partly immersed, acquires the peculiar inactive state [...] When the iron is in this peculiar inactive state, as M. Schoenbein has stated, there is not the least action between it and the nitric acid [...] It might at first be supposed, that in consequence of the peculiar state of the iron, there was some obstacle, not merely to the formation of a current, but to the passage of one [...] My strong impression is that the surface of the iron is oxidized, or that the superficial particles of the metal are in such relation to the oxygen of the electrolyte as to be equivalent to an oxidation [...] Why the superficial film of oxide which I suppose to be formed when the iron is brought into the peculiar state by voltaic association, or occasionally by immersion alone into nitric acid, is not dissolved by the acid, is I presume dependent upon the peculiarities of this oxide

Michael Faraday (1791-1867)

C.F. Schonbein and M. Faraday, *Phil. Mag.* 9, 53, 57, 122 (1836)

Con este capítulo empieza la segunda parte de esta Tesis Doctoral, donde se realiza un estudio detallado sobre la pasividad del Alloy 31 en disoluciones concentradas de LiBr y a distintas temperaturas. En este capítulo se abordará el proceso de formación y crecimiento de una película pasiva estable sobre la superficie del Alloy 31 mediante curvas de polarización potenciodinámicas y ensayos potencioestáticos de pasivación, analizando la influencia de la temperatura sobre los factores cinéticos que controlan el fenómeno de la pasividad. Este estudio se realizará en el marco de un modelo teórico, el *Point Defect Model* (PDM), cuyas principales características se han descrito en profundidad en el *Capítulo I (Sección I.4)*.

CAPITULO IV

IV.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

IV.1.1. Materiales empleados y disoluciones de trabajo.

El material empleado en los estudios de pasividad ha sido el Alloy 31, cuya composición se ha indicado en la **Tabla 3.2**. El diseño de los electrodos de trabajo es el mismo que el explicado en el capítulo anterior.

En cuanto a las disoluciones de trabajo empleadas, se han elegido tres disoluciones de LiBr: 400, 700 y 992 g/l de LiBr (4.61, 8.06 y 11.42 M, respectivamente), en condiciones sin oxígeno (atmósfera de N₂) y a diferentes temperaturas (25, 50, 75 y 100° C).

IV.1.2. Descripción de los ensayos realizados para el estudio de la pasivación del Alloy 31.

Todos los ensayos electroquímicos se han realizado usando un potencióstato Autolab PGSTAT302N. Los potenciales del electrodo de trabajo se han medido con respecto a un electrodo de referencia Ag/AgCl 3M KCl, usando un electrodo de platino como electrodo auxiliar. En todos los casos se ha creado una atmósfera inerte burbujeando N₂ en las disoluciones de LiBr antes de los ensayos y sobre el electrolito durante la realización de los mismos.

IV.1.2.1. Determinación de la polarizabilidad de la interfase película/electrolito, α .

Para la determinación de la polarizabilidad de la interfase película/electrolito, α , se han realizado curvas de polarización potenciodinámicas a varias concentraciones de LiBr, desde 100 hasta 992 g/l (de 1.15 a 11.42 M, respectivamente) y a las temperaturas de 25, 50, 75 y 100° C (la temperatura de 100° C sólo se ha alcanzado con las disoluciones de 700 y 992 g/l, ya que a concentraciones inferiores se observaron signos de ebullición). Las curvas de polarización se han trazado siguiendo el mismo procedimiento explicado en el *Capítulo III*, realizando un barrido de potencial desde un valor -150 mV con respecto al potencial a circuito abierto hacia valores más positivos, a una velocidad de 0.5 mV/s. Para garantizar la

Pasividad del Alloy 31. Modelo de formación

reproducibilidad de los resultados obtenidos, todas las curvas se han repetido, al menos, tres veces. A partir de las curvas de polarización se ha obtenido el valor del potencial de picadura, E_p (para $i = 100 \mu\text{A cm}^{-2}$), a cada una de las concentraciones de LiBr, con la finalidad de obtener el valor de α a partir de una relación entre ambos parámetros que se describirá en los resultados.

IV.1.2.2. Ensayos potencioestáticos de pasivación.

Los ensayos potencioestáticos de pasivación se han realizado en disoluciones de 400, 700 y 992 g/l de LiBr, a distintas temperaturas (25, 50 y 75 °C en la disolución de 400 g/l de LiBr, ya que a 100 °C la disolución mostraba signos de ebullición; 25, 50, 75 y 100 °C en las disoluciones de 700 y 992 g/l de LiBr). El pH de las disoluciones es de 6.80.

Previamente a la aplicación del potencial de formación de la película pasiva, los electrodos de trabajo se han sometido a un potencial catódico de $-0.8 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 30 minutos, para crear así condiciones iniciales reproducibles. Posteriormente, se ha aplicado un escalón de potencial desde el valor de $-0.8 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ hasta los diferentes potenciales anódicos de formación, todos ellos dentro de la región de pasividad de las diferentes curvas de polarización (ver **Figura 3.18** del *Capítulo III*). Los ensayos se han repetido un mínimo de tres veces, para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

Durante los ensayos potencioestáticos se ha registrado la densidad de corriente con el tiempo. Tras el proceso de pasivación de la superficie del Alloy 31, se ha obtenido el valor de la densidad de corriente en el estado estacionario, i_{SS} . Este parámetro es muy importante desde el punto de vista de la modelización del fenómeno de pasividad en el marco del PDM, ya que su dependencia con el potencial de formación o el pH proporciona una serie de criterios de diagnóstico que permiten cuantificar parámetros valiosos para la cinética de formación de la película pasiva y estudiar la influencia de la temperatura sobre dichos parámetros.

IV.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.2.1. Cálculo de la polarizabilidad de la interfase película/electrolito, α .

La polarizabilidad de la interfase película/electrolito, α , es un parámetro muy importante para el estudio de un sistema metal/película pasiva/electrolito, ya que su valor no sólo representa la distribución de potencial en las interfaces (ver **Figura 1.12**), sino que también da información sobre las propiedades eléctricas de la película pasiva. Por ejemplo, un valor de α próximo a cero indicaría que apenas existe caída de potencial en la interfase película/electrolito (a través de la doble capa eléctrica) y que la película pasiva se comporta como un semiconductor relativamente poco dopado, con muy buenas propiedades aislantes.

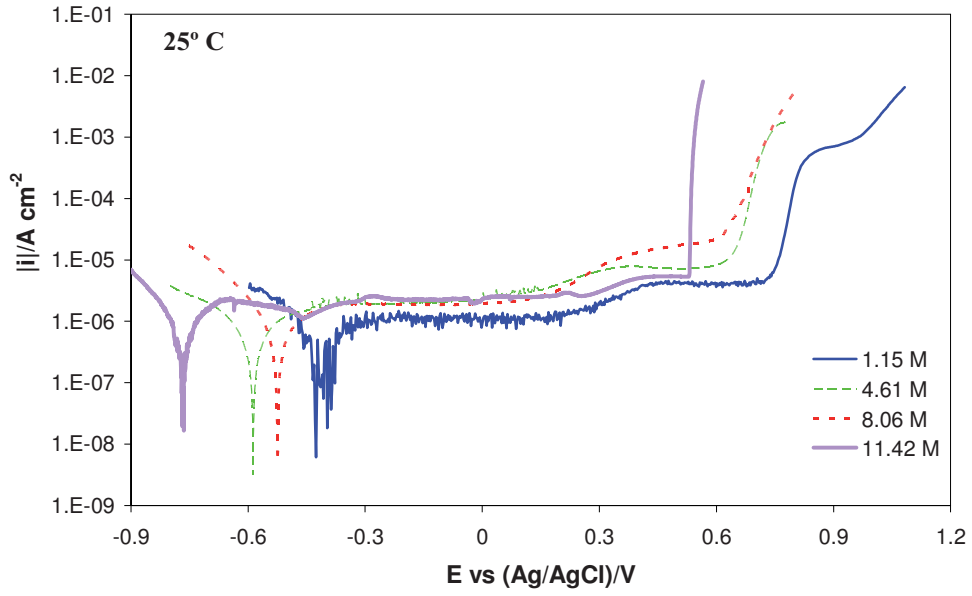
De acuerdo con el PDM [1, 2, 3], el potencial crítico de rotura o potencial de picadura, E_p , puede expresarse en función de la actividad de los aniones agresivos (bromuros, en este caso) a_{Br^-} :

$$E_p = \left(\frac{4.606RT}{\chi\alpha F} \right) \log\left(\frac{b}{D}\right) - \frac{2.303RT}{\alpha F} \log(a_{Br^-}) \quad (4.1)$$

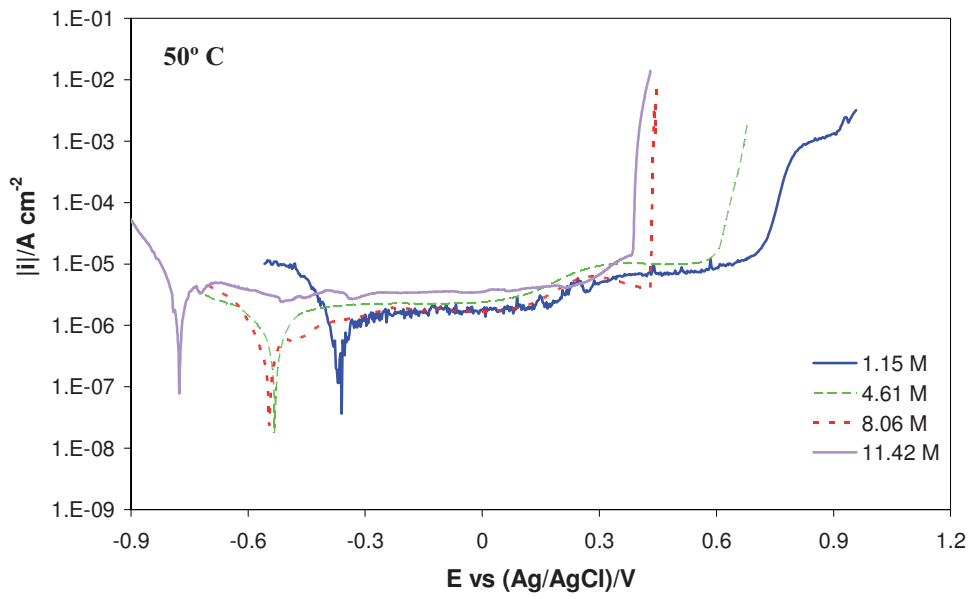
siendo b una constante y D la difusividad de las vacantes catiónicas en la película pasiva. El resto de parámetros ya se han definido previamente.

Las curvas de polarización potenciodinámicas del Alloy 31 en las diferentes disoluciones de LiBr a 25, 50, 75 y 100° C se presentan en la **Figura 4.1**. Estas curvas corresponden a uno de los ensayos individuales (los ensayos se repitieron al menos tres veces), pero son representativas de los resultados obtenidos, puesto que las curvas fueron reproducibles. De forma general, puede observarse que al aumentar la concentración de LiBr, la subida brusca de densidad de corriente correspondiente al potencial de picadura se desplaza hacia valores más negativos, indicando una peor resistencia a la corrosión localizada. A 100° C, puesto que sólo se han podido realizar dos ensayos, esta tendencia no se observa.

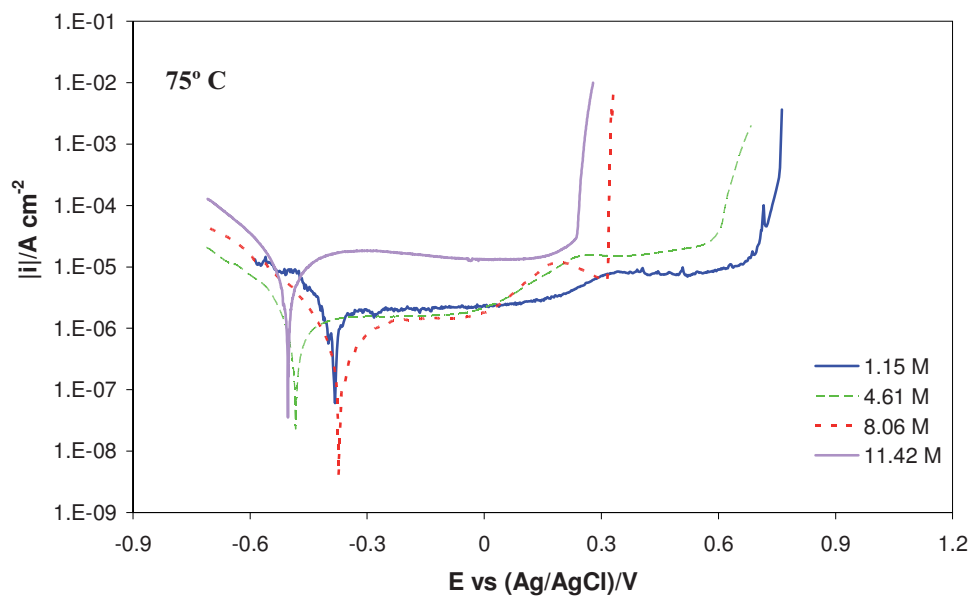
Pasividad del Alloy 31. Modelo de formación



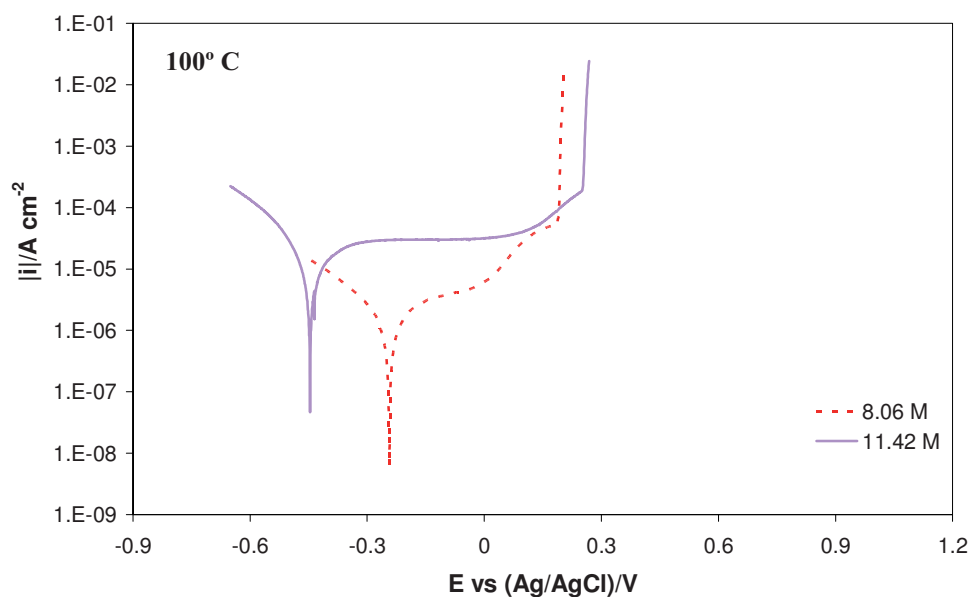
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.1. Curvas de polarización del Alloy 31 a diferentes concentraciones de LiBr y a las temperaturas de (a) 25° C, (b) 50° C, (c) 75° C y (d) 100° C.

Pasividad del Alloy 31. Modelo de formación

La ecuación (4.1) predice una relación lineal entre el potencial de picadura y el logaritmo de la actividad de los aniones agresivos. A partir de la pendiente de dicha recta se podrá determinar el valor de α . Los valores de actividad para las disoluciones de LiBr, a_{LiBr} , a cada una de las temperaturas se han obtenido a partir de la siguiente relación:

$$a_{LiBr} = \frac{m_{LiBr}}{m^0} \gamma_{\pm} \quad (4.2)$$

donde m_{LiBr} es la molalidad de las disoluciones de LiBr (mol LiBr/kg H₂O), m^0 es la molalidad de LiBr en el estado estándar ($m^0 \equiv 1$ mol LiBr/kg H₂O) y γ_{\pm} es el coeficiente de actividad iónico medio. Los coeficientes de actividad se han determinado de acuerdo con el modelo desarrollado por Meissner y Kusik [4, 5] para electrolitos fuertes en disoluciones acuosas a distintas temperaturas. De acuerdo con este modelo, el coeficiente de actividad reducido del electrolito, Γ^0 , se puede expresar como:

$$\Gamma^0 = [1 + B(1 + 0.1I)^q - B] \Gamma^* \quad (4.3)$$

donde

$$B = 0.75 - 0.065q \quad (4.4a)$$

$$\log \Gamma^* = \frac{-0.5107\sqrt{I}}{1 + C\sqrt{I}} \quad (4.4b)$$

$$C = 1 + 0.055q \exp(-0.023I^3) \quad (4.4c)$$

siendo I la fuerza iónica del electrolito (para electrolitos 1:1, como el LiBr, coincide con la molalidad). El valor del exponente q para disoluciones de LiBr a 25° C es de 7.27. A temperaturas diferentes a 25° C, el coeficiente q puede calcularse según:

$$q_T = (aq_{25} + b^*)(T - 25) + q_{25} \quad (4.5)$$

CAPITULO IV

con $a = -0.005$ y $b^* = 0.0085$.

Una vez determinado el valor del coeficiente de actividad reducido, Γ^0 , se puede relacionar con el coeficiente de actividad iónico medio, γ_{\pm} , de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\Gamma^0 = (\gamma_{\pm})^{1/Z_1 Z_2} \quad (4.6)$$

donde Z_1 y Z_2 son los valores absolutos de las cargas iónicas. En el caso de las disoluciones de LiBr, $Z_1 = Z_2 = 1$, con lo que $\Gamma^0 \equiv \gamma_{\pm}$.

En la **Tabla 4.1** se recogen las molalidades, los coeficientes de actividad iónicos y las actividades de cada una de las disoluciones de LiBr. Los valores de γ_{\pm} calculados a partir de la ecuación (4.3) son similares a los determinados experimentalmente (a 25° C) por Robinson y McCoach [6] y por Hamer y Wu [7].

Tabla 4.1. Valores de molalidad, coeficiente de actividad y actividad de las diferentes disoluciones de LiBr a 25, 50, 75 y 100° C.

$C_{\text{LiBr}}/\text{g } \Gamma^{-1}$	$C_{\text{LiBr}}/\text{mol } \Gamma^{-1}$	T/°C	m/(mol LiBr) (kg H ₂ O) ⁻¹	γ_{\pm}	a_{LiBr}
100	1.15	25	1.20	0.81	0.98
		50	1.21	0.81	0.98
		75	1.10	0.78	0.86
400	4.61	25	5.69	3.53	20.12
		50	5.74	3.08	17.67
		75	5.79	2.64	15.28
700	8.06	25	10.18	18.95	192.88
		50	10.34	14.30	147.96
		75	10.50	10.43	109.45
		100	10.68	7.49	80.02
992	11.42	25	15.15	89.26	1352.56
		50	15.53	60.21	935.34
		75	15.84	38.31	606.72
		100	16.20	23.92	387.65

La **Figura 4.2** muestra las representaciones E_p vs $\log(a_{Br^-})$ para las cuatro temperaturas estudiadas. En los ensayos realizados a 25, 50 y 75° C puede observarse claramente una disminución lineal de E_p con $\log(a_{Br^-})$. El valor de α se puede determinar a partir de las pendientes de las rectas usando la ecuación (4.1). A 100° C, por contra, no se aprecia una influencia clara de la concentración de LiBr, si bien es cierto que a esta temperatura tan sólo se han podido llevar a cabo ensayos en dos disoluciones muy concentradas de LiBr, con lo que no se pueden sacar conclusiones a partir de estos resultados a 100° C.

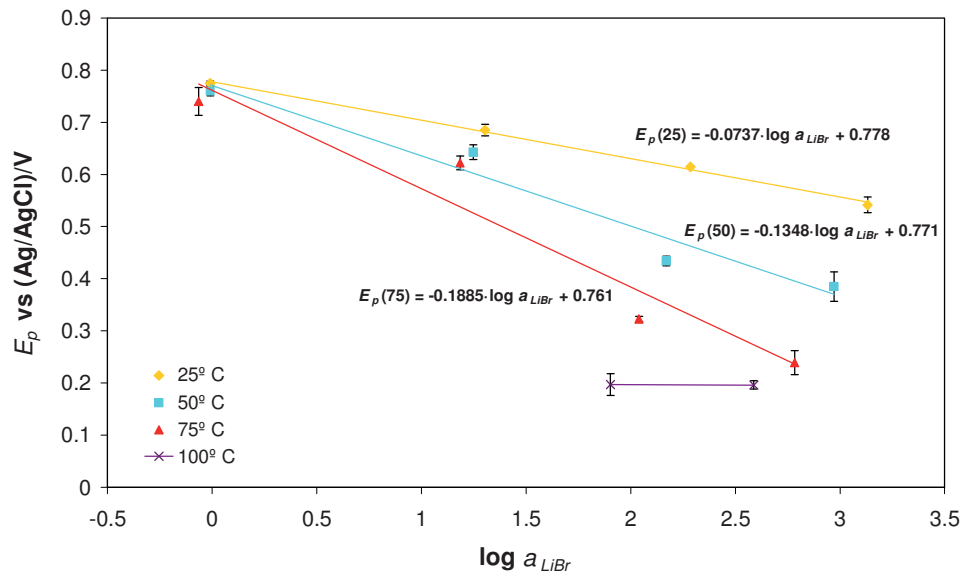


Figura 4.2. Potencial de picadura medio para el Alloy 31 en función del logaritmo de la actividad de LiBr, a diferentes temperaturas.

Para 25, 50 y 75° C, los valores calculados de α son, respectivamente, 0.80, 0.47 y 0.37. Se observa una disminución significativa de α con la temperatura, especialmente de 25 a 50° C. Park et al. [8] también observaron una disminución de α al aumentar la temperatura de 30 a 80° C trabajando con Ni en una disolución de boratos y fosfatos. Así, atendiendo a la disminución de α con la temperatura, su valor a 100° C puede estimarse en torno a 0.30.

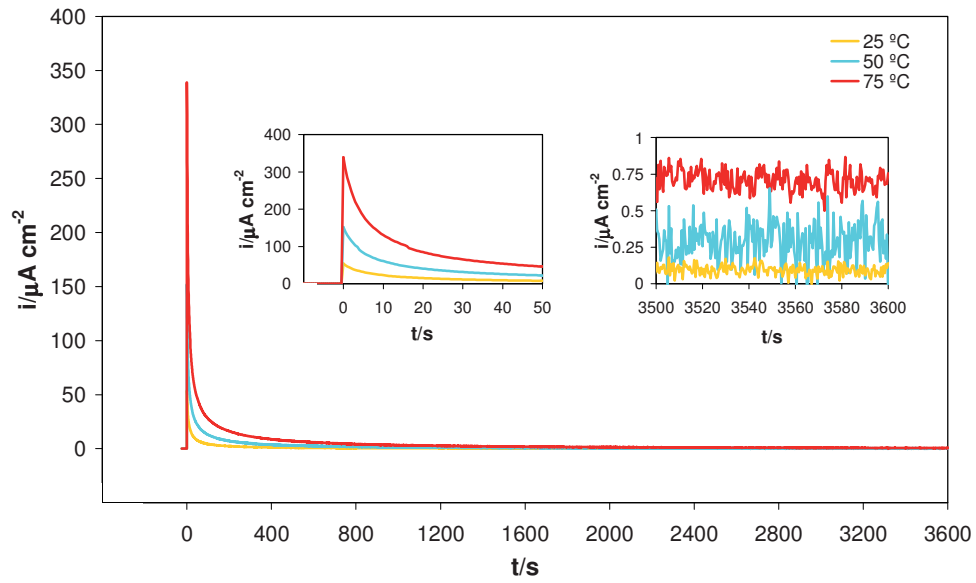
CAPITULO IV

Los valores de α determinados son similares a los obtenidos por otros autores para Fe, Cr, Ni y aleaciones Fe-Cr-Ni [9-11] y se encuentran alrededor de 0.7-0.8 a 25° C, bajando hasta 0.3-0.5 al incrementar la temperatura. Esos valores indican que la fracción del potencial total aplicado que cae en la interfase película/electrolito disminuye al aumentar la temperatura, incrementándose de esta manera la caída de potencial en la interfase metal/película, que es donde se produce la reacción de formación de la película pasiva, de acuerdo con el PDM. Así, a priori, un aumento en el potencial disponible en la interfase metal/película con la temperatura indica que se está favoreciendo la reacción de formación de la película pasiva. Por tanto, desde un punto de vista teórico, se puede esperar un aumento en el espesor de la película al aumentar la temperatura, sin que ello implique directamente una mejora en sus propiedades protectoras.

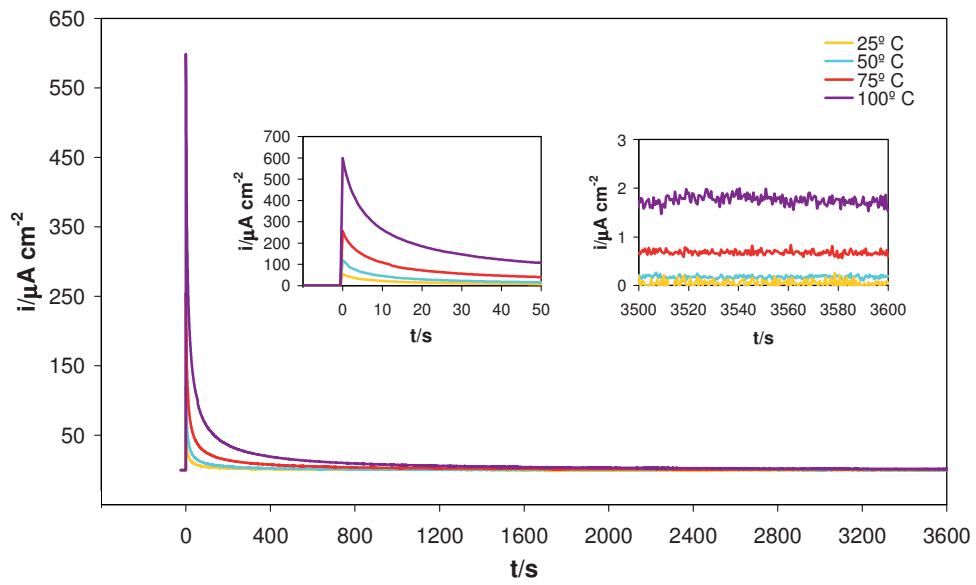
IV.2.2. Ensayos potencioestáticos de pasivación. Criterio de diagnóstico del PMD para i_{ss} .

Los transitorios de densidad de corriente obtenidos tras aplicar un escalón de potencial desde un valor catódico (-0.8 V) hasta un valor anódico dentro de la zona de pasividad (-0.1 V) se muestran, a modo de ejemplo, en la **Figura 4.3** para las tres disoluciones de LiBr empleadas a distintas temperaturas. Estos resultados son representativos del resto, puesto que los ensayos fueron reproducibles.

Pasividad del Alloy 31. Modelo de formación



(a)



(b)

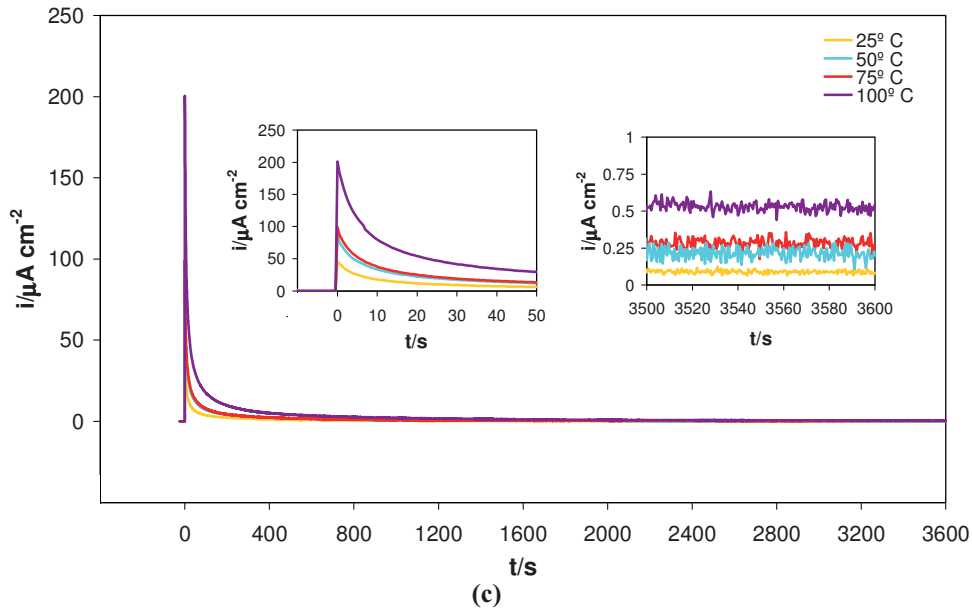


Figura 4.3. Transitorios de densidad de corriente para el Alloy 31 en las disoluciones de (a) 400 g/l, (b) 700 g/l y (c) 992 g/l, tras aplicar un potencial de formación de -0.1 V y a diferentes temperaturas.

Puede observarse que, en todos los casos, la densidad de corriente disminuye con el tiempo de forma exponencial hasta alcanzar un valor estacionario, i_{SS} , indicando la formación de una película pasiva sobre la superficie del electrodo de trabajo. En la **Figura 4.3** también se ve que la densidad de corriente aumenta al aumentar la temperatura. Como se ha explicado anteriormente, la densidad de corriente durante el proceso de formación y crecimiento de la película pasiva está relacionada con los flujos de defectos a través de dicha película, ecuación (1.15) (*Capítulo I*). Un incremento en la temperatura del sistema favorecerá el transporte de dichos defectos y, por tanto, las reacciones electroquímicas en las que están involucrados. El aumento en la densidad de corriente es mayor en la disolución de 700 g/l de LiBr, aunque no hay una tendencia clara con la concentración.

En el *Capítulo I (Sección 1.4)* se ha visto la expresión para la densidad de corriente pasiva en el estado estacionario, i_{SS} , de acuerdo con el PDM (ecuación (1.22)), que sugiere que i_{SS} está asociada con los flujos de defectos puntuales (vacantes catiónicas, cationes intersticiales y vacantes de oxígeno) y con los parámetros cinéticos de las reacciones

interfaciales. De acuerdo con el PDM, $\ln i_{SS}$ variará de forma lineal con el potencial de formación de la película pasiva, E_f , siempre que los defectos puntuales mencionados anteriormente dominen la transferencia de carga iónica a través de la película. En base a la ecuación (1.22) y a la relación entre $\ln i_{SS}$ y E_f , el PDM plantea un criterio de diagnóstico que puede usarse para determinar la identidad de los principales defectos puntuales de la película pasiva [9, 12, 13]. En la **Tabla 4.1** se resumen los resultados de dicho criterio de diagnóstico.

Tabla 4.1. Criterio de diagnóstico para la película pasiva de acuerdo con el *Point Defect Model*.

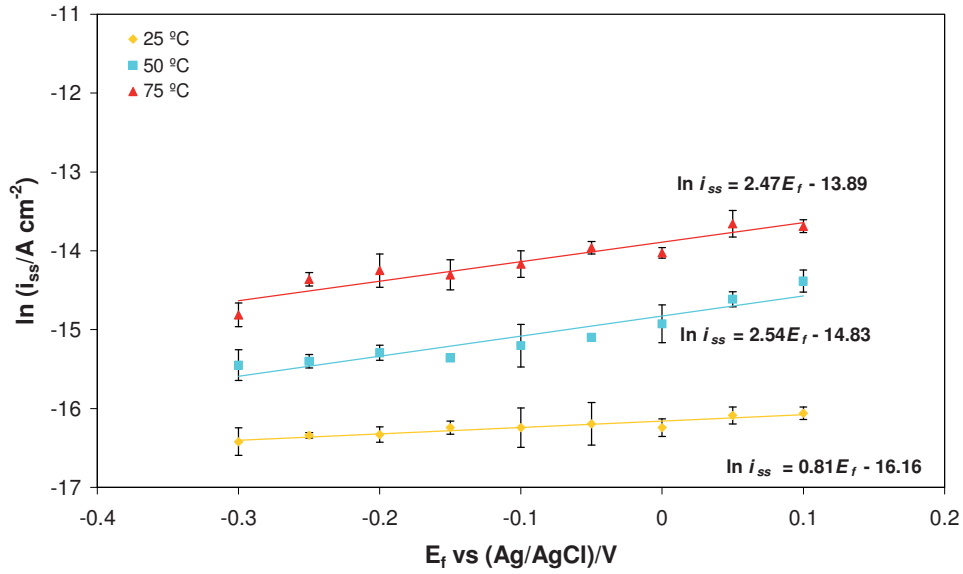
Defecto puntual predominante	$(\partial L_{SS} / \partial E_f)_{pH, C_M}$	$(\partial \ln i_{SS} / \partial E_f)_{pH, C_M}$
Vacante catiónica	Const. > 0	Const. > 0
Catión intersticial	Const. > 0	0
Vacante aniónica	Const. > 0	0

Así, en una representación $\ln i_{SS}$ vs E_f , si se obtiene una línea recta con pendiente positiva será indicativo de que la mayoría de defectos puntuales en la película pasiva son vacantes catiónicas; por otra parte, si en la representación anterior se obtiene una recta con pendiente nula, habrá una preponderancia de cationes intersticiales y vacantes de oxígeno sobre vacantes catiónicas.

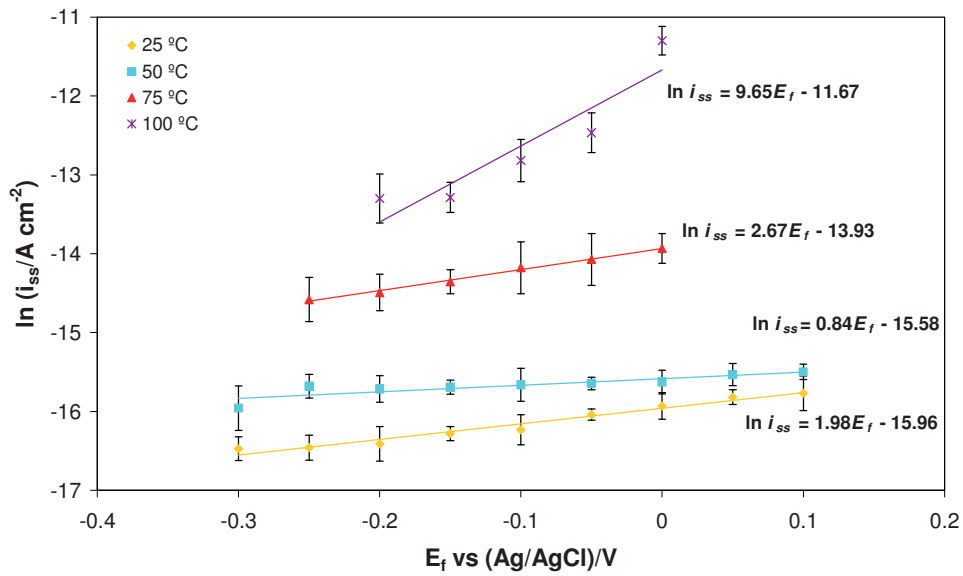
En la **Figura 4.4** se muestran los diagramas de $\ln i_{SS}$ vs E_f para el Alloy 31 en las disoluciones de 400, 700 y 992 g/l de LiBr a diferentes temperaturas. En todos los diagramas puede observarse una dependencia lineal del $\ln i_{SS}$ con el potencial de formación, aumentando la densidad de corriente pasiva a medida que aumenta el potencial de formación. De acuerdo con el criterio de diagnóstico (**Tabla 4.2**), una dependencia lineal de $\ln i_{SS}$ con E_f con pendiente positiva, como en el presente caso, indica que los defectos puntuales predominantes en la película pasiva son vacantes catiónicas, por encima de cationes intersticiales y vacantes de oxígeno. Esta predicción se puede demostrar experimentalmente a partir del **análisis de Mott-Schottky**, que se llevará a cabo en el

CAPITULO IV

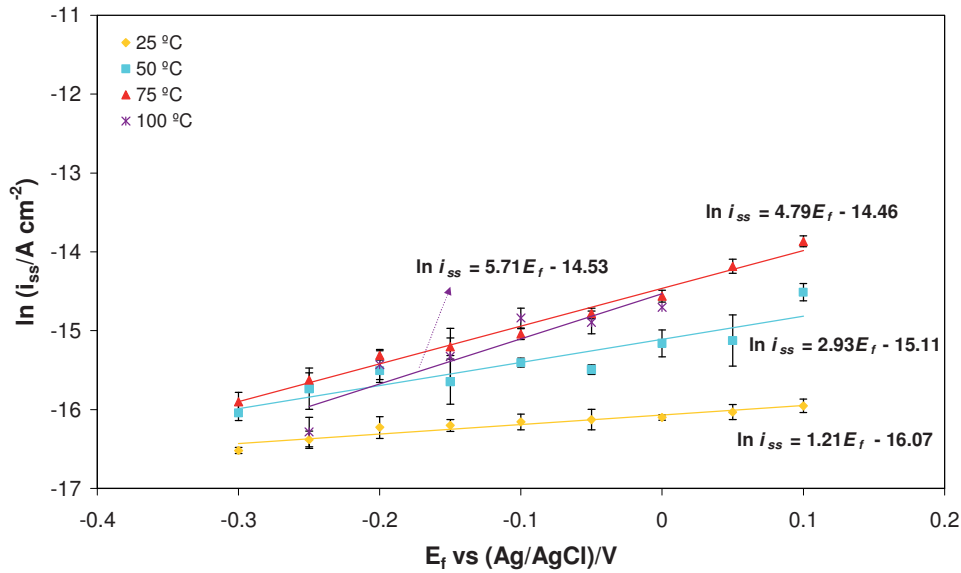
capítulo siguiente, pudiendo así verificar las descripciones fisicoquímicas de la pasividad proporcionadas por el *Point Defect Model*.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.4. Variación de $\ln i_{SS}$ con el potencial de formación, E_f , para el Alloy 31 en las disoluciones de (a) 400, (b) 700 y (c) 992 g/l de LiBr, a diferentes temperaturas.

IV.2.3. Determinación de los parámetros cinéticos para la formación de vacantes catiónicas e influencia de la temperatura.

Puesto que la mayor parte de la corriente en el interior de la película pasiva se transporta a partir del movimiento de las vacantes catiónicas, la ecuación (1.22) se simplifica a:

$$i_{SS} = \delta F k_4 = \delta F k_4^0 e^{\alpha_4 \alpha \delta \gamma E_f} e^{\alpha_4 \beta \delta \gamma p H} \quad (4.7)$$

Así, de acuerdo con la ecuación anterior, una representación de $\ln i_{SS}$ vs. E_f en la zona de pasividad debería ser lineal con una pendiente igual a $\alpha_4 \alpha \delta \gamma$. Conociendo el valor de α para todas las temperaturas (calculado en la Sección IV.2.1), y sabiendo que $\delta = 3$ y $\gamma = F/RT$, se puede determinar el valor del coeficiente de transferencia para la reacción de formación de vacantes catiónicas en la interfase película/electrolito, α_4 . Por otro lado, de los valores de la ordenada en el origen a 0.0 V_{SHE} para cada uno de los casos ($\ln \delta F k_4^0 +$

CAPITULO IV

$\alpha_4\beta\delta\gamma pH$) se puede determinar el coeficiente cinético estándar para la reacción de formación de vacantes catiónicas, k_4^0 , usando un valor de $\beta = -0.005$ V [26, 27, 39]. En la **Tabla 4.3** se recogen los valores de α_4 y k_4^0 para el Alloy 31 en las tres disoluciones de LiBr estudiadas, a distintas temperaturas.

Tabla 4.3. Valores de los parámetros cinéticos α_4 y k_4^0 para el Alloy 31 en las diferentes disoluciones de LiBr a distintas temperaturas.

$C_{\text{LiBr}}/\text{g l}^{-1}$	T/° C	α_4	$k_4^0 \times 10^{-13}/\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$
400	25	0.009	2.92
	50	0.050	9.11
	75	0.067	24.79
700	25	0.021	2.98
	50	0.016	5.32
	75	0.073	23.33
	100	0.345	131.69
992	25	0.013	3.01
	50	0.057	6.55
	75	0.131	11.01
	100	0.146	8.73

En la tabla anterior puede observarse que los valores de α_4 son bastante pequeños, independientemente de la disolución de LiBr empleada. En otros estudios se han obtenido también valores bajos para los coeficientes de transferencia de películas pasivas formadas sobre hierro, aceros al carbono y aceros inoxidable [14-18]. De acuerdo con la teoría del complejo activado, cuando los reactivos se aproximan se produce la formación de un estado intermedio de alta energía, alta inestabilidad y por tanto de corta duración, que se denomina complejo activado. El coeficiente de transferencia es una medida de la localización del estado de transición o complejo activado con respecto a los estados estables (reactivos y productos, estados inicial y final, respectivamente). Así, este parámetro proporciona una indicación de la afinidad que tiene el complejo activado formado por los reactivos o por los productos en términos de su comportamiento electroquímico (desarrollo de carga). Por tanto, los valores bajos de α_4 indican que el complejo activado tiene lugar cuando sólo se ha desarrollado un porcentaje bajo (0.9-34%) de la carga χ' en las vacantes catiónicas que se están formando en la interfase película/electrolito (ver reacción 4 en la **Figura 1.13**) [17-

19]. Dicho de otra manera, la estructura del estado de transición o complejo activado es muy similar a la de los reactivos (estado inicial), con lo que el desplazamiento de los cationes de su sitio normal (las vacantes catiónicas) es bastante pequeño. Desde un punto de vista físico, puesto que el coeficiente cinético k de cualquier proceso electroquímico depende exponencialmente del potencial de electrodo y del coeficiente de transferencia (por ejemplo, ecuación (4.7)), los valores de α_4 recogidos en la **Tabla 4.3** indican que un cambio en el potencial de formación, E_f , tendrá un efecto menor sobre el valor de k . Al aumentar la temperatura del sistema, el valor de α_4 aumenta levemente, indicando una mayor sensibilidad de k a un cambio en el potencial de formación de la película pasiva a elevadas temperaturas.

Con respecto al coeficiente cinético estándar para la reacción de formación de vacantes catiónicas en la interfase película/electrolito, k_4^0 , en la **Tabla 4.3** puede verse que sus valores aumentan de forma significativa al aumentar la temperatura del electrolito, especialmente en la disolución de 700 g/l de LiBr, indicando que la formación de vacantes catiónicas en la interfase película/electrolito está muy favorecida a elevadas temperaturas.

El hecho de que para la disolución de 992 g/l de LiBr los valores de i_{SS} (**Figura 4.3c**) y k_4^0 (**Tabla 4.3**) sean inferiores a 100° C que a 75° C puede deberse a que a 992 g/l la disolución está prácticamente saturada y se trabaja muy cerca del punto de cristalización de LiBr. Así, a 100° C se evapora una pequeña cantidad de agua durante los ensayos potencioestáticos, que sin embargo es suficiente para hacer que se forme una capa fina de precipitado sobre la superficie del electrodo de trabajo. Esta capa precipitada podría aislar parcialmente al electrodo de trabajo, haciendo que las densidades de corriente de pasivación en el estado estacionario sean inferiores en estas condiciones, así como el valor de k_4^0 (nótese que la reacción de formación de vacantes catiónicas tiene lugar en la interfase película/electrolito, **Figura 1.13**). Esto explicaría también las diferencias observadas entre las disoluciones de 700 g/l y 992 g/l de LiBr, siendo i_{SS} y k_4^0 superiores en el primer caso.

Así, de acuerdo con los resultados anteriores, se espera que la concentración de vacantes catiónicas en la película pasiva aumente con la temperatura. Si el flujo de estas vacantes desde la interfase película/electrolito hacia la interfase metal/película también

CAPITULO IV

aumenta con la temperatura y la velocidad de aniquilación de dichas vacantes en la interfase metal/película (reacción 1 en la **Figura 1.13**) no es lo suficientemente elevada como para contrarrestar la velocidad a la que estas vacantes llegan a la interfase, se producirá una condensación de las vacantes en exceso, iniciándose así el proceso de pérdida localizada de la pasividad (corrosión por picadura). La influencia de la temperatura del sistema sobre la concentración y el flujo de vacantes a través de la película pasiva se estudiará en los capítulos siguientes a partir del análisis de las propiedades semiconductoras de la película (análisis de Mott-Schottky) y mediante la modelización del proceso de pasividad con espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

IV.3. CONCLUSIONES

- Los valores de la polarizabilidad de la interfase película/electrolito, α , se encuentran entre 0.80 (a 25° C) y 0.3 (a 100° C). Estos resultados indican que la fracción del potencial total aplicado que cae en la interfase película/electrolito disminuye al aumentar la temperatura, incrementándose de esta manera la caída de potencial en la interfase metal/película.
- En todas las condiciones experimentales se ha formado una película pasiva sobre la superficie del electrodo de trabajo.
- Durante el proceso de formación y crecimiento de la película pasiva, se ha observado un aumento de la densidad de corriente al aumentar la temperatura del sistema. Este hecho se debe a un mayor flujo de defectos en el interior de la película pasiva, favoreciéndose así las reacciones electroquímicas en las que estos defectos están involucrados.
- Se ha observado una relación lineal con pendiente positiva entre el $\ln i_{SS}$ y el potencial de formación, E_f , bajo todas las condiciones experimentales. De acuerdo con el criterio de diagnóstico desarrollado en el marco del PDM, esta dependencia lineal indica que predominan las vacantes catiónicas como defectos puntuales en la película pasiva sobre cationes intersticiales y vacantes de oxígeno.

- Los valores del coeficiente de transferencia para la reacción de formación de vacantes catiónicas, α_4 , aumentan ligeramente al aumentar la temperatura, aunque su valor es bastante inferior a 0.5 en todos los casos. Los bajos valores de α_4 indican que la estructura del estado de transición o complejo activado es muy similar a la de los reactivos (estado inicial). Además, estos valores implican una escasa influencia del potencial de formación, E_f , sobre el valor del coeficiente cinético de la reacción electroquímica correspondiente.

- Los valores del coeficiente cinético estándar para la reacción de formación de vacantes catiónicas, k_4^0 , aumentan de forma notable al aumentar la temperatura del electrolito, especialmente en la disolución de 700 g/l de LiBr, indicando que la formación de vacantes catiónicas en la interfase película/electrolito está muy favorecida a elevadas temperaturas. Así, se espera que la concentración de vacantes catiónicas en la película pasiva aumente con la temperatura.

IV.4. REFERENCIAS

- [1] L. F. Lin, C. Y. Chao, D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1194-1198.
- [2] T. Haruna, D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1574-1581.
- [3] Y. Zhang, D. D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, G. R. Engelhardt, R. B. Dooley, Corros. Sci. 48 (2006) 3812-3823.
- [4] C. L. Kusik, H. P. Meissner, AIChE Symp. Ser. 74 (1978) 14-20.
- [5] H. P. Meissner, ACS Symp. Ser. 133 (1980) 495-511.
- [6] R. A. Robinson, H. J. McCoach, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2244.
- [7] W. J. Hamer, Y.-C. Wu, J. Phys. Chem. Ref. Data 1 (1972) 1047-1075.
- [8] K. Park, S. Ahn, H. Kwon, Electrochim. Acta 56 (2011) 1662-1669.

CAPITULO IV

- [9] D. D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 2395-2402.
- [10] D. D. Macdonald, J. Nucl. Mater. 379 (2008) 24-32.
- [11] M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario, G. Sundholm, Electrochim. Acta 45 (2000) 2029-2048.
- [12] D. D. Macdonald, S. R. Biaggio, H. Song, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 170-177.
- [13] E. Sikora, D. D. Macdonald, Solid State Ionics 94 (1997) 141-150.
- [14] D. D. Macdonald, A. Sun, Electrochim. Acta 51 (2006) 1767-1779.
- [15] X. Zhang, J. C. Wren, I. Betova, M. Bojinov, Electrochim. Acta 56 (2011) 5910-5918.
- [16] M. Metikos-Hukovic, R. Babic, Z. Grubac, Z. Petrovic, N. Lajçi, Corros. Sci. 53 (2011) 2176-2183.
- [17] S. J. Ahn, H. S. Kwon, D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) B482-B490.
- [18] Y. Zhang, M. Urquidi-Macdonald, G. R. Engelhardt, D. D. Macdonald, Electrochim. Acta 69 (2012) 1-11.
- [19] E. Sikora, D. D. Macdonald, Electrochim. Acta 48 (2002) 69-77.

V

Pasividad del Alloy 31. Propiedades semiconductoras y estructura electrónica

The final matter that will be addressed here, with regards to steady-state films, concerns the electronic structures of barrier layers. That they are semiconductors is not in doubt, but the current evidence is that they cannot be modeled as classical, weakly doped semiconductors, at least those that form on the pure metals. Thus Mott-Schottky analyses of the passive films on many metals reveal dopant levels of 10^{20} - 10^{21} cm⁻³, which are generally unattainable in the bulk oxides, and which is sufficiently high that degeneracy may be an issue.

Digby D. Macdonald (1943-)

D.D. Macdonald, *Pure Appl. Chem.*, 71 (1999) 951-978

V.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Las películas pasivas que se forman sobre la superficie de metales y aleaciones con estructuras cristalinas perfectas pueden ser consideradas como aislantes si los óxidos e hidróxidos que las forman son estequiométricos. Sin embargo, la presencia de defectos en la estructura cristalina de estos óxidos e hidróxidos y la ausencia de una estequiometría perfecta hacen que las películas pasivas adquieran propiedades semiconductoras. El tipo, concentración y distribución de estos defectos juegan un papel crucial a la hora de determinar las propiedades de una película pasiva y, por tanto, en el comportamiento del metal o aleación frente a la corrosión.

Normalmente, la concentración de los defectos en las películas pasivas formadas sobre metales y aleaciones oscila entre 10^{19} y 10^{21} cm⁻³ [1-9] dependiendo de parámetros como el espesor de la película o la diferencia de potencial aplicada. En el capítulo anterior se ha visto que estos defectos estructurales o defectos puntuales (*point defects*) se originan básicamente debido a la existencia de vacantes de oxígeno, $V_O^{\bullet\bullet}$, vacantes metálicas, V_M^{\prime} , y de los correspondientes intersticios (O_i^{2-} y M_i^{X+}). Los principales defectos cristalográficos están representados de forma esquemática en la **Figura 5.1**. Estos defectos puntuales

CAPITULO V

pueden actuar como especiesceptoras o donantes de electrones, confiriendo un comportamiento semiconductor de tipo p o de tipo n , respectivamente, a la película pasiva. En el capítulo anterior se ha explicado que, además, el transporte de estos defectos puntuales en la película pasiva es responsable de los procesos de crecimiento y rotura de la película.

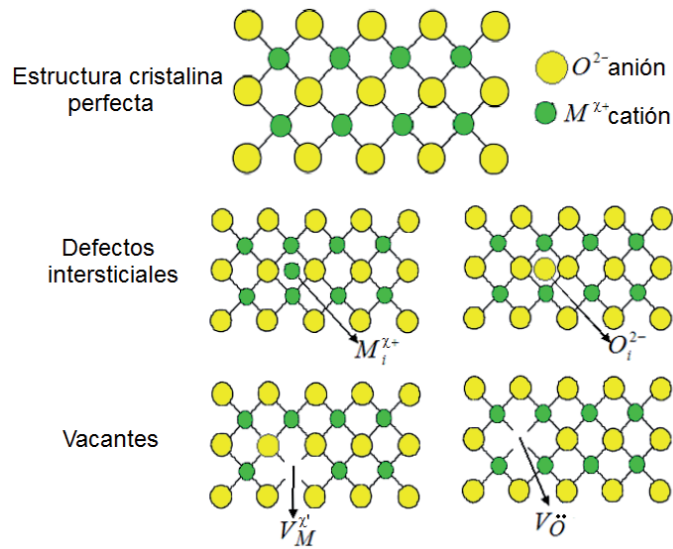


Figura 5.1. Esquema de los principales defectos puntuales en las estructuras cristalinas de los óxidos que conforman las películas pasivas.

V.1.1. Fundamentos de semiconductores.

Las propiedades de los electrodos semiconductores pueden estudiarse examinando la estructura electrónica de estos materiales. Esta estructura electrónica se discute, de forma práctica, en términos de bandas de energía, que están formadas por los orbitales atómicos de los átomos individuales. Como resultado del gran número de orbitales, las diferencias energéticas entre orbitales moleculares adyacentes dentro de una banda de energía determinada son tan pequeñas que la banda puede considerarse de forma efectiva como un continuo de niveles de energía. Al igual que sucede con los orbitales moleculares, las bandas de energía de interés son la banda ocupada de mayor energía (llamada **banda de**

valencia) y la banda vacía de menor energía (llamada **banda de conducción**). Así, la diferencia en energía entre el extremo superior de la banda de valencia y el extremo inferior de la banda de conducción (anchura de banda prohibida o *band gap*, E_g) determina las propiedades del material.

La conductividad eléctrica de un material en estado sólido (esto es, el movimiento de electrones a través de dicho material) requiere que los electrones ocupen orbitales llenos parcialmente. Esto se logra ocupando la banda de conducción. Para los metales, que son conductores eléctricos, las bandas de conducción y de valencia están solapadas, con lo que la banda de conducción puede ser ocupada con facilidad (**Figura 5.2a**). Para materiales aislantes, el espacio de energía entre las dos bandas es suficientemente grande como para evitar el paso de electrones hacia la banda de conducción (**Figura 5.2b**). Para materiales semiconductores, sin embargo, este hueco entre bandas no es tan grande, y los electrones pueden moverse a la banda de conducción (**Figura 5.2c**).

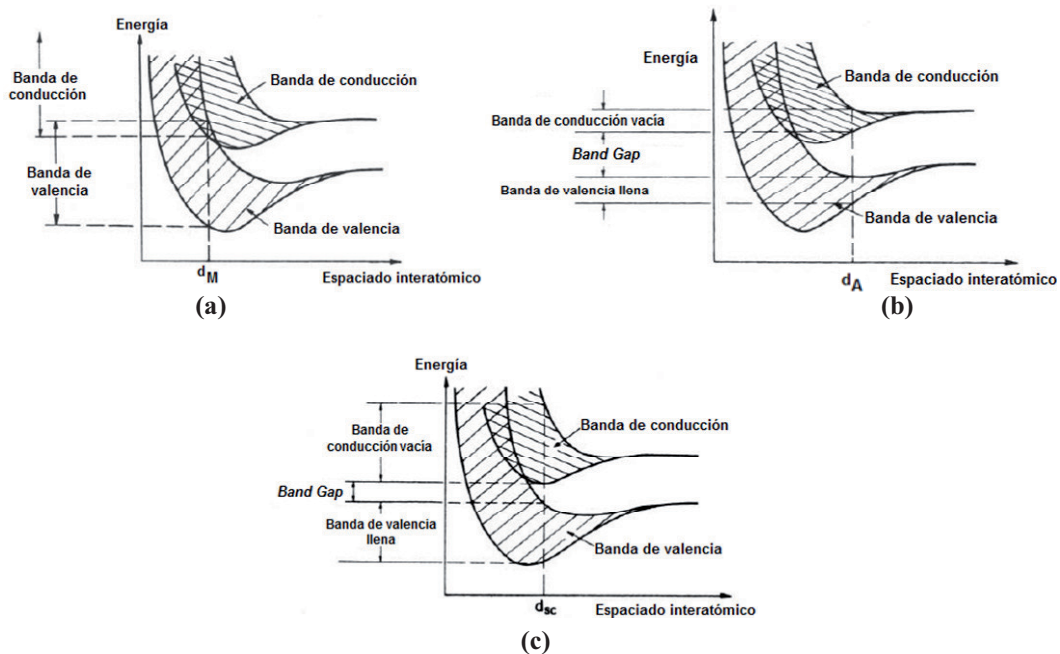


Figura 5.2. Representación de las bandas de energía de (a) un conductor eléctrico, (b) un aislante y (c) un semiconductor, con un espaciado interatómico de d_M , d_A , y d_{SC} , respectivamente [10].

CAPITULO V

El movimiento electrónico hacia la banda de conducción deja una vacante cargada positivamente en la banda de valencia, conocida como hueco (**Figura 5.3**). Estos huecos pueden moverse a partir de la transferencia de un electrón a la vacante, con lo que se consideran móviles.

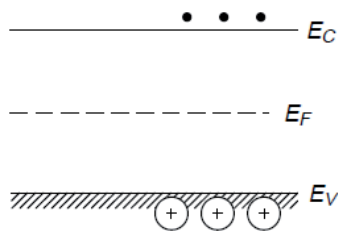


Figura 5.3. Diagrama esquemático de los niveles de energía de un semiconductor intrínseco. Los subíndices V , F y C hacen referencia a valencia, Fermi y conducción, respectivamente.

Los electrones pueden excitarse y moverse hacia la banda de conducción tanto de forma térmica como fotoquímicamente. Sin embargo, hay otro método de generar portadores de carga (electrones o huecos) dentro de un material, lo que se conoce con el nombre de dopado. El dopado involucra la adición de diferentes elementos dentro de la estructura del material para hacerlo semiconductor. Por ejemplo, la adición de átomos de fósforo (P) en la estructura del silicio (Si) introduce niveles de energía ocupados dentro del espacio entre las dos bandas cerca del borde inferior de la banda de conducción, permitiendo así una fácil movilidad de los electrones hacia esta banda (**Figura 5.4a**). La adición de átomos de aluminio (Al) introduce niveles de energía vacantes dentro del espacio entre las dos bandas cerca del borde superior de la banda de valencia, permitiendo el paso sencillo de electrones desde la banda de valencia (**Figura 5.4b**), lo que lleva a la formación de huecos en dicha banda.

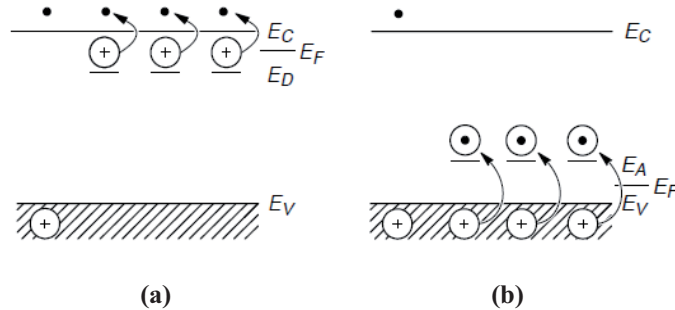


Figura 5.4. Diagrama esquemático de los niveles de energía de un semiconductor de tipo *n* (a) y de un semiconductor de tipo *p* (b). Los subíndices *D* y *A* indican donante y aceptor, respectivamente.

A los semiconductores que no necesitan dopado se les conoce como *semiconductores intrínsecos* (**Figura 5.3**), mientras que a los semiconductores dopados se les llama *semiconductores extrínsecos*. Aquellos semiconductores extrínsecos cuyos portadores de carga dominantes sean electrones (donantes) se conocen como *semiconductores de tipo n* (**Figura 5.4a**), mientras que aquellos en los que los huecos son los portadores de carga principales (aceptores) se denominan *semiconductores de tipo p* (**Figura 5.4b**).

Otro concepto importante es el de **Nivel o energía de Fermi** para un sistema redox, $E_{F,redox}$. La energía de Fermi se define como el nivel de energía en el que la probabilidad de ocupación por un electrón es de 0.5; por ejemplo, para un semiconductor intrínseco, el nivel de Fermi cae justo en el punto medio entre las dos bandas de energía (**Figura 5.3**). La introducción de dopantes cambia la distribución de electrones dentro del sólido y, por tanto, el nivel de Fermi. Para un semiconductor de tipo *n*, el nivel de Fermi cae justo debajo de la banda de conducción, mientras que para un semiconductor de tipo *p* este nivel se localiza justo encima de la banda de valencia (**Figura 5.4**). Además, igual que sucede con los electrodos metálicos (conductores), el nivel de Fermi de un electrodo semiconductor varía con el potencial aplicado; por ejemplo, desplazando el potencial hacia valores más negativos, el nivel de Fermi aumentará.

CAPITULO V

V.1.2. La interfase película pasiva/electrolito.

V.1.2.1. Capacitancia y carga de un electrodo metálico (conductor).

Un condensador es un elemento eléctrico formado por dos placas metálicas paralelas separadas entre sí por un material dieléctrico (aislante). Su comportamiento está gobernado por la ecuación siguiente:

$$C = \frac{q}{E} \quad (5.1)$$

donde q es la carga almacenada en el condensador (en culombios, C), E es la diferencia de potencial a través del condensador (en voltios, V) y C es la capacitancia o capacidad (en faradios, F). Cuando se aplica una diferencia de potencial a través de un condensador, la carga se acumulará en sus placas metálicas hasta que q satisface la ecuación (5.1). Durante este proceso de carga, fluirá una corriente capacitiva (denominada *corriente de carga*). La carga del condensador consiste en un exceso de electrones en una placa metálica y un defecto de electrones en la otra.

Se ha demostrado experimentalmente que la interfase entre el electrodo conductor y el electrolito se comporta como un condensador, con lo que para esta región interfacial se puede asumir un modelo similar a un condensador [11]. A un potencial dado, existirá una carga en la superficie del electrodo, q^M , y una carga en la zona del electrolito, q^E . El hecho de que la carga en la superficie del metal sea negativa o positiva con respecto a la carga en el electrolito depende de la caída de potencial a través de la interfase y de la composición del electrolito. No obstante, siempre se debe cumplir la relación $q^M = -q^E$. La carga sobre la superficie del electrodo conductor representa un exceso o una deficiencia de electrones y se encuentra localizada en una capa muy delgada (<0.1 nm) sobre la superficie metálica, conocida como capa de Thomas-Fermi. La carga en el electrolito se debe a un exceso bien de cationes bien de aniones en los alrededores de la superficie del electrodo. La diversidad de especies cargadas y dipolos orientados que existen en la interfase metal/electrolito se denomina **doble capa eléctrica**. Para un potencial dado, la interfase electrodo/electrolito

viene caracterizada por la capacitancia de la doble capa, C_{dl} , que se encuentra típicamente en el rango de 10-50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [11, 12]. Sin embargo, y de forma contraria a lo que sucede con condensadores reales cuyas capacitancias son independientes de la diferencia de potencial a su través, C_{dl} es normalmente una función del potencial.

V.1.2.2. Descripción de la doble capa eléctrica.

La parte de la doble capa eléctrica que cae en el electrolito está formada por varias “capas”. La capa más cercana a la superficie del electrodo, llamada *capa interna*, contiene moléculas de disolvente (que se encuentran orientadas de una forma preferente debido al exceso de carga en el metal) y en ocasiones otras especies (iones o moléculas) que están adsorbidas de forma específica sobre la superficie (**Figura 5.5**). Esta capa interna también se denomina *capa compacta*, *capa de Stern* o *capa de Helmholtz*. El lugar geométrico de los centros eléctricos de estos iones específicamente adsorbidos se denomina *plano interior de Helmholtz (inner Helmholtz plane, IHP)* y se encuentra a una distancia x_1 desde la superficie del electrodo. La densidad total de carga de los iones adsorbidos en esta capa interna es σ^i ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Los iones solvatados únicamente pueden aproximarse al metal hasta una distancia de x_2 ; el lugar geométrico de los centros de los iones solvatados cercanos se denomina *plano exterior de Helmholtz (outer Helmholtz plane, OHP)*. La interacción de los iones solvatados con el metal cargado involucra tan sólo fuerzas electrostáticas de largo alcance, con lo que su interacción es esencialmente independiente de las propiedades químicas de los iones. Los iones solvatados se encuentran adsorbidos de forma no específica. Debido a la agitación térmica, estos iones adsorbidos no específicamente están distribuidos en una región tridimensional denominada *capa difusa*, que se extiende desde el OHP hasta el seno de la disolución.

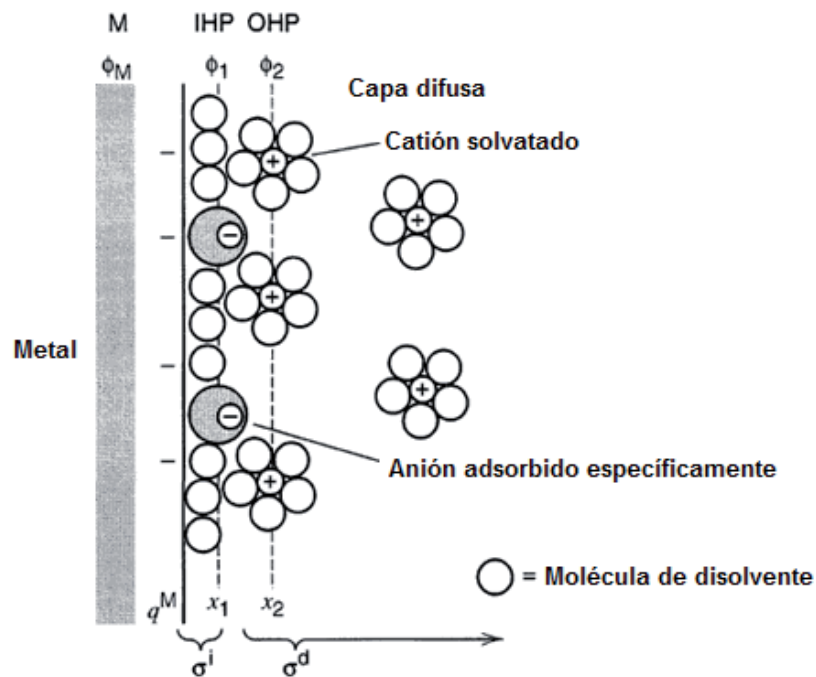


Figura 5.5. Modelo de la doble capa eléctrica [11].

En cada una de las regiones que conforman la doble capa eléctrica existirá un potencial. Así, el potencial en el IHP es ϕ_1 , mientras que el potencial en el OHP viene designado en la **Figura 5.5** como ϕ_2 . En la **Figura 5.6** se muestra la distribución de potencial a lo largo de la doble capa eléctrica. Normalmente, la mayor caída de potencial se debe a la capa interna o de Helmholtz, debido a la carga asociada con los procesos de adsorción específica.

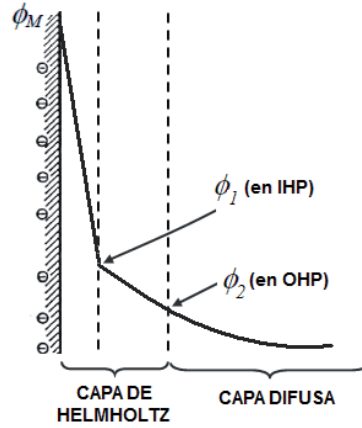


Figura 5.6. Distribución de potencial en la parte de la doble capa eléctrica del lado de la disolución, donde la carga asociada con las especies adsorbidas específicamente es la principal contribución a la caída de potencial a través de la capa compacta o de Helmholtz.

V.1.2.3. La interfase semiconductor/electrolito.

En la sección anterior se ha estudiado la interfase entre un electrodo sólido y el electrolito en contacto con su superficie, asumiendo que el electrodo sólido es metálico y, por tanto, conductor eléctrico. En ese caso, la densidad de los portadores de carga presentes en el electrodo es muy elevada (del orden de 10^{22} cm^{-3}), con lo que la distribución de carga se concentra estrictamente en su superficie (capa de Thomas-Fermi). Sin embargo, para materiales semiconductores la densidad de los portadores de carga es mucho más pequeña, típicamente del orden de 10^{17} cm^{-3} . La consecuencia de esto es la formación de una *capa de carga espacial* en el semiconductor, que se extiende a través de un cierto rango hacia su interior (incluso de cientos de nanómetros de espesor, dependiendo del nivel de dopado), para generar una contra-carga que neutralice la carga en el lado del electrolito. Este hecho hace que la interfase semiconductor/electrolito sea particularmente más compleja.

CAPITULO V

Distribución de carga en la capa de carga espacial semiconductor.

Cuando se sumerge un sólido semiconductor en una disolución electrolítica, el potencial electroquímico del semiconductor y el del electrolito deben ser iguales para que ambas fases alcancen un estado de equilibrio. El potencial electroquímico del electrolito viene determinado por su potencial redox, y el potencial redox del semiconductor viene determinado por el potencial o nivel de Fermi. Si el potencial redox del electroquímico y el nivel de Fermi no se encuentran a la misma energía, se requerirá un movimiento de carga entre el semiconductor y el electrolito para equilibrar ambas fases.

Como ya se ha dicho, el exceso de carga que aparece en el semiconductor no se localiza en su superficie, como lo haría en un electrodo conductor, sino que se extiende hacia su interior a lo largo de una distancia significativa. Esta región de carga se ha definido más arriba como *región o capa de carga espacial*. Esta distribución de carga es análoga a la que se encuentra en la región difusa de la doble capa eléctrica que se forma en el lado del electrolito.

Para un electrodo semiconductor de tipo n que se encuentra en condiciones de circuito abierto, el nivel de Fermi es típicamente mayor que el potencial redox del electrolito, con lo que los electrones se transferirán desde el electrodo hacia la disolución. Como consecuencia de esto, aparecerá una carga neta positiva asociada con la capa de carga espacial en el semiconductor, lo que causará que las bandas de energía se hagan más negativas conforme se incrementa la distancia en el interior del semiconductor, llegando al final a un nivel plano en el seno del semiconductor libre de campo eléctrico. En este caso, cuando la carga del semiconductor es positiva con respecto a la carga que reside en el electrolito, las bandas de energía se doblan hacia arriba (con respecto al nivel de energía existente en el seno del semiconductor), tal y como se muestra en la **Figura 5.7a**. Puesto que la mayor parte de los portadores de carga del semiconductor (electrones para tipo n) se han eliminado de esta región, se dice que esta región se encuentra en *condiciones de agotamiento*.

Para un semiconductor de tipo p , el nivel de Fermi es generalmente inferior al potencial redox del electrolito, con lo que los electrones se transferirán desde la disolución hacia el electrodo semiconductor para lograr el equilibrio. Esto genera una carga negativa

en la región de carga espacial, causando el doblamiento hacia abajo de los bordes de las bandas de energía (**Figura 5.7b**). Puesto que los huecos presentes en la región de carga espacial se han eliminado, esta región se encuentra en condiciones de agotamiento.

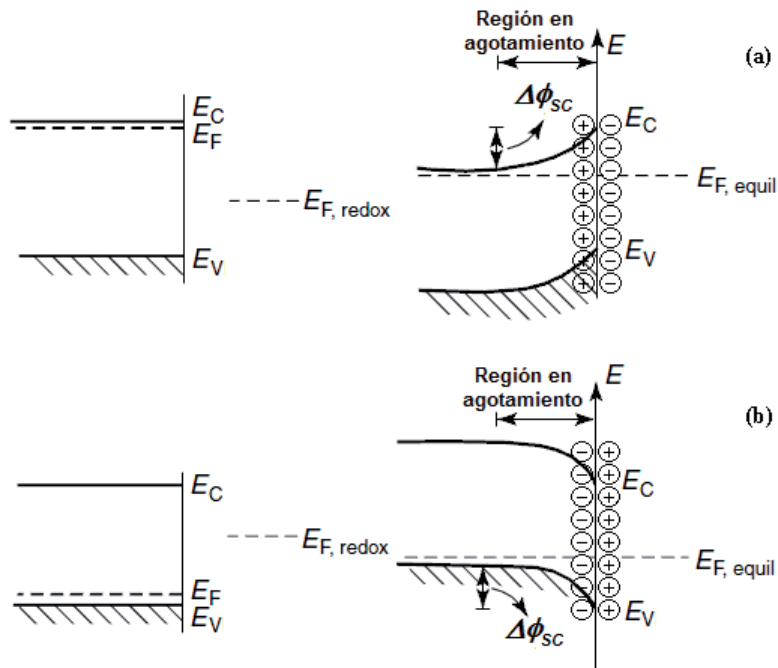


Figura 5.7. Representación de los niveles de energía en la interfase semiconductor/electrolito antes (izquierda) y después (derecha) de alcanzarse las condiciones de equilibrio, para (a) un semiconductor de tipo n y (b) un semiconductor de tipo p .

La cuestión que habría que plantear ahora sería: ¿por qué la distribución de carga y, por tanto, la diferencia de potencial en un semiconductor se encuentra en gran parte en el interior de la fase sólida? En la interfase metal (conductor)/electrolito, el metal ofrece muy poca resistencia al flujo de electrones. Así, en términos de la ley de Ohm, la caída de potencial en dicha interfase debe ser pequeña, en concordancia con los bajos valores de resistencia. Sin embargo, cuando la corriente atraviesa la región interfacial ya no se transporta por electrones, sino por iones cuyo movimiento es significativamente más lento, aumentando así la resistencia al paso de corriente y, por tanto, la caída de potencial. De esta manera, para la interfase metal/electrolito, la minúscula diferencia de potencial en el

interior del metal se puede despreciar y sólo se considera la diferencia de potencial en la interfase. Para la interfase semiconductor/electrolito, la diferencia de potencial se concentra en el *interior* del semiconductor. La conducción electrónica de los semiconductores es muchos órdenes de magnitud inferior a la conducción en un metal, con lo que desde una perspectiva óhmica, los valores de R y ΔE son órdenes de magnitud superiores.

Es importante mencionar que en un sistema metal/película pasiva/electrolito, las capas de carga espacial pueden formarse, en el lado de la película, tanto en la interfase película/electrolito como en la interfase metal/película [13]. Ambos casos se representan esquemáticamente en la **Figura 5.8** para un semiconductor de tipo n (carga positiva asociada con la capa de carga espacial). En esta figura se observa también que el espesor de la capa de carga espacial no tiene porqué abarcar toda la película pasiva.

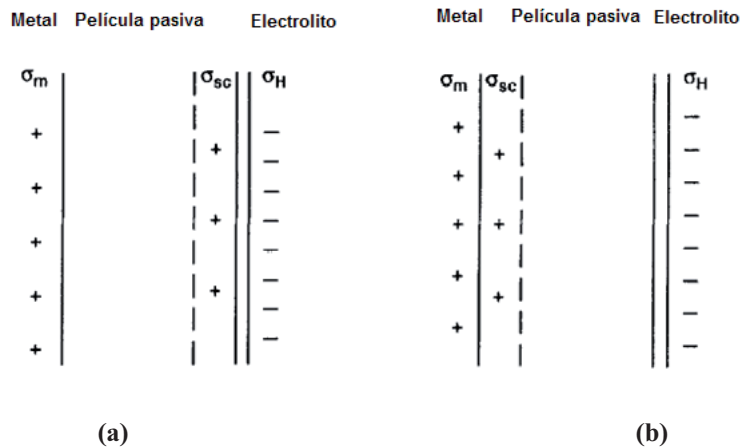


Figura 5.8. Representación esquemática de la carga superficial en el metal, σ_M , en la capa de carga espacial, σ_{SC} , y en la capa de Helmholtz, σ_H . En (a), la capa de carga espacial está localizada en el lado de la película pasiva en la interfase película/electrolito, mientras que en (b) la capa de carga espacial se encuentra en el lado de la película pasiva, pero en la interfase metal/película.

Comportamiento capacitivo de la interfase semiconductor/electrolito.

La capa de carga espacial tiene un campo eléctrico asociado que determina la distribución de potencial a su través ($\Delta\phi_{SC}$) (**Figura 5.9**). La diferencia de potencial entre el electrodo semiconductor y la disolución electrolítica es la suma de varias caídas de potencial:

$$\Delta\phi_T = \Delta\phi_{SC} + \Delta\phi_H + \Delta\phi_{GC} \quad (5.2)$$

siendo $\Delta\phi_{SC}$, $\Delta\phi_H$ y $\Delta\phi_{GC}$ las caídas de potencial en la capa de carga espacial, en la capa compacta o de Helmholtz y en la capa difusa o de Guoy-Chapman, respectivamente.

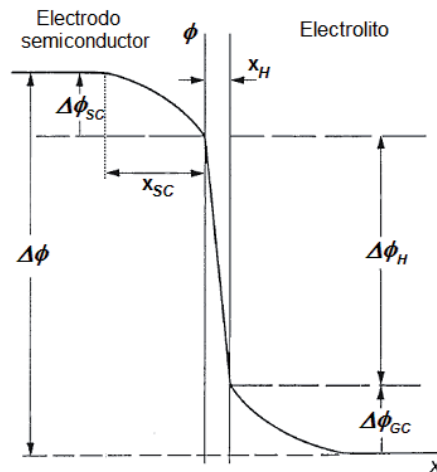


Figura 5.9. Diferencias de potencial en la interfase semiconductor/electrolito cuando el semiconductor se encuentra en condiciones de agotamiento.

La capacitancia total de la interfase semiconductor/electrolito, C , viene dada por una combinación lineal de las capacitancias recíprocas de las diferentes capas:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (5.3)$$

CAPITULO V

Considérense dos tipos de semiconductores, uno que está ligeramente dopado (semiconductor típico con niveles de dopantes de 10^{16} - 10^{17} cm^{-3}) y otro semiconductor altamente dopado (como las películas pasivas, con niveles de dopantes de 10^{18} - 10^{20} cm^{-3}). En el primer caso, la carga necesaria para que se alcance el equilibrio entre el nivel de Fermi y el potencial redox del electrolito debe provenir desde regiones más profundas en la fase sólida, con lo que el espesor de la capa de carga espacial será elevado. En el caso típico de semiconductores poco dopados, las dimensiones nominales de las capas de carga espacial caen dentro del rango de 10-1000 nm [14]. Este espesor es muy superior al espesor típico de la doble capa eléctrica, que es de 0.4-0.6 nm [11], con lo que la capacitancia de la doble capa eléctrica será mucho mayor que la de la capa de carga espacial. Además, la capa difusa o de Guoy-Chapman sólo es significativa en el caso de disoluciones electrolíticas muy diluidas (concentraciones inferiores a 10^{-2} - 10^{-3} M [11]). Así pues, a efectos prácticos, la capacitancia de la capa difusa también puede despreciarse. Por tanto, la capa de carga espacial es generalmente el elemento dominante de la capacitancia interfacial para la mayoría de electrodos semiconductores y la caída de potencial en la interfase tiene lugar esencialmente a lo largo de la capa de carga espacial, con lo que:

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_{SC}} \quad (5.4)$$

Sin embargo, cuando se consideran semiconductores altamente dopados, como las películas pasivas, la capacitancia de la capa de carga espacial aumenta, con lo que una parte significativa de la diferencia de potencial que se establece en la interfase semiconductor/electrolito se extiende también a la capa de Helmholtz en el lado de la disolución (aunque, normalmente, el valor de la capacitancia de la capa de carga espacial continúa siendo inferior al de la capa de Helmholtz) [2, 15-17]. En este caso, C_H y $\Delta\phi_H$ no deberían despreciarse y la capacitancia total de la interfase semiconductor (película pasiva)/electrolito se puede expresar como:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (5.5)$$

Influencia del potencial aplicado sobre los niveles de energía.

Como se ha mencionado en la *Sección V.1.1*, al variar el potencial aplicado, el nivel de Fermi se modifica. En función del valor del potencial aplicado, se pueden distinguir tres situaciones diferentes:

- A un valor determinado del potencial, el nivel de Fermi del electrodo semiconductor se encuentra en el mismo punto que el nivel de Fermi del electrolito (**Figuras 5.10a y 5.11a**). En este caso, no existe una transferencia neta de carga, puesto que no hay un exceso de la misma en ninguna fase ni aparece una región de carga espacial con un campo eléctrico asociado. Así, las bandas no se doblarán, con lo que a este valor del potencial se le conoce como **potencial de banda plana, E_{FB} (flat-band potential)**.
- A potenciales superiores al E_{FB} para un semiconductor de tipo n e inferiores al E_{FB} para un semiconductor de tipo p surgen regiones en agotamiento (**Figuras 5.10b y 5.11c**).
- A potenciales más negativos que el E_{FB} para un semiconductor de tipo n existe ahora un exceso de portadores mayoritarios de carga (electrones) en la región de carga espacial, con lo que se dice que esta región está en *estado de acumulación* (**Figura 5.10c**). La misma región en estado de acumulación surge para un semiconductor de tipo p cuando el potencial aplicado es mayor que el E_{FB} (**Figura 5.11b**).

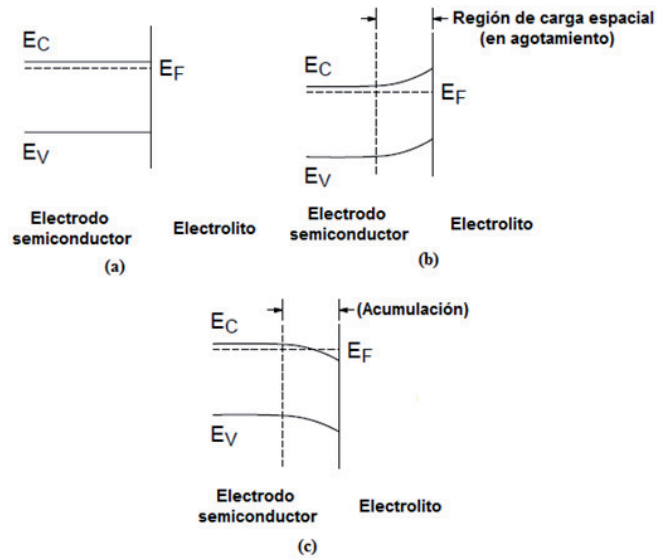


Figura 5.10. Efecto de la variación del potencial aplicado (E) sobre los bordes de las bandas en el interior de un semiconductor de tipo n : (a) $E = E_{FB}$, (b) $E > E_{FB}$, (c) $E < E_{FB}$.

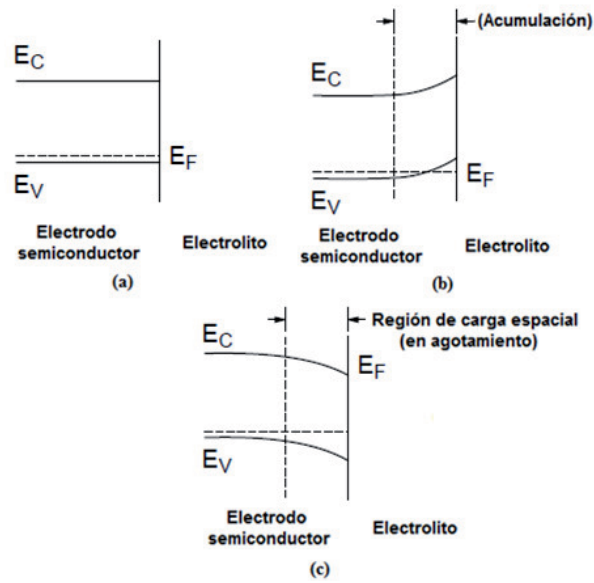


Figura 5.11. Efecto de la variación del potencial aplicado (E) sobre los bordes de las bandas en el interior de un semiconductor de tipo p : (a) $E = E_{FB}$, (b) $E > E_{FB}$, (c) $E < E_{FB}$.

La transferencia de carga en un semiconductor depende de si existe una capa en condiciones de acumulación o de agotamiento. Si hay una capa de acumulación, el comportamiento del semiconductor es similar al de un electrodo metálico conductor, puesto que hay un exceso de portadores disponibles para la transferencia de carga. Por el contrario, si hay una capa de agotamiento, entonces habrá muy pocos portadores disponibles para la transferencia de carga, y las reacciones de transferencia de electrones ocurrirán lentamente, en el caso de que tengan lugar.

V.1.3. Análisis de Mott-Schottky.

Las propiedades electrónicas de las películas pasivas se exploran midiendo la capacitancia C de la película pasiva en función del potencial de electrodo, E . La relación de Mott-Schottky expresa la dependencia de la capacitancia de un electrodo semiconductor bajo condiciones de agotamiento con el potencial aplicado. Así, de acuerdo con la teoría de Mott-Schottky, la capacitancia de la interfase entre un electrodo **semiconductor de tipo n** y el electrolito viene dada por la siguiente expresión en función del potencial aplicado:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (5.6)$$

mientras que para un **semiconductor tipo p** , la ecuación es:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_H^2} - \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_A} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (5.7)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del óxido (para aceros inoxidable se ha asumido un valor de 15.6 [1]), ϵ_0 es la permitividad del vacío ($8.85 \cdot 10^{-14}$ F/cm), e es la carga de un electrón ($1.60 \cdot 10^{-19}$ C), N_D es la densidad de las especies donantes de electrones (para una película pasiva semiconductor de tipo n), N_A es la densidad de las especiesceptoras de electrones (para una película pasiva semiconductor de tipo p), E es el potencial aplicado, E_{FB} es el potencial de banda plana (*flat-band potential*), k es la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K) y T es la temperatura absoluta.

CAPITULO V

Así, para un **semiconductor de tipo n** , C^2 vs. E debería ser lineal con una **pendiente positiva** que es inversamente proporcional a la densidad de las especies donantes, mientras que un **semiconductor de tipo p** se espera que exhiba una región lineal con una **pendiente negativa** que sea inversamente proporcional a la densidad de las especies aceptoras.

V.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

V.2.1. Materiales empleados y disoluciones de trabajo.

En la primera parte de los resultados se han empleado varios aceros, con el propósito de relacionar las propiedades electrónicas de las películas pasivas con su composición. En la segunda parte, donde se estudia el efecto de la temperatura sobre las propiedades semiconductoras y la estructura electrónica de las películas pasivas, el material ensayado ha sido únicamente Alloy 31. En la **Tabla 5.1** se muestran los aceros empleados y sus composiciones. El diseño de los electrodos de trabajo es el mismo que el explicado en los capítulos anteriores.

Tabla 5.1. Composición química de los seis aceros empleados para investigar la relación entre las propiedades electrónicas y la composición de las películas pasivas (%wt).

Acero	Descripción	C	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Fe
S355J2G3	Acero al carbono	0.24	----	----	----	----	----	bal.
AISI 430	Acero inox. ferrítico	< 0.08	17	----	----	----	----	bal.
AISI 304	Acero inox. austenítico	< 0.08	18	10	----	----	0.1	bal.
AISI 316	Acero inox. austenítico	< 0.08	17	11	2.3	----	0.1	bal.
Alloy 33 (UNS R20033)	Acero inox. superaustenítico	< 0.01	32.8	30.9	1.7	0.6	0.4	bal.
Alloy 31 (UNS N08031)	Acero inox. superaustenítico	< 0.01	26.7	31.8	6.6	1.2	0.2	bal.

En la primera parte de los resultados, los experimentos para relacionar la estructura electrónica de las películas pasivas con su composición se han llevado a cabo en una disolución de 992 g/l de LiBr, sin O₂ y a 25° C. En la segunda parte, las condiciones experimentales han sido las mismas que en el capítulo anterior, esto es, tres disoluciones de LiBr (400, 700 y 992 g/l de LiBr), en ausencia de O₂ y a cuatro temperaturas diferentes: 25, 50, 75 y 100° C.

V.2.2. Descripción de los ensayos realizados para el estudio de las propiedades semiconductoras de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31.

V.2.2.1. Influencia de la composición de las películas pasivas sobre su comportamiento semiconductor.

El comportamiento semiconductor de las películas pasivas formadas sobre los aceros mostrados en la **Tabla 5.1** se ha estudiado mediante el análisis de Mott-Schottky explicado en la *sección V.1.3*. Los ensayos de Mott-Schottky se han llevado a cabo con un potenciostato Autolab PGSTAT302N, usando un electrodo de referencia Ag/AgCl 3M KCl y un electrodo auxiliar de platino. Las películas pasivas se han formado sobre la superficie de los electrodos de acuerdo con el procedimiento explicado en el **Capítulo IV** (*Sección IV.2.2.2*). Para pasivar los electrodos de trabajo se ha seleccionado un potencial común dentro de la zona de pasividad de los seis aceros (-300 mV_{Ag/AgCl}). En el caso del Alloy 33 y Alloy 31 se ha usado, además, un potencial de pasivación adicional (100 mV_{Ag/AgCl}), tal y como se explicará más adelante. Las medidas de capacitancia se han llevado a cabo una vez se ha formado una película pasiva estable sobre la superficie de las muestras. La capacitancia del sistema pasivo se ha determinado a partir de la parte imaginaria de la impedancia medida, Z'' , según la relación:

$$Z'' = 1 / 2\pi f C \quad (5.8)$$

siendo f la frecuencia.

CAPITULO V

Es importante señalar aquí que los valores de capacitancia dependen de la frecuencia empleada en la medición [1, 18-22]. Esta dependencia puede deberse a varias causas: (i) una distribución no uniforme de los defectos puntuales a través de la película pasiva [1, 22, 23]; (ii) la contribución de estados superficiales a la respuesta de capacitancias (adsorción de aniones como cloruros u otras especies) [1, 22]; (iii) debida a la parte iónica de la capa de carga espacial, cuya contribución es importante sólo a bajas frecuencias debido a la baja movilidad iónica, particularmente en materiales altamente dopados en los que la capa de carga espacial es bastante delgada (las películas pasivas satisfacen, en general, estos requisitos) [1, 19, 24]; (iv) existencia de fenómenos de relajación dieléctrica que tienen lugar a lo largo de las capas de carga espacial y de Helmholtz [1, 2, 18, 22]; (v) una naturaleza amorfa y altamente desordenada de las películas pasivas, caracterizadas por una alta densidad de estados localizados entre las bandas de valencia y de conducción y cuya carga lleva a una fuerte influencia de la frecuencia sobre la capacitancia [1, 21, 23, 24]; (vi) presencia de estados donantes profundos [1, 18, 24]. El modelo de Mott-Schottky debe emplearse, por tanto, a una frecuencia lo suficientemente elevada como para que no se observe tal dependencia de la capacitancia. En un estudio previo [25] se ha comprobado que para el Alloy 31 en disoluciones concentradas de LiBr, la dependencia de la capacitancia desaparece a valores de frecuencia de 5 kHz, con lo que este será el valor seleccionado para llevar a cabo todas las medidas de capacitancia. A modo de ejemplo, la **Figura 5.12** muestra la variación de la capacitancia con el potencial a distintas frecuencias para el Alloy 31 en una disolución de 400 g/l de LiBr, a 25° C. Se observa que a frecuencias a partir de 5 kHz la capacitancia deja de depender de la frecuencia.

La amplitud pico a pico de la señal de potencial ha sido de 10 mV. Para medir la capacitancia del sistema pasivo se ha barrido el potencial desde el valor de formación de la película pasiva en dirección negativa (catódica) a una velocidad de 50 mV/s. Se ha empleado esta elevada velocidad de barrido para evitar la reducción de la película pasiva y los cambios en el espesor y composición de la misma que este hecho involucraría. A una velocidad de barrido suficientemente elevada, la estructura de defectos dentro de la película se “congela”, evitándose así que las densidades de defectos se vean afectadas por el cambio en el potencial [26-28].

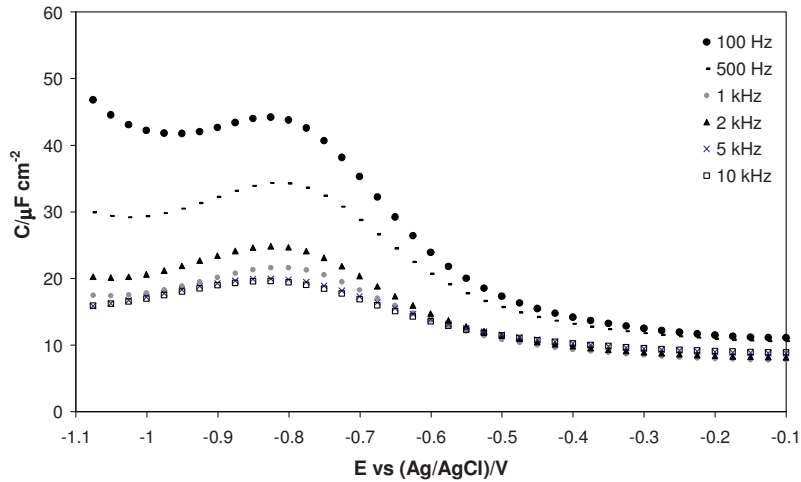


Figura 5.12. Curvas de capacitancia-potencial obtenidas a diferentes frecuencias para el Alloy 31 en una disolución de 400 g/l de LiBr a 25° C, barriendo el potencial desde el valor de formación (-0.1 V en este caso) en dirección negativa.

V.2.2.2. Influencia de la temperatura sobre las propiedades semiconductoras y la estructura electrónica de las películas pasivas.

Para el estudio de la influencia de la temperatura sobre las propiedades semiconductoras y la estructura electrónica de las películas pasivas se ha empleado únicamente Alloy 31, en las tres disoluciones de LiBr mencionadas anteriormente. La metodología experimental es la misma que la explicada en la sección V.2.2.2. Los ensayos de capacitancia de han llevado a cabo a cuatro temperaturas: 25, 50, 75 y 100° C y a los mismos potenciales de formación que se han empleado en el **Capítulo IV**.

V.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.3.1. Influencia de la composición de los aceros sobre el comportamiento semiconductor de las películas pasivas.

En esta sección se estudiará la influencia de los elementos de aleación sobre el comportamiento semiconductor de las películas pasivas formadas en seis aceros; un acero al carbono (S355J2G3), un acero inoxidable ferrítico (AISI 430) dos aceros inoxidables austeníticos convencionales (AISI 304 y AISI 316) y dos aceros inoxidables austeníticos altamente aleados, con elevados contenidos de Cr y Ni (Alloy 33) y también de Mo (Alloy 31). El objetivo final de este estudio es relacionar la compleja composición del Alloy 31 con las propiedades semiconductoras de las películas pasivas formadas sobre su superficie, para así poder estudiar la influencia de la temperatura sobre dichas propiedades semiconductoras y sobre la estructura electrónica de las películas. En la **Figura 5.13a** se muestran los diagramas de Mott-Schottky para las películas pasivas formadas sobre los seis aceros estudiados a un potencial de -300 mV. La **Figura 5.13b** muestra únicamente los diagramas de Mott-Schottky para los aceros menos aleados (acero al carbono, AISI 430, AISI 304 y AISI 316), con el fin de visualizar mejor las diferentes zonas que aparecen en los diagramas.

En general, los diagramas revelan la presencia de dos zonas lineales a bajos y altos potenciales. En la región a $E > -0.65$ V aproximadamente, se observan líneas rectas con pendiente positiva, lo que indica que la capacitancia medida representa el comportamiento electroquímico de un semiconductor de tipo n , de acuerdo con la ecuación (5.6). Por otro lado, en la región más catódica ($E < -0.65$ V aproximadamente), aparecen rectas con pendientes negativas, con lo que la capacitancia en esta zona describe el comportamiento de un semiconductor de tipo p , de acuerdo con la ecuación (5.7). El potencial a partir del cual se observa un cambio de tendencia en el comportamiento semiconductor se ha definido más arriba como el potencial de banda plana, E_{FB} .

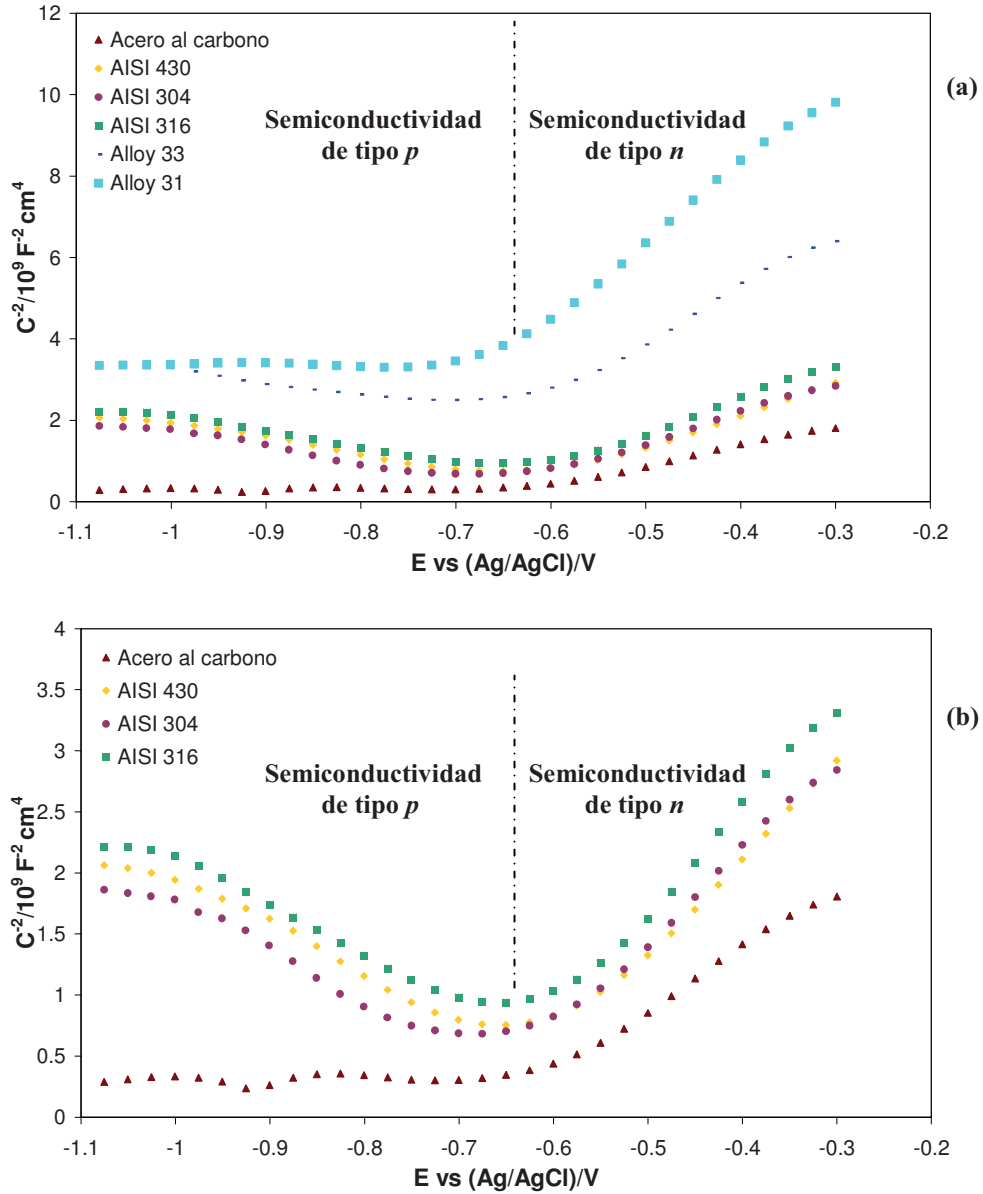


Figura 5.13. (a) Diagramas de Mott-Schottky para las películas pasivas formadas sobre la superficie de los seis aceros empleados a un potencial de formación pasivo de $-300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. (b) Diagramas de Mott-Schottky para las películas formadas sobre el acero al carbono y los tres aceros inoxidables convencionales (AISI 430, 304 y 316) al mismo potencial de formación pasivo.

CAPITULO V

V.3.1.1. Acero al carbono.

El acero al carbono S355J2G3 no presenta semiconductividad de tipo p , ya que sólo se observa una región lineal con pendiente positiva en el diagrama de Mott-Schottky (**Figura 5.13**), indicando únicamente un comportamiento semiconductor de tipo n . Las películas pasivas formadas sobre los aceros al carbono se han estudiado extensivamente y se sabe que su composición es similar a las formadas sobre hierro, con una estructura de espinela inversa relacionada tanto con γ -Fe₂O₃ como con Fe₃O₄ [5, 24, 29, 30]. Termodinámicamente, el óxido Fe₂O₃ es la especie más estable en las condiciones experimentales [31] y el comportamiento capacitivo está controlado por la estructura electrónica de Fe₂O₃ en la película pasiva, que es un óxido semiconductor de tipo n [5, 24, 29, 30], lo que explica la aparición de una línea recta con pendiente positiva en el diagrama de Mott-Schottky. En películas pasivas semiconductoras de tipo n , los portadores de carga predominantes son donantes de electrones como las vacantes de oxígeno, $(V_O^{\bullet\bullet})$ y/o cationes intersticiales, (Fe_i^{x+}) en este caso).

V.3.1.2. AISI 430, 304 y 316.

La influencia del cromo sobre el comportamiento capacitivo de las películas pasivas formadas sobre los aceros inoxidable puede establecerse observando los diagramas de Mott-Schottky para el AISI 430 (**Figura 5.13**). Este diagrama revela la existencia de dos líneas rectas por encima y por debajo de E_{FB} . Así, la adición de un 17% en peso de Cr al acero al carbono promueve la formación de una región semiconductor de tipo p en la película pasiva. Esta región de tipo p también se observa en los diagramas para el AISI 304 y el AISI 316. Numerosos estudios analíticos [2, 3, 21, 32-34] han revelado que las películas pasivas formadas sobre aceros inoxidable tienen, al menos, una estructura dúplex consistente en una región interna enriquecida en Cr y una región más externa enriquecida en Fe. Por tanto, la región de tipo p observada en la **Figura 5.13** para los tres aceros inoxidable con 17-18 wt.% Cr parece estar relacionada con la región interna de la película pasiva, mientras que la región de tipo n puede atribuirse al comportamiento electroquímico de la región externa.

No obstante, se ha demostrado que la estructura bicapa de las películas pasivas formadas sobre aceros inoxidables es más compleja [6, 33, 35-39]. Para aceros inoxidables ferríticos y austeníticos con menos del 10-12 wt.% Ni, la región externa de la película pasiva está formada por una capa de hidróxidos y oxi-hidróxidos de Cr y Fe, así como por Fe_2O_3 [36], cuyo comportamiento semiconductor es de tipo n [39, 40]. La capa interna de la película pasiva consiste en un óxido mixto de Fe-Cr con estructura de espinela de la forma $\text{Fe(II)[Cr(III)}_x\text{Fe(III)}_{(1-x)}\text{]}_2\text{O}_4$, donde $0 < x \leq 1$ [36]. Las **espinelas normales**, como la cromita (FeCr_2O_4), tienen la fórmula general AB_2O_4 , donde los cationes A divalentes ocupan 1/8 de las posiciones tetraédricas y los cationes B trivalentes ocupan 1/2 de los huecos octaédricos. Para las **espinelas inversas**, cuya fórmula general es de la forma B[AB]O_4 , los cationes B trivalentes ocupan 1/8 de los huecos tetraédricos y los cationes B divalentes y A trivalentes ocupan 1/2 de las posiciones octaédricas. En la **Figura 5.14** se muestra un esquema de la estructura de ambos tipos de espinela.

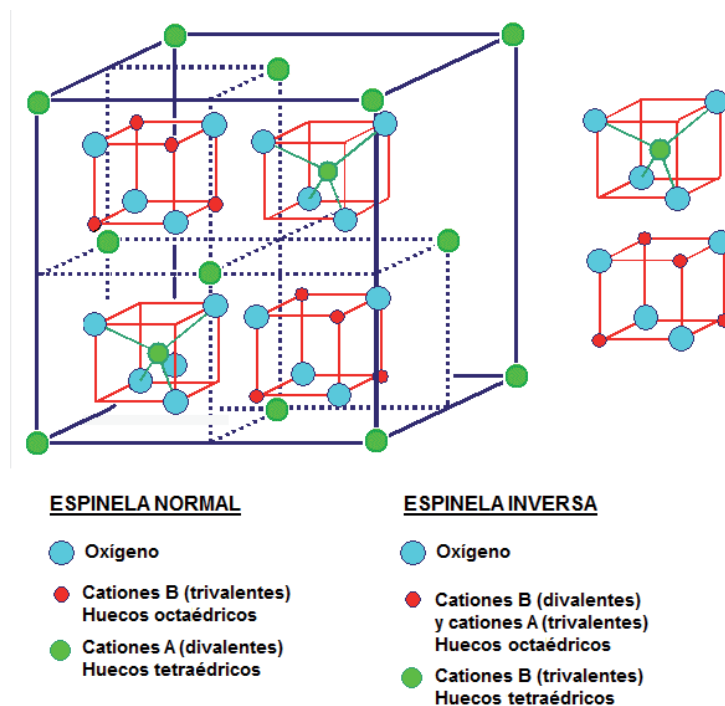


Figura 5.14. Estructura general de las espinelas. Por simplicidad, en el caso de las espinelas inversas no se ha distinguido entre los cationes B divalentes y A trivalentes que ocupan 1/2 de las posiciones octaédricas. Nótese que la distribución de los cubos rojos es simétrica y también se encuentran en la mitad posterior de la celdilla unidad, hasta hacer un total de 8 cubos.

CAPITULO V

El óxido mixto Fe-Cr con estructura de espinela puede presentar tanto comportamiento semiconductor de tipo n como de tipo p , debido a la influencia de diferentes especies donantes o aceptoras, respectivamente [36]. Haciendo $x = 1$, la fórmula general de la espinela puede simplificarse como FeCr_2O_4 (cromita), con las posiciones tetraédricas y octaédricas ocupadas por cationes Fe(II) y Cr(III), respectivamente. La cromita tiene una deficiencia catiónica [41] y, por lo tanto, se comporta como un semiconductor de tipo p [39, 41]. Por otro lado, en el límite $x \rightarrow 0$, la fórmula de la espinela se aproxima a la de Fe_3O_4 (magnetita), que tiene una estructura de espinela inversa con todos los cationes Fe(II) ocupando posiciones octaédricas y los cationes Fe(III) ocupando posiciones tetraédricas y octaédricas a partes iguales. Las espinelas inversas como Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 o MgFe_2O_4 son normalmente semiconductores de tipo n [41, 42]. Por tanto, un aumento en el contenido de Cr(III) en la estructura de la espinela favorecerá el comportamiento semiconductor de tipo p . Tal y como se ha mencionado antes, se acepta de forma general que existe un enriquecimiento de Cr en la región interna de las películas pasivas formadas sobre aceros inoxidables [2, 3, 21, 32-34], con lo que la región de tipo p observada en la **Figura 5.13** debe estar relacionada con la parte más interna de la película pasiva, cerca de la superficie del metal. De acuerdo con las explicaciones previas y los resultados de capacitancia, la película pasiva formada sobre el AISI 430 está formada por una capa interna de óxido mixto Fe-Cr con estructura de espinela que se comporta como un semiconductor de tipo p (enriquecido en Cr) en la región más interna cerca de la superficie del metal, y como un semiconductor de tipo n (enriquecido en Fe) en la región cercana a la capa externa de hidróxidos y oxi-hidróxidos de Fe y Cr, que también tiene comportamiento semiconductor de tipo n .

En cuanto a la influencia del Ni en el comportamiento semiconductor de los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316, algunos autores han observado que el contenido en Ni en las películas pasivas formadas sobre aceros inoxidables austeníticos convencionales es muy bajo o inexistente [8, 32, 33, 43]. En la **Figura 5.13** puede verse que el comportamiento capacitivo del AISI 430 y del AISI 304 es muy similar, así como las pendientes de las líneas rectas en las dos zonas de comportamiento semiconductor. Así, el diagrama de Mott-Schottky del AISI 304 muestra esencialmente el comportamiento de la película pasiva bicapa descrita más arriba para el AISI 430.

Pasividad del Alloy 31. Propiedades semiconductoras y estructura electrónica

La adición de un 2.3% de Mo en el caso del AISI 316 no modifica la estructura electrónica de la película pasiva (**Figura 5.13**), aunque esta adición tiene una influencia positiva al disminuir los valores de capacitancia, especialmente en la región de comportamiento semiconductor de tipo *n*.

V.3.1.3. Alloy 33 y Alloy 31.

En la **Figura 5.13a** se han representado los diagramas de Mott-Schottky de los aceros inoxidable austeníticos altamente aleados, Alloy 33 y Alloy 31. Estos diagramas muestran la existencia de una región de comportamiento semiconductor de tipo *n* muy clara, con valores muy bajos de capacitancia, y una región de comportamiento semiconductor de tipo *p* bastante menos marcada, que desaparece por completo en el caso del Alloy 31, a pesar del elevado contenido en Cr de ambas aleaciones. Por tanto, el aumento considerable en el contenido de Cr y Ni en estas dos aleaciones favorece visiblemente la semiconductividad de tipo *n*, mientras que hace que la región de tipo *p* sea difícil de observar, especialmente para el Alloy 31.

Como se ha dicho más arriba, de acuerdo con varios estudios [8, 32, 33, 43], la cantidad de Ni presente en las películas pasivas formadas en aceros inoxidable austeníticos convencionales es muy pequeña o nula. No obstante, cuando el contenido de Ni en la aleación es lo suficientemente elevado, como en el Alloy 33 y el Alloy 31 (Ni > 30 wt.%), este elemento puede estar presente en la película pasiva [33, 40, 44]. En numerosos estudios se ha observado que en aceros inoxidable con elevado contenido en Ni, así como en aleaciones en base Ni, la proporción Ni/Fe en las películas pasivas es mucho mayor que en aceros inoxidable austeníticos convencionales [19, 33, 40, 45-47]. La presencia de Ni se ha detectado en todas las regiones de estas películas pasivas, tanto en la región interna, como en la zona intermedia y en la región externa [19, 33, 46, 47]. Algunos autores han sugerido la formación de un óxido ternario Fe-Cr-Ni con estructura de espinela en las películas pasivas formadas sobre aceros inoxidable altamente aleados y aleaciones en base Ni [21, 40, 47]. Los diagramas de Pourbaix para el sistema ternario Fe-Cr-Ni [41, 48] muestran que pueden coexistir hasta cuatro espinelas diferentes en equilibrio con la disolución acuosa (Fe₃O₄, NiFe₂O₄, FeCr₂O₄ y NiCr₂O₄). De forma similar a la fórmula general presentada

CAPITULO V

previamente para la espinela binaria Fe-Cr, la estructura general para la espinela ternaria Fe-Cr-Ni puede escribirse como $\text{Ni(II)[Fe(III)}_y\text{Cr(III)}_{(1-y)}\text{]}_2\text{O}_4$, con $0 < y \leq 1$. En la región próxima a la superficie del metal, el óxido con estructura de espinela está enriquecido en Cr y sus propiedades se parecerán a las de NiCr_2O_4 (cromita de Ni), que posee una estructura de espinela normal y se comporta como un semiconductor de tipo p [47]. A medida que el contenido en Cr de la película pasiva disminuye, en las regiones más próximas a la capa externa de hidróxidos y oxi-hidróxidos, la estructura de espinela cambia gradualmente de NiCr_2O_4 a NiFe_2O_4 (trevorita), que posee una estructura de espinela inversa y se comporta como un semiconductor de tipo n [41, 42, 47, 49, 50]. De hecho, la espinela NiFe_2O_4 es más estable que una mezcla de óxidos de hierro y/o hidróxidos (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 o Fe(OH)_3) [41, 48].

De acuerdo con la descripción previa, los diagramas de Mott-Schottky del Alloy 33 y Alloy 31 deberían mostrar claramente dos regiones de comportamiento semiconductor de tipo p y de tipo n , de forma similar a los diagramas obtenidos para los aceros inoxidable convencionales (AISI 430, 304 y 316). Sin embargo, los diagramas de Mott-Schottky para estas dos aleaciones con alto contenido en Ni no muestran un comportamiento de tipo p claro (**Figura 5.13a**). Esta contradicción puede explicarse teniendo en cuenta la influencia del potencial de formación de la película pasiva sobre la estabilidad de los diferentes óxidos con estructura de espinela, un hecho que no se ha considerado en el análisis realizado más arriba. Aunque la espinela NiCr_2O_4 puede estar presente en el sistema ternario Fe-Cr-Ni como una especie sólida en equilibrio [41, 48], su campo de estabilidad está normalmente limitado a potenciales elevados [41].

Para estudiar la influencia del potencial de formación de la película pasiva sobre las propiedades semiconductoras del Alloy 33 y del Alloy 31, en la **Figura 5.15** se muestran los diagramas de Mott-Schottky para las películas pasivas formadas sobre estas dos aleaciones a dos potenciales de formación pasivos diferentes: un potencial bajo dentro de la zona de pasividad (-300 mV) y un potencial alto dentro de la zona de pasividad (100 mV).

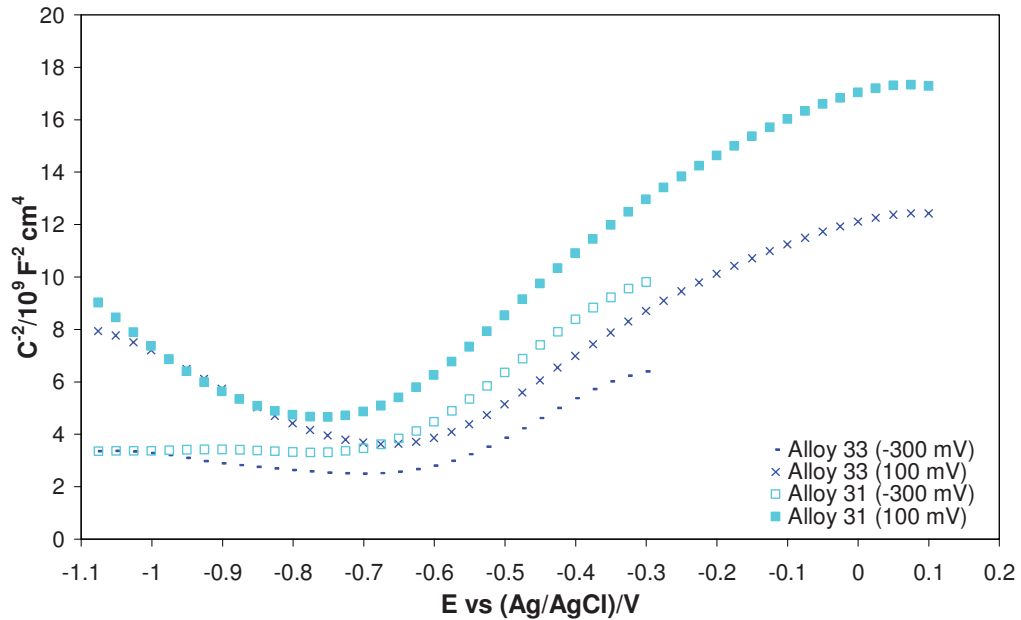


Figura 5.15. Comparación entre los diagramas de Mott-Schottky para las películas pasivas formadas en el Alloy 33 y el Alloy 31 a $-300 mV_{Ag/AgCl}$ y a $100 mV_{Ag/AgCl}$.

En los diagramas anteriores puede observarse que la región de comportamiento semiconductor de tipo p es mucho más marcada a 100 mV que a -300 mV. En diversos estudios se ha comprobado que la concentración de Cr(III) en las películas pasivas formadas en aceros inoxidables, aleaciones Ni-Cr y en Cr puro aumenta al aumentar los potenciales de formación dentro del rango de pasividad.

En la *sección IV.3.2* del capítulo anterior se ha determinado que hay una preponderancia de vacantes catiónicas sobre vacantes de oxígeno y cationes intersticiales en las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en disoluciones concentradas de LiBr. De hecho, el ligero o inexistente comportamiento semiconductor de tipo p observado para el Alloy 33 y el Alloy 31 a -300 mV (**Figuras 5.13a** y **5.15**) indica que existe una elevada deficiencia de cationes en la región de la película pasiva cercana a la superficie del metal y, por tanto, el óxido en esta región se comporta como un semiconductor altamente degenerado. Por tanto, debido a la alta concentración de vacantes catiónicas el comportamiento del óxido con estructura de espinela ya no es el de un semiconductor de

CAPITULO V

tipo p , sino que está más próximo al de un conductor metálico. Así, la presencia de la región de comportamiento semiconductor de tipo p observada en los diagramas de Mott-Schottky a un potencial de formación de 100 mV (**Figura 5.15**) está relacionada probablemente con el incremento en Cr(III), llevando a una disminución en el número de vacantes catiónicas, V_{Cr}^{3+} , y a la formación de la espinela $NiCr_2O_4$ cerca de la superficie del metal, que se comporta como un semiconductor de tipo p [47].

En cuanto a la influencia del Mo a concentraciones superiores a un 5%, en las **Figuras 5.13a** y **5.15** puede observarse que los valores de capacitancia en la región de comportamiento semiconductor de tipo n son más bajos para el Alloy 31 que para el Alloy 33, lo que indica una película pasiva más gruesa y/o menos conductora.

De acuerdo con los resultados anteriores, la capa interna de las películas pasivas formadas sobre los aceros inoxidable austeníticos altamente aleados, Alloy 33 y Alloy 31, a bajos potenciales pasivos muestra un ligero o nulo comportamiento semiconductor de tipo p debido a la formación de un óxido ternario Fe-Cr-Ni con estructura de espinela y muy defectuoso, que presenta una elevada concentración de vacantes catiónicas (V_{Cr}^{3+}); estas películas pasivas también presentan carácter semiconductor de tipo n debido a la formación de una espinela ternaria Fe-Cr-Ni enriquecida en Fe. A potenciales pasivos superiores (100 mV) la capa interna de las películas pasivas presentan semiconductividad $p-n$, estando el comportamiento de tipo p asociado con la espinela Fe-Cr-Ni enriquecida en Cr cerca de la superficie del metal y el comportamiento de tipo n relacionado con la espinela Fe-Cr-Ni enriquecida en Fe formada en la región interna de la película pasiva, pero cercana a la capa externa. Esta capa externa, que también presenta comportamiento semiconductor de tipo n , consiste en una mezcla de hidróxidos y oxi-hidróxidos de Cr y Fe, de forma similar a como se ha descrito para el caso de los aceros inoxidable convencionales (AISI 430, 304 y 316). Algunas especies de Mo, en forma de Mo(IV) y Mo(VI) [35, 51], también pueden estar presentes en la película pasiva formada sobre el Alloy 31.

En la **Figura 5.16** se muestra, a modo de resumen de todo lo explicado en los párrafos anteriores, un esquema de la composición y estructura electrónica de las películas pasivas formadas sobre los diferentes aceros inoxidables. En el caso del AISI 316 y del Alloy 31, especies de Mo también pueden estar presentes en las películas pasivas. Nótese que las diferentes capas no están dibujadas a escala.

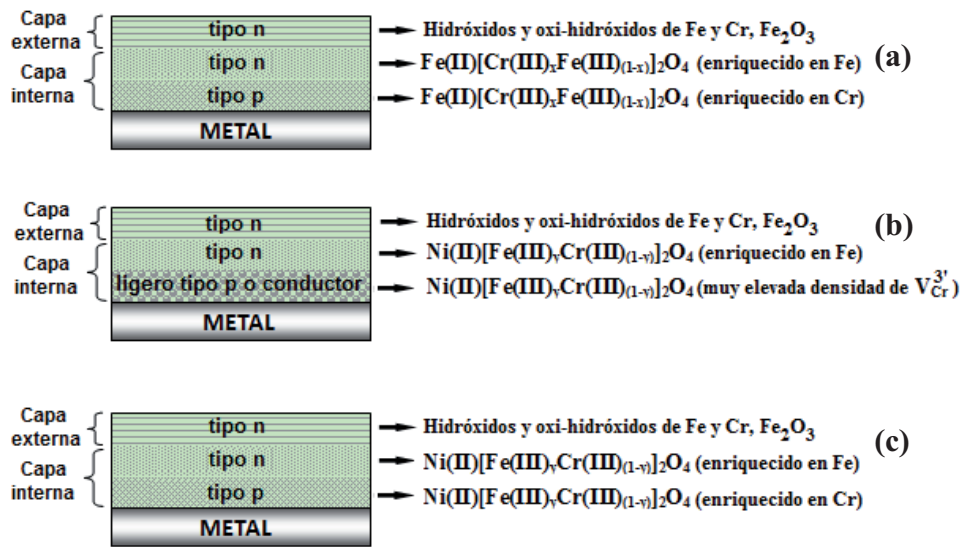


Figura 5.16. Representación esquemática de la composición y la estructura electrónica de las películas pasivas formadas sobre: (a) AISI 430, 304 y 316 a potenciales dentro del rango de pasividad, (b) Alloy 33 y Alloy 31 a bajos potenciales pasivos y (c) Alloy 33 y Alloy 31 a elevados potenciales pasivos. Para el AISI 316 y el Alloy 31 también pueden estar presentes especies de Mo. Nótese que las diferentes capas no están dibujadas a escala.

V.3.2. Estructura electrónica de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31.

V.3.2.1. Modelo de bandas.

En la sección anterior se ha visto que los diagramas de Mott-Schottky para el Alloy 31 (**Figura 5.15**) exhiben un mínimo en la región del potencial de banda plana, E_{FB} , presentando dos comportamientos semiconductores diferenciados (tipo *p* a potenciales a E

CAPITULO V

$< E_{FB}$ y tipo n a $E > E_{FB}$) y que esta tendencia se hace más evidente conforme el potencial de formación aumenta dentro de la zona de pasividad. Además, de acuerdo con los resultados obtenidos y esquematizados en la **Figura 5.16**, los dos comportamientos semiconductores están asociados con dos zonas distintas en el interior de la película pasiva formada sobre el Alloy 31: la zona más interna presenta comportamiento de tipo p y las zonas intermedia y externa exhiben comportamiento de tipo n . Como se ha comentado en la *sección V.1.2.3*, las capas de carga espacial pueden desarrollarse tanto en la interfase metal/película como en la interfase película/electrolito (**Figura 5.8**). De los resultados anteriores se puede concluir que los valores registrados de capacitancia no se derivan de una única región de carga espacial, sino de al menos dos regiones en el interior de la película pasiva [52]. Estas regiones de carga espacial pueden desarrollarse en las dos interfaces mencionadas más arriba y en la unión entre las dos zonas con distinto comportamiento semiconductor, localizada en el seno de la película pasiva. Así, el sistema pasivo se puede dividir en tres interfaces: (I) película pasiva/electrolito, (II) zona de tipo n /zona de tipo p y (III) metal/película pasiva. Así pues, entre las zonas de comportamiento semiconductor de tipo p y de tipo n aparece una **heterounión de tipo $p-n$** . En la **Figura 5.17** se muestra una representación del modelo electrónico de bandas de energía correspondiente al comportamiento observado para el Alloy 31, para potenciales de formación inferiores y superiores al potencial de banda plana, E_{FB} .

Para potenciales más negativos que el potencial de banda plana, $E < E_{FB}$, (**Figura 5.17a**) existirá una acumulación de electrones en la interfase película/electrolito (interfase I, con carga neta negativa) y la región de tipo n deja de tener comportamiento semiconductor y se convierte en un conductor metálico. En la interfase (III), las bandas de valencia y de conducción se doblan hacia abajo, indicando el desarrollo de una capa de carga espacial en condiciones de agotamiento, cuya carga neta será negativa. De esta manera, las medidas de capacitancia realizadas en este rango de potencial están relacionadas con la región de comportamiento semiconductor de tipo p , formada por la espinela ternaria de Fe-Cr-Ni enriquecida en Cr (**Figura 5.16c**), ya que la capacitancia de la región de tipo n es similar a la de un material conductor.

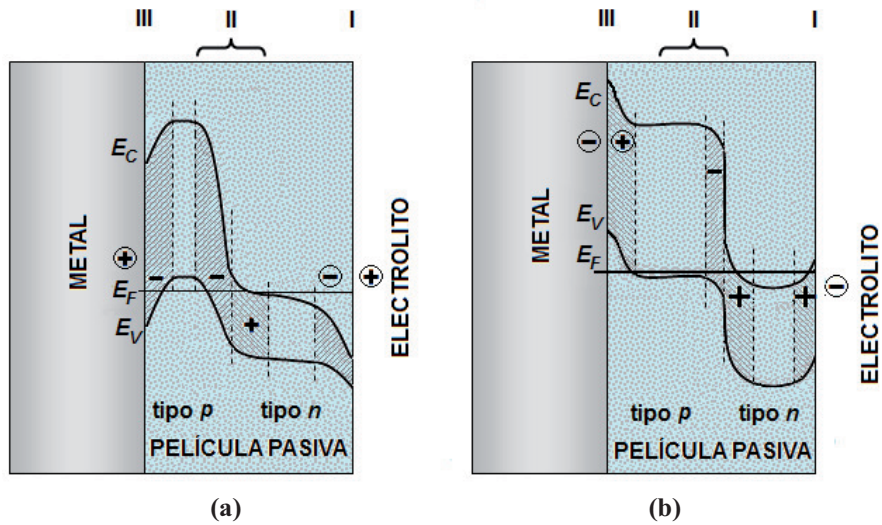


Figura 5.17. Estructura electrónica de la película pasiva formada sobre el Alloy 31 en disoluciones concentradas de LiBr a 25° C, para valores del potencial de formación aplicado (a) más negativos que el potencial de banda plana ($E < E_{FB}$) y (b) más positivos que el potencial de banda plana ($E > E_{FB}$).

Por otro lado, a potenciales más positivos que el potencial de banda plana, $E > E_{FB}$, (**Figura 5.17b**) las bandas de valencia y de conducción se doblan hacia arriba en la interfase (I), promoviendo la formación de una capa de carga espacial agotada en electrones con carga neta positiva, mientras que la interfase (III) se encuentra en situación de acumulación de huecos y se comporta como un contacto óhmico. Así, los valores de capacitancia registrados en este rango de potenciales ($E > E_{FB}$) representan únicamente las propiedades de las capas de carga espacial formadas en la zona de comportamiento semiconductor de tipo *n*, que viene dado por la espinela ternaria de Fe-Cr-Ni enriquecida en Fe, y por la capa externa de hidróxidos y oxi-hidróxidos (**Figura 5.16c**).

Desde un punto de vista electrónico, el factor más importante es la heterounión que se desarrolla en la región de transición de la película pasiva situada entre las zonas de comportamiento de tipo *p* y de tipo *n* (interfase (II) en la **Figura 5.17**). Las propiedades electrónicas de una heterounión clásica dependen de la diferencia de energía entre el extremo superior de la banda de valencia y el extremo inferior de la banda de conducción (*band gap*) y de las densidades de dopantes en ambas zonas de comportamiento de tipo *p* y de tipo *n*, mientras que la heterounión creada en la película pasiva con carácter dúplex surge esencialmente de la movilidad de las especies iónicas (defectos puntuales) [53].

CAPITULO V

Además, esta heterounión mantiene la igualdad del potencial electroquímico (potencial de Fermi) a lo largo del sistema metal/película pasiva/electrolito [53, 54]. Así, mientras que los niveles de energía en las interfases (I) y (III) son función del potencial aplicado, en el caso de la heterounión $p-n$ dependen esencialmente de los defectos estructurales y no cambian bajo la influencia de la polarización externa [55]. Por tanto, a ambos lados de la heterounión $p-n$ se desarrollarán capas de carga espacial en condiciones de agotamiento, independientemente del potencial del sistema [52], tal y como se ha representado en la **Figura 5.17**. La generación de las dos regiones de carga espacial en situación de agotamiento en la interfase (II) presenta una barrera efectiva al flujo de la mayoría de portadores de carga.

Por último, en el potencial de banda plana no existe un doblamiento de las bandas de energía y la caída de potencial asociada con las regiones de carga espacial presentes en el semiconductor es nula. El potencial de banda plana juega, por tanto, el mismo papel que el potencial de carga cero para metales. Por tanto, para $E = E_{FB}$ la caída de potencial y la capacitancia medida corresponden básicamente a la doble capa eléctrica en el lado del electrolito (capa de Helmholtz) [38].

V.3.2.2. Impacto de la formación de regiones de carga espacial en los modelos de formación de películas pasivas.

En la *sección V.3.1* se ha demostrado que las películas pasivas formadas sobre varios aceros son semiconductoras, y que el análisis de Mott-Schottky es satisfactorio a la hora de evaluar sus propiedades electrónicas. Sin embargo, las películas pasivas poseen varias particularidades que deben tenerse en cuenta a la hora de modelar su comportamiento en términos de la teoría clásica de materiales semiconductores. Una de ellas se ha mencionado más arriba, y es el elevado número de portadores de carga que se forman en su interior, bastante superior al que existe en los semiconductores clásicos. Además, se ha comprobado que la densidad de las especies dopantes en las películas pasivas es función del potencial aplicado [4, 25, 56-58]. En las películas pasivas, estos portadores de carga son directamente los defectos puntuales (vacantes catiónicas, de oxígeno y cationes intersticiales).

De acuerdo con el PDM, explicado con detalle en el **Capítulo IV**, las vacantes de oxígeno y cationes intersticiales (con carga neta positiva) se forman en la interfase metal/película y se desplazan hacia la interfase película/electrolito, donde se eliminan. Por otro lado, las vacantes catiónicas (con carga neta negativa) se forman en la interfase película/electrolito y se eliminan en la interfase metal/película. Si se supone que la principal contribución al transporte de estos defectos a través de la película pasiva es la difusión debida a la acción de los gradientes de concentración, es evidente que la concentración de los defectos en las interfases donde se generan debe ser mayor que en las interfases donde se eliminan. De acuerdo con este planteamiento, la zona interna de la película pasiva tendría una carga neta positiva, mientras que la zona externa estaría cargada negativamente, debido a la polarización generada por el exceso de vacantes de oxígeno y/o cationes intersticiales, y de vacantes catiónicas, respectivamente. De esta manera, la película pasiva se comportaría como un semiconductor con una heterounión *n-p* (la región interna tendría comportamiento semiconductor de tipo *n* y la externa de tipo *p*), lo que es contrario a los resultados obtenidos en este capítulo.

Sin embargo, de acuerdo con un estudio publicado por Zhang y Macdonald [59], para campos eléctricos suficientemente elevados (del orden de 10^6 V/cm, que es la situación normal en el interior de las películas pasivas), existe una mayor densidad de vacantes catiónicas en la interfase metal/película, debido a que el término de la migración domina la transferencia de las especies cargadas (defectos) a través de la película pasiva, en lugar de la difusión, con lo que los gradientes de concentración juegan un papel poco importante. Así, a medida que el campo eléctrico aumenta, la acumulación de vacantes metálicas se desplaza desde la interfase película/electrolito (donde se generan) hasta la interfase metal/película (donde se eliminan). Esto puede deberse a que a medida que aumenta el campo eléctrico, la etapa controlante de la velocidad pasa de ser el transporte por migración de vacantes catiónicas, a ser la reacción de aniquilación de dichas vacantes en la interfase metal/película (reacción 1 en la **Figura 4.2**). De esta manera, las vacantes catiónicas se acumularán en la interfase metal/película, lo que constituye también una etapa en el proceso de rotura de la pasividad explicada en el **Capítulo IV** (*Sección IV.1.1.4*). Si se aplica el mismo razonamiento a las vacantes de oxígeno y los cationes intersticiales, se llega al mismo resultado obtenido en el presente capítulo, esto es, la carga neta en la zona interna

CAPITULO V

de la película pasiva es negativa (debido a la presencia en exceso de vacantes catiónicas), mientras que la carga neta en la zona externa de la película es positiva (debido a la presencia en exceso de vacantes de oxígeno y cationes intersticiales), lo que se traduce en la aparición de dos zonas con distinto comportamiento semiconductor: una zona de tipo p interna y una zona de tipo n externa.

Los modelos cinéticos de formación de películas pasivas explicados en el **Capítulo IV** suponen una distribución lineal del potencial en el interior de la película pasiva (**Figura 4.1**). Sin embargo, la aparición de una o varias regiones de carga espacial en la película pasiva afectará a esta distribución de potencial. De esta forma, la caída de potencial en el sistema metal/película pasiva/electrolito se puede representar de forma más realista, de acuerdo con la **Figura 5.18**. En esta figura se observa que la caída de potencial a través de la película pasiva no es lineal, como se supone en la mayoría de modelos de crecimiento. Así, la formación de una o varias capas de carga espacial en el interior de las películas pasivas afectará a la distribución de carga y, por tanto, a su comportamiento electroquímico. Sin embargo, se puede asumir que para aceros inoxidables el espesor de las regiones de carga espacial no será muy diferente del espesor físico o geométrico de las películas pasivas [26], que es del orden de 1-3 nm [35], con lo que a priori la simplificación de suponer una caída de potencial lineal a través de la película es razonable [60].

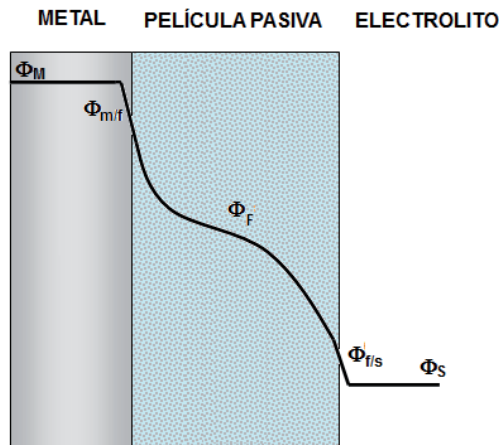


Figura 5.18. Perfil de potencial en el sistema metal/película pasiva/electrolito cuando se forman regiones de carga espacial en el interior de la película pasiva.

Por otro lado, el hecho de que la caída de potencial en el interior de la película pasiva no sea lineal afectará también a la hipótesis del PDM de que el campo eléctrico permanece constante en el interior de la película. Sin embargo, de acuerdo con este modelo, se asume que el campo eléctrico es constante en el interior de la película e independiente del potencial aplicado debido a la aparición de un efecto túnel de banda a banda de los portadores de carga, lo que hace que el campo eléctrico se encuentre amortiguado frente a cualquier proceso cuya tendencia sea aumentar su valor. El efecto túnel en semiconductores es un proceso por el cual los portadores de carga (electrones y huecos) se mueven desde la banda de valencia hacia la banda de conducción (o viceversa) a través de la banda de energía prohibida (*band gap*). Desde el punto de vista de la mecánica clásica, los electrones y huecos tienen una probabilidad de cero de pasar a través de esta barrera de potencial. Sin embargo, de acuerdo con la mecánica cuántica, estas partículas tienen una amplitud de onda no nula en la banda de energía prohibida, con lo que tienen cierta probabilidad de pasar a través de ella.

La heterounión entre las dos zonas de comportamiento semiconductor distinto (interfase II en la **Figura 5.17**) se asemeja a una unión túnel clásica (*tunnel junction*), diodo túnel o diodo Esaki [61], obtenida al juntar dos materiales altamente dopados de tipo *p* y *n* [61, 62] como en el caso de las películas pasivas formadas sobre aceros inoxidable. Los diodos túnel o Esaki poseen dos importantes propiedades desde el punto de vista de las películas pasivas: (i) el elevado nivel de degeneración hace que el espesor de la región de la unión en condiciones de agotamiento sea considerablemente inferior al de una unión *p-n* convencional [61, 62] (del orden de 0.5-2 nm), con lo que puede acomodarse perfectamente en el interior de la película pasiva; (ii) la fuerza del campo eléctrico es muy elevada, del orden de 10^6 V/cm, y constante debido al efecto túnel y a los procesos de generación/recombinación de pares electrón-hueco [61].

V.3.3. Influencia de la temperatura sobre las propiedades semiconductoras y la estructura electrónica de las películas pasivas.

Una vez estudiada en las secciones anteriores la influencia de la composición de los aceros sobre la estructura electrónica de las películas pasivas, en esta sección se examinará la influencia de la temperatura del medio (desde 25 hasta 100° C) sobre las propiedades semiconductoras de dichas películas pasivas formadas sobre Alloy 31 en tres disoluciones concentradas de LiBr (400, 700 y 992 g/l) a partir del análisis de Mott-Schottky.

En las **Figuras 5.19-5.21** se muestran los diagramas de Mott-Schottky de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en las disoluciones de 400, 700 y 992 g/l de LiBr, respectivamente, a diferentes potenciales de formación y diferentes temperaturas. Para todas las disoluciones de LiBr a 25° C se observan, en general, dos zonas lineales con diferente comportamiento capacitivo, por encima y por debajo del potencial de banda plana. A 50° C, la zona lineal por debajo del potencial de banda plana sólo es perceptible a elevados potenciales de formación. De forma análoga a lo explicado en la *Sección V.3.2*, en la región lineal con pendiente negativa ($E < E_{FB}$) los valores de capacitancia describen el comportamiento de un semiconductor de tipo p , de acuerdo con la ecuación (5.7). En la región lineal a potenciales $E > E_{FB}$, la pendiente positiva refleja las propiedades de un semiconductor de tipo n (ecuación (5.6)).

Como se ha explicado en las secciones anteriores, la estructura y composición de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en LiBr son bastante complejas, con lo que se ha propuesto la formación de un óxido ternario Fe-Cr-Ni con estructura de espinela. En la región más interna de la película, cercana al metal, esta espinela está enriquecida en Cr y se comporta como un semiconductor de tipo p . A medida que el contenido en Cr disminuye y el contenido en Fe aumenta en las regiones intermedia y externa de la película pasiva, la espinela cambia de forma progresiva a una estructura de tipo inversa, cuyo comportamiento semiconductor es de tipo n . La región más externa de la película pasiva corresponde con una capa de hidróxidos y oxi-hidróxidos de Fe y Cr, que muestra también un comportamiento semiconductor de tipo n . Por tanto, en la región a $E < E_{FB}$, la respuesta de capacitancia está controlada por la estructura electrónica de la espinela Fe-Cr-Ni en la zona

más interna de la película pasiva, cuyos principales portadores de carga son vacantes catiónicas (de cromo, $V_{Cr}^{3\cdot}$). El comportamiento observado en la región a $E > E_{FB}$ está controlado por la estructura electrónica de los óxidos enriquecidos en Fe presentes en las zonas intermedia y externa de la película pasiva, cuyos principales portadores de carga son vacantes de oxígeno y/o cationes intersticiales.

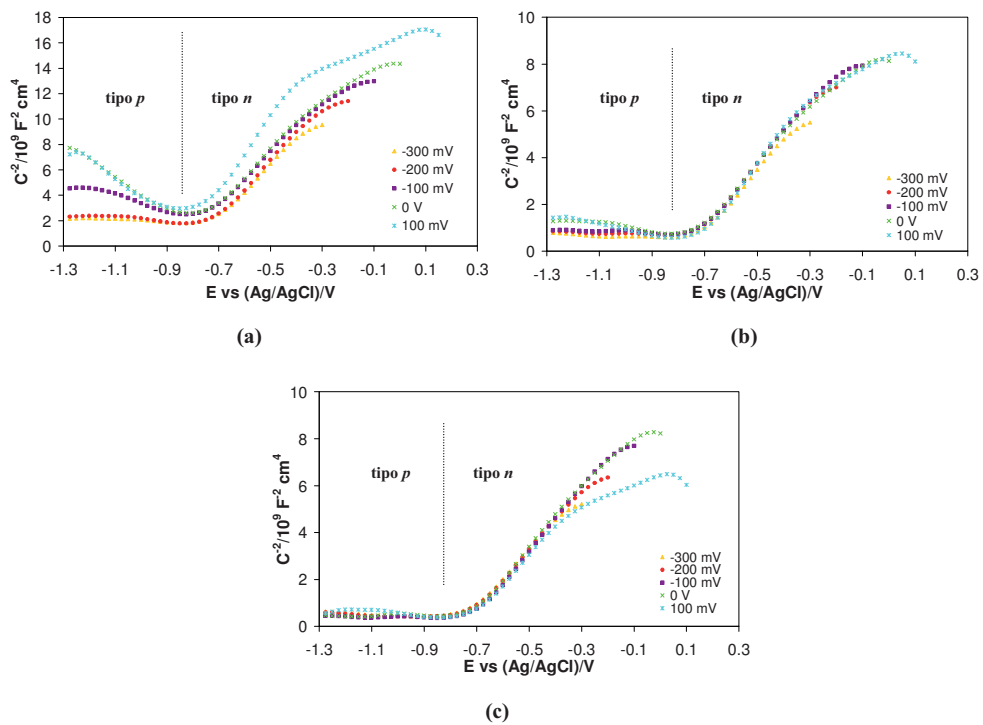


Figura 5.19. Diagramas de Mott-Schottky para el Alloy 31 en la disolución de 400 g/l de LiBr a diferentes potenciales de formación, a (a) 25° C, (b) 50° C y (c) 75° C.

CAPITULO V

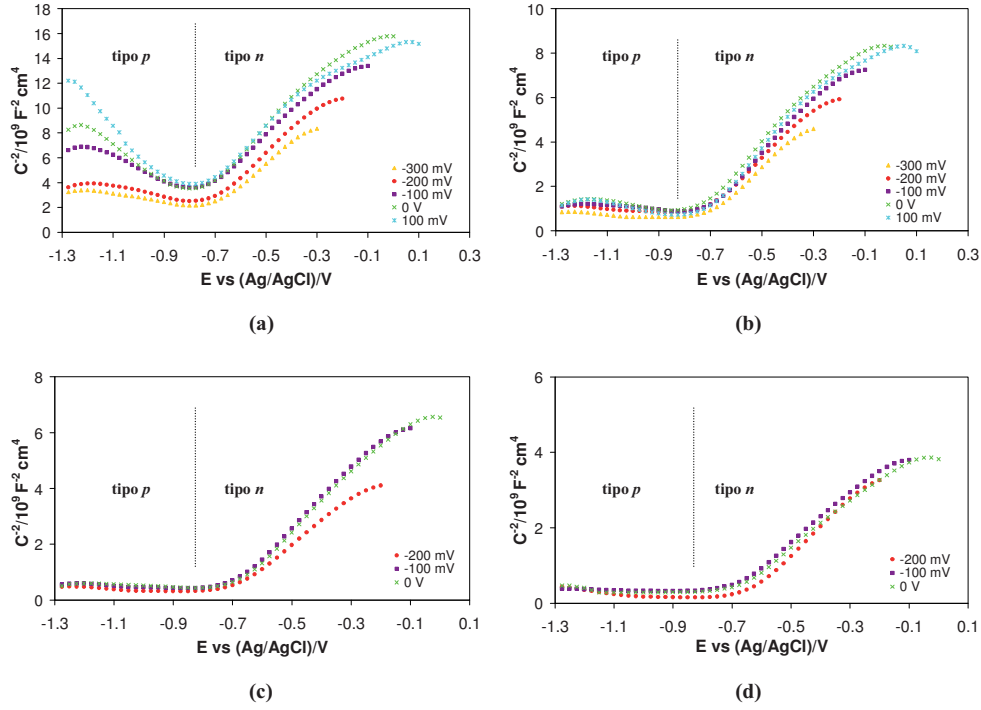


Figura 5.20. Diagramas de Mott-Schottky para el Alloy 31 en la disolución de 700 g/l de LiBr a diferentes potenciales de formación, a (a) 25° C, (b) 50° C, (c) 75° C y (d) 100° C.

A 25 y 50° C se observa que la región de comportamiento semiconductor de tipo *p* es más marcada conforme aumenta el potencial de formación, especialmente a 25° C. Tal y como se ha explicado con detalle en la *Sección V.3.2*, este hecho se debe a un enriquecimiento en Cr(III) en la zona interna de la película pasiva con el potencial, lo que disminuye la densidad de vacantes catiónicas. Por otro lado, a altas temperaturas (75 y 100° C), la región de comportamiento semiconductor de tipo *p* a $E < E_{FB}$ desaparece completamente, independientemente de la concentración de LiBr y del potencial de formación de la película pasiva. Este hecho también puede explicarse en términos de una mayor concentración de vacantes catiónicas, $V_{Cr}^{3'}$ en la zona interna de la película pasiva. Como se ha visto en la **Tabla 4.4** de la *Sección IV.3.3*, la velocidad de formación de vacantes catiónicas en la interfase película/electrolito aumenta de forma importante a 75 y 100° C, lo que lleva a un incremento en la densidad de $V_{Cr}^{3'}$.

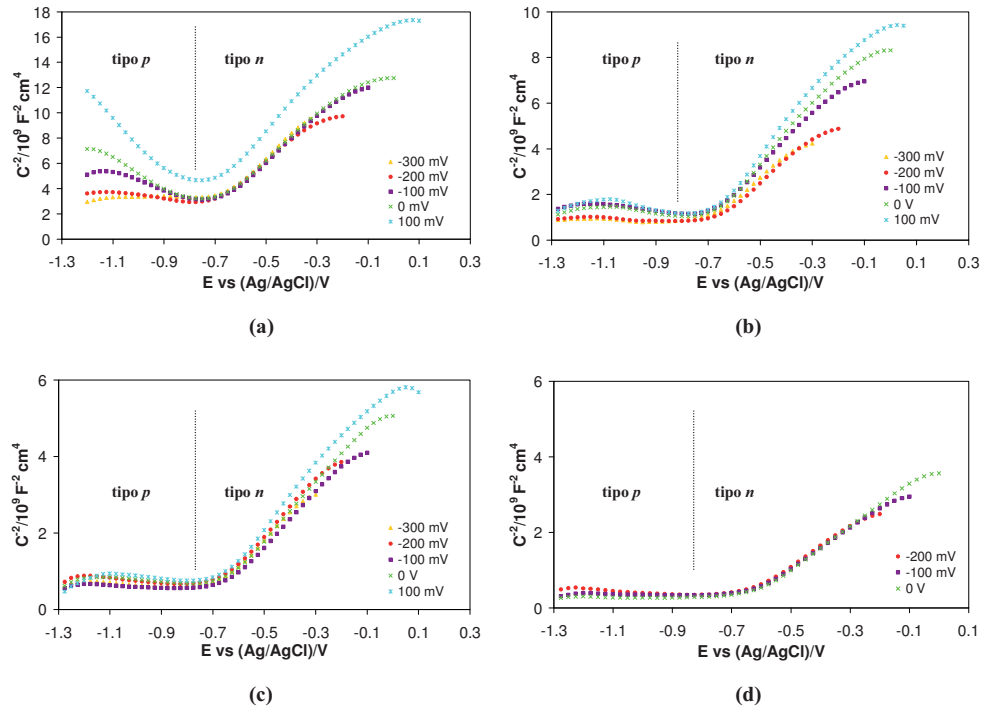


Figura 5.21. Diagramas de Mott-Schottky para el Alloy 31 en la disolución de 992 g/l de LiBr a diferentes potenciales de formación, a (a) 25° C, (b) 50° C, (c) 75° C y (d) 100° C.

Como consecuencia de ello, a altas temperaturas, la zona más interna de la película es muy defectuosa y su estructura está tan degenerada que ya no se comporta como un semiconductor, sino como un conductor metálico. En la región a $E > E_{FB}$, la principal influencia de la temperatura es un incremento significativo en los valores de capacitancia (disminución de C^2) (Figuras 5.19-5.21), lo que indica un incremento en la conductividad de la espinela rica en Fe, o bien una disminución del espesor de la capa de carga espacial de tipo n .

CAPITULO V

Por último, para finalizar el análisis de los diagramas de Mott-Schottky, es importante tener en cuenta el comportamiento ligeramente diferente que presentan algunas curvas al potencial de formación de 100 mV, especialmente en la disolución de 400 g/l de LiBr (**Figura 5.19**). A este potencial se observa un cambio en la pendiente de la región de comportamiento semiconductor de tipo n , indicando la presencia de dos especies diferentes de donantes [25, 55, 63-65]. En las curvas de polarización del Alloy 31 (**Figura 3.21** en el **Capítulo III**) se puede ver un pico de densidad de corriente antes del incremento abrupto debido al inicio de la corrosión por picadura. Como se ha comentado en la *Sección III.4.2.1*, este pico está relacionado con el inicio de la disolución transpasiva de las especies presentes en la película pasiva que contienen Cr. Así, la nueva especie donante que caracteriza a la segunda región lineal con pendiente positiva en los diagramas de Mott-Schottky a 100 mV debe de estar relacionada con el proceso de disolución transpasiva, concretamente con la presencia de cationes Cr^{6+} en la película pasiva debido a la oxidación de Cr(III) [63, 64, 66]. En las disoluciones de 700 y 992 g/l de LiBr a elevadas temperaturas este comportamiento no se observa, ya que el pico de densidad de corriente asociado con la disolución transpasiva es bastante más estrecho o no es perceptible claramente (**Figuras 3.21b** y **3.21c**), lo que indica que la transición entre la disolución transpasiva de las especies de Cr presentes en la película y el inicio de la corrosión por picadura es bastante difusa.

De acuerdo con las ecuaciones de Mott-Schottky, ecuaciones (5.6) y (5.7), las densidades de especies donantes yceptoras (N_D y N_A) pueden determinarse a partir de las pendientes de las regiones lineales que exhiben comportamiento semiconductor de tipo n y de tipo p (**Figuras 5.19-5.21**), respectivamente. Los valores de N_D y N_A se recogen en las **Tablas 5.2-5.4** para las tres disoluciones de LiBr empleadas, a diferentes potenciales de formación y diferentes temperaturas.

Tabla 5.2. Densidades de especies donantes yceptoras (N_D y N_A) para el Alloy 31 en la disolución de 400 g/l de LiBr a diferentes potenciales de formación pasivos y diferentes temperaturas.

Temperatura/° C	E_f vs (Ag/AgCl)/V	$N_D (\times 10^{20} \text{ cm}^{-3})$	$N_A (\times 10^{20} \text{ cm}^{-3})$
25° C	-0.3	4.0 ± 0.1	43 ± 8
	-0.2	3.9 ± 0.2	17 ± 3
	-0.1	3.8 ± 0.2	10 ± 1
	0	3.8 ± 0.5	7 ± 2
	0.1	3.8 ± 0.4	8.2 ± 0.5
50° C	-0.3	6.5 ± 0.2	> 100
	-0.2	6.1 ± 0.3	> 100
	-0.1	6.0 ± 0.3	65 ± 6
	0	5.9 ± 0.6	41 ± 7
	0.1	5.5 ± 0.2	36 ± 5
75° C	-0.3	6.8 ± 0.3	> 100
	-0.2	6.7 ± 0.2	> 100
	-0.1	6.3 ± 0.2	> 100
	0	6.3 ± 0.2	89 ± 14
	0.1	6.2 ± 0.2	54 ± 8

En la tablas se observa que los valores de densidad de defectos son del orden de 10^{20} - 10^{21} cm^{-3} , similares a los observados por otros autores para aceros inoxidables [3, 6, 9, 66]. La densidad de vacantes catiónicas presentes en la región interna de la película pasiva, N_A , es siempre superior a la densidad de vacantes de oxígeno y/o cationes intersticiales presentes en la capa de la película enriquecida en Fe, N_D , independientemente de la disolución de LiBr y de la temperatura de la misma. Este hecho puede relacionarse con la presencia de iones Br^- en la disolución. De acuerdo con lo visto en la *Sección IV.1.1.4 (Figura 4.3)*, los aniones agresivos como los bromuros son capaces de adsorberse sobre las vacantes de oxígeno presentes en la interfase película/electrolito, de acuerdo con la siguiente reacción:



CAPITULO V

Tabla 5.3. Densidades de especies donantes yceptoras (N_D y N_A) para el Alloy 31 en la disolución de 700 g/l de LiBr a diferentes potenciales de formación pasivos y diferentes temperaturas.

Temperatura/° C	E_f vs (Ag/AgCl)/V	$N_D (\times 10^{20} \text{ cm}^{-3})$	$N_A (\times 10^{20} \text{ cm}^{-3})$
25° C	-0.3	5.1 ± 0.4	24 ± 5
	-0.2	4.4 ± 0.4	17 ± 3
	-0.1	3.9 ± 0.5	8.4 ± 0.5
	0	3.9 ± 0.5	5.6 ± 0.8
	0.1	3.8 ± 0.3	4.8 ± 0.4
50° C	-0.3	8.4 ± 0.4	66 ± 2
	-0.2	7.5 ± 0.2	73 ± 8
	-0.1	6.5 ± 0.3	78 ± 7
	0	6.3 ± 0.2	47 ± 5
	0.1	6.1 ± 0.2	38 ± 6
75° C	-0.2	9 ± 1	> 100
	-0.1	8.5 ± 0.9	> 100
	0	7.9 ± 0.3	> 100
100° C	-0.2	16 ± 2	> 100
	-0.1	13.5 ± 0.7	> 100
	0	13.3 ± 0.4	> 100

donde $\text{Br}_\text{O}^\bullet$ representa un ión bromuro adsorbido en una vacante de oxígeno superficial. El sistema responde a la pérdida de vacantes de oxígeno generando pares de vacantes (vacante catiónica/vacante de oxígeno) a partir de una reacción de par de Schottky:

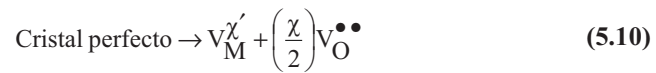


Tabla 5.4. Densidades de especies donantes yceptoras (N_D y N_A) para el Alloy 31 en la disolución de 992 g/l de LiBr a diferentes potenciales de formación pasivos y diferentes temperaturas.

Temperatura/° C	E_f vs (Ag/AgCl)/V	$N_D (\times 10^{20} \text{ cm}^{-3})$	$N_A (\times 10^{20} \text{ cm}^{-3})$
25° C	-0.3	5.1 ± 0.9	> 100
	-0.2	5.0 ± 0.7	41 ± 7
	-0.1	4.8 ± 0.3	11 ± 1
	0	4.3 ± 0.9	7.6 ± 0.7
	0.1	3.9 ± 0.4	4.9 ± 0.5
50° C	-0.3	8.7 ± 0.9	> 100
	-0.2	8.4 ± 0.5	> 100
	-0.1	7.9 ± 0.4	63 ± 12
	0	6.5 ± 0.4	49 ± 6
	0.1	7.0 ± 0.7	51 ± 10
75° C	-0.3	13 ± 2	> 100
	-0.2	12 ± 2	> 100
	-0.1	12 ± 3	> 100
	0	11 ± 2	> 100
	0.1	10 ± 2	> 100
100° C	-0.2	17 ± 3	> 100
	-0.1	16 ± 3	> 100
	0	15 ± 2	> 100

Las vacantes de oxígeno continuarán reaccionando con aniones Br^- adicionales en la interfase película/electrolito, generando así vacantes catiónicas adicionales. Por tanto, la generación de vacantes catiónicas a partir de las ecuaciones (5.9) y (5.10) es autocatalítica.

El hecho de que la densidad de vacantes catiónicas sea más elevada que la de vacantes de oxígeno y/o cationes intersticiales es consistente con los resultados obtenidos en el **Capítulo IV** a partir del criterio de diagnóstico del PDM sobre la relación entre $\ln i_{SS}$ y E_f (ver **Tabla 4.3** y **Figura 4.9**). Este criterio se usa para identificar el tipo de defecto cristalográfico predominante en las películas pasivas, que para el caso del Alloy 31 en las

CAPITULO V

disoluciones de LiBr a todas las temperaturas ensayadas han sido las vacantes catiónicas. No obstante, a pesar de que las vacantes catiónicas son el principal defecto existente en la estructura de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 y determinan el carácter semiconductor de la región interna (enriquecida en Cr) de las películas, el análisis de Mott-Schottky también ha revelado un comportamiento semiconductor de tipo n , con las vacantes de oxígeno y/o cationes intersticiales actuando como especies donantes. Por tanto, el criterio de diagnóstico proporcionado por el PDM debería usarse junto con el análisis de Mott-Schottky, para evitar posibles ambigüedades [25].

En cuanto a la influencia de la temperatura sobre las densidades de defectos, en las **Tablas 5.2-5.4** puede observarse que los valores de N_D y N_A aumentan al aumentar la temperatura del sistema, lo que indica una estructura más defectuosa y, por tanto, peores propiedades protectoras de las películas pasivas formadas a elevadas temperaturas. El incremento en la densidad de defectos con la temperatura puede explicarse en términos de la cinética de formación de dichos defectos en las interfases, que aumenta con la temperatura. En el **Capítulo IV** se ha demostrado que los coeficientes cinéticos estándar de la reacción de formación de vacantes catiónicas, k_A^0 , aumentan de forma marcada con la temperatura (ver **Tabla 4.4**). Además, la temperatura también incrementará la velocidad de formación de vacantes catiónicas a partir del proceso descrito por las ecuaciones (5.9) y (5.10), lo que explica la mayor sensibilidad de N_A a un incremento en la temperatura del sistema y el mayor grado de degeneración de la capa de óxido con comportamiento semiconductor de tipo p . A las temperaturas de 75 y 100° C, N_A es extremadamente elevado y no puede determinarse de forma inequívoca a partir del análisis de Mott-Schottky, ya que a estas temperaturas la estructura de la región de la película próxima a la superficie del metal está muy degenerada y la aproximación de MS es inválida.

El espesor de las capas de carga espacial formadas en las regiones interna y externa de la película pasiva puede determinarse a partir del valor de capacitancia de dichas capas, C_{SC} , calculadas al potencial de formación (espesor de la capa de carga espacial asociada con el óxido enriquecido en Fe) y al potencial $E < E_{FB}$ donde se alcanza otro máximo de C^{-2} en los diagramas de Mott-Schottky (espesor de la capa de carga espacial asociada con el óxido enriquecido en Cr). La capacitancia de estas capas de carga espacial se ha calculado a partir

de la capacitancia total registrada, usando la ecuación (5.5). Para ello, la capacitancia de la capa de Helmholtz, C_H , se ha estimado a partir de los diagramas de Mott-Schottky en la zona del potencial de banda plana (mínimo en los diagramas C^{-2} vs E). Estos valores de C_H se encuentran entre 16-23 $\mu\text{F cm}^{-2}$ a 25° C, 31-40 $\mu\text{F cm}^{-2}$ a 50° C, 45-55 $\mu\text{F cm}^{-2}$ a 75° C y 68-80 $\mu\text{F cm}^{-2}$ a 100° C, dependiendo del potencial aplicado y de la disolución de LiBr. Los espesores se han calculado empleando la expresión para un condensador de placas paralelas [19, 67]:

$$C_{sc} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{W} \quad (5.11)$$

donde W es el espesor de la capa de carga espacial y el resto de parámetros ya se han definido previamente. En las **Tablas 5.5-5.7** se muestran los valores de espesor de las capas de carga espacial formadas en las dos regiones de las películas pasivas (capa enriquecida en Fe con comportamiento semiconductor de tipo n y capa enriquecida en Cr con comportamiento semiconductor de tipo p , W_n y W_p , respectivamente), para el Alloy 31 en las tres disoluciones de LiBr estudiadas, a diferentes potenciales de formación y diferentes temperaturas.

En estas tablas puede verse que el espesor de las capas de carga espacial aumenta con el potencial de formación, independientemente de la disolución de LiBr y de su temperatura. Este incremento es más pronunciado en el caso de la capa de tipo n (W_n), lo que es coherente con el mayor número de defectos existente en la capa de tipo p . De hecho, a 75 y 100° C, el espesor de la capa de carga espacial desarrollada en la región de la película pasiva próxima a la superficie del metal (W_p) no puede calcularse a partir de los valores de capacitancia ya que, como se ha explicado anteriormente, a estas temperaturas la capa interna ya no se comporta como un semiconductor (**Figuras 5.19-5.21**), excepto a potenciales elevados dentro de la zona de pasividad, donde se aprecia un ligero comportamiento semiconductor de tipo p asociado con el desarrollo de una capa de carga espacial muy delgada, de unos 0.1 nm de espesor.

Tabla 5.5. Espesores de las capas de carga espacial de tipo n (W_n) y de tipo p (W_p) para el Alloy 31 en la disolución de 400 g/l de LiBr a diferentes potenciales de formación pasivos y diferentes temperaturas.

Temperatura/° C	E_f vs (Ag/AgCl)/V	W_n /nm	W_p /nm
25° C	-0.3	0.74 ± 0.03	-----
	-0.2	0.84 ± 0.04	0.13 ± 0.04
	-0.1	0.88 ± 0.02	0.23 ± 0.06
	0	0.92 ± 0.04	0.34 ± 0.05
	0.1	0.97 ± 0.02	0.39 ± 0.03
50° C	-0.3	0.72 ± 0.04	-----
	-0.2	0.79 ± 0.02	-----
	-0.1	0.86 ± 0.04	-----
	0	0.88 ± 0.03	0.10 ± 0.01
	0.1	0.91 ± 0.01	0.12 ± 0.01
75° C	-0.3	0.71 ± 0.04	-----
	-0.2	0.80 ± 0.02	-----
	-0.1	0.95 ± 0.01	-----
	0	0.96 ± 0.02	-----
	0.1	0.81 ± 0.02	0.10 ± 0.01

Para las tres disoluciones de LiBr puede observarse también que, de forma general, el espesor de las capas de carga espacial disminuye apreciablemente con el aumento de la temperatura, lo que está estrechamente relacionado con la mayor densidad de defectos en las películas pasivas formadas a temperaturas más elevadas. Estas películas son menos compactas, más conductoras y presentan peores propiedades protectoras que las formadas a temperaturas más bajas.

Tabla 5.6. Espesores de las capas de carga espacial de tipo n (W_n) y de tipo p (W_p) para el Alloy 31 en la disolución de 700 g/l de LiBr a diferentes potenciales de formación pasivos y diferentes temperaturas.

Temperatura/° C	E_f vs (Ag/AgCl)/V	W_n /nm	W_p /nm
25° C	-0.3	0.66 ± 0.04	0.09 ± 0.06
	-0.2	0.73 ± 0.02	0.21 ± 0.05
	-0.1	0.82 ± 0.08	0.29 ± 0.04
	0	0.91 ± 0.01	0.46 ± 0.01
	0.1	0.94 ± 0.07	0.54 ± 0.05
50° C	-0.3	0.58 ± 0.02	-----
	-0.2	0.70 ± 0.05	-----
	-0.1	0.76 ± 0.02	-----
	0	0.84 ± 0.04	0.10 ± 0.02
	0.1	0.87 ± 0.02	0.07 ± 0.02
75° C	-0.2	0.65 ± 0.01	-----
	-0.1	0.77 ± 0.07	-----
	0	0.83 ± 0.04	-----
100° C	-0.2	0.62 ± 0.03	-----
	-0.1	0.70 ± 0.03	-----
	0	0.68 ± 0.05	-----

La magnitud del espesor total de las capas de carga espacial desarrolladas en el interior de las películas pasivas es ligeramente inferior al espesor típico de las propias películas pasivas que se forman sobre aceros inoxidables, que se encuentra en el rango de 1-3 nm [35]. En las **Figuras 5.22-5.24** se representa la variación de espesor total de las dos capas de carga espacial ($W_{SC} = W_n + W_p$) con el potencial de formación, para las tres disoluciones de LiBr y a diferentes temperaturas.

CAPITULO V

Tabla 5.7. Espesores de las capas de carga espacial de tipo n (W_n) y de tipo p (W_p) para el Alloy 31 en la disolución de 992 g/l de LiBr a diferentes potenciales de formación pasivos y diferentes temperaturas.

Temperatura/° C	E_f vs (Ag/AgCl)/V	W_n /nm	W_p /nm
25° C	-0.3	0.57 ± 0.03	-----
	-0.2	0.61 ± 0.03	0.08 ± 0.01
	-0.1	0.72 ± 0.03	0.26 ± 0.02
	0	0.77 ± 0.01	0.38 ± 0.03
	0.1	0.87 ± 0.04	0.57 ± 0.03
50° C	-0.3	0.51 ± 0.04	-----
	-0.2	0.56 ± 0.04	-----
	-0.1	0.66 ± 0.04	0.09 ± 0.01
	0	0.81 ± 0.06	0.08 ± 0.02
	0.1	0.84 ± 0.04	0.11 ± 0.03
75° C	-0.3	0.42 ± 0.02	-----
	-0.2	0.50 ± 0.01	-----
	-0.1	0.56 ± 0.02	-----
	0	0.62 ± 0.02	-----
	0.1	0.66 ± 0.03	-----
100° C	-0.2	0.43 ± 0.03	-----
	-0.1	0.50 ± 0.02	-----
	0	0.60 ± 0.04	-----

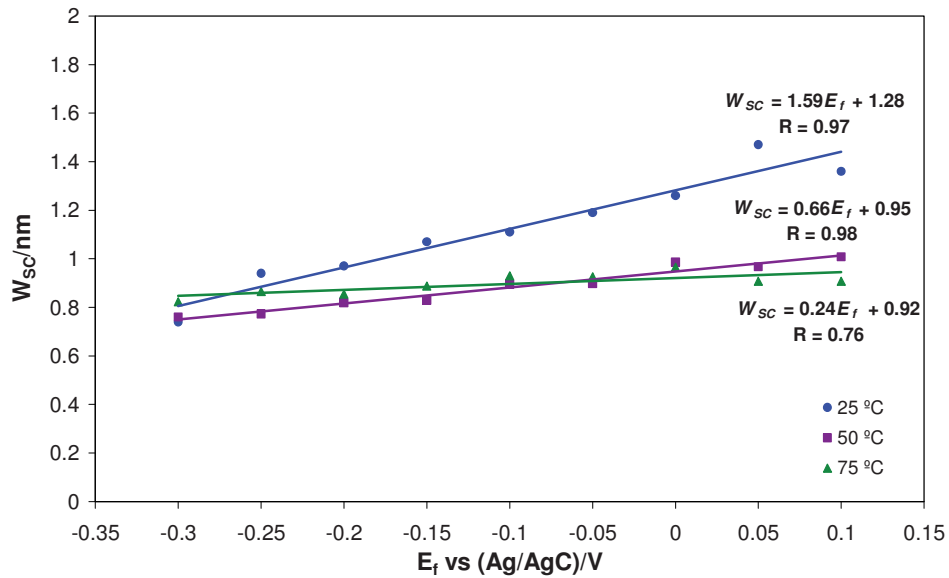


Figura 5.22. Valores del espesor total de las capas de carga espacial, W_{SC} , desarrolladas en las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en la disolución de 400 g/l de LiBr, en función del potencial de formación a diferentes temperaturas.

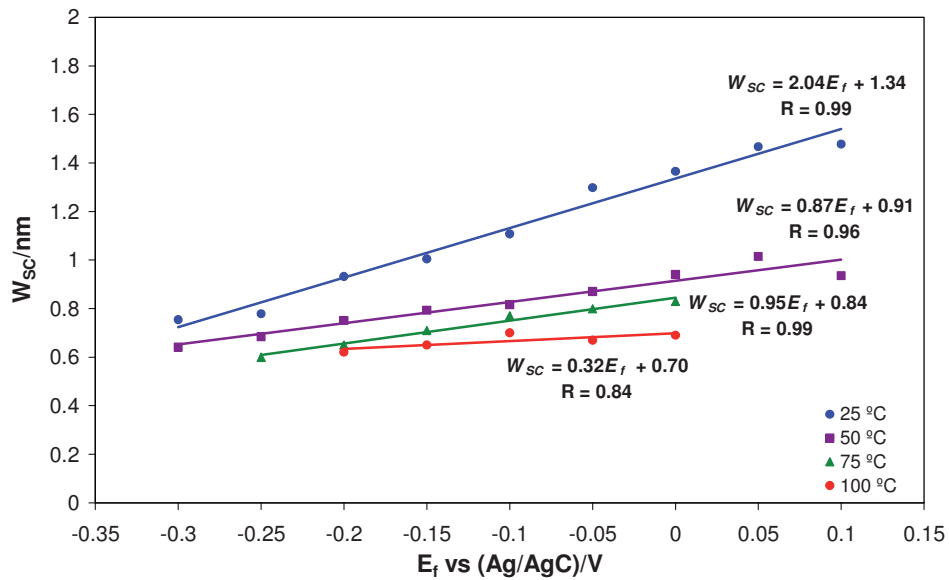


Figura 5.23. Valores del espesor total de las capas de carga espacial, W_{SC} , desarrolladas en las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en la disolución de 700 g/l de LiBr, en función del potencial de formación a diferentes temperaturas.

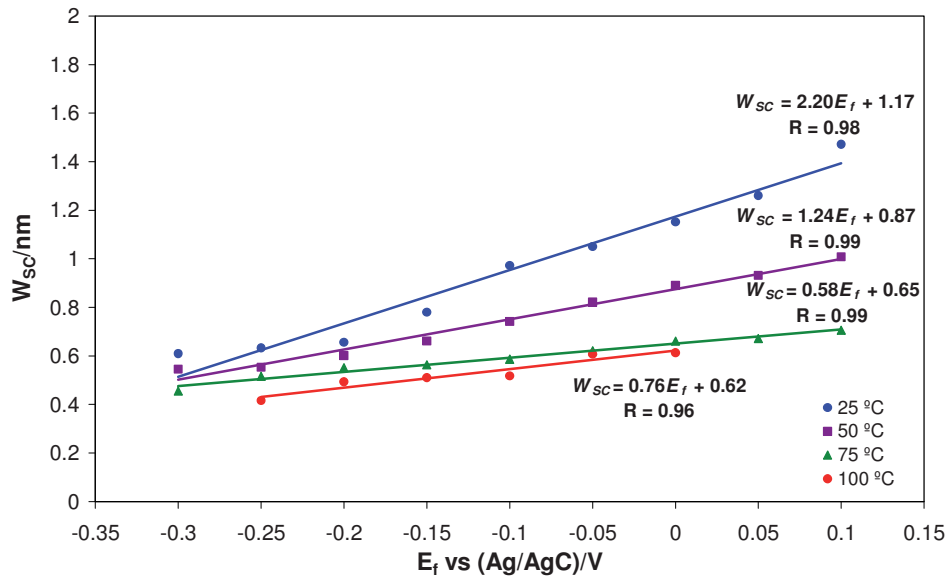


Figura 5.24. Valores del espesor total de las capas de carga espacial, W_{SC} , desarrolladas en las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en la disolución de 992 g/l de LiBr, en función del potencial de formación a diferentes temperaturas.

En general, se observa una relación lineal entre W_{SC} y E , lo que demuestra que la fuerza del campo eléctrico es constante en el interior de las capas de carga espacial y que es independiente del potencial de formación aplicado. Como se ha visto previamente en las **Tablas 5.5-5.7**, los valores de W_{SC} disminuyen al aumentar la temperatura del sistema, debido a la mayor densidad de defectos en el interior de las películas pasivas formadas a elevadas temperaturas. Sin embargo, en algunos estudios se ha observado un aumento del espesor físico de la película pasiva al aumentar la temperatura [27, 68], a pesar de observar también un aumento en su conductividad debido al mayor número de portadores de carga en su estructura. El aumento del espesor físico de la película pasiva en el estado estacionario, L_{SS} , con la temperatura puede explicarse en términos del PDM. De acuerdo con la ecuación (4.17) del **Capítulo IV**, donde se define el parámetro L_{SS} , éste depende de la cinética de las reacciones de formación y disolución de la película pasiva, en las interfases metal/película y película/electrolito, respectivamente (reacciones 3 y 7 en la **Figura 4.2**). Así, si la temperatura tiene mayor influencia en el coeficiente cinético estándar de la reacción de formación de la película pasiva, k_3^0 , que en el coeficiente cinético estándar de la reacción de disolución, k_7^0 , entonces L_{SS} aumentará con la temperatura del sistema.

Por tanto, la disminución del espesor de las capas de carga espacial al aumentar la temperatura (**Figuras 5.22-5.24**) indica claramente que este espesor no puede considerarse como el espesor físico o geométrico de las películas pasivas. En general, el espesor de las regiones de carga espacial desarrolladas en el interior de las películas pasivas es inferior al espesor físico de las propias películas pasivas [69, 70], aunque normalmente la diferencia entre ambos términos no es elevada. El espesor de las regiones de carga espacial puede considerarse como un “espesor efectivo” que está directamente relacionado con el grado de degeneración y las propiedades protectoras de las películas pasivas.

De acuerdo con lo explicado en la *Sección IV.1.1.4*, la formación de las películas pasivas está directamente relacionada con las vacantes de oxígeno y, por tanto, con su transporte a través de la película. Así, un parámetro clave a la hora de describir las propiedades de transporte de las vacantes de oxígeno (y cationes intersticiales) y, por tanto, la cinética de formación de las películas pasivas, es la difusividad de especies donantes a través de la película pasiva, D_O . En numerosos estudios [56, 58, 71-73] se ha comprobado que la densidad de especies donantes, N_D , disminuye de forma exponencial con el potencial de formación. Este resultado puede deberse a un efecto de “templado” de la polarización anódica, que elimina algunos defectos presentes en la estructura de la película [28]. Se ha demostrado que la relación entre la densidad de especies donantes y el potencial de formación puede describirse según [56]:

$$N_D = \omega_1 \exp(-bE) + \omega_2 \quad (5.11)$$

donde ω_1 , ω_2 y b son constantes que pueden determinarse experimentalmente. La densidad de donantes, N_D , se ha calculado ya a partir del análisis de Mott-Schottky (**Tablas 5.2-5.4**).

Sikora *et al* [56] también demostraron que el parámetro ω_2 que aparece en la ecuación (5.11) puede relacionarse con la difusividad de especies donantes, D_O a partir de la siguiente expresión basada en la ecuación de transporte de Nernst-Planck:

$$D_O = -\frac{J_O RT}{2F \omega_2 \varepsilon_L} \quad (5.12)$$

CAPITULO V

siendo J_O el flux de donantes en el estado estacionario, ε_L es la fuerza media del campo eléctrico en el interior de la película pasiva, y el resto de parámetros se han definido con anterioridad.

Bojinov *et al* [74], sin embargo, señalaron que la ecuación (5.12) es un caso particular de la ecuación general para el transporte de vacantes a través de la película pasiva, suponiendo una aproximación de bajo campo eléctrico lo que, a priori, no parece apropiado para el caso de las películas pasivas. Con una aproximación de elevado campo eléctrico, la difusividad de las especies donantes en la película pasiva puede calcularse de acuerdo con:

$$D_O = -\frac{2aJ_O}{\omega_2 \exp(2aF\varepsilon_L / RT)} \quad (5.13)$$

donde a es la distancia media de salto o parámetro de la red (un valor de $5 \cdot 10^{-8}$ cm para aceros y aceros inoxidable es adecuado [75, 76]). Así, en la presente Tesis Doctoral se emplearán las ecuaciones (5.11) y (5.13) para la determinación de D_O en las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31, en lugar de la ecuación (5.12). Para el campo eléctrico se usará un valor medio de $\varepsilon_L = 2 \cdot 10^6$ V/cm [77, 78].

El flux de especies donantes en el estado estacionario, J_O , puede expresarse en términos de la densidad de corriente en el estado estacionario a través de la película pasiva, i_{SS} , según:

$$J_O = -\frac{i_{SS}}{2e} \quad (5.14)$$

Como se ha visto en la *Sección IV.3.2*, una parte importante de la corriente a través de la película pasiva la transportan las vacantes catiónicas, ya que $\ln i_{SS}$ aumenta de forma lineal con E_f (**Figura 4.9**). Así, para reducir la contribución de las vacantes catiónicas a la densidad de corriente en el estado estacionario, en la ecuación anterior i_{SS} se ha determinado para el potencial de formación más negativo en cada caso.

La dependencia de la densidad de donantes con el potencial de formación está representada en las **Figuras 5.25-5.27** a diferentes temperaturas. Los valores de la difusividad de las especies donantes en la película pasiva, D_O , obtenidos a partir de la ecuación (5.13) se presentan en la **Tabla 5.8**. Puede observarse que en las disoluciones de 400 y 700 g/l de LiBr, los valores de D_O aumentan de forma pronunciada con la temperatura, lo que indica un incremento en la velocidad de transporte de estos defectos en el interior de las películas pasivas. En la disolución de 992 g/l de LiBr esta tendencia no se sigue a 75 y 100° C debido a la cristalización de LiBr a altas temperaturas. En el **Capítulo IV** se observó que este proceso modificaba la densidad de corriente pasiva en el estado estacionario, cuyo valor influye, a su vez, en la difusividad de especies donantes, de acuerdo con la ecuación (5.14).

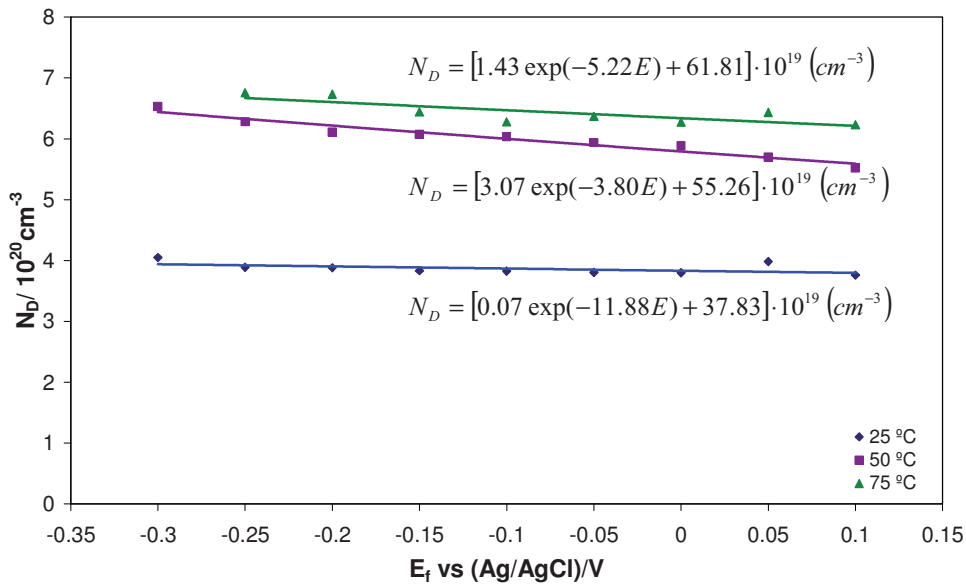


Figura 5.25. Densidad de especies donantes, N_D , en las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en la disolución de 400 g/l de LiBr en función del potencial de formación, a diferentes temperaturas. Las líneas sólidas se han obtenido ajustando los valores experimentales a la ecuación (5.11).

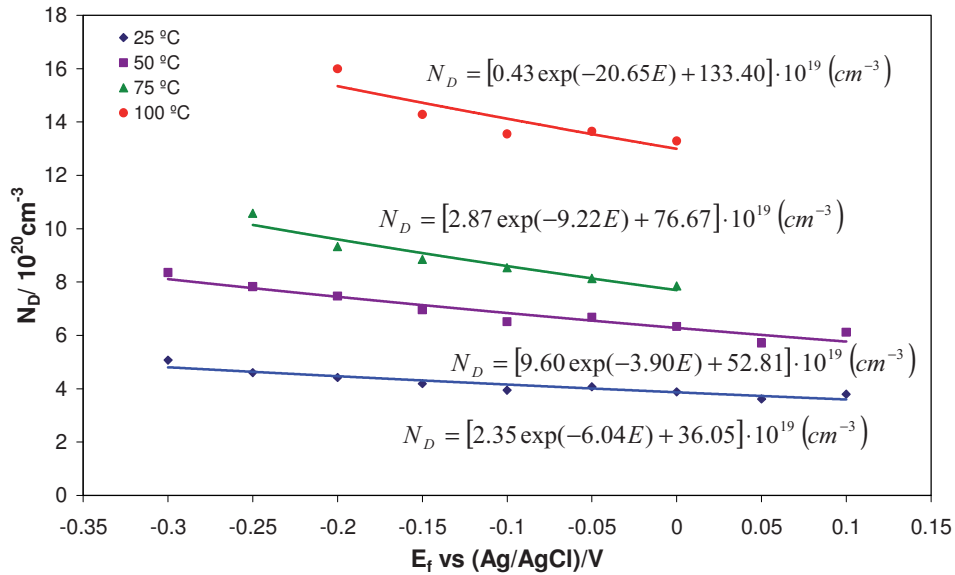


Figura 5.26. Densidad de especies donantes, N_D , en las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en la disolución de 700 g/l de LiBr en función del potencial de formación, a diferentes temperaturas. Las líneas sólidas se han obtenido ajustando los valores experimentales a la ecuación (5.11).

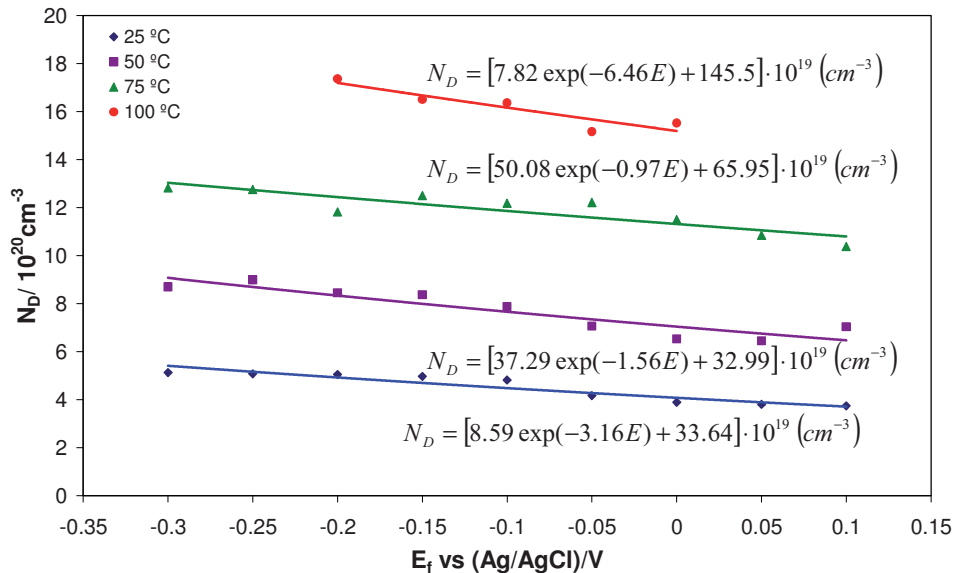


Figura 5.27. Densidad de especies donantes, N_D , en las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en la disolución de 992 g/l de LiBr en función del potencial de formación, a diferentes temperaturas. Las líneas sólidas se han obtenido ajustando los valores experimentales a la ecuación (5.11).

Tabla 5.8. Valores de la difusividad de especies donantes, D_o , en las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en las diferentes disoluciones de LiBr y a diferentes temperaturas.

$C_{LiBr}/g\ l^{-1}$	T/° C	$D_o \times 10^{-20}/cm^2\ s^{-1}$
400	25	2.53
	50	8.34
	75	23.66
700	25	2.52
	50	5.25
	75	24.03
	100	77.63
992	25	2.58
	50	7.73
	75	7.47
	100	3.61

A modo de resumen, se ha comprobado que a medida que la temperatura del sistema aumenta, se genera una mayor cantidad de especies aceptoras y donantes en las interfases película pasiva/electrolito y metal/película pasiva, respectivamente (aumento de N_A y N_D). Además, el transporte de especies donantes a través de la película pasiva es mayor (aumento de D_o), lo que lleva a un aumento de las vacantes de oxígeno en la interfase película pasiva/electrolito. Esto favorece la adsorción de aniones agresivos (Br^-) en dichas vacantes de oxígeno superficiales, ecuación (5.9), y la posterior generación de vacantes catiónicas adicionales a través de la ecuación (5.10). El incremento drástico de N_A con la temperatura que se ha observado a partir del análisis de Mott-Schottky hace que la acumulación de vacantes catiónicas en la interfase metal/película pasiva sea más probable. Este exceso de vacantes catiónicas condensará en la interfase y la película pasiva se separará localmente del metal, lo que puede llevar a la rotura de la pasividad [79]. Consecuentemente, las películas pasivas formadas a altas temperaturas sobre el Alloy 31 presentan mayor grado de degeneración y, por tanto, son más propensas a sufrir ataques localizados en forma, por ejemplo, de corrosión por picadura.

V.4. CONCLUSIONES

- Los resultados de capacitancia indican que la película pasiva formada sobre los aceros inoxidable AISI 430 y AISI 304 está formada por una capa interna de un óxido mixto Fe-Cr con estructura de espinela que se comporta como un semiconductor de tipo *p* (enriquecida en Cr) en la región próxima al metal, y como un semiconductor de tipo *n* (enriquecido en Fe) en la región cercana a la capa externa, que está a su vez formada por hidróxidos y oxihidróxidos de Fe y Cr y Fe₂O₃, con comportamiento semiconductor de tipo *n*. La presencia de un 2.3% de Mo no modifica la estructura electrónica de la película pasiva formada sobre AISI 316, pero disminuye los valores de capacitancia.
- El ligero o inexistente comportamiento semiconductor de tipo *p* en las películas pasivas formadas sobre aceros inoxidable austeníticos con elevado contenido en Ni (Alloy 33 y Alloy 31) a potenciales bajos dentro de la zona de pasividad indica que existe una alta deficiencia de cationes en la región de la película próxima a la superficie del metal, y el óxido ternario con estructura de espinela presente en dicha región se comporta como un semiconductor muy degenerado (Alloy 33) o incluso como un conductor metálico (Alloy 31).
- A potenciales de formación mayores, un incremento de Cr(III) en las películas pasivas formadas sobre el Alloy 33 y el Alloy 31 lleva a una disminución en el número de vacantes catiónicas, V_{Cr}^{3+} , y a la formación de la espinela NiCr₂O₄ cerca de la superficie del metal, que exhibe un comportamiento semiconductor de tipo *p*.
- La densidad de defectos en la estructura de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 aumenta de forma significativa con la temperatura, especialmente la densidad de vacantes catiónicas en la región interna de la película pasiva, próxima a la superficie del metal. A 75 y 100° C, esta región interna está muy degenerada y su comportamiento electrónico es similar al de un conductor metálico.

- El espesor de las capas de carga espacial desarrolladas en las diferentes regiones de la película pasiva disminuye al aumentar la temperatura del sistema, lo que está fuertemente relacionado con la mayor densidad de defectos encontrada en las películas pasivas formadas a altas temperaturas, que son más conductoras y tienen peores propiedades protectoras que las películas formadas a temperaturas más bajas. Este resultado indica que el espesor de las regiones de carga espacial no puede considerarse como el espesor físico o geométrico de las películas pasivas.

- El flux de defectos en el interior de la película pasiva aumenta a medida que aumenta la temperatura del sistema. Este resultado, junto con una mayor densidad de defectos en la estructura de las películas pasivas formadas a altas temperaturas, hace que la rotura de la pasividad y el inicio de la corrosión por picadura sea más probable a 75 y 100° C.

V.5. REFERENCIAS

- [1] A. D. Paola, *Electrochim. Acta* 34 (1989) 203-210.
- [2] N. E. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, *Corros. Sci.* 37 (1995) 1809-1822.
- [3] N. E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, A. M. P. Simoes, M. G. S. Ferreira, J. *Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3821-3829.
- [4] D. D. Macdonald, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 951-978.
- [5] S. J. Ahn, H. S. Kwon, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3347-3353.
- [6] M. J. Carmezim, A. M. P. Simoes, M. F. Montemor, M. Da Cunha Belo, *Corros. Sci.* 47 (2005) 581-591.
- [7] A. M. Schmidt, D. S. Azambuja, E. M. A. Martini, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2901-2912.
- [8] C. Marconnet, Y. Wouters, F. Miserque, C. Dagbert, J. P. Petit, A. Galerie, D. Féron, *Electrochim. Acta* 54 (2008) 123-132.

CAPITULO V

- [9] L. Pons, M. L. Délia, R. Basséguy, A. Bergel, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 2682-2688.
- [10] J. O. Bockris, A. K. N. Reddy, and M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrodeics*, Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [11] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, NY, 2001.
- [12] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2008.
- [13] A. Goossens, M. Vazquez, D. D. Macdonald, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 35-45.
- [14] W. Plieth, *Electrochemistry for Materials Science*, Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [15] R. De Gryse, W. P. Gomes, F. Cardon, J. Vennik, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 711-712.
- [16] J. O. Bockris, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 808-810.
- [17] K. Uosaki, H. Kita, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 895-897.
- [18] W. P. Gomes, D. Vanmaekelbergh, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 967-973.
- [19] M. Da Cunha Belo, N. E. Hakiki, M. G. S. Ferreira, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2473-2481.
- [20] K. Darowicki, S. Krakowiak, P. Slepiski, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2204-2208.
- [21] T. L. S. Wijesinghe, D. J. Blackwood, *Corros. Sci.* 50 (2008) 23-34.
- [22] J. Amri, T. Souier, B. Malki, B. Baroux, *Corros. Sci.* 50 (2008) 431-435.
- [23] D. G. Li, J. D. Wang, D. R. Chen, *Electrochim. Acta* 60 (2012) 134-146.
- [24] L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1510-1519.
- [25] R. M. Fernández-Domene, E. Blasco-Tamarit, D. M. García-García, J. García-Antón, *Electrochim. Acta* 95 (2013) 1-11.
- [26] J. Sikora, E. Sikora, D. D. Macdonald, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1875-1883.
- [27] K. Park, S. Ahn, H. Kwon, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 1662-1669.

- [28] Z. Jiang, X. Dai, H. Middleton, *Mater. Chem. Phys.* 126 (2011) 859-865.
- [29] S. Modiano, C. S. Fugivara, A. V. Benedetti, *Corros. Sci.* 46 (2004) 529-545.
- [30] M. Bojinov, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) B243-B250.
- [31] J. L. Guiñón, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz, G. Lacoste, *Corrosion* 50 (1994) 240-246.
- [32] I. Olefjord, B. Brox, U. Jelvestam, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2854-2861.
- [33] G. Lothongkum, S. Chaikittisilp, A. W. Lothongkum, *Appl. Surf. Sci.* 218 (2003) 203-210.
- [34] L. Freire, M. J. Carmezim, M. G. S. Ferreira, M. F. Montemor, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6174-6181.
- [35] C.-O. A. Olsson, D. Landolt, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1093-1104.
- [36] T. L. S. Wijesinghe, D. J. Blackwood, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1006-1009.
- [37] S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, V. K. Mittal, H. S. Khatak, *Corros. Sci.* 49 (2007) 481-496.
- [38] M. Da Cunha Belo, B. Rondot, C. Compere, M. F. Montemor, A. M. P. Simoes, M. G. S. Ferreira, *Corros. Sci.* 40 (1998) 481-494.
- [39] Z. Feng, X. Cheng, C. Dong, L. Xu, X. Li, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3646-3653.
- [40] T. L. S. L. Wijesinghe, D. J. Blackwood, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) C16-C23.
- [41] B. Beverskog, I. Puigdomenech, *Corrosion* 55 (1999) 1077-1087.
- [42] M. Da Cunha Belo, M. Walls, N. E. Hakiki, J. Corset, E. Picquenard, G. Sagon, D. Noël, *Corros. Sci.* 40 (1998) 447-463.
- [43] I. Olefjord, B.-O. Elfstrom, *Corrosion* 38 (1982) 46-52.
- [44] E. Blasco-Tamarit, A. Igual-Muñoz, J. García-Antón, D. M. García-García, *Corros. Sci.* 48 (2006) 863-886.
- [45] M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, N. E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1635-1650.
- [46] J. Huang, X. Wu, E. H. Han, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3444-3452.

CAPITULO V

- [47] T. Dan, T. Shoji, Z. Lu, K. Sakaguchi, J. Wang, E. H. Han, W. Ke, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1228-1236.
- [48] R. J. Lemire, G. A. McRae, *J. Nucl. Mater.* 294 (2001) 141-147.
- [49] Y. H. Hou, Y. J. Zhao, Z. W. Liu, H. Y. Yu, X. C. Zhong, W. Q. Qiu, D. C. Zeng, L. S. Wen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 445003 (7pp).
- [50] S. H. Lee, S. J. Yoon, G. J. Lee, H. S. Kim, C. H. Yo, K. Ahn, D. H. Lee, *Mater. Chem. Phys.* 61 (1999) 147-152.
- [51] C. T. Liu, J. K. Wu, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2198-2209.
- [52] H. Tsuchiya, S. Fujimoto, O. Chihara, T. Shibata, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 4357-4366.
- [53] M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, M. Walls, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, *Corrosion* 59 (2003) 11-21.
- [54] G. Goodlet, S. Faty, S. Cardoso, P. P. Freitas, A. M. P. Simoes, M. G. S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1479-1499.
- [55] M. G. S. Ferreira, N. E. Hakiki, G. Goodlet, S. Faty, A. M. P. Simoes, M. Da Cunha Belo, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3767-3776.
- [56] E. Sikora, J. Sikora, D. D. Macdonald, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 783-789.
- [57] E. Sikora, D. D. Macdonald, *Solid State Ionics* 94 (1997) 141-150.
- [58] M. Metikos-Hukovic, R. Babic, Z. Grubac, Z. Petrovic, N. Lajçi, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2176-2183.
- [59] L. Zhang, D. D. Macdonald, *Electrochim. Acta* 43 (1997) 679-691.
- [60] M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario, G. Sundholm, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2029-2048.
- [61] D. D. Macdonald, S. I. Smedley, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1949-1956.
- [62] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley Interscience, 1981.
- [63] J. B. Lee, S. W. Kim, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007) 98-104.
- [64] H. J. Jang, H. S. Kwon, *J. Electroanal. Chem.* 590 (2006) 120-125.
- [65] M. F. Montemor, A. M. P. Simoes, M. G. S. Ferreira, M. D. C. Belo, *Corros. Sci.* 41 (1999) 17-34.

Pasividad del Alloy 31. Propiedades semiconductoras y estructura electrónica

- [66] I. Toor, J. Y. Kwon, H. S. Kwon, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) C495-C500.
- [67] J. Pan, C. Leygraf, R. F. A. Jargelius-Pettersson, J. Linden, *Oxid. Met.* 50 (1998) 431-455.
- [68] A. M. P. Simoes, M. G. S. Ferreira, G. Lorang, M. Da Cunha Belo, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 315-320.
- [69] D. J. Blackwood, *Electrochim. Acta* 46 (2000) 563-569.
- [70] K. S. Raja, D. A. Jones, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1623-1638.
- [71] I. Nicic, D. D. Macdonald, *J. Nucl. Mater.* 379 (2008) 54-58.
- [72] Y. F. Cheng, C. Yang, J. L. Luo, *Thin Solid Films* 416 (2002) 169-173.
- [73] A. Fattah-alhosseini, M. A. Golozar, A. Saatchi, K. Raeissi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 205-209.
- [74] M. Bojinov, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 3489-3498.
- [75] X. Guo, H. Imaizumi, K. Katoh, *J. Electroanal. Chem.* 383 (1995) 99-104.
- [76] M. Gojic, D. Marijan, L. Kosec, *Corrosion* 56 (2000) 839-848.
- [77] D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B213-B224.
- [78] D. D. Macdonald, *J. Nucl. Mater.* 379 (2008) 24-32.
- [79] D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3434-3449.

VI

Pasividad del Alloy 31. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

The aim of this communication is to call attention to and to illustrate the possibilities that faradaic impedance measurements offer within the field of metal-passivation kinetics [...] The literature data have long indicated that the response of these systems to potential perturbations is often characterized, in the domains of activity and transpassivity, by time constants, capacitive or inductive, much higher than 1 s, in the absence of any diffusion process [...] It is surprising that, despite the coherence of the kinetic theories proposed in the literature, little interest has been shown in these methods for the study of passivation.

Israel Epelboin (1916-1980)

I. Epelboin, M. Keddam, *Electrochim. Acta*, 17 (1972) 177-186

VI.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Los fundamentos básicos de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) se han introducido en el **Capítulo III** (*Sección III.1.2*). En dicha sección se ha explicado que un paso esencial en la simulación de los datos de EIS experimentales a partir de circuitos eléctricos equivalentes es clarificar el significado físico de los elementos que componen dichos circuitos. Al estudiar el fenómeno de pasivación mediante esta técnica electroquímica, los elementos que forman los circuitos equivalentes deben relacionarse con las interfases metal/película pasiva y película pasiva/electrolito, así como con los fenómenos que tienen lugar en el interior de la propia película pasiva.

De forma tradicional, se han propuesto dos circuitos equivalentes para interpretar los datos de EIS obtenidos para películas pasivas en condiciones de polarización anódica, esto es, aplicando un potencial externo, para aceros inoxidable y otras aleaciones pasivas (**Figura 6.1**). El primer circuito consiste en una asociación en paralelo de forma jerárquica de dos constantes de tiempo RC [1-6] y no tiene en cuenta los fenómenos de transporte que pueden ocurrir en el interior de la película pasiva (**Figura 6.1a**).

CAPITULO VI

En el segundo circuito equivalente, se introduce un elemento de Warburg, sustituyendo a la segunda constante de tiempo RC (**Figura 6.1b**) [2, 3, 7-11]. La presencia de elementos de Warburg se ha relacionado frecuentemente con el transporte de defectos en el interior de la película pasiva, en el marco del PDM [2, 3, 6-12].

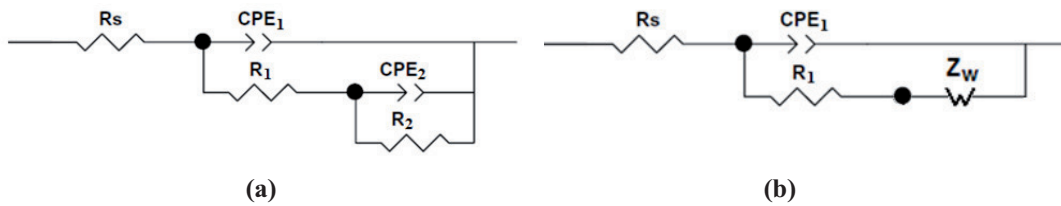


Figura 6.1. Circuitos eléctricos equivalentes propuestos tradicionalmente para interpretar los resultados de EIS de las películas pasivas formada anódicamente sobre aceros inoxidables y otras aleaciones pasivables, consistentes en (a) dos constantes de tiempo RC asociadas en paralelo de forma jerárquica y (b) una constante de tiempo RC y una segunda constante de tiempo simulada con un elemento de Warburg.

VI.1.1. La impedancia de Warburg. Difusión semi-infinita.

Aunque en los circuitos eléctricos equivalentes usados para modelar los espectros de impedancias normalmente se emplean elementos ideales (resistencias, condensadores e inductancias), los elementos reales sólo se aproximan a la idealidad en rangos limitados de frecuencias. Así, una resistencia real siempre exhibirá cierto comportamiento capacitivo e inductivo. Todos los elementos reales se encuentran distribuidos porque se extienden a lo largo de una región finita del espacio, en lugar de estar localizados en un punto. Por tanto, estos elementos actúan como líneas de transmisión, ya que su respuesta a un estímulo eléctrico (señal de salida) se encuentra siempre retrasada con respecto al propio estímulo eléctrico (señal de entrada).

El primer elemento distribuido que se introdujo en electroquímica fue la **impedancia de Warburg de longitud infinita** en 1899 [13], y que normalmente se conoce como *la* impedancia de Warburg. En este estudio, Warburg introdujo el circuito equivalente análogo para los sistemas electroquímicos en los que la capacitancia y la resistencia eran función de

la frecuencia. La impedancia infinita de Warburg se obtiene a partir de la solución de la segunda ley de Fick, la ecuación de difusión, para la difusión unidimensional de una partícula cargada en un espacio semi-infinito. La difusión, por ejemplo, del oxígeno atómico en un electrodo infinitamente grueso puede describirse a partir de esta impedancia, que se designará como $Z_{W\infty}$. La ecuación para la impedancia *infinita* de Warburg es:

$$Z_{W\infty} = \sigma(\omega)^{-1/2}(1 - j) \quad (6.1)$$

donde σ es el coeficiente de Warburg, que está relacionado con la concentración y los coeficientes de difusión de las especies oxidantes y reductoras.

El valor de $Z_{W\infty}$ depende de la frecuencia de la onda perturbación de potencial. Así, a elevadas frecuencias, la impedancia *infinita* de Warburg desaparece, ya que la escala temporal es tan corta que los fenómenos de difusión no pueden manifestarse como un factor influyente en la corriente del sistema y las especies que difunden no tienen que moverse mucha distancia. Por tanto, a frecuencias altas son los procesos cinéticos de transferencia de carga los que dictan el valor de la corriente. A bajas frecuencias, por contra, las especies tienen que difundir a lo largo de mayores distancias, con lo que la impedancia *infinita* de Warburg aumenta y se hace apreciable. En un diagrama de Nyquist, la impedancia *infinita* de Warburg aparece como una línea diagonal de pendiente 1 (formando un ángulo de 45° con el eje horizontal). En un diagrama de Bode, la impedancia *infinita* de Warburg exhibe un desfase de 45°.

La ecuación (6.1) muestra que la impedancia *infinita* de Warburg no puede representarse en un circuito equivalente a partir de la combinación en serie de elementos independientes de la frecuencia aplicada. No obstante, esto es posible a partir de una línea de transmisión RC semi-infinita con una distribución en serie de la resistencia R por unidad de longitud y una distribución en paralelo de la capacitancia C por unidad de longitud (**Figura 6.2**).

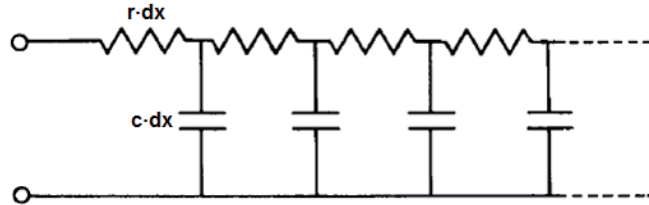


Figura 6.2. Línea de transmisión RC semi-infinita, que es el circuito equivalente para la difusión semi-infinita (r y c son valores normalizados por unidad de longitud).

A pesar de que el considerar un límite semi-infinito puede ser útil en determinados casos, las situaciones físicas reales nunca implican longitudes infinitas. La solución para la difusión de partículas en regiones de longitud finita es equivalente a una línea de transmisión de longitud finita (en contraste con la línea de transmisión semi-infinita mostrada en la **Figura 6.2**), donde la longitud finita que se considera puede ser el espesor de la capa límite de difusión de Nernst en el caso de un electrolito agitado o un electrodo rotatorio, o bien, de forma más general, una longitud finita l_e donde tiene lugar la difusión, como puede ser el espesor de un electrodo, una celda electrolítica sin agitar o un material sólido.

VI.1.2. Difusión de partículas en regiones de longitud finita. La impedancia de Warburg finita.

La teoría de la difusión ordinaria se desarrolla a partir de dos ecuaciones, una ecuación de continuidad y una ecuación constitutiva. Durante la medida de impedancia sobre un electrodo con una película superficial, aparece una onda sinusoidal de concentración $c_1(x,t)$ que se extiende a lo largo de la película como respuesta a la excitación sinusoidal del potencial aplicado con una frecuencia angular de ω , con $0 \leq t < \infty$ y $0 \leq x \leq L$. Así, por un lado se tiene la **ecuación de continuidad**, que es una ley de conservación fundamental que relaciona la variación temporal de la concentración c_1 con el flux macroscópico de las partículas J :

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \tag{6.3}$$

Por otro lado se tiene la **ecuación constitutiva**, la ley de Fick, que es una ecuación fenomenológica que relaciona el flux J con el gradiente de concentración a través del coeficiente de difusión D :

$$J = -D \frac{\partial c_1}{\partial x} \quad (6.4)$$

Se asume que la perturbación del potencial es lo suficientemente pequeña como para que el coeficiente de difusión sea constante en el rango de oscilación. Al combinar la ecuación (6.4) con la ecuación de continuidad (6.3) se obtiene la ecuación de la segunda ley de Fick, que describe la evolución temporal de la onda sinusoidal de concentración:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad (6.5)$$

Aplicando transformadas de Laplace a la variable tiempo, la ecuación anterior queda:

$$\boxed{sC_1 = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2}} \quad (6.6)$$

donde $C_1(x,s)$ es la transformada de Laplace de $c_1(x,t)$, s es la variable de Laplace relacionada con la frecuencia angular según $s = j\omega$, y se ha tenido en cuenta la condición inicial $c_1(x,0) = 0$.

Para poder especificar las dos condiciones de contorno, es necesario considerar el papel de los bordes de la capa de difusión (película pasiva). En $x = 0$, que corresponde a la interfase película/electrolito, el contorno o frontera es excitativa [14, 15]. La diferencia de potencial sinusoidal $E_1(t)$ responsable del transporte iónico cae en esta interfase. Así, el sobrepotencial aplicado se transforma en una perturbación de concentración en la región más externa del sistema ($x = 0$), con lo que E_1 determina la concentración de las especies difusoras en la frontera de la región de difusión. Esta conversión se puede expresar de forma linealizada a partir de la siguiente relación:

CAPITULO VI

$$E_1(t) = \left(\frac{dE}{dc} \right)_{c_0} c_1(0,t) \quad (6.7)$$

Por otro lado, la corriente eléctrica en $x = 0$ se debe completamente al flux de las especies iónicas que se difunden:

$$i_1(t) = -qSJ = -qSD \left(\frac{\partial c_1}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (6.8)$$

donde q es la carga que atraviesa la interfase por partícula difusora y S la superficie a través de la cual tiene lugar la difusión (en sentido perpendicular). Convirtiendo las ecuaciones (6.7) y (6.8) al dominio de Laplace (para la variable tiempo), se llega a:

$$U_1(s) = \left(\frac{dE}{dc} \right)_{c_0} C_1(0,s) \quad (6.9)$$

$$I_1(s) = -qSD \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (6.10)$$

La impedancia del sistema se puede definir a partir de la respuesta a la perturbación sinusoidal del potencial desde una situación estacionaria. Así, la impedancia de difusión registrada corresponde al cociente entre potencial y corriente en $x = 0$:

$$Z_d(s) = \frac{U_1(s)}{I_1(s)} \quad (6.11)$$

En este punto, es útil definir la impedancia de difusión reducida, como:

$$z_d(s) = \frac{Z_d(s)}{R_w} \quad (6.12)$$

donde R_w es un número que tiene dimensiones de resistencia:

$$R_w = \frac{L}{qSD} \left(\frac{dE}{dc} \right)_{c_0} \quad (6.13)$$

siendo L la longitud de la capa de difusión.

Finalmente, empleando las ecuaciones (6.9-6.13) se tiene:

$$Z_d(s) = \frac{U_1(s)}{I_1(s)} = - \frac{\left(\frac{dE}{dc} \right)_{c_0} C_1(0,s)}{qSD \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0}} \rightarrow z_d(s) = \frac{Z_d(s)}{R_w} = - \frac{\left(\frac{dE}{dc} \right)_{c_0} C_1(0,s)}{qSD \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0}} \cdot \frac{qSD}{L \left(\frac{dE}{dc} \right)_{c_0}}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=0} = - \frac{1}{z_d(s)L} C_1(0,s)} \quad (6.14)$$

La ecuación anterior representa la condición de contorno en la frontera excitativa de la capa de difusión ($x = 0$), y contiene la impedancia de difusión reducida $z_d(s)$ como incógnita, que es lo que se pretende determinar. Esta impedancia reducida describe el ratio concentración/flux en la zona externa de la capa de difusión, con lo que se trata de una función de transferencia que determina la respuesta (flux) a una señal (concentración) en $x = 0$.

Para la segunda condición de contorno (en $x = L$) se puede introducir una función de transferencia $z_f(s)$ que describa la respuesta a una señal que llega a la frontera $x = L$, de la misma forma que z_d describe la respuesta a una señal en $x = 0$. De esta manera, se puede plantear la condición de contorno en este punto como sigue:

CAPITULO VI

$$\boxed{\left(\frac{\partial C_1}{\partial x}\right)_{x=L} = -\frac{1}{z_f(s)L} C_1(L, s)} \quad (6.15)$$

Las tres ecuaciones (6.6), (6.14) y (6.15) forman un problema específico completo que ahora puede resolverse. Si se define el número complejo:

$$\lambda = (D/s)^{1/2} \quad (6.16)$$

la ecuación (6.6) puede reescribirse como:

$$\frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda^2} C_1 \quad (6.17)$$

La ecuación anterior es una Ecuación Diferencial Ordinaria (EDO) lineal, homogénea y de coeficientes constantes. Construyendo la ecuación auxiliar asociada con la ecuación (6.17) y determinando sus ceros:

$$r^2 - \frac{1}{\lambda^2} = 0 \rightarrow \begin{cases} r_1 = 1/\lambda \\ r_2 = -1/\lambda \end{cases}$$

con $r_1 \neq r_2$ y $r_1, r_2 \in \mathfrak{R}$, se llega a que $e^{r_1 \cdot x}$ y $e^{r_2 \cdot x}$ son soluciones linealmente independientes de la EDO anterior, ecuación (6.17). Por tanto, la solución general a la ecuación (6.17) viene dada por:

$$\boxed{C_1(x, s) = B_1 \cdot e^{x/\lambda} + B_2 \cdot e^{-x/\lambda}} \quad (6.18)$$

Empleando las condiciones de contorno dadas por las ecuaciones (6.14) y (6.15) y teniendo en cuenta los valores de las derivadas parciales $\partial C_1/\partial x$ y de C_1 en las dos fronteras ($x = 0$ y $x = L$), las impedancias reducidas pueden ponerse en función de las constantes B_1 y B_2 :

$$z_d(s) = \frac{-\lambda (B_1 + B_2)}{L (B_1 - B_2)} \quad (6.19)$$

$$z_f(s) = \frac{-\lambda (B_1 \cdot e^{L/\lambda} + B_2 \cdot e^{-L/\lambda})}{L (B_1 \cdot e^{L/\lambda} - B_2 \cdot e^{-L/\lambda})} \quad (6.20)$$

Puesto que las constantes B_1 y B_2 son desconocidas, es necesario definir las condiciones de contorno que describan los procesos de transferencia de masa al final de la zona de difusión ($x = L$) para poder obtener expresiones válidas de las dos impedancias. Estas condiciones de contorno son de dos tipos. En el primer caso, el exceso de concentración en la frontera se elimina, con lo que la concentración en dicho punto permanece en el nivel de equilibrio (se supone nulo en este caso por simplicidad):

$$C = 0 \quad (x = L) \quad (6.21)$$

En el segundo caso, el flux de las partículas que difunden es cero en esta frontera:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (x = L) \quad (6.22)$$

Estas dos condiciones de contorno representan dos situaciones distintas para una partícula que se desplaza de forma aleatoria y se encuentra con la frontera en $x = L$: o bien se absorbe instantáneamente más allá del sistema (ecuación (6.21)), o se refleja completamente (ecuación (6.22)).

En el primer caso se tiene una **condición de contorno absorbente**, con lo que $C_1(L,s) = 0$. Aplicando esta condición, se llega a:

$$C_1(L,s) = B_1 \cdot e^{L/\lambda} + B_2 \cdot e^{-L/\lambda} = 0 \rightarrow B_1 = -B_2 \cdot e^{-2L/\lambda} \quad (6.23)$$

CAPITULO VI

Sustituyendo en la ecuación (6.19):

$$z_d(s) = \frac{-\lambda (B_1 + B_2)}{L (B_1 - B_2)} = \frac{-\lambda (-B_2 \cdot e^{-2L/\lambda} + B_2)}{L (-B_2 \cdot e^{-2L/\lambda} - B_2)} = \frac{\lambda (1 - e^{-2L/\lambda})}{L (1 + e^{-2L/\lambda})} = \frac{\lambda}{L} \tanh\left(\frac{L}{\lambda}\right)$$

y teniendo en cuenta la definición del número complejo λ dada en la ecuación (6.16) y la definición de un nuevo parámetro como $B = L / \sqrt{D}$, se llega a:

$$z_d(s) = \frac{\tanh(B\sqrt{s})}{B\sqrt{s}} \quad (6.24)$$

Si se expresa la ecuación anterior en términos de la impedancia de difusión absoluta, usando la relación dada en la ecuación (6.12) se obtiene:

$$Z_d(s) = \frac{R_w \tanh(B\sqrt{s})}{B\sqrt{s}} \quad (6.25)$$

Finalmente, haciendo el cambio $s = j\omega$ se llega a la expresión final de la impedancia en la interfase película/electrolito para el caso de frontera absorbente en $x = L$ (impedancia de difusión finita Nernstiana):

$$\boxed{Z_d(j\omega) \equiv Z_w = \frac{R_w \tanh(B\sqrt{j\omega})}{B\sqrt{j\omega}}} \quad (6.26)$$

La ecuación (6.26) indica que cuando la longitud de la difusión se aproxima al espesor de la región de difusión a bajas frecuencias, la forma del plano complejo de impedancias (diagrama de Nyquist) cambia de la línea recta con pendiente 45° descrita en el caso de difusión semi-infinita (*Sección VI.1.1*) a un semicírculo, debido a que la desaparición sin obstáculos o bloqueos de las especies que difunden al llegar al final de la región de difusión lleva a una combinación en paralelo de una resistencia a la difusión R_w y una capacitancia $C = C_w/3$ [15] (**Figura 6.3**).

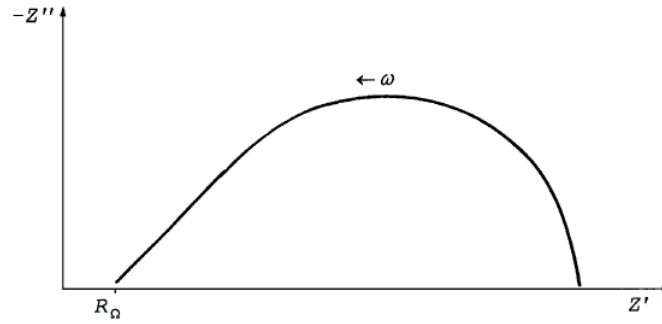


Figura 6.3. Diagrama de Nyquist teórico para el caso de difusión en longitud finita con una condición de contorno absorbente, ecuación (6.26).

En el segundo caso se tiene una **condición de contorno reflectiva**, con lo que $(\partial C_1/\partial x)_{x=L} = 0$. Aplicando esta condición, se tiene que:

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial x}\right)_{x=L} = \frac{B_1}{\lambda} \cdot e^{L/\lambda} - \frac{B_2}{\lambda} \cdot e^{-L/\lambda} = 0 \rightarrow B_1 = B_2 \cdot e^{-2L/\lambda} \quad (6.27)$$

Sustituyendo en la ecuación (6.19):

$$z_d(s) = \frac{-\lambda (B_1 + B_2)}{L (B_1 - B_2)} = \frac{-\lambda (B_2 \cdot e^{-2L/\lambda} + B_2)}{L (B_2 \cdot e^{-2L/\lambda} - B_2)} = \frac{\lambda (1 + e^{-2L/\lambda})}{L (1 - e^{-2L/\lambda})} = \frac{\lambda}{L} \coth\left(\frac{L}{\lambda}\right)$$

y teniendo de nuevo en cuenta que $\lambda = \sqrt{(D/s)}$ y $B = L/\sqrt{D}$:

$$z_d(s) = \frac{\coth(B\sqrt{s})}{B\sqrt{s}} \quad (6.28)$$

CAPITULO VI

Escribiendo la ecuación anterior en términos de la impedancia de difusión absoluta, se llega a:

$$Z_d(s) = \frac{R_w \coth(B\sqrt{s})}{B\sqrt{s}} \quad (6.29)$$

Finalmente, haciendo el cambio $s = j\omega$ se llega a la expresión final de la impedancia en la interfase película/electrolito para el caso de frontera reflectiva o impermeable a la difusión en $x = L$:

$$Z_d(j\omega) \equiv Z_w = \frac{R_w \coth(B\sqrt{j\omega})}{B\sqrt{j\omega}} \quad (6.30)$$

Esta ecuación indica que cuando se tiene un bloqueo completo del proceso de difusión al final del sistema (en $x = L$), el diagrama de Nyquist a bajas frecuencias exhibe una línea vertical, lo que corresponde a un comportamiento únicamente capacitivo (**Figura 6.4**). Así, a bajas frecuencias, aparece una resistencia $R_w/3$ que se encuentra conectada en serie con la capacitancia de volumen $C_V = L^2/(R_w D)$ [15].

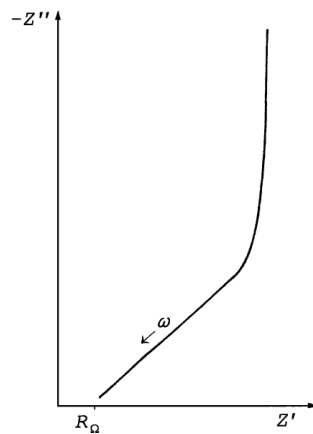


Figura 6.4. Diagrama de Nyquist teórico para el caso de difusión en longitud finita con una condición de contorno absorbente, ecuación (6.30).

Las condiciones de contorno influyen de forma importante en el control de los procesos de transporte en sistemas electroquímicos. Por tanto, es fundamental definir de forma correcta la expresión para la impedancia de Warburg para analizar de forma adecuada los resultados de EIS en términos de circuitos eléctricos equivalentes.

VI.1.3. Representación de la impedancia de Warburg a partir de líneas de transmisión de longitud finita.

La impedancia de Warburg, Z_W , es el análogo de difusión de la impedancia de una línea de transmisión RD uniformemente distribuida y de longitud finita [15-17]. En la **Figura 6.5** se muestra el esquema general de esta línea de transmisión, donde $r_m = R_W/L$ y $c_m = C_V/L$. Esta representación de la impedancia de Warburg a partir de un circuito equivalente distribuido ilustra de forma intuitiva la estructura de los modelos de difusión y permite una mejor comparación entre ellos.

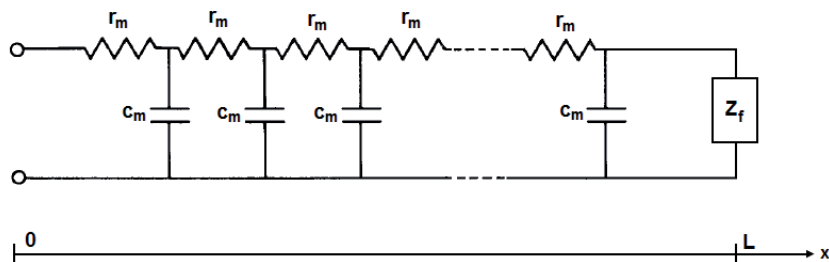


Figura 6.5. Línea de transmisión RC de longitud L representando la impedancia de difusión finita, terminada en una carga arbitraria Z_f , con $r_m = R_W/L$ y $c_m = C_V/L$.

En la línea de transmisión de la **Figura 6.5**, la condición de contorno en $x = L$ viene representada por una impedancia específica, Z_f , en dicho punto. Así, para la **condición de contorno absorbente**, al calcular $z_f(s)$ usando la condición de la ecuación (6.23), se obtiene:

$$z_f(s) = \frac{\lambda}{L} \frac{(e^{-L/\lambda} - e^{-L/\lambda})}{2e^{-L/\lambda}} = 0 \quad (6.31)$$

CAPITULO VI

De la misma manera, para la **condición de contorno reflectiva**, usando la condición de la ecuación (6.27):

$$Z_f(s) = \frac{-\lambda}{L} \frac{2e^{-L/\lambda}}{(e^{-L/\lambda} - e^{-L/\lambda})} = \infty \quad (6.32)$$

Así pues, las condiciones de contorno definidas en las ecuaciones (6.21) y (6.22) para una frontera absorbente o reflectiva, respectivamente, pueden representarse de forma alternativa por las ecuaciones (6.31) y (6.32). Por tanto, estos dos casos particulares pueden interpretarse también teniendo en cuenta un flux de materia infinito (frontera absorbente) o un flux nulo (frontera reflectiva) en $x = L$. De acuerdo con las ecuaciones (6.31) y (6.32), el valor de la impedancia Z_f al final de la línea de transmisión de la **Figura 6.5** varía según la situación empleada: $|Z_f| = 0$ (cortocircuito al final de la línea) para una frontera absorbente y $|Z_f| = \infty$ (la línea termina en circuito abierto) para una frontera completamente reflectiva (**Figura 6.6**).

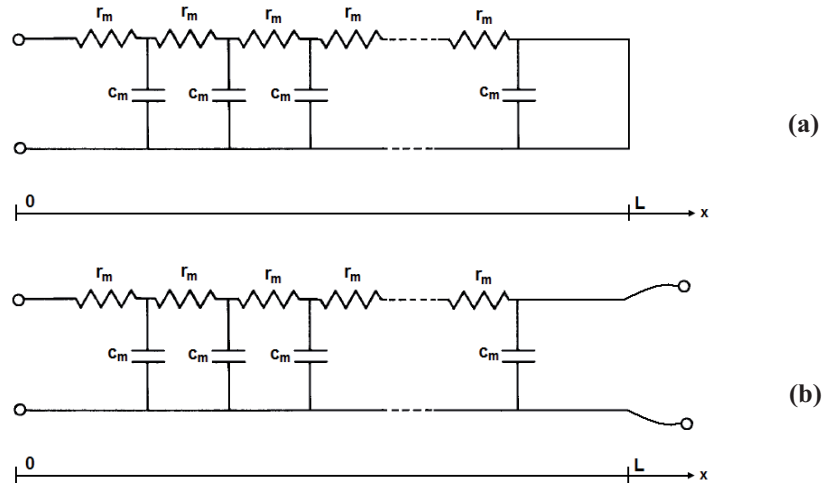


Figura 6.6. Línea de transmisión RC de longitud L representando la impedancia de difusión finita, terminada en (a) cortocircuito (equivalente a la condición de contorno absorbente) y en (b) circuito abierto (equivalente a la condición de contorno reflectiva).

VI.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

VI.2.1. Materiales empleados y disoluciones de trabajo.

En este capítulo, las condiciones experimentales han sido las mismas que en los **Capítulos IV y V**, empleando Alloy 31 como material de trabajo, tres disoluciones de LiBr (400, 700 y 992 g/l de LiBr) en ausencia de O₂ y trabajando a cuatro temperaturas diferentes: 25, 50, 75 y 100° C.

VI.2.2. Descripción de los ensayos realizados para el estudio de impedancia de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31.

Para estudiar el comportamiento de impedancia de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en las tres disoluciones de LiBr a distintas temperaturas se ha seguido un procedimiento previo igual al descrito en la *Sección IV.2.2.2*, para formar una película pasiva estable sobre la superficie de los electrodos de trabajo a distintos potenciales de formación. Tras la formación de la película pasiva, los ensayos de EIS se han llevado a cabo a los mismos potenciales de formación, empleando una señal perturbación de potencial de amplitud 10 mV (pico a pico) en el rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz. En todos los casos los ensayos se han repetido al menos 3 veces para garantizar la reproducibilidad.

VI.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.3.1. Análisis de los espectros de EIS.

En la **Figura 6.7** se muestran, a modo de ejemplo, los espectros de EIS obtenidos experimentalmente en forma de diagramas de Nyquist y de Bode-fase, para las películas pasivas formadas durante 1 hora sobre un electrodo de Alloy 31 en las disoluciones de 400, 700 y 992 g/l de LiBr a 25° C, 50° C, 75° C y 100° C, y aplicando un potencial de pasivación de -100 mV_{Ag/AgCl}.

CAPITULO VI

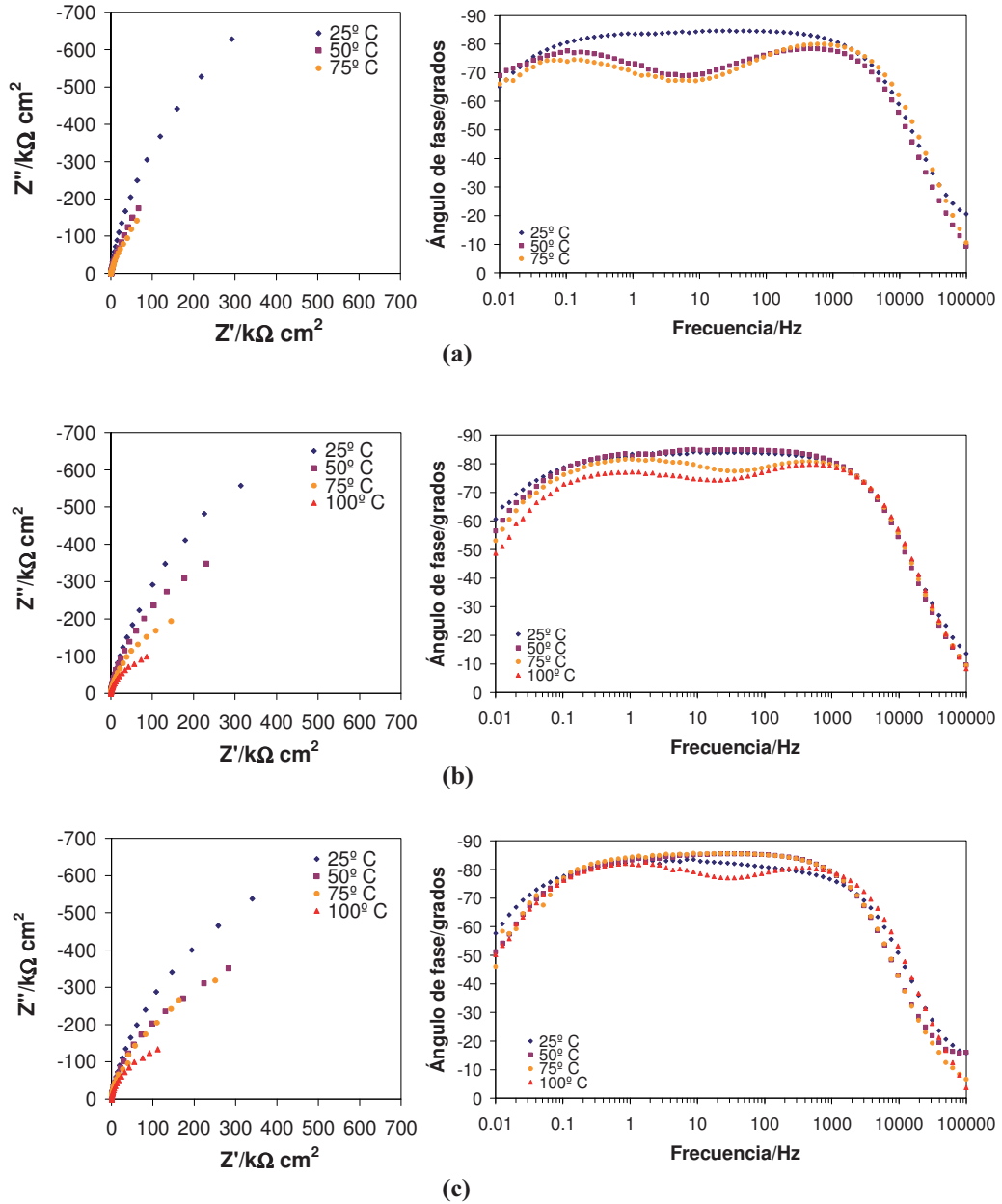


Figura 6.7. Espectros de EIS obtenidos experimentalmente para la película pasiva formada durante 1 hora sobre un electrodo de Alloy 31 a 25° C, 50° C, 75° C y 100° C., aplicando un potencial de pasivación de -100 mV_{Ag/AgCl} en las disoluciones de (a) 400 g/l de LiBr, (b) 700 g/l de LiBr y (c) 992 g/l de LiBr, en forma de diagrama de Nyquist (izquierda) y de Bode-fase (derecha).

Pasividad del Alloy 31. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

En los diagramas de Nyquist se observa una disminución general de los valores de impedancia conforme aumenta la temperatura, para todas las disoluciones de LiBr. En los diagramas de Bode-fase a bajas temperaturas se observa que los espectros presentan la forma típica de un sistema pasivo, caracterizado por un comportamiento capacitivo no ideal (los ángulos de fase nunca llegan a -90°), lo que sugiere la formación de una película pasiva altamente estable sobre la superficie del electrodo [18-20]. A partir de un cierto valor de temperatura del sistema (50°C para 400 g/l de LiBr, 75°C para 700 g/l de LiBr y 100°C para 992 g/l de LiBr), se observa un cambio en la forma del espectro, haciéndose evidente una nueva constante de tiempo a medias-bajas frecuencias y la disminución de los valores del ángulo de fase. El caso de la disolución de 992 g/l de LiBr, donde el cambio en los espectros se observa únicamente a 100°C , se puede explicar de nuevo teniendo en cuenta que la cristalización de LiBr sobre la superficie del Alloy 31 influye en la cinética de las reacciones que tienen lugar en la interfase película/electrolito, como la reacción de formación de vacantes catiónicas (tal y como se ha comentado en el **Capítulo IV**). Así, las conclusiones generales de este capítulo harán referencia a las disoluciones de 400 y 700 g/l de LiBr, y posteriormente se tendrá que particularizar para el caso de la disolución de 992 g/l de LiBr.

Como ya se ha comentado en el **Capítulo III** (*Sección III.1.2.1*), la estabilidad del sistema bajo estudio es crucial para la validez de los datos experimentales de EIS. Dichos resultados se pueden validar de forma independiente mediante las transformadas de K-K. A modo de ejemplo, en la **Figura 6.8** se muestran estas transformadas para los datos de EIS del Alloy 31 en la disolución de 700 g/l de LiBr, a las cuatro temperaturas usadas. En estos diagramas puede verse que los resultados experimentales y las transformadas son similares, especialmente en la zona de bajas frecuencias, lo que demuestra que el sistema pasivo Alloy 31/LiBr cumple los cuatro requisitos especificados en la *Sección III.1.2.1*. Así, se puede garantizar que el sistema permanece estable durante la medición de los valores de impedancia, condición que es necesaria para el análisis de los datos de EIS en términos de circuitos eléctricos.

CAPITULO VI

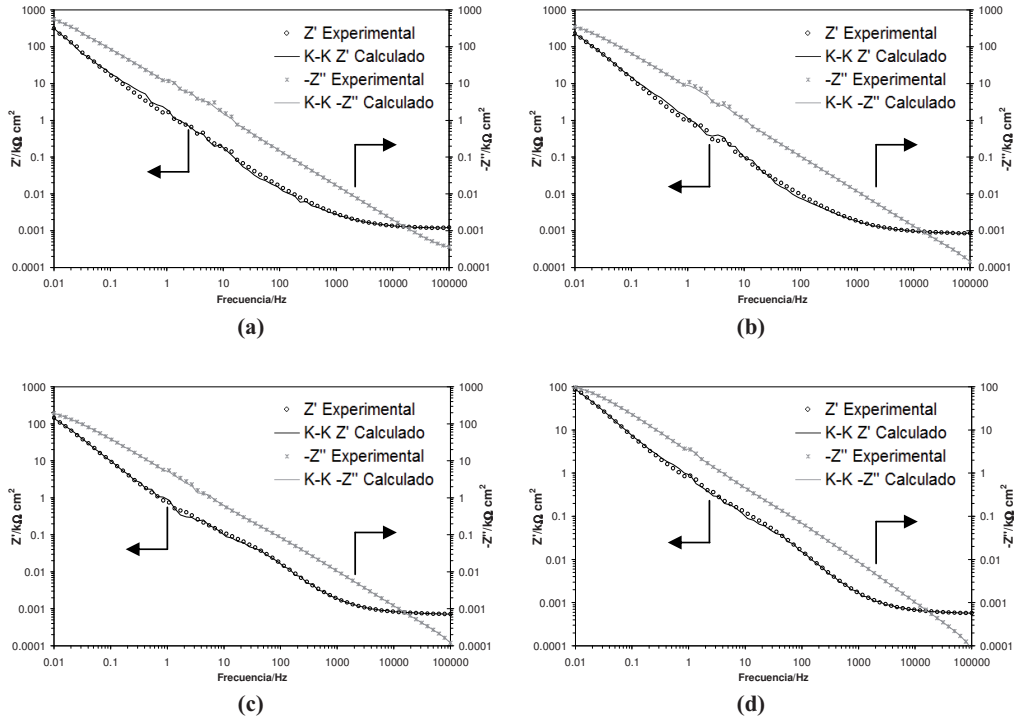


Figura 6.8. Transformadas de K-K para los datos de impedancia del Alloy 31 en la disolución de 700 g/l de LiBr, a un potencial de formación de $-100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, a las temperaturas de (a) 25° C , (b) 50° C , (c) 75° C y (d) 100° C .

VI.3.2. Selección de los circuitos eléctricos equivalentes

Como ya se ha explicado en la *Sección VI.1*, habitualmente se han empleado dos circuitos equivalentes para interpretar los datos de EIS obtenidos para sistemas pasivos (**Figura 6.1**). Antes de pasar a la simulación de los datos experimentales, es importante mencionar que en ambos circuitos se han empleado elementos de fase constante (*CPEs*) en lugar de condensadores puros, para describir el comportamiento no ideal del sistema bajo estudio. La ecuación de impedancia de estos elementos de fase constante y su conversión a capacitancia se ha explicado en el **Capítulo III** (*Sección III.4.1.1*).

En el circuito equivalente de la **Figura 6.1a**, la primera constante de tiempo R_1-CPE_1 se ha asociado en numerosos estudios con la película pasiva formada sobre la superficie de los metales y aleaciones pasivas [1, 6, 21, 22]. De acuerdo con los mismos estudios, la segunda constante de tiempo se corresponde con procesos de transferencia de carga debido a la oxidación del sustrato metálico en la interfase metal/película pasiva, en el fondo de los poros presentes en la película pasiva. Este modelo, por tanto, implica la existencia de una película pasiva altamente porosa que no cubre por completo la superficie del metal, de tal manera que las especies presentes en el electrolito tienen acceso a dicha superficie a través de los poros. De forma alternativa, otros autores han propuesto significados diferentes para las dos constantes de tiempo del circuito equivalente de la **Figura 6.1a** [4, 18, 20, 23]. Basándose en el hecho generalmente aceptado de que las películas pasivas poseen una estructura bicapa, Assis *et al.* [18] y Pan *et al.* [20] han asumido que la primera constante de tiempo está relacionada con la capa externa de la película pasiva, mientras que el comportamiento a bajas frecuencias puede atribuirse a la capa interna, más compacta que la externa. Abreu *et al.* [4, 23] han asignado la primera constante de tiempo a la interfase película pasiva/electrolito, y la segunda constante de tiempo a las transformaciones redox que tienen lugar en la película pasiva, principalmente Fe^{2+}/Fe^{3+} .

Por otro lado, si los valores obtenidos para el exponente n_2 están próximos a 0.5, las interpretaciones de la segunda constante de tiempo dadas más arriba serían cuestionables, ya que $n_2 \approx 0.5$ es un valor típico para fenómenos de transporte a bajas frecuencias, que pueden representarse mejor usando un elemento de Warburg [2, 3]. Consecuentemente, en estos casos los datos de EIS experimentales deberían ajustarse a un circuito equivalente que incluya un elemento de Warburg, como el circuito mostrado en la **Figura 6.1b**. En dicho circuito equivalente, la primera constante de tiempo R_1-CPE_1 explica las propiedades de la interfase película/electrolito (R_1 es la resistencia a la transferencia de carga y CPE_1 está relacionado con la capacitancia de la interfase película pasiva/electrolito, que se comporta como un condensador no ideal), y Z_W es la impedancia de Warburg. Para que los resultados obtenidos tengan un sentido físico, la impedancia de Warburg debe definirse de acuerdo con las ecuaciones (6.26) o (6.30), dependiendo de las condiciones de contorno, ya que la impedancia de Warburg de longitud infinita, dada por la ecuación (6.1), no tiene sentido físico en sistemas pasivos.

CAPITULO VI

En las Figuras 6.9-6.11 se presentan los diagramas de EIS experimentales y simulados para el Alloy 31 a -100 mV y a diferentes temperaturas, para verificar cuál de los dos circuitos equivalentes dados en la Figura 6.1 se ajusta mejor a los datos experimentales. Los valores de los diferentes parámetros se muestran en las Tablas 6.1-6.3.

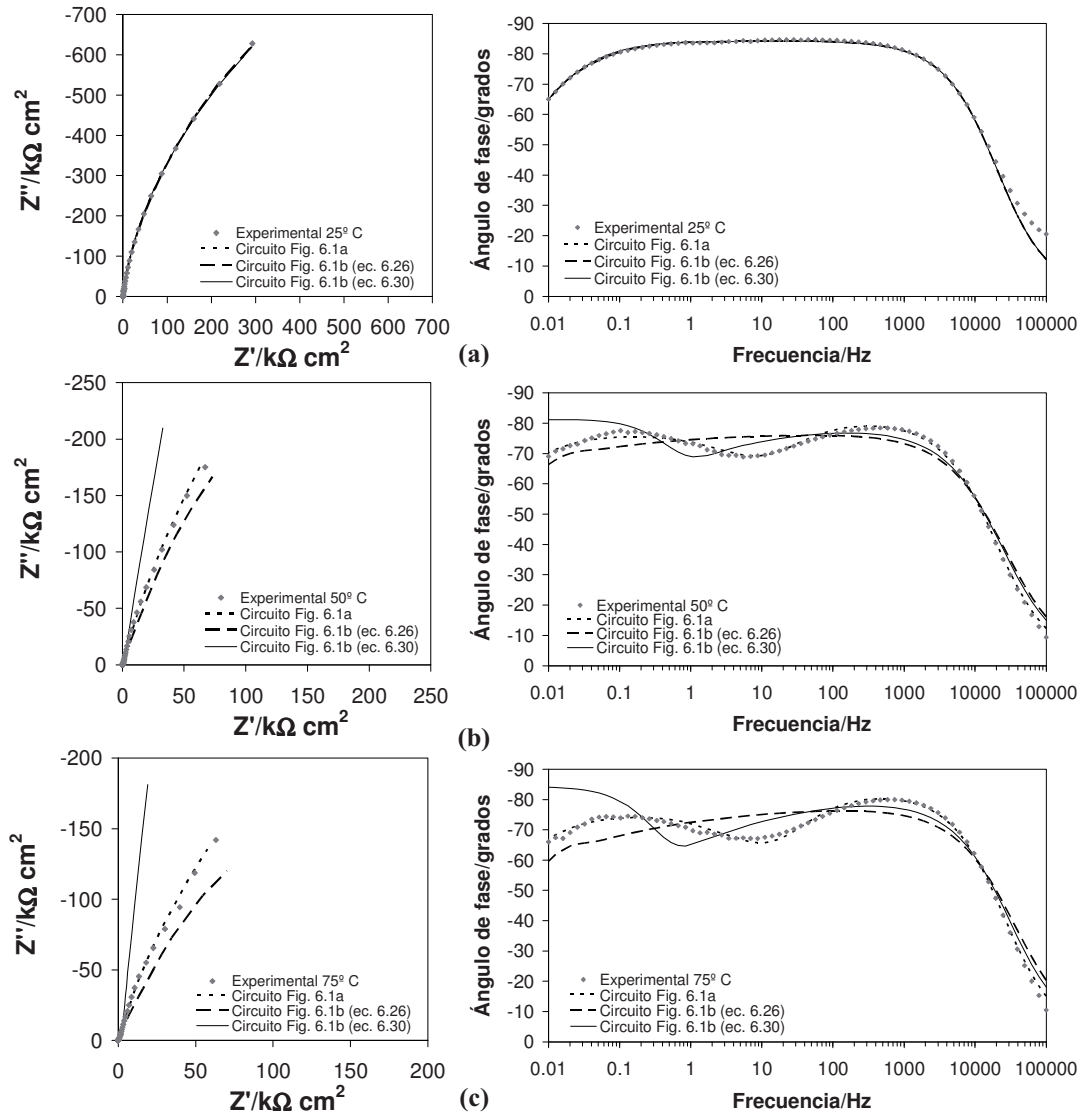


Figura 6.9. Diagramas de Nyquist (izquierda) y de Bode-fase (derecha) experimentales y ajustes según los circuitos equivalentes mostrados en la Figura 6.1, para el Alloy 31 en una disolución de 400 g/l de LiBr, aplicando un potencial de pasivación de $-100\text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$; (a) 25° C, (b) 50° C y (c) 75° C.

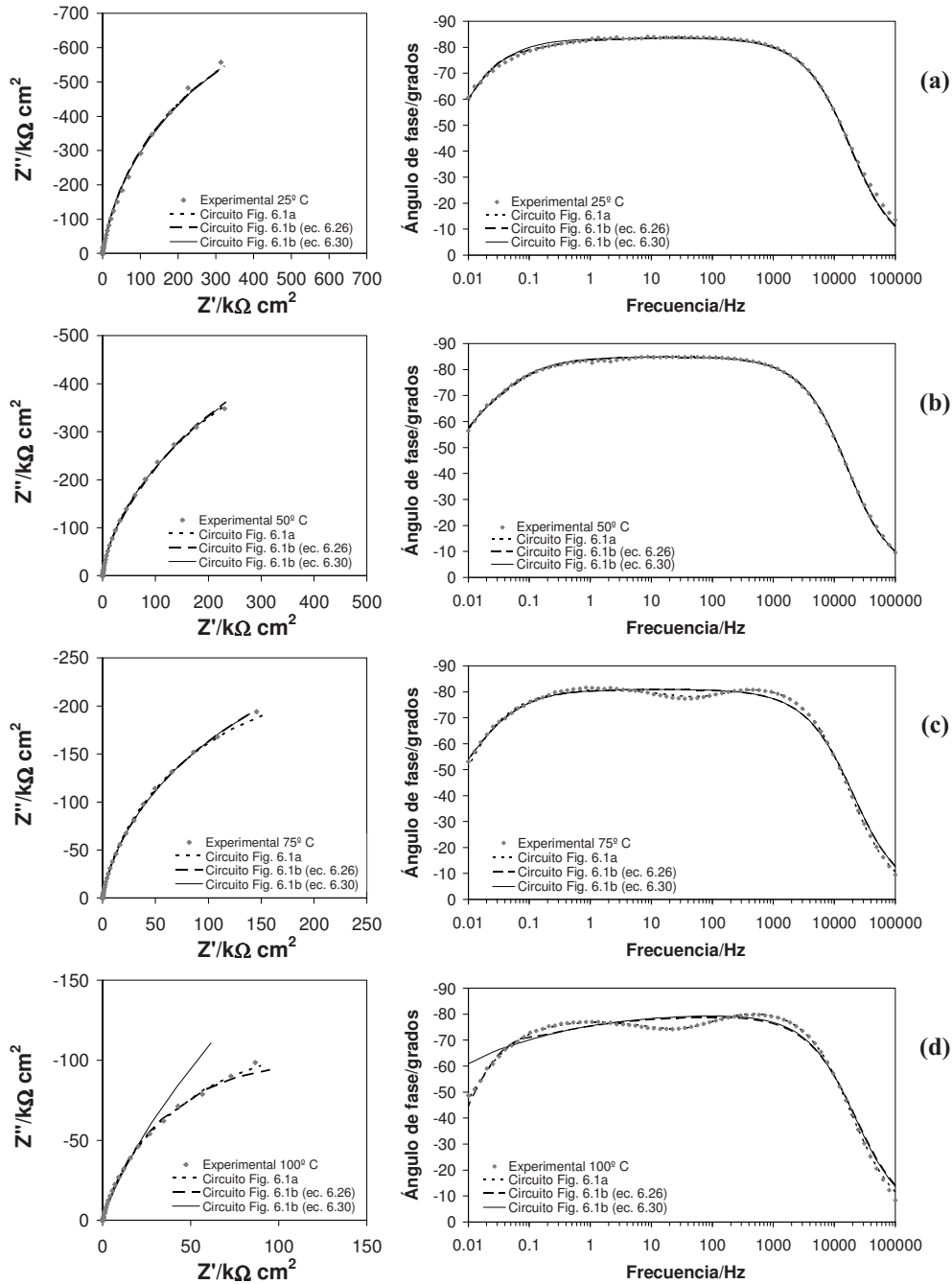


Figura 6.10. Diagramas de Nyquist (izquierda) y de Bode-fase (derecha) experimentales y ajustes según los circuitos equivalentes mostrados en la Figura 6.1, para el Alloy 31 en una disolución de 700 g/l de LiBr, aplicando un potencial de pasivación de $-100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$; (a) 25° C , (b) 50° C , (c) 75° C y (d) 100° C .

CAPITULO VI

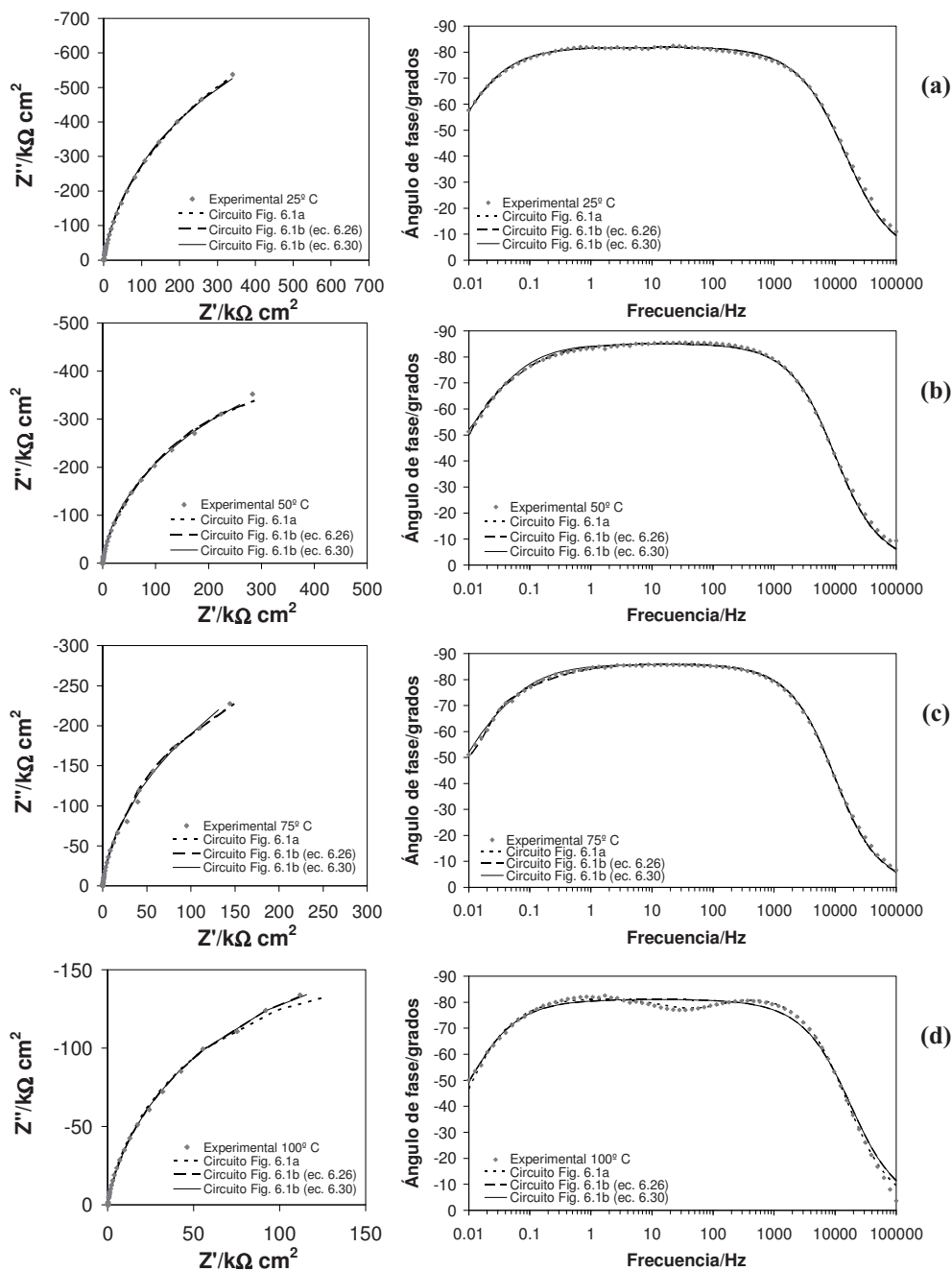


Figura 6.11. Diagramas de Nyquist (izquierda) y de Bode-fase (derecha) experimentales y ajustes según los circuitos equivalentes mostrados en la Figura 6.1, para el Alloy 31 en una disolución de 992 g/l de LiBr, aplicando un potencial de pasivación de $-100\text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$; (a) 25° C, (b) 50° C, (c) 75° C y (d) 100° C.

Tabla 6.1. Valores de los parámetros del ajuste de los datos experimentales con los circuitos equivalentes mostrados en la Figura 6.1, para el Alloy 31 en una disolución de 400 g/l de LiBr a 25, 50 y 75° C y aplicando un potencial de pasivación de -100 mV.

Ensayo	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_f/k\Omega \text{ cm}^2$	$C_f/\mu\text{F cm}^2$	n_f	$R_2/k\Omega \text{ cm}^2$	$C_2/\mu\text{F cm}^2$	n_2	$R_{ }/k\Omega \text{ cm}^2$	$\chi^2(\times 10^{-3})$
25° C									
Fig. 6.1a	1.0	220.7	7.49	0.93	1576.9	6.22	0.56	-----	4.6
Fig. 6.1b (ec. 6.26)	1.0	818.4	7.02	0.93	-----	-----	-----	1093.8	5.5
Fig. 6.1b (ec. 6.30)	1.0	809.7	7.44	0.93	-----	-----	-----	1956.2	1.8
50° C									
Fig. 6.1a	0.8	1.3	9.82	0.93	1009.7	35.57	0.84	-----	1.4
Fig. 6.1b (ec. 6.26)	0.7	6.2	8.40	0.87	-----	-----	-----	892.1	15.4
Fig. 6.1b (ec. 6.30)	0.8	6.2	8.52	0.88	-----	-----	-----	94.9	18.0
75° C									
Fig. 6.1a	0.6	1.0	10.16	0.92	1345.60	125.84	0.78	-----	3.1
Fig. 6.1b (ec. 6.26)	0.5	2.5	8.17	0.86	-----	-----	-----	429.2	31.6
Fig. 6.1b (ec. 6.30)	0.5	2.8	8.11	0.86	-----	-----	-----	1043.5	32.8

Tabla 6.2. Valores de los parámetros del ajuste de los datos experimentales con los circuitos equivalentes mostrados en la Figura 6.1, para el Alloy 31 en una disolución de 700 g/l de LiBr a 25, 50, 75 y 100° C y aplicando un potencial de pasivación de -100 mV.

Ensayo	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_f/k\Omega \text{ cm}^2$	$C_f/\mu\text{F cm}^2$	n_f	$R_2/k\Omega \text{ cm}^2$	$C_2/\mu\text{F cm}^2$	n_2	$R_{ }/k\Omega \text{ cm}^2$	$\chi^2(\times 10^{-3})$
25° C									
Fig. 6.1a	1.2	181.6	7.6	0.93	1501.8	1.6	0.57	-----	2.4
Fig. 6.1b (ec. 6.26)	1.2	399.4	7.6	0.93	-----	-----	-----	1120.4	2.3
Fig. 6.1b (ec. 6.30)	1.2	1311.8	7.5	0.93	-----	-----	-----	774.7	2.8
50° C									
Fig. 6.1a	0.8	222.4	11.6	0.95	1407.3	8.1	0.54	-----	0.6
Fig. 6.1b (ec. 6.26)	0.8	429.1	11.6	0.94	-----	-----	-----	600.2	0.5
Fig. 6.1b (ec. 6.30)	0.8	452.5	11.6	0.94	-----	-----	-----	1097.8	0.8
75° C									
Fig. 6.1a	0.7	0.5	12.7	0.94	499.6	20.1	0.82	-----	0.7
Fig. 6.1b (ec. 6.26)	0.7	391.9	11.5	0.90	-----	-----	-----	229.4	4.4
Fig. 6.1b (ec. 6.30)	0.7	386.7	11.5	0.90	-----	-----	-----	360.1	4.4
100° C									
Fig. 6.1a	0.6	0.5	14.8	0.93	260.9	50.1	0.79	-----	0.4
Fig. 6.1b (ec. 6.26)	0.5	1.5	13.2	0.89	-----	-----	-----	219.5	7.4
Fig. 6.1b (ec. 6.30)	0.5	1.0	13.6	0.89	-----	-----	-----	598.5	12.0

Tabla 6.3. Valores de los parámetros del ajuste de los datos experimentales con los circuitos equivalentes mostrados en la Figura 6.1, para el Alloy 31 en una disolución de 992 g/l de LiBr a 25, 50, 75 y 100° C y aplicando un potencial de pasivación de -100

mV.

Ensayo	$R_S/\Omega \text{ cm}^2$	$R_I/\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$C_I/\mu\text{F cm}^{-2}$	n_I	$R_2/\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$C_2/\mu\text{F cm}^{-2}$	n_2	$R_W/\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$\chi^2(\times 10^{-3})$
25° C									
Fig. 6.1a	1.4	680.0	8.31	0.93	1077.6	7.02	0.59	-----	4.1
Fig. 6.1b (ec. 6.26)	1.4	743.4	8.44	0.93	-----	-----	-----	752.5	3.1
Fig. 6.1b (ec. 6.30)	1.4	855.8	8.42	0.93	-----	-----	-----	1463.9	3.3
50° C									
Fig. 6.1a	1.3	277.9	12.06	0.95	822.4	21.39	0.55	-----	4.9
Fig. 6.1b (ec. 6.26)	1.4	340.2	12.03	0.95	-----	-----	-----	464.3	4.9
Fig. 6.1b (ec. 6.30)	1.3	428.9	11.98	0.95	-----	-----	-----	964.7	5.4
75° C									
Fig. 6.1a	1.1	301.7	15.11	0.95	577.2	22.74	0.61	-----	0.7
Fig. 6.1b (ec. 6.26)	1.1	358.6	15.08	0.95	-----	-----	-----	371.2	0.7
Fig. 6.1b (ec. 6.30)	1.1	384.4	15.07	0.95	-----	-----	-----	850.4	0.8
100° C									
Fig. 6.1a	0.6	0.4	17.27	0.94	315.5	22.47	0.85	-----	1.5
Fig. 6.1b (ec. 6.26)	0.6	298.5	15.78	0.90	-----	-----	-----	85.57	6.0
Fig. 6.1b (ec. 6.30)	0.6	297.4	15.78	0.90	-----	-----	-----	98.4	6.0

Para los ensayos llevados a cabo a las temperaturas de 25° C en la disolución de 400 g/l de LiBr (**Figura 6.9a**), 25 y 50° C en la disolución de 700 g/l de LiBr (**Figuras 6.10a y 6.10b**), y 25, 50 y 75° C en la disolución de 992° C (**Figuras 6.11a-6.11c**) (en lo que sigue, estas condiciones de concentración y temperatura se especificarán como **Condiciones A**), se puede ver que los tres ajustes son buenos desde el punto de vista matemático, ya que los valores de χ^2 en las **Tablas 6.1-6.3** son bastante bajos para estas condiciones (del orden de 10^{-3}). Por otro lado, desde un punto de vista físico, el valor del exponente del CPE_2 en el circuito equivalente de la **Figura 6.1a** se aproxima a 0.5, lo que indica que se está produciendo un proceso de transporte. Así pues, a las temperaturas mencionadas antes, los espectros de EIS deben ajustarse al circuito equivalente presentado en la **Figura 6.1b**.

El siguiente paso es ver qué condición de contorno se ajusta mejor al sistema bajo estudio. Puesto que los valores de χ^2 son similares para las dos ecuaciones de la impedancia finita de Warburg, ecuaciones (6.26) y (6.30), atendiendo a la bondad del ajuste no se puede elegir entre una condición de contorno u otra. La impedancia de Warburg con condición de contorno absorbente, ecuación (6.26), implica que no existe concentración de especies en los límites del sistema, mientras que la impedancia de Warburg con condición de contorno reflectiva, ecuación (6.30), implica que no hay flux de especies más allá de la frontera de sistema y que éstas se acumulan en dicha frontera. De acuerdo con el PDM, estas especies que se transportan a través de la película pasiva son los defectos puntuales que se generan y aniquilan en las interfases del sistema. Según lo visto en el **Capítulo IV (Sección IV.1.1.4)**, en la interfase película/electrolito existen vacantes de oxígeno sobre las que se pueden adsorber aniones agresivos e iniciar el proceso de rotura de la pasividad. Estas vacantes de oxígeno se forman en la interfase metal/película y se destruyen en la interfase película/electrolito, con lo que el hecho de que haya vacantes de oxígeno en la interfase película/electrolito indica la existencia de cierta acumulación. Además, según un estudio publicado por Zhang y Macdonald [24], para campos eléctricos del orden de 10^6 V/cm, existe mayor densidad de vacantes catiónicas en la interfase metal/película (donde se eliminan) que en la interfase película/electrolito (donde se generan), lo que indica una acumulación de vacantes catiónicas en la interfase metal/película. Así pues, los defectos se acumularán en ambas interfases, con lo que la condición de contorno reflectiva parece más adecuada desde un punto de vista físico y la impedancia de Warburg vendrá dada por la ecuación (6.30). No obstante, en las **Tablas 6.1-6.3** se observa que para las condiciones mencionadas antes (**Condiciones A**) los valores de los parámetros del circuito de la **Figura 6.1b** son similares, independientemente de la ecuación empleada para la impedancia de Warburg. Este hecho podría indicar que la acumulación de defectos en los límites del sistema no es, en general, muy elevada, con lo que a priori se podrían emplear ambas ecuaciones para simular la impedancia de Warburg en las condiciones de concentración y temperatura expuestas más arriba.

En las figuras anteriores también se observa que a elevadas temperaturas: 50 y 75° C en la disolución de 400 g/l de LiBr (**Figuras 6.9b y 6.9c**), 75 y 100° C en la disolución de 700 g/l de LiBr (**Figuras 6.10c y 6.10d**), y 100° C en la disolución de 992° C (**Figura 6.11d**) (en lo que sigue, estas condiciones de concentración y temperatura se especificarán como

CAPITULO VI

Condiciones B), el circuito equivalente que mejor se ajusta a los datos experimentales es el de la **Figura 6.1a**, de acuerdo también con los valores de χ^2 que aparecen en las **Tablas 6.1-6.3**. El circuito de la **Figura 6.1b** no se ajusta de forma satisfactoria con ninguna de las dos ecuaciones que definen la impedancia de Warburg. Así, desde un punto de vista matemático, el ajuste realizado con el circuito de dos constantes RC (**Figura 6.1a**) es el mejor. No obstante, desde un punto de vista físico, el uso de este circuito equivalente podría plantear alguna incoherencia. En las **Tablas 6.1-6.3** se observa que en las condiciones de concentración y temperatura especificadas más arriba, los valores de R_2 son muy elevados, característicos de una película pasiva. Sin embargo, los valores de C_2 son demasiado altos como para estar asociados con una película pasiva, estando más cerca de los valores típicos de capacitancias para procesos interfaciales. Asumiendo que la constante de tiempo observada a altas frecuencias (R_1-CPE_1) está relacionada con la interfase película/electrolito y que la constante de tiempo a bajas frecuencias (R_2-CPE_2) está relacionada con la interfase metal/película, el circuito de dos constantes de tiempo RC de la **Figura 6.1a** no explica los procesos que tienen lugar en el interior de la película pasiva.

De acuerdo con toda la discusión anterior, el circuito equivalente con un elemento de Warburg y condición de contorno reflectiva puede explicar de forma satisfactoria los resultados experimentales de EIS de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en las **Condiciones A**. En dicho circuito, el elemento de Warburg se asocia con el transporte de defectos puntuales a través de la película pasiva [2, 3, 6-12]. El empleo de la condición de contorno reflectiva en los límites del sistema (interfase metal/película) implica que existe acumulación de las vacantes catiónicas que llegan a dicha interfase desde la interfase película/electrolito, donde se generan. Sin embargo, puesto que los valores de los parámetros de los circuitos equivalentes son similares, independientemente de la condición de contorno empleada, se puede concluir que la acumulación no será muy importante. Bajos las **Condiciones B**, el circuito equivalente con el elemento de Warburg no se ajusta de forma adecuada a los espectros experimentales, mientras que el circuito con dos constantes de tiempo RC asociadas en paralelo no posee un significado físico completo, a pesar de ser aceptable desde un punto de vista matemático. Por tanto, es necesario investigar otros circuitos eléctricos equivalentes para ajustar los datos de EIS obtenidos bajos las **Condiciones B**.

El hecho de emplear la impedancia de Warburg, que se desarrolló para estudiar fenómenos de transporte por difusión, para explicar el movimiento de los defectos puntuales en el interior de la película pasiva, que tiene lugar principalmente por migración, puede resultar incoherente. No obstante, al trabajar con sistemas pasivos la impedancia de Warburg se suele añadir *ad hoc* a los circuitos equivalentes, para explicar el movimiento de defectos puntuales en el interior de la película. En varios estudios [7, 25] se ha comprobado que en la ecuación general de la impedancia del sistema, obtenida a partir del desarrollo teórico de la respuesta de impedancia de sistemas pasivos en base al PDM, aparece un término correspondiente a la impedancia de Warburg. Así, esta forma de proceder está justificada. Además, la bondad de los ajustes (valores de χ^2 en las **Tablas 6.1-6.3**) y los valores de n_2 próximos a 0.5 apoyan el uso de un elemento de Warburg a la hora de modelar los datos experimentales de EIS.

Teniendo en cuenta que el circuito equivalente de la **Figura 6.1a** describe parcialmente el sistema metal/película pasiva/electrolito bajo las **Condiciones B**, se necesita incluir un nuevo elemento que explique los procesos que tienen lugar en el interior de la película pasiva. Puesto que, de acuerdo con los postulados del PDM, la transferencia de carga a través de la película pasiva ocurre a partir del transporte de defectos puntuales, este nuevo elemento debería ser también una impedancia de Warburg. De la misma forma que se ha explicado para las **Condiciones A**, la condición de contorno correcta para definir la impedancia de Warburg es una condición de contorno reflectiva, ya que se producirá acumulación de vacantes catiónicas en los límites del sistema (interfase metal/película pasiva). Así, la expresión para la impedancia de Warburg viene definida por la ecuación (6.30). Como ya se ha comentado, al trabajar bajo las **Condiciones B** se observa la aparición de una segunda constante de tiempo en la zona de bajas frecuencias (diagramas de Bode-fase en las **Figuras 6.9-6.11**). Esta constante de tiempo adicional se ha asociado previamente con la interfase metal/película pasiva. El circuito eléctrico equivalente propuesto para analizar los datos de EIS experimentales para el Alloy 31 bajo las **Condiciones B** se muestra en la **Figura 6.12**.

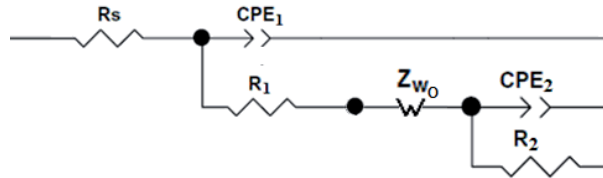


Figura 6.12. Circuito eléctrico equivalente propuesto para interpretar los datos experimentales obtenidos bajo las Condiciones B. El elemento de Warburg viene definido por la ecuación (6.30), con una condición de contorno reflectiva.

En las Figuras 6.13-6.15 se muestran los ajustes de los datos experimentales obtenidos en las Condiciones B con dicho circuito equivalente.

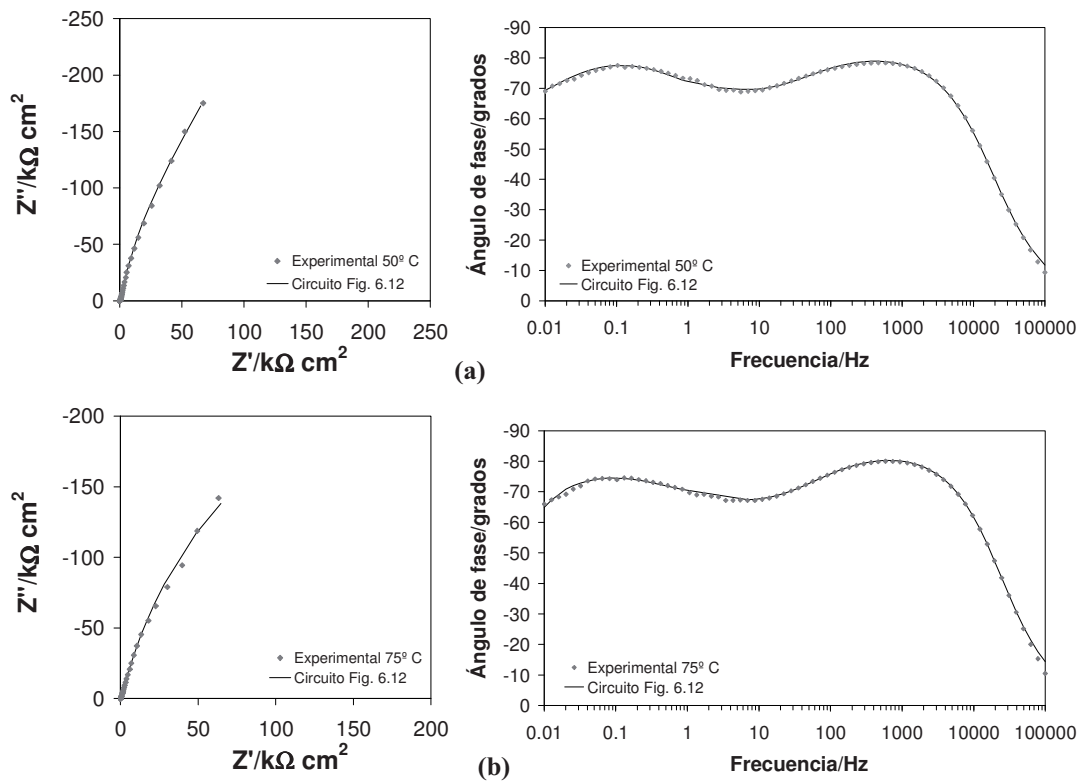


Figura 6.13. Diagramas de Nyquist (izquierda) y de Bode-fase (derecha) experimentales y simulación usando el circuito equivalente de la Figura 6.12, para el Alloy 31 en una disolución de 400 g/l de LiBr, aplicando un potencial de pasivación de $-100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$; (a) 50° C y (b) 75° C .

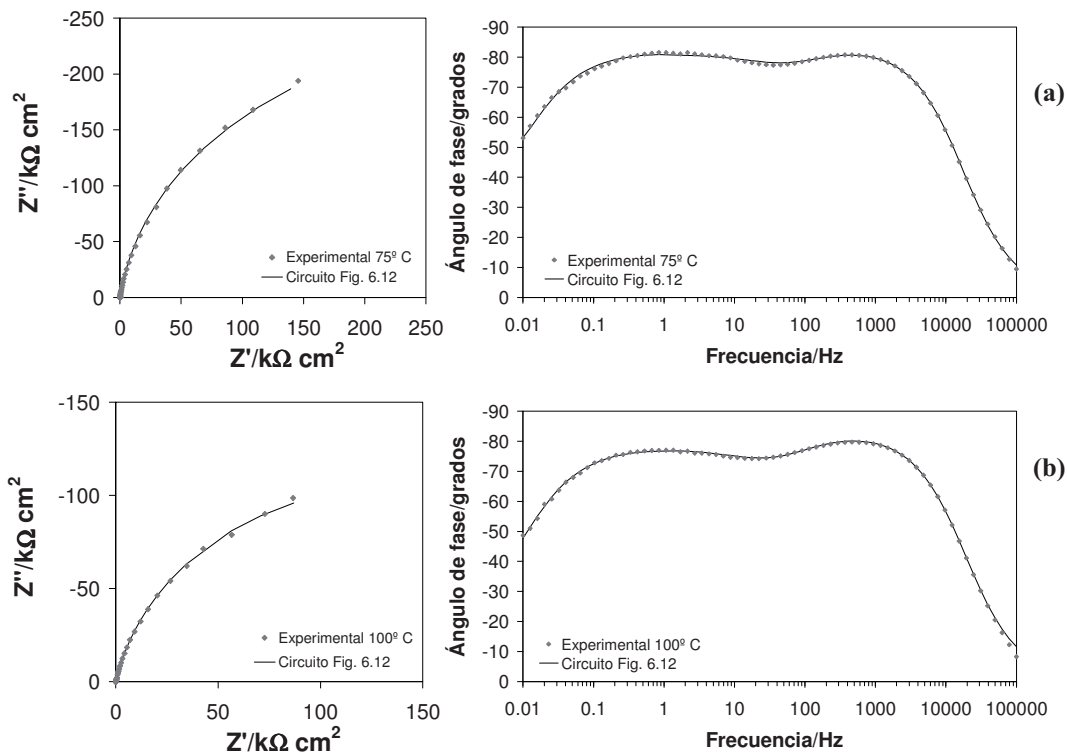


Figura 6.14. Diagramas de Nyquist (izquierda) y de Bode-fase (derecha) experimentales y simulación usando el circuito equivalente de la Figura 6.12, para el Alloy 31 en una disolución de 700 g/l de LiBr, aplicando un potencial de pasivación de $-100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$; (a) 75° C y (b) 100° C .

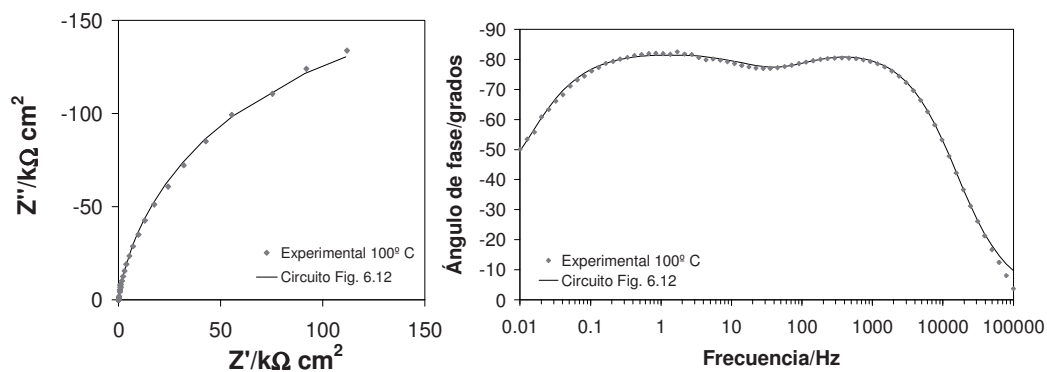


Figura 6.15. Diagramas de Nyquist (izquierda) y de Bode-fase (derecha) experimentales y simulación usando el circuito equivalente de la Figura 6.12, para el Alloy 31 en una disolución de 992 g/l de LiBr, aplicando un potencial de pasivación de $-100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, a 100° C .

CAPITULO VI

En las figuras anteriores se observa que este circuito equivalente se ajusta casi exactamente a los resultados experimentales. En la **Tabla 6.4** se recogen los valores para los parámetros de dicho circuito, donde puede observarse que los valores de χ^2 son más bajos que los presentados en las **Tablas 6.1-6.3** para el circuito de dos constantes de tiempo RC en paralelo, indicando que el circuito de la **Figura 6.12** es mejor desde un punto de vista matemático. Además, desde un punto de vista físico, este circuito equivalente ofrece una descripción completa del sistema, ya que tiene en cuenta las dos interfases película/electrolito y metal/película, así como el transporte de defectos puntuales en el interior de la película pasiva.

Tabla 6.4. Valores de los parámetros del ajuste de los datos experimentales con el circuito equivalente mostrado en la Figura 6.12, para el Alloy 31 en las Condiciones B y aplicando un potencial de pasivación de -100 mV.

Ensayo	$R_S/\Omega \text{ cm}^2$	$R_I/\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$C_I/\mu\text{F cm}^2$	n_1	$R_W/\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$R_2/\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$C_2/\mu\text{F cm}^2$	n_2	$\chi^2 (\times 10^{-3})$
400-50° C	0.9	0.6	9.93	0.92	5.4	369.6	55.39	0.87	0.3
400-75° C	0.6	0.5	10.43	0.93	4.9	303.7	101.02	0.83	0.7
700-75° C	0.7	0.5	12.64	0.94	1.2	380.3	17.33	0.85	0.4
700-100° C	0.6	0.4	14.82	0.93	1.0	226.5	47.77	0.80	0.3
992-100° C	0.6	306.7	17.22	0.90	5.8	348.2	22.49	0.87	0.6

Antes de discutir la influencia de la temperatura y del potencial de formación sobre los parámetros de los circuitos equivalentes, es necesario realizar un análisis preliminar de los resultados recogidos en la **Tabla 6.4**. En esta tabla se observa que los valores de R_2 , asociados con la interfase metal/película, son muy superiores a los valores de R_I y R_W (para la disolución de 992 g/l de LiBr, R_I es muy elevada, del mismo orden de magnitud que R_2 , debido probablemente a la capa de LiBr precipitada sobre la superficie del electrodo de trabajo). No obstante, como ya se ha comentado antes, los valores de C_2 son superiores a los típicos para películas pasivas [26] y, en algunos casos, son superiores incluso a los valores típicos de una capacitancia para la doble capa eléctrica. Por último, los valores del exponente del CPE₂, n_2 , son inferiores a los calculados para el CPE₁ (asociados con la interfase película/electrolito), lo que indica que la interfase metal/película es más rugosa y heterogénea. Los buenos ajustes obtenidos justifican el hecho de emplear un elemento de Warburg para modelar el transporte principalmente por migración de los defectos puntuales en el interior de la película pasiva.

Debido al incremento de vacantes catiónicas registrado en la película pasiva con la temperatura (**Capítulo V**, *Sección V.3.3*) y al aumento de su velocidad de transporte a través de la película (los valores de R_W disminuyen de forma abrupta bajo las **Condiciones B**, a mayores temperaturas), la acumulación de vacantes catiónicas en la interfase metal/película aumentará de forma importante con respecto a la acumulación existente a temperaturas inferiores (**Condiciones A**). En el **Capítulo IV** (*Sección IV.1.1.4*) se ha explicado que el primer paso en el inicio de la corrosión por picadura es la formación de condensados de vacantes catiónicas en la interfase metal/película (ver **Figuras 4.3 y 4.5**) y la posterior separación local de la película pasiva. Así, a medida que la concentración de vacantes catiónicas en exceso en la interfase metal/película aumenta, la probabilidad de que condensen formando agregados de vacantes es mayor. Cuando se forman condensados de vacantes en la interfase metal/película, la película se separa del metal subyacente en algunos puntos, lo que impide que se den en esas zonas procesos de transferencia de carga, como la reacción de formación de la película pasiva (reacción 3 en la **Figura 4.2**). Esto explicaría los altos valores de R_2 recogidos en la **Tabla 6.4**, indicando que los procesos de transferencia de carga en la interfase metal/película están dificultados e incluso impedidos en algunos puntos, en contraposición a los bajos valores de R_1 . Por otro lado, los altos valores de C_2 y los valores de n_2 inferiores a los de n_1 también se pueden explicar de forma satisfactoria a partir de la formación de estos condensados de vacantes catiónicas, indicando que la interfase metal/película es más heterogénea que la interfase película/electrolito. Por tanto, la segunda constante de tiempo R_2-CPE_2 se puede relacionar con la respuesta de impedancia de los condensados de vacantes formados en dicha interfase.

VI.3.3. Influencia de la temperatura y del potencial de formación sobre los parámetros de los circuitos equivalentes.

Una vez que se han seleccionado los circuitos equivalentes apropiados para analizar los datos de EIS experimentales, se puede investigar la influencia de la temperatura y del potencial aplicado sobre el comportamiento pasivo del Alloy 31. En las **Figuras 6.16-6.20** se muestra la variación de los parámetros R_1 , C_1 , R_W , R_2 y C_2 con el potencial de formación y la temperatura, para las tres disoluciones de LiBr estudiadas.

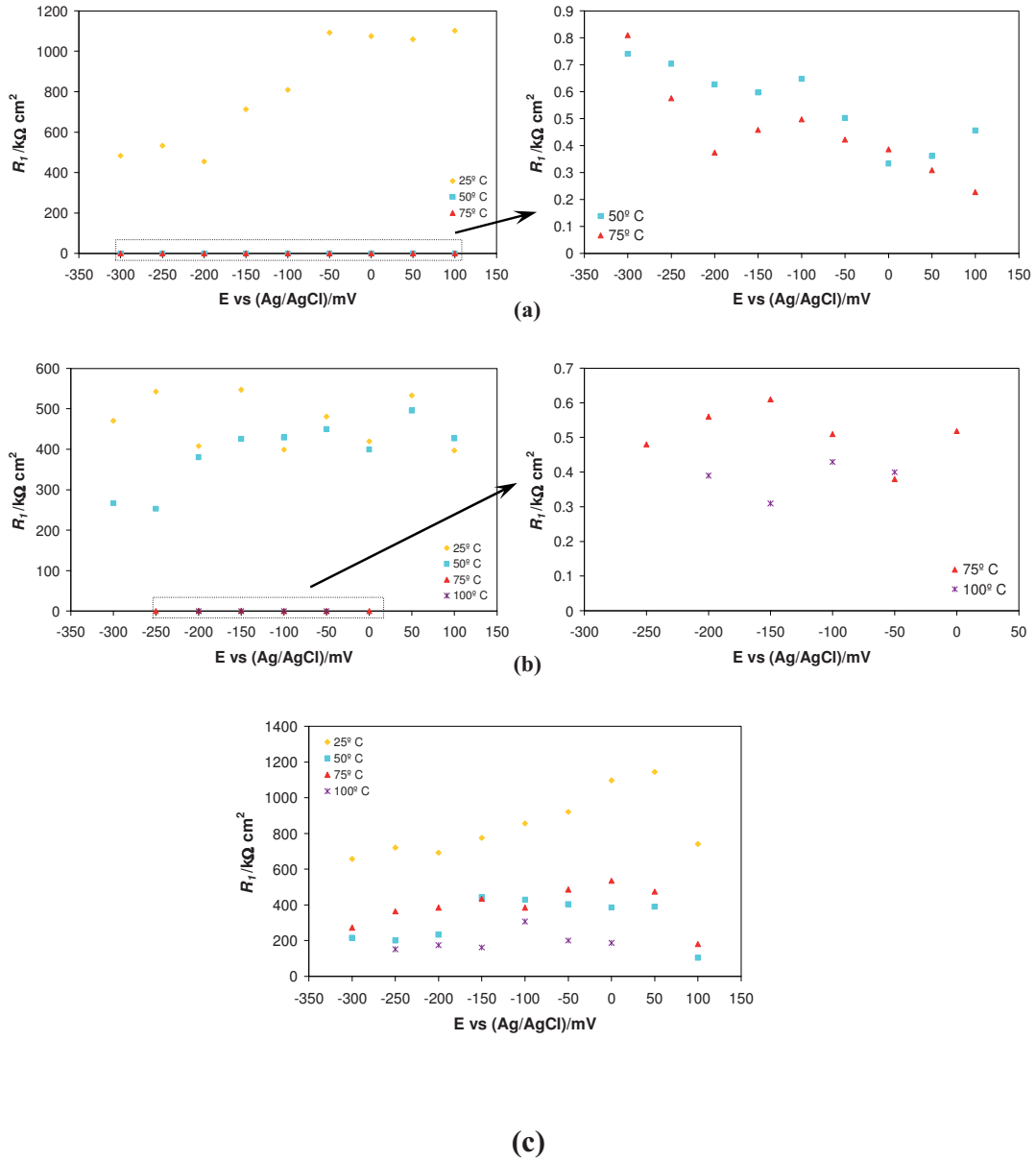


Figura 6.16. Influencia de la temperatura y del potencial de formación sobre el valor de R_1 , para las disoluciones de (a) 400 g/l de LiBr, (b) 700 g/l de LiBr y (c) 992 g/l de LiBr. Los diagramas de la derecha corresponden a ampliaciones de la región señalada en los diagramas de la izquierda.

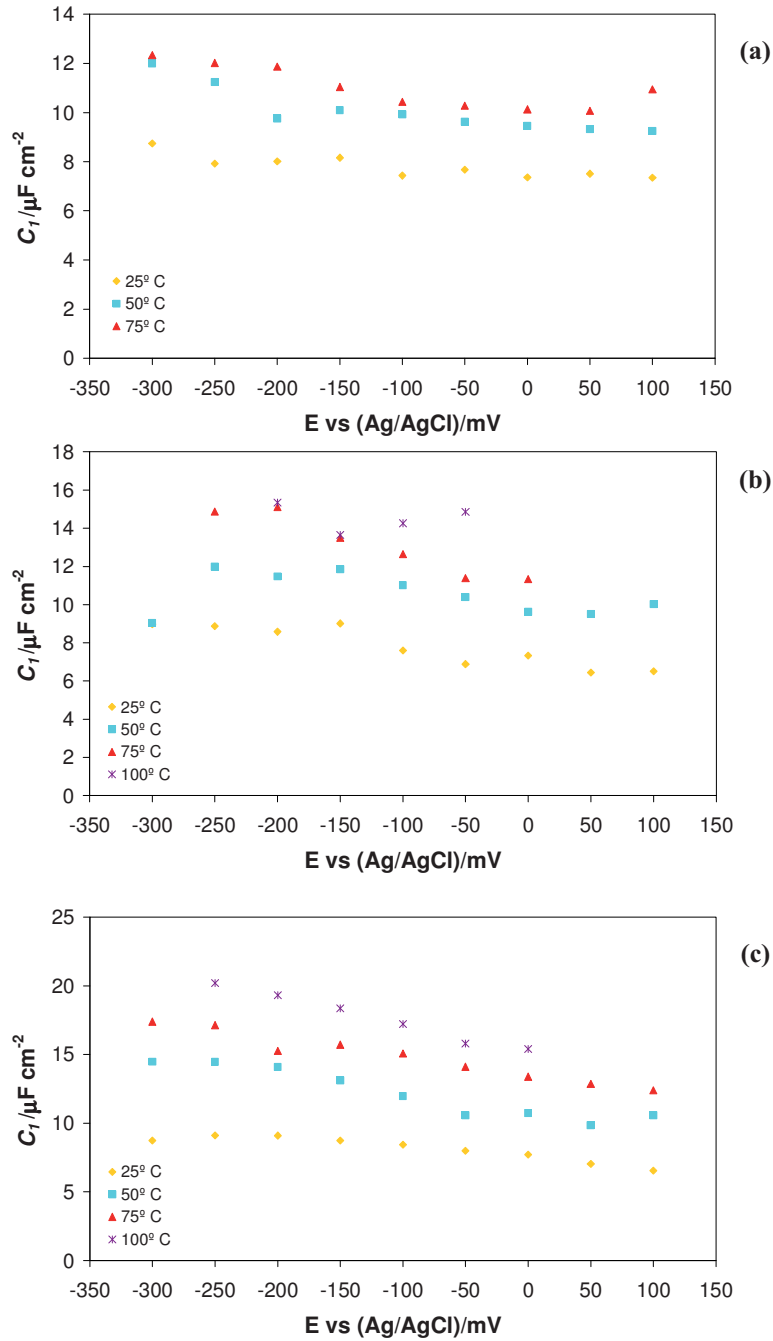


Figura 6.17. Influencia de la temperatura y del potencial de formación sobre el valor de C_1 , para las disoluciones de (a) 400 g/l de LiBr, (b) 700 g/l de LiBr y (c) 992 g/l de LiBr.

CAPITULO VI

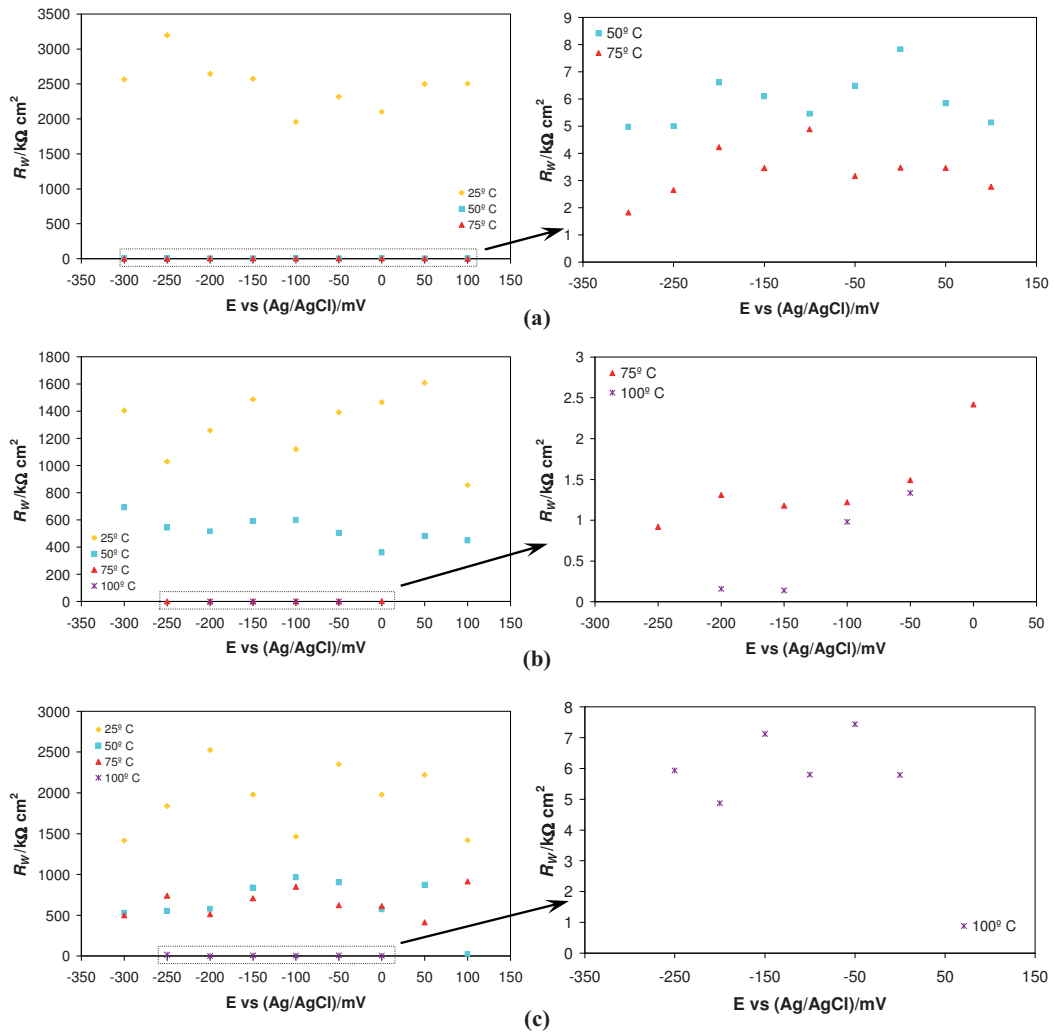


Figura 6.18. Influencia de la temperatura y del potencial de formación sobre el valor de R_W , para las disoluciones de (a) 400 g/l de LiBr, (b) 700 g/l de LiBr y (c) 992 g/l de LiBr. Los diagramas de la derecha corresponden a ampliaciones de la región señalada en los diagramas de la izquierda.

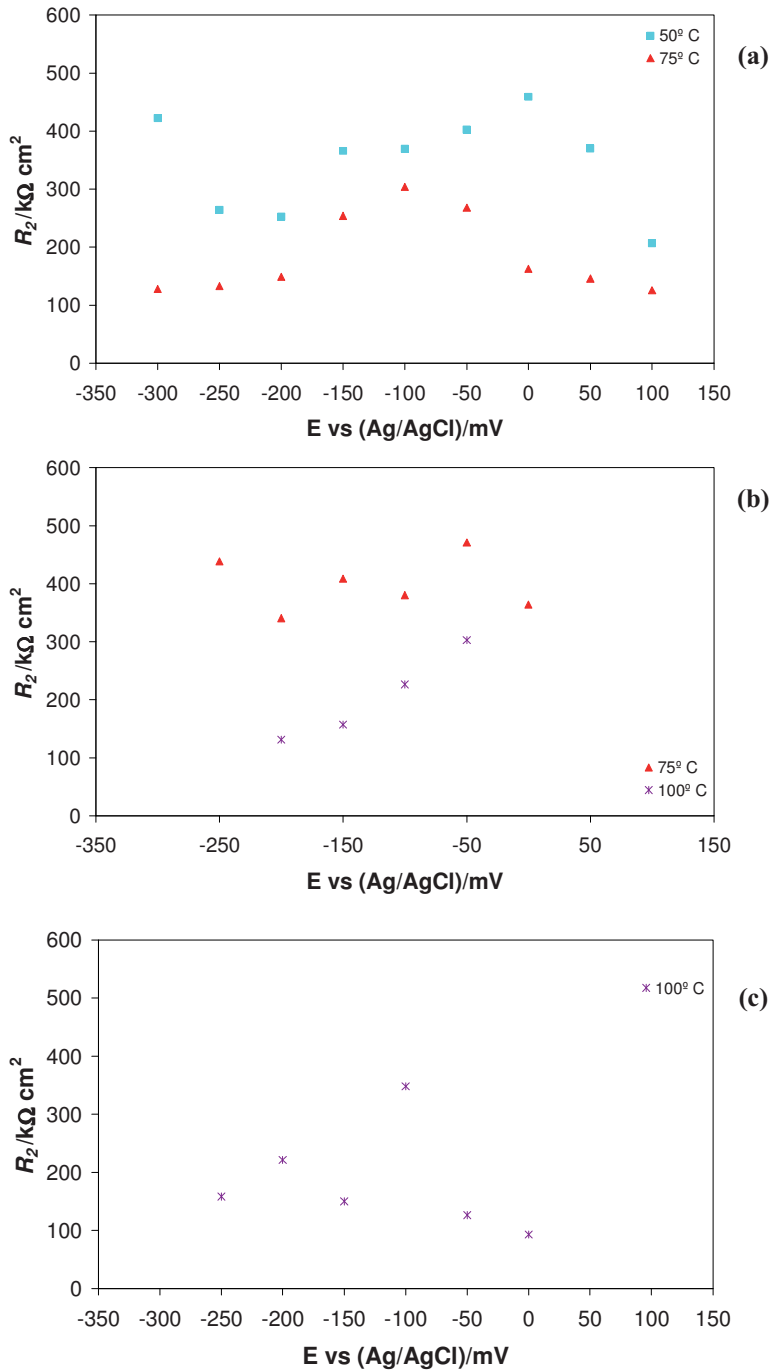


Figura 6.19. Influencia de la temperatura y del potencial de formación sobre el valor de R_2 , para las disoluciones de (a) 400 g/l de LiBr, (b) 700 g/l de LiBr y (c) 992 g/l de LiBr.

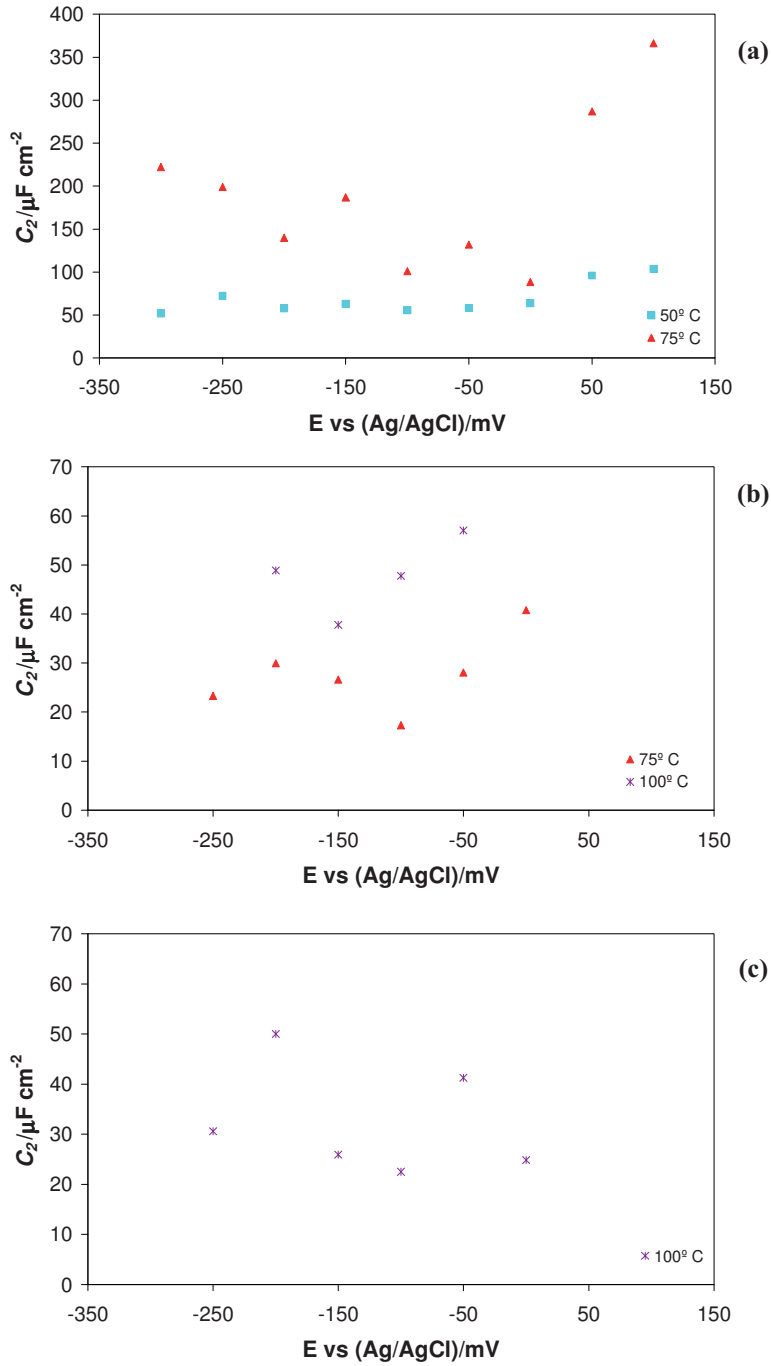


Figura 6.20. Influencia de la temperatura y del potencial de formación sobre el valor de C_2 , para las disoluciones de (a) 400 g/l de LiBr, (b) 700 g/l de LiBr y (c) 992 g/l de LiBr.

En la **Figura 6.16** se observa que la resistencia a la transferencia de carga en la interfase película/electrolito, R_I , no sigue una tendencia clara con el potencial de formación, ya que en algunas ocasiones aumenta con el potencial, en otras disminuye y en otras permanece más o menos constante. Por otro lado, R_I disminuye claramente al aumentar la temperatura del sistema, especialmente en las disoluciones de 400 y 700 g/l de LiBr, indicando un aumento en la cinética de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la interfase película/electrolito. En la disolución de 992 g/l de LiBr, esta disminución es menos acusada, posiblemente debido a la formación de una capa de precipitado de LiBr sobre la superficie del electrodo a elevadas temperaturas. Los valores de la capacitancia en la interfase película/electrolito, C_I , disminuyen ligeramente al aumentar el potencial de formación, para una temperatura dada (**Figura 6.17**). Esta disminución se puede explicar teniendo en cuenta que la densidad de especies donantes en la región interna de la película pasiva con comportamiento semiconductor de tipo n , así como en la región externa (N_D) disminuye también con el potencial, tal y como se ha comprobado en el **Capítulo V** (*Sección V.3.3*). De esta manera, al disminuir N_D , se reducirá la conductividad y aumentará el espesor de la capa de carga espacial formada en esa región, disminuyendo por tanto los valores de capacitancia en la interfase. Por otra parte, los valores de C_I aumentan claramente con la temperatura lo que, junto con la disminución de R_I , evidencia un incremento importante en la velocidad de las reacciones de transferencia de carga en la interfase película/electrolito a altas temperaturas.

La resistencia de Warburg, R_W , no es sensible en general a un cambio en el potencial de formación aplicado, ya que no se observa una tendencia clara en la **Figura 6.18**. Este resultado se debe a que el transporte de defectos en el interior de la película pasiva tiene lugar principalmente por migración bajo la influencia de un elevado campo eléctrico y la fuerza de dicho campo es independiente del potencial aplicado, de acuerdo con los postulados del PDM [24, 27, 28]. En la **Figura 6.18**, se observa también una fuerte influencia de la temperatura sobre R_W , que disminuye claramente al aumentar la temperatura. Este resultado indica que la contribución de la difusión al transporte de defectos puntuales en el interior de la película pasiva gana importancia a temperaturas elevadas [29], lo que es coherente con el aumento de los coeficientes de difusión de los defectos puntuales al aumentar la temperatura observado en el **Capítulo V** (*Sección V.3.3*).

CAPITULO VI

Los valores de R_2 son, en general, bastante mayores que los valores de R_1 y R_W para las mismas condiciones de temperatura y concentración de LiBr (Figura 6.19), lo que sugiere que los procesos electroquímicos que tienen lugar en la interfase metal/película están limitados cinéticamente con respecto a los procesos que suceden en la interfase película/electrolito y al transporte de defectos a través de la película pasiva. En cuanto a la capacitancia de la interfase película/electrolito (C_2), sus valores son superiores a los de C_1 y no muestran una tendencia clara con el potencial aplicado (Figura 6.20). Además, C_2 aumenta con la temperatura, lo que es consistente con la disminución de R_2 .

VI.3.4. Influencia de la temperatura en el comportamiento pasivo del Alloy 31.

Para finalizar este capítulo, en la Figura 6.21 se presentan de forma esquemática los resultados obtenidos en las secciones previas. Los dos circuitos equivalentes usados para simular los datos experimentales de EIS se muestran en la Figura 6.21a (para las Condiciones A) y en la Figura 6.21b (para las Condiciones B).

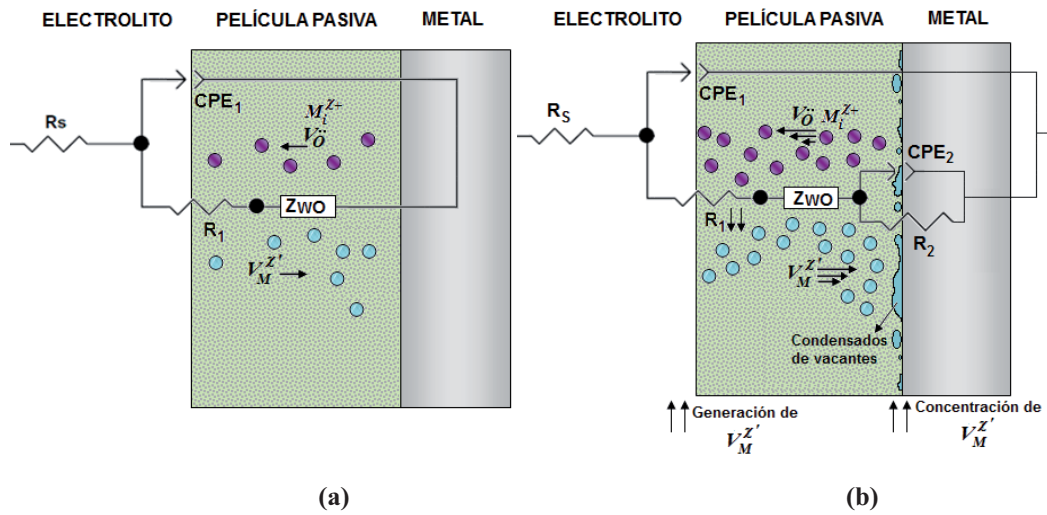


Figura 6.21. Representación esquemática de la influencia de la temperatura en el comportamiento pasivo del Alloy 31 bajo (a) las Condiciones A y (b) las Condiciones B. En cada caso se muestran los circuitos eléctricos equivalentes empleados para simular los datos de EIS experimentales.

En los ensayos llevados a cabo bajo las **Condiciones A (Figura 6.21a)** la impedancia de Warburg se ha definido por medio de la ecuación (6.30), Z_{wo} , usando una condición de contorno reflectiva. Desde un punto de vista físico, esta condición de contorno indica que los defectos puntuales que se desplazan desde la interfase película/electrolito hacia la interfase metal/película (vacantes catiónicas) encuentran obstáculos a su transporte al llegar a los límites del sistema, con lo que se acumulan en la interfase metal/película. De acuerdo con esto, se asume que la velocidad de transporte de estas vacantes bajo la acción de elevados campos eléctricos es superior a la velocidad con la que se eliminan en dicha interfase [24]. No obstante, se ha comprobado que usando una condición de contorno absorbente (los defectos puntuales no encuentran ningún obstáculo y desaparecen completamente al llegar a la interfase metal/película) los valores de los parámetros del circuito equivalente son muy similares con lo que, a priori, no habría diferencia entre ambas ecuaciones para definir la impedancia de Warburg. Esto puede indicar que existe poca acumulación de vacantes en la frontera del sistema.

En los ensayos llevados a cabo bajo las **Condiciones B (Figura 6.21b)**, la impedancia de Warburg se ha definido también de acuerdo con la ecuación (6.30), y se ha introducido además una segunda constante de tiempo R_2-CPE_2 relacionada con la interfase metal/película. Puesto que la velocidad de transporte de los defectos puntuales a través de la película pasiva aumenta con la temperatura, se produce mayor acumulación en la interfase metal/película, con lo que es más probable que se formen condensados de vacantes en dicha interfase. En caso de alcanzarse una concentración crítica de condensados de vacantes, este proceso podría llevar a la rotura de la pasividad a través de la nucleación de picaduras, de acuerdo con el PDM [30]. La constante de tiempo adicional introducida en la **Figura 6.21b** recoge el comportamiento de impedancia de dichos condensados de vacantes.

VI.4. CONCLUSIONES

- Las características en el estado estacionario de las películas pasivas formadas sobre Alloy 31 en las tres disoluciones de LiBr (400, 700 y 992 g/l) a temperaturas bajas y moderadas (**Condiciones A**) se han representado de forma satisfactoria mediante un circuito equivalente formado por una constante de tiempo $R_1\text{-CPE}_1$ que describe las propiedades de la interfase película pasiva/electrolito, y una impedancia de Warburg con condición de contorno reflectiva, que se ha empleado para explicar el transporte (principalmente por migración) de los defectos puntuales a través de la película pasiva.
- Para las películas pasivas formadas a elevadas temperaturas (**Condiciones B**), se ha usado un circuito equivalente más complejo, en el que se introduce una constante de tiempo $R_2\text{-CPE}_2$ a bajas frecuencias que explica las propiedades de la interfase metal/película. Bajo estas condiciones experimentales, el flujo de vacantes catiónicas desde la interfase película/electrolito hacia la interfase metal/película sobrepasa ampliamente la velocidad de eliminación de dichas vacantes. Por tanto, aumenta la probabilidad de formación de condensados de vacantes en la interfase metal/película, haciendo que el Alloy 31 sea más propenso a sufrir ataques localizados (corrosión por picadura).
- Los resultados obtenidos se han analizado en el marco del Point Defect Model, dando validez a los postulados del modelo relativos al proceso de rotura de la pasividad. Así, se ha observado que un incremento en la temperatura del sistema favorece la acumulación de vacantes catiónicas en la interfase metal/película y la formación de condensados de vacantes. En caso de alcanzarse una concentración crítica, este proceso podría llevar a la rotura de la pasividad a través de la nucleación de picaduras.

VI.5. REFERENCIAS

- [1] P. Girault, J. L. Grosseau-Poussard, J. F. Dinhut, L. Marechal, Nucl. Instrum. Meth. B 174 (2001) 439-452.
- [2] M. Sánchez, J. Gregori, M. C. Alonso, J. J. García-Jareño, F. Vicente, Electrochim. Acta 52 (2006) 47-53.
- [3] M. Sánchez, J. Gregori, C. Alonso, J. J. García-Jareño, H. Takenouti, F. Vicente, Electrochim. Acta 52 (2007) 7634-7641.
- [4] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, R. Losada, X. R. Nóvoa, G. Pena, M. C. Pérez, J. Electroanal. Chem. 572 (2004) 335-345.
- [5] Y. Fu, X. Wu, E. H. Han, W. Ke, K. Yang, Z. Jiang, Electrochim. Acta 54 (2009) 1618-1629.
- [6] H. Zhang, Y. L. Zhao, Z. D. Jiang, Mater. Lett. 59 (2005) 3370-3374.
- [7] C. Y. Chao, L. F. Lin, D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 1874-1879.
- [8] D. D. Macdonald, R. Y. Liang, B. G. Pound, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 2981-2986.
- [9] M. G. S. Ferreira, J. L. Dawson, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 760-765.
- [10] C. Boissy, C. Alemany-Dumont, B. Normand, Electrochem. Commun. 26 (2013) 10-12.
- [11] R. M. Fernández-Domene, E. Blasco-Tamarit, D. M. García-García, J. García-Antón, Electrochim. Acta 95 (2013) 1-11.
- [12] Z. Grubac, Z. Petrovic, J. Katic, M. Metikos-Hukovic, R. Babic, J. Electroanal. Chem. 645 (2010) 87-93.
- [13] E. Warburg, Ann. Physik. Chem. 67 (1899) 493-499.
- [14] S. Ding, W. T. Petuskey, Solid State Ionics 109 (1998) 101-110.
- [15] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, P. R. Bueno, J. Electroanal. Chem. 475 (1999) 152-163.
- [16] I. D. Raistrick, D. R. Franceschetti, J. R. Macdonald, *Theory*, E. Barsoukov, J. R. Macdonald (eds.), *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications*, Wiley-Interscience, 2ª edición, 2005.

CAPITULO VI

- [17] J. Bisquert, A. Compte, J. Electroanal. Chem. 499 (2001) 112-120.
- [18] S. L. d. Assis, S. Wolyneć, I. Costa, Electrochim. Acta 51 (2006) 1815-1819.
- [19] A. Igual-Muñoz, J. García-Antón, J. L. Guiñón, V. Pérez-Herranz, Corros. Sci. 49 (2007) 3200-3225.
- [20] J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf, Electrochim. Acta 41 (1996) 1143-1153.
- [21] A. Kocijan, D. K. Merl, M. Jenko, Corros. Sci. 53 (2011) 776-783.
- [22] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J. P. Millet, B. Normand, Electrochim. Acta 51 (2005) 1076-1084.
- [23] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, R. Losada, X. R. Nóvoa, G. Pena, M. C. Pérez, Electrochim. Acta 51 (2006) 1881-1890.
- [24] L. Zhang, D. D. Macdonald, Electrochim. Acta 43 (1997) 679-691.
- [25] D. D. Macdonald, S. I. Smedley, Electrochim. Acta 35 (1990) 1949-1956.
- [26] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1ª edición, 2008.
- [27] E. Sikora, D. D. Macdonald, Electrochim. Acta 48 (2002) 69-77.
- [28] I. Nicić, D. D. Macdonald, J. Nucl. Mater. 379 (2008) 54-58.
- [29] K. Park, S. Ahn, H. Kwon, Electrochim. Acta 56 (2011) 1662-1669.
- [30] D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 3434-3449.

VII

Conclusiones

Se ha dicho hartas veces que el problema de España es un problema de cultura. Urge, en efecto, si queremos incorporarnos a los pueblos civilizados, cultivar intensamente los yermos de nuestra tierra y de nuestro cerebro, salvando para la prosperidad y enaltecimiento patrios todos los rios que se pierden en el mar y todos los talentos que se pierden en la ignorancia.

Santiago Ramón y Cajal (1852-1934)

Dedicatoria que Ramón y Cajal incluyó como pie en una fotografía que le hizo Jorge Zockoll para un homenaje que se le rindió el primero de mayo de 1922

... sì perché l'autorità dell'opinione di mille nelle scienze non val per una scintilla di ragione di un solo.

(En lo tocante a la ciencia, la autoridad de un millar no es superior al humilde razonamiento de una sola persona).

Galileo Galilei (1564-1642)

Tercera carta sobre las manchas solares de Galileo Galilei a Mark Wesler, diciembre de 1612.

VII.1. CONCLUSIONES

VII.1.1. Capítulo III: Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre.

Alloy 31

- Para el caso del Alloy 31, E_{corr} se desplaza hacia valores más positivos y i_{corr} aumenta al incrementar la temperatura. Este incremento en el potencial y la densidad de corriente de corrosión está relacionado con el incremento en las densidades de corriente catódicas y, consecuentemente, con el aumento de la velocidad de la reacción catódica con la temperatura.

CAPITULO VII

- De acuerdo con los resultados de ZRA obtenidos para el Alloy 31 en presencia de un gradiente de temperatura, se puede concluir que el electrodo frío del par termogalvánico es el ánodo en todos los experimentos realizados. Además, el carácter anódico del electrodo frío aumenta conforme aumenta la temperatura de la semicelda caliente. No obstante, los bajos valores de i_{thm} indican que la corrosión termogalvánica del Alloy 31 no es severa.
- Los coeficientes de Seebeck positivos obtenidos en este estudio confirman que el electrodo frío de la celda termogalvánica actúa de ánodo del par en todas las disoluciones de LiBr ensayadas.
- El fenómeno de pasividad es muy importante, ya que la presencia de la película pasiva sobre el Alloy 31 hace que la influencia de la temperatura sea más marcada sobre los procesos catódicos y que, por tanto, sean estos procesos los que controlen el comportamiento de la celda termogalvánica.
- Las características de las películas pasivas formadas sobre la superficie de los electrodos caliente (cátodo) y frío (ánodo) de Alloy 31 mejoran con el tiempo de inmersión. Estos resultados son especialmente significativos para el electrodo frío, que es el ánodo del par termogalvánico. Para el electrodo caliente (el cátodo del par), la mejora de las características de la película pasiva tras las 6 horas de acoplamiento termogalvánico es bastante menos significativa que para el electrodo frío. La película pasiva formada sobre el miembro anódico del par durante las 6 horas de ensayo desarrolla mejores propiedades protectoras que la formada sobre la superficie del cátodo.
- En el caso de introducir un gradiente de concentración al sistema Alloy 31 frío – Alloy 31 caliente, los valores de i_{thm} que se obtienen son inferiores si se comparan con los casos en donde $\Delta C = 0$. Estos resultados indican que el hecho de concentrar el electrolito en la semicelda caliente reduce el carácter anódico del electrodo frío.

Conclusiones

Cobre

- Para el caso del cobre, los valores de E_{corr} se desplazan hacia valores más negativos a medida que aumenta la temperatura del sistema, mientras que los valores de i_{corr} aumentan en general con la temperatura, indicando que se favorece el proceso de corrosión del cobre.
- Los resultados de ZRA para el cobre muestran que el miembro anódico del par termogalvánico es el electrodo caliente de cobre. Además, cuanto mayor es la temperatura de la semicelda caliente, más severa es la corrosión termogalvánica. La densidad de corriente termogalvánica también se hace más negativa o permanece constante con el tiempo de acoplamiento, indicando que los productos de corrosión formados sobre la superficie del ánodo caliente no son capaces de proteger la superficie del cobre contra su disolución. Los valores de i_{thm} indican que la corrosión termogalvánica del cobre en disoluciones concentradas de LiBr es severa, y debe tenerse en cuenta a la hora de diseñar intercambiadores de calor en las plantas de absorción de LiBr.
- Los coeficientes de Seebeck negativos obtenidos para el caso del cobre indican que el electrodo caliente de la celda termogalvánica actúa de ánodo del par en todas las disoluciones de LiBr ensayadas.
- La capa superficial formada sobre los electrodos de cobre tiende a crecer a medida que la electrodisolución progresa en el ánodo, mientras que crece en menor medida en la superficie del cátodo, donde además esta capa puede reducirse electroquímicamente durante el tiempo de acoplamiento. Los valores de la capacitancia de la capa superficial son muy elevados, del orden de 10^{-3} - 10^{-2} F cm⁻², lo que significa que esta capa de productos de corrosión carece de propiedades aislantes. Esto, junto con los valores relativamente bajos de la resistencia de dicha capa, verifica su alto grado de defectos y sus bajas propiedades protectoras.

CAPITULO VII

- Al introducir en el sistema cobre frío – cobre caliente un gradiente de concentración, los valores de i_{thm} son similares (400 g/l LiBr) o inferiores (700 g/l LiBr) a los valores obtenidos en el caso de $\Delta C = 0$. Estos resultados indican que el hecho de concentrar el electrolito en la semicelda caliente reduce ligeramente el carácter anódico del electrodo caliente.

Alloy 31 - Cobre

- Al introducir un efecto galvánico al acoplamiento termogalvánico (par Alloy 31 frío – cobre caliente), los valores de i_{thm} son significativamente inferiores (en valor absoluto) a los valores obtenidos en el caso donde sólo existe corrosión termogalvánica entre un electrodo de cobre caliente y otro frío. Sin embargo, si se reduce el gradiente de temperatura debido a un aumento en la temperatura del compartimento frío del Alloy 31, se observa que la corrosión termogalvánica sobre el ánodo caliente de cobre se agrava significativamente, debido a que se está favoreciendo el comportamiento catódico del electrodo de Alloy 31 con un aumento de la temperatura.
- En los intercambiadores de calor fabricados con cobre, se deberá de tomar la precaución de minimizar los gradientes de temperatura, ya que se ha visto que la aparición de efectos termogalvánicos puede ser bastante perjudicial para este metal. Al acoplar eléctricamente el cobre con el Alloy 31 (u otros materiales pasivables), hay que tener en cuenta que un aumento en la temperatura del Alloy 31 favorece su comportamiento catódico y puede agravar seriamente los problemas de corrosión termogalvánica del cobre, pese a que de esta manera se está trabajando con valores absolutos de ΔT inferiores.

Conclusiones

VII.1.2. Capítulo IV: Pasividad del Alloy 31. Modelo de formación.

- Los valores de la polarizabilidad de la interfase película/electrolito, α , se encuentran entre 0.80 (a 25° C) y 0.3 (a 100° C). Estos resultados indican que la fracción del potencial total aplicado que cae en la interfase película/electrolito disminuye al aumentar la temperatura, incrementándose de esta manera la caída de potencial en la interfase metal/película.
- En todas las condiciones experimentales se ha formado una película pasiva sobre la superficie del electrodo de trabajo.
- Durante el proceso de formación y crecimiento de la película pasiva, se ha observado un aumento de la densidad de corriente al aumentar la temperatura del sistema. Este hecho se debe a un mayor flujo de defectos en el interior de la película pasiva, favoreciéndose así las reacciones electroquímicas en las que estos defectos están involucrados.
- Se ha observado una relación lineal con pendiente positiva entre el $\ln i_{SS}$ y el potencial de formación, E_f , bajo todas las condiciones experimentales. De acuerdo con el criterio de diagnóstico desarrollado en el marco del PDM, esta dependencia lineal indica que predominan las vacantes catiónicas como defectos puntuales en la película pasiva sobre cationes intersticiales y vacantes de oxígeno.
- Los valores del coeficiente de transferencia para la reacción de formación de vacantes catiónicas, α_4 , aumentan ligeramente al aumentar la temperatura, aunque estos valores son bastante inferiores a 0.5 en todos los casos. Los bajos valores de α_4 indican que la estructura del estado de transición o complejo activado es muy similar a la de los reactivos (estado inicial). Además, estos valores implican una escasa influencia del potencial de formación, E_f , sobre el valor del coeficiente cinético de la reacción electroquímica correspondiente.

CAPITULO VII

- Los valores del coeficiente cinético estándar para la reacción de formación de vacantes catiónicas, k_d^0 , aumentan de forma notable al aumentar la temperatura del electrolito, especialmente en la disolución de 700 g/l de LiBr, indicando que la formación de vacantes catiónicas en la interfase película/electrolito está muy favorecida a elevadas temperaturas. Así, se espera que la concentración de vacantes catiónicas en la película pasiva aumente con la temperatura.

VII.1.3. Capítulo V: Pasividad del Alloy 31. Propiedades semiconductoras y estructura electrónica.

- Los resultados de capacitancia indican que la película pasiva formada sobre los aceros inoxidable AISI 430 y AISI 304 está formada por una capa interna de un óxido mixto Fe-Cr con estructura de espinela que se comporta como un semiconductor de tipo *p* (enriquecida en Cr) en la región próxima al metal, y como un semiconductor de tipo *n* (enriquecido en Fe) en la región cercana a la capa externa, que está a su vez formada por hidróxidos y oxihidróxidos de Fe y Cr y Fe₂O₃, con comportamiento semiconductor de tipo *n*. La presencia de un 2.3% de Mo no modifica la estructura electrónica de la película pasiva formada sobre AISI 316, pero disminuye los valores de capacitancia.
- El ligero o inexistente comportamiento semiconductor de tipo *p* en las películas pasivas formadas sobre aceros inoxidable austeníticos con elevado contenido en Ni (Alloy 33 y Alloy 31) a potenciales bajos dentro de la zona de pasividad indica que existe una alta deficiencia de cationes en la región de la película próxima a la superficie del metal, y el óxido ternario con estructura de espinela presente en dicha región se comporta como un semiconductor muy degenerado que empieza a actuar como un conductor metálico.

Conclusiones

- A potenciales de formación mayores, un incremento de Cr(III) en las películas pasivas formadas sobre el Alloy 33 y el Alloy 31 lleva a una disminución en el número de vacantes catiónicas, $V_{Cr^{3+}}$, y a la formación de la espinela $NiCr_2O_4$ cerca de la superficie del metal, que exhibe un comportamiento semiconductor de tipo *p*.
- La densidad de defectos en la estructura de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 aumenta de forma significativa con la temperatura, especialmente la densidad de vacantes catiónicas en la región interna de la película pasiva, próxima a la superficie del metal. A 75 y 100° C, esta región interna está muy degenerada y su comportamiento electrónico es similar al de un conductor metálico.
- El espesor de las capas de carga espacial desarrolladas en las diferentes regiones de la película pasiva disminuye al aumentar la temperatura del sistema, lo que está fuertemente relacionado con la mayor densidad de defectos encontrada en las películas pasivas formadas a altas temperaturas, que son más conductoras y tienen peores propiedades protectoras que las películas formadas a temperaturas más bajas. Este resultado indica que el espesor de las regiones de carga espacial no puede considerarse como el espesor físico o geométrico de las películas pasivas.
- El flux de defectos en el interior de la película pasiva aumenta a medida que aumenta la temperatura del sistema. Este resultado, junto con una mayor densidad de defectos en la estructura de las películas pasivas formadas a altas temperaturas, hace que la rotura de la pasividad y el inicio de la corrosión por picadura sea más probable a 75 y 100° C.

VII.1.4. Capítulo VI: Pasividad del Alloy 31. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

- Las características en el estado estacionario de las películas pasivas formadas sobre Alloy 31 en las tres disoluciones de LiBr (400, 700 y 992 g/l) a temperaturas bajas y moderadas (**Condiciones A**) se han representado de forma satisfactoria mediante un circuito equivalente formado por una constante de tiempo R_1 -CPE₁ que describe las propiedades de la interfase película pasiva/electrolito, y una impedancia de Warburg con condición de contorno reflectiva, que se ha empleado para explicar el transporte (principalmente por migración) de los defectos puntuales a través de la película pasiva.
- Para las películas pasivas formadas a elevadas temperaturas (**Condiciones B**), se ha usado un circuito equivalente más complejo, en el que se introduce una constante de tiempo R_2 -CPE₂ a bajas frecuencias que explica las propiedades de la interfase metal/película. Bajo estas condiciones experimentales, el flujo de vacantes catiónicas desde la interfase película/electrolito hacia la interfase metal/película sobrepasa ampliamente la velocidad de eliminación de dichas vacantes. Por tanto, aumenta la probabilidad de formación de condensados de vacantes en la interfase metal/película, haciendo que el Alloy 31 sea más propenso a sufrir ataques localizados (corrosión por picadura).
- Los resultados obtenidos se han analizado en el marco del Point Defect Model, dando validez a los postulados del modelo relativos al proceso de rotura de la pasividad. Así, se ha observado que un incremento en la temperatura del sistema favorece la acumulación de vacantes catiónicas en la interfase metal/película y la formación de condensados de vacantes. En caso de alcanzarse una concentración crítica, este proceso podría llevar a la rotura de la pasividad a través de la nucleación de picaduras.

VII.2. CONCLUSIONS

VII.2.1. Chapter III: Thermogalvanic corrosion of Alloy 31 and copper.

Alloy 31

- For Alloy 31, E_{corr} shifts towards more positive values and i_{corr} increases with increasing temperatures. These increases in the corrosion potential and current densities is related to the increase in cathodic current densities and, therefore, to the enhancement of the cathodic reaction as temperature increases.
- According to the ZRA results obtained for Alloy 31 in the presence of a temperature gradient, it can be concluded that the cold electrode of the thermogalvanic pair is the anode in all the experiments. Besides, the anodic character of the cold electrode is enhanced as hot half-cell temperature increases. Nevertheless, the low i_{thm} values indicate that thermogalvanic corrosion of Alloy 31 is not severe.
- The positive Seebeck coefficients obtained in this study confirm that the cold electrode of the thermogalvanic cell acts as the anode of the pair in all the studied LiBr solutions.
- The phenomenon of passivity is very important, since the presence of a passive film on Alloy 31 causes the temperature influence to be more marked on the cathodic processes. This fact makes cathodic processes control the behaviour of the thermogalvanic cell.

CAPITULO VII

- The characteristics of passive films formed on the surface of the hot (cathode) and cold (anode) Alloy 31 electrodes improve with increasing immersion times. These results are especially significant in the case of the cold electrode, which is the anode of the thermogalvanic pair. For the hot electrode (the cathode of the pair), the improvement of the passive film characteristics after 6 hours of thermogalvanic coupling is much less significant than for the cold electrode. The passive film formed on the anodic member of the pair for 6 hours develops better protective properties than that formed on the cathode surface.
- When a concentration gradient is imposed in the system cold Alloy 31 – hot Alloy 31, the obtained i_{thm} values are lower than without concentration gradient ($\Delta C = 0$). These results indicate that concentrating the electrolyte in the hot half-cell decreases the anodic behaviour of the cold electrode.

Copper

- For copper, E_{corr} values shift towards more negative values as system temperature increases, while i_{corr} values increase in general with increasing temperatures, indicating an enhancement of the copper corrosion process.
- ZRA results for copper show that the anodic member of the thermogalvanic pair is the hot copper electrode. Moreover, the higher the hot half-cell temperature, the more severe thermogalvanic corrosion will be. Thermogalvanic current density becomes more negative (or remains constant) with coupling time, indicating that corrosion products formed on the hot anode surface cannot protect copper surface against its dissolution. i_{thm} values show that thermogalvanic corrosion of copper in concentrated LiBr solutions is severe and it must be taken into account when designing heat exchangers in LiBr absorption plants.

Conclusiones

- The negative Seebeck coefficients obtained for copper indicate that the hot electrode of the thermogalvanic cell acts as the anode of the pair in all the LiBr solutions used in this study.
- The surface layer formed on the copper electrodes tends to grow as electrodisolution progresses on the anode, while it grows to a lesser extent on the cathode surface, where this layer can also be electrochemically reduced during the coupling time. Values of the surface layer capacitance are very high, of the order of 10^{-3} - 10^{-2} F cm⁻², which indicates that this layer of corrosion products does not have insulating properties. This fact, along with its relatively low values of resistance, confirms its high defectiveness and its poor protective properties.
- When imposing a concentration gradient in the system cold copper – hot copper, i_{thm} are similar (400 g/l LiBr) or lower (700 g/l LiBr) than those obtained with $\Delta C = 0$. These results indicate that concentrating the electrolyte in the hot half-cell slightly decreases the anodic behaviour of the hot electrode.

Alloy 31 - Copper

- When a galvanic effect is added to a thermogalvanic coupling (cold Alloy 31 – hot copper pair), i_{thm} values are significantly lower (in absolute value) than those obtained when only thermogalvanic corrosion exists between hot and cold copper electrodes. However, a decrease in the temperature gradient due to and increase in the cold half-cell (Alloy 31) temperature, thermogalvanic corrosion of the hot copper electrode becomes much more important. This is due to the enhancement of the cathodic behaviour of the Alloy 31 electrode with increasing temperatures.

CAPITULO VII

- When designing copper heat exchangers, temperature gradients should be minimised since the appearance of thermogalvanic effects has been demonstrated to be harmful for this metal. When electrically coupling copper with Alloy 31 (or other passive metals), it must be taken into account that an increase in the Alloy 31 temperature favours its cathodic behaviour and can seriously aggravate the thermogalvanic corrosion problems of copper, in spite of being working with lower ΔT values.

VII.2.2. Chapter IV: Passivity of Alloy 31. Formation model.

- The polarisability of the passive film/solution interface, α , decreases from 0.8 (25° C) to 0.3 (100° C). These values indicate that the fraction of the applied potential which drops in the film/electrolyte interface decreases with increasing temperatures, increasing therefore the potential drop at the metal/film interface.
- A passive film has been formed on the working electrode surface under all experimental conditions.
- During the processes of passive film formation and growth, an increase in current density has been observed with increasing temperatures. This fact is due to a higher flux of defects within the passive film, thus enhancing the electrochemical reactions that involve these defects.
- A linear relationship with a positive slope between the logarithm of the steady-state current density, $\ln i_{SS}$, and applied potential E_f , has been observed under all experimental conditions. According to the diagnostic criterion developed within the frame of the PDM, this linear dependence indicates that cation vacancies are the dominant defect in the passive film over cation interstitials and oxygen vacancies.

Conclusiones

- The values of the transfer coefficient for the cation vacancies formation reaction, α_4 , slightly increase with increasing temperatures, although these values are far lower than 0.5 in all the cases. The low α_4 values indicate that the transition state is very reactant-like (similar to the initial state). Besides, these values imply that the formation potential, E_f , has limited influence on the rate coefficient of the corresponding electrochemical reaction.
- The standard rate coefficient for the cation vacancies formation reaction at the film/solution interface, k_{cat}^0 , increases abruptly with increasing temperatures, especially in the 700 g/l LiBr solution. This indicates that as temperature rises, the formation of cation vacancies at the film/electrolyte interface is highly enhanced. Therefore, the cation vacancies concentration within the passive film is expected to increase with increasing temperatures.

VII.2.3. Chapter V: Passivity of Alloy 31. Semiconducting properties and electronic structure.

- Capacitance results indicate that the passive film formed on AISI 430 and AISI 304 consists of an inner layer of anhydrous mixed Fe–Cr oxide with a spinel structure which behaves as a *p*-type semiconductor (enriched in Cr) in the region close to the metal surface and as an *n*-type semiconductor (enriched in Fe) in the region close to the outer layer of the film, which is in turn made up of Cr and Fe hydroxides, oxy-hydroxides and Fe₂O₃ with *n*-type semiconducting behaviour. The presence of 2.3 wt.% Mo does not modify the electronic structure of the passive film formed on AISI 316, but decreases capacitance values.
- The slight or non-existent *p*-type behaviour of the passive films formed on high Ni austenitic stainless steels (Alloy 33 and Alloy 31) at low passive potentials indicates that there is a high deficiency of cations in the region close to the metal surface. Therefore, the oxide spinel in that region behaves as a highly degenerate semiconductor and starts to act as a metal-like conductor.

CAPITULO VII

- At higher passive potentials, there is an increase in Cr(III) in the passive film, resulting in a decrease in the number of cation vacancies, $V_{Cr}^{3'}$, and the formation of the spinel $NiCr_2O_4$ near the metal surface, which displays *p*-type semiconductivity.
- The density of defects within the passive film increases significantly with temperature, especially the density of cation vacancies in the inner region of the passive film close to the metal surface. At 75 and 100° C, the innermost region becomes highly defective and its electronic behaviour resembles that of a metal-like conductor.
- The thickness of the space charge layers developed in the different regions of the passive film decreases with increasing temperatures. This is closely related to the higher density of defects found in the passive films formed at high temperatures, which are more conductive and have worse protective properties than those formed at lower temperatures. This result indicates that the total thickness of the space charge layers cannot be regarded as the thickness of the whole passive film.
- The flux of defects within the passive film increases as system temperature increases. This result, along with the higher defect density in the structure of passive films formed at high temperatures, makes the passivity breakdown and the onset of pitting corrosion more likely at 75 and 100° C.

VII.2.4. Chapter VI: Passivity of Alloy 31. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

- The steady-state characteristics of the passive film formed on Alloy 31 in the 400, 700 and 992 g/l LiBr solutions at low and moderate temperature (**Conditions A**) have been adequately represented by an electrical equivalent circuit comprising an R_1 -CPE₁ time constant which accounts for the properties of the passive film/electrolyte interface, and a finite-length Warburg impedance with reflecting boundary condition, which has been used to explain the transport (mainly by migration) of point defects through the passive film.
- A more complex electrical equivalent circuit has been used for the passive film formed at high temperatures (**Conditions B**), in which a new R_2 -CPE₂ has been included at low frequencies to explain the properties of the metal/film interface. Under these experimental conditions, the flux of cation vacancies from the film/electrolyte interface to the metal/film interface is far higher than the annihilation rate of these vacancies. Therefore, the probability of formation of vacancy condensates at the metal/film interface increases, making Alloy 31 more likely to undergo localised attacks (pitting corrosion).
- The obtained results have been analysed within the frame of the Point Defect Model, validating the model postulates concerning the passivity breakdown process. Thus, an increase in temperature has been observed to enhance the accumulation of cation vacancies at the metal/film interface and the formation of vacancy condensates. If a critical concentration is reached, this process might result in passivity breakdown through the nucleation of pits.

Resumen

Una celda termogalvánica se forma cuando se establece un contacto eléctrico entre dos semiceldas electroquímicas similares, cada una mantenida a diferente temperatura. Cualquier incremento de la corrosión que ocurra en uno de los dos electrodos como consecuencia del acoplamiento de las dos semiceldas es conocido como *corrosión termogalvánica*. La corrosión termogalvánica puede ser responsable del daño por corrosión en ciertos sectores industriales, especialmente en procesos en donde se emplean intercambiadores de calor. Asimismo, la corrosión termogalvánica también puede causar el fallo temprano en sistemas de abastecimiento y tuberías, especialmente de cobre, expuestas a gradientes de temperatura permanentes. Hasta ahora no se ha llevado a cabo ningún estudio de la corrosión termogalvánica en el interior de las máquinas de absorción de LiBr, donde se alcanzan condiciones muy agresivas que propician la aparición de fenómenos termogalvánicos: elevadas temperaturas (hasta 150-160°C) y disoluciones de LiBr altamente concentradas (hasta 1080 g/l). En este contexto, en la presente Tesis Doctoral se realiza un estudio exhaustivo de la corrosión termogalvánica de dos materiales metálicos empleados en la construcción de distintas partes de las máquinas de absorción de LiBr (Alloy 31 y cobre).

Se ha comprobado que el Alloy 31 presenta una resistencia elevada a la corrosión termogalvánica, mientras que en el caso del cobre, este tipo de corrosión puede presentar un problema importante. Además, al acoplar eléctricamente el Alloy 31 y el cobre en presencia de gradientes de temperatura, se ha visto como un aumento en la temperatura del Alloy 31 favorece su comportamiento catódico, lo que puede agravar seriamente los problemas de corrosión termogalvánica del cobre.

Resumen

Por otro lado, puesto que el excelente comportamiento del Alloy 31 frente a la corrosión termogalvánica es debido al fenómeno de pasivación, en esta Tesis Doctoral se estudian con detalle las propiedades pasivas de esta aleación en disoluciones concentradas de LiBr y a diferentes temperaturas. En ese sentido se ha empleado un modelo teórico, el *Point Defect Model* (PDM), para explicar las propiedades de las películas pasivas, así como los procesos de formación, crecimiento y eventual rotura de éstas.

Los resultados obtenidos han demostrado que tanto la densidad de defectos como su movilidad en el interior de las películas pasivas aumentan de forma importante al aumentar la temperatura del sistema. Estos resultados indican claramente un aumento de la probabilidad de la rotura de la pasividad y del inicio de corrosión por picadura a elevadas temperaturas.

Abstract

A thermogalvanic cell is formed when an electrical contact is established between two similar electrochemical half-cells, each one kept at a different temperature. Any increase of corrosion taking place in one of the electrodes as a consequence of the coupling of both half-cells is known as *thermogalvanic corrosion*. Thermogalvanic corrosion can be responsible for the corrosion damage in some industrial sectors, especially in processes where heat exchangers are employed. Moreover, thermogalvanic corrosion can cause early failure in supply systems and pipes, especially those made of copper, exposed to permanent temperature gradients. So far, no studies concerning thermogalvanic corrosion in LiBr absorption machines have been carried out. The conditions inside these machines are very aggressive and promote the appearance of thermogalvanic phenomena: high temperatures (up to 150-160° C) and highly concentrated LiBr solutions (up to 1080 g/l). In this context, an exhaustive study on the thermogalvanic corrosion of two metallic materials widely employed in different parts of LiBr absorption machines (Alloy 31 and copper) has been carried out in this Doctoral Thesis.

It has been observed that Alloy 31 has a high resistance to thermogalvanic corrosion, while this type of corrosion can lead to severe problems in the case of copper. Moreover, when electrically coupling Alloy 31 and copper in the presence of a temperature gradient, an increase in the Alloy 31 temperature has been observed to enhance its cathodic behaviour, which can gravely aggravate the problems of thermogalvanic corrosion of copper.

Abstract

On the other hand, since the excellent behaviour of Alloy 31 against thermogalvanic corrosion is due to the phenomenon of passivity, the passive properties of this alloy in concentrated LiBr solutions and at different temperatures have been studied in detail in this Doctoral Thesis. A theoretical model, the *Point Defect Model* (PDM), has been used to explain the properties of passive films, as well as the processes of formation, growth and breakdown of these passive films.

The obtained results have demonstrated that both the density of defects and their mobility inside the passive films increase significantly with increasing the system temperature. These results clearly indicate that passivity breakdown and the onset of pitting corrosion are more likely to occur at elevated temperatures.

Resum

Una cel·la termogalvànica es forma quan s'estableix un contacte elèctric entre dues semicel·les electroquímiques similars, cadascuna mantinguda a diferent temperatura. Qualsevol increment de la corrosió que tinga lloc en cadascun dels dos elèctrodes com a conseqüència de l'acoblament d'ambdues semicel·les és conegut com a corrosió termogalvànica. La corrosió termogalvànica pot ser responsable del dany per corrosió en determinats sectors industrials, especialment en processos on s'empren intercanviadors de calor. Així mateix, la corrosió termogalvànica també pot causar la fallada anticipada en sistemes d'abastiment i canonades, especialment de coure, exposades a gradients de temperatura permanents. Fins ara no s'ha dut a terme cap estudi de la corrosió termogalvànica a l'interior de les màquines d'absorció de LiBr, on s'arriba a condicions molt agressives que propicien l'aparició de fenòmens termogalvànics: elevades temperatures (fins a 150-160°C) i dissolucions de LiBr d'elevada concentració (fins a 1080 g/l). En aquest context, en la present Tesi Doctoral es realitza un estudi exhaustiu de la corrosió termogalvànica de dos materials metàl·lics emprats en la construcció de diferents parts de les màquines d'absorció de LiBr (Alloy 31 i coure).

S'ha comprovat que l'Alloy 31 presenta una resistència elevada a la corrosió termogalvànica, mentre que en el cas del coure, aquest tipus de corrosió pot suposar un problema important. A més a més, a l'acoblar elèctricament l'Alloy 31 i el coure en presència de gradients de temperatura, s'ha comprovat que un augment de temperatura de l'Alloy 31 afavoreix el seu comportament catòdic, el qual pot agreujar seriosament els problemes de corrosió termogalvànica del coure.

Resum

Per altra banda, atès que l'excel·lent comportament de l'Alloy 31 front a la corrosió termogalvànica es deu al fenomen de passivació, en aquesta Tesi Doctoral s'estudien amb detall les propietats passives d'aquest aliatge en dissolucions concentrades de LiBr i a diferents temperatures. En aquest sentit, s'ha emprat un model teòric, el Point Defect Model (PDM), per a explicar les propietats de les pel·lícules passives, així com els processos de formació, creixement i eventual trencament d'aquestes.

Els resultats obtinguts han demostrat que tant la densitat de defectes com la seua mobilitat en l'interior de les pel·lícules passives augmenten de forma important a l'augmentar la temperatura del sistema. Aquests resultats indiquen clarament un augment de la probabilitat de ruptura de la passivitat i del començament de la corrosió per picadura a elevades temperatures.