

PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Instituto de Seguridad Industrial,
Radiofísica y Medioambiental

**CARACTERIZACIÓN DE LA PASIVIDAD DEL ACERO
INOXIDABLE UNS N08031 EN ÁCIDO FOSFÓRICO
CONTAMINADO MEDIANTE TÉCNICAS
ELECTROQUÍMICAS**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Clara Escrivà Cerdán

Dirigida por:

Dr. D. José García Antón

Dra. D^a. Encarna Blasco Tamarit

Valencia, Marzo 2013

*A mi Familia,
muy en especial a mis Padres*

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es el resultado final de una etapa dedicada a la investigación, la cual me ha permitido crecer personal y profesionalmente. Este es, por tanto, el momento de agradecer a todas aquellas personas que han compartido conmigo las numerosas horas de dedicación necesarias para concluir este trabajo.

En primer lugar, quiero expresar mis agradecimientos a mis Directores de Tesis, al Dr. D. José García Antón y a la Dra. Marién Blasco Tamarit por depositar su confianza en mí y por haberme dado la oportunidad de desarrollar la presente Tesis Doctoral. Gracias por vuestra dedicación y apoyo durante todo este tiempo.

Gracias al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (*Ref. MHE 2011-00202*) por la financiación de la estancia realizada en el *Corrosion & Protection Centre* de la *University of Manchester*, ayuda que permite que la presente Tesis Doctoral opte a la mención internacional. Igualmente gracias al Prof. Dr. Robert Akid por admitirme en su equipo de investigación durante la estancia y a todos los miembros por su excelente acogida.

Muy especialmente, gracias a Dioni por su tiempo, por estar siempre dispuesto para ayudarme y por todos los conocimientos transmitidos, los cuales han sido de gran ayuda para el desarrollo de este trabajo. Con ello, ha hecho posible que este resultase más fácil, trabajando como un verdadero equipo. Muchas gracias por estar siempre dispuesto a escucharme, por los buenos consejos de Doctor y momentos compartidos.

No podría olvidarme de *La barraca* y de todos sus miembros. Muchas gracias por vuestra acogida y por los ratos de risas que hemos pasado, sin vosotros todo esto no hubiera sido igual. Gracias a Rafa por su ayuda continua y ánimos transmitidos, cualquiera que fuera la distancia. A María, gracias por su compañía durante todas las tardes de trabajo, por su apoyo y por los consejos dados en todo momento. Y gracias a Rita por su optimismo y estar siempre dispuesta a ayudarme.

En general, gracias a todo el personal del Departamento de Ingeniería Química y del grupo de investigación de Ingeniería Electroquímica y Corrosión que durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral han mostrado su ayuda y han hecho que el trabajo haya sido más agradable. También querría agradecer a todos mis amig@s, a los que sería difícil numerar, por la alegría transmitida y los momentos divertidos que hemos pasado.

Por último, mil gracias a mi familia por tenerlos siempre que lo he necesitado. A mis padres, que forman la parte más importante de mi vida, gracias por su apoyo constante y por enseñarme a seguir adelante en los momentos difíciles. A mis hermanos, por transmitirme la fuerza para seguir luchando cada día y estar siempre dispuestos a darme el abrazo tan fuerte que necesito. Y a la persona con la que quiero compartir el resto de mi vida, Jordi, quiero darle las gracias por su comprensión y paciencia en los momentos duros, en los que estaba siempre dispuesto a escucharme y ayudarme.



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.

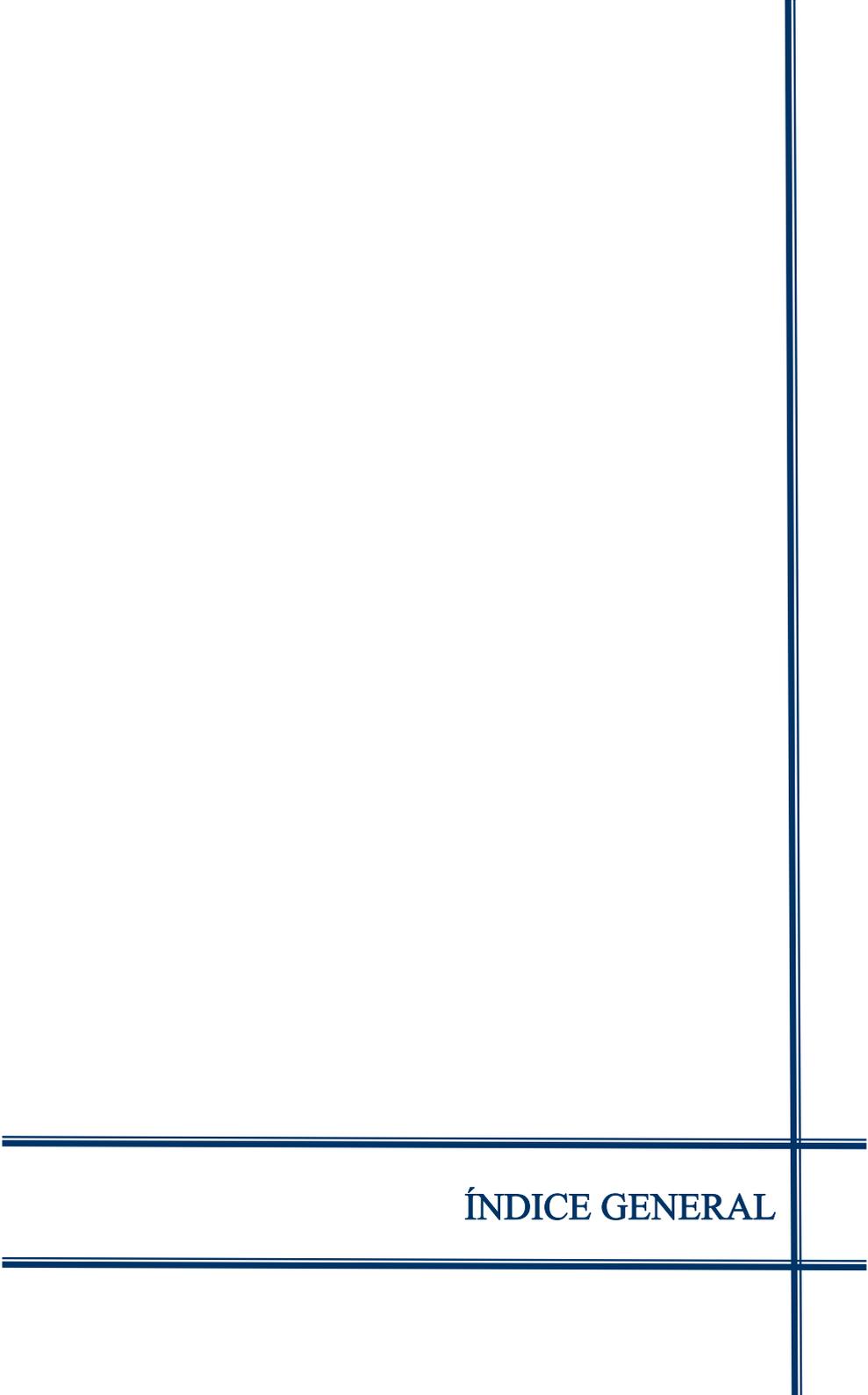
CERTIFICAN:

Que la Ingeniera Química D^a. CLARA ESCRIVÀ CERDÁN 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:
“CARACTERIZACIÓN DE LA PASIVIDAD DEL ACERO
INOXIDABLE UNS N08031 EN ÁCIDO FOSFÓRICO CONTAMINADO
MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS”.

Y para que así conste firman la presente en Valencia a Marzo de 2013.

Fdo. Dr. D. José García Antón

Fdo. Dra. D^a. Encarna Blasco Tamarit



ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL

OBJETIVO	3
-----------------	----------

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1. ANTECEDENTES	9
2. MÉTODO DE OBTENCIÓN DEL ÁCIDO FOSFÓRICO: PROCESO HÚMEDO	10
3. CORROSIÓN EN MEDIO ÁCIDO FOSFÓRICO	12
4. ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS	16
4.1. Pasividad de los aceros inoxidables	17
4.2. Corrosión de los aceros inoxidables	20
4.2.1. Procesos de corrosión generalizada	21
4.2.2. Procesos de corrosión localizada: corrosión por picadura	22
5. TÉCNICA DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	27
5.1. Análisis de los resultados	32
5.1.1. Análisis gráfico	32
5.1.2. Análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes	36
5.2. Instrumentación	39
5.3. Validación de los datos experimentales	40
5.4. Ventajas de la técnica de EIS	43
5.5. Limitaciones de la técnica	43

6. NATURALEZA SEMICONDUCTORA DE LAS PELÍCULAS PASIVAS ...	44
6.1. Propiedades electroquímicas de los semiconductores	46
6.2. Determinación experimental de las propiedades semiconductoras	52
6.3. Análisis Mott-Schottky	54
6.3.1. Análisis de los resultados	55
6.3.2. Limitaciones en el modelo	56
7. BIBLIOGRAFÍA	57

CAPÍTULO II. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ALLOY 31 MEDIANTE CURVAS POTENCIODINÁMICAS

1. INTRODUCCIÓN	65
2. OBJETIVO	67
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	68
3.1. Material y preparación de los electrodos de trabajo	68
3.2. Disoluciones y condiciones de trabajo	69
3.3. Dispositivo experimental	70
3.3.1. Disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl	71
3.3.2. Disolución 0.06% KCl + 0.6% HF	73
3.4. Ensayos electroquímicos	74
3.4.1. Potencial a Circuito Abierto	74
3.4.2. Curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas	74
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	75
4.1. Potencial a Circuito Abierto (OCP)	75
4.2. Caracterización electroquímica del Alloy 31	81
4.2.1. Curvas potenciodinámicas cíclicas del Alloy 31 en disoluciones de ácido fosfórico contaminado	81

4.2.1.1. Disolución 0.06% KCl	81
4.2.1.2. Disolución 0.42% KCl	94
4.2.1.3. Disolución 0.06% KCl + 0.6% HF	98
4.2.2. Influencia de los iones Cl ⁻ y F ⁻ sobre las curvas potenciodinámicas	103
4.2.3. Parámetros electroquímicos característicos	107
4.2.3.1. Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión	107
4.2.3.2. Densidad de corriente de pasivación	112
4.2.3.3. Potencial de transpasivación	114
5. CONCLUSIONES	116
6. BIBLIOGRAFÍA	117

CAPÍTULO III. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE PASIVACIÓN

1. INTRODUCCIÓN	125
2. OBJETIVO	127
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	128
3.1. Material y preparación de los electrodos de trabajo	128
3.2. Disoluciones y condiciones de trabajo	128
3.3. Dispositivo experimental	129
3.4. Ensayos electroquímicos	130
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	131
4.1. Disolución 0.06% KCl	131
4.1.1. Densidad de corriente en estado pasivo: Curvas lineales i vs t	131
4.1.2. Velocidad de pasivación: $\log i$ vs $\log t$	135
4.2. Disolución 0.42% KCl	139

4.2.1. Densidad de corriente en estado pasivo: Curvas lineales i vs t	139
4.2.2. Velocidad de pasivación: $\log i$ vs $\log t$	144
4.3. Disolución 0.06% KCl + 0.6% HF	147
4.3.1. Densidad de corriente en estado pasivo: Curvas lineales i vs t	147
4.3.2. Velocidad de pasivación: $\log i$ vs $\log t$	151
4.4. Efecto de los iones Cl^- y F^- sobre el valor final de la densidad de corriente (i_{Final})	157
4.5. Efecto de los iones Cl^- y F^- sobre la velocidad de pasivación (n)	161
5. CONCLUSIONES	165
6. BIBLIOGRAFÍA	167

CAPÍTULO IV. CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DE LAS PELÍCULAS PASIVAS FORMADAS SOBRE EL ALLOY 31

1. INTRODUCCIÓN	173
2. OBJETIVO	175
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	176
3.1. Material y preparación de los electrodos de trabajo	176
3.2. Disoluciones y condiciones de trabajo	176
3.3. Dispositivo experimental	177
3.4. Ensayos electroquímicos	177
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	178
4.1. Disolución 0.06% KCl	178
4.1.1. Análisis gráfico de los resultados EIS	178
4.1.2. Validación de los resultados EIS mediante las relaciones K-K .	183
4.1.3. Análisis mediante el Circuito Eléctrico Equivalente	184
4.2. Disolución 0.42% KCl	200

4.2.1. Análisis gráfico de los resultados EIS	200
4.2.2. Validación de los resultados EIS mediante las relaciones K-K .	204
4.2.3. Análisis mediante el Circuito Eléctrico Equivalente	205
4.3. Disolución 0.06% KCl + 0.6% HF	219
4.3.1. Análisis gráfico de los resultados EIS	219
4.3.2. Validación de los resultados EIS mediante las relaciones K-K .	223
4.3.3. Análisis mediante el Circuito Eléctrico Equivalente	226
5. CONCLUSIONES	238
6. BIBLIOGRAFÍA	240

CAPÍTULO V. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN SEMICONDUCTORA Y QUÍMICA DE PELÍCULAS PASIVAS

1. INTRODUCCIÓN	249
1.1. Técnica de caracterización eléctrica: Análisis Mott-Schottky	249
1.2. Técnica de caracterización química: espectroscopia de fotoemisión de rayos X	250
1.2.1. Principios básicos de la técnica	250
1.2.2. Procedimiento de análisis e interpretación de los espectros	251
2. OBJETIVO	255
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	256
3.1. Material y preparación de los electrodos	256
3.2. Disoluciones y condiciones de trabajo	257
3.2.1. Ensayos Mott-Schottky	257
3.2.2. Análisis XPS	257
3.3. Dispositivo experimental	257
3.4. Ensayos electroquímicos	260

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	261
4.1. Análisis Mott-Schottky	261
4.1.1. Disolución 0.06% KCl	265
4.1.2. Disolución 0.42% KCl	276
4.1.3. Disolución 0.06% KCl + 0.6% HF	284
4.1.4. Estructura electrónica de las películas pasivas	290
4.2. Caracterización de las películas pasivas mediante espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS)	298
4.2.1. Espectro de descomposición del Ni 2p	302
4.2.2. Espectro de descomposición del Fe 2p	303
4.2.3. Espectro de descomposición del Cr 2p	305
4.2.4. Espectro de descomposición del O 1s	306
4.2.5. Espectro de descomposición del Mo 3d	307
5. CONCLUSIONES	309
6. BIBLIOGRAFÍA	311

CAPÍTULO VI. CARACTERIZACIÓN DEL CORDÓN DE SOLDADURA DEL UNS N08031 MEDIANTE TÉCNICAS MICRO-ELECTROQUÍMICAS

1. INTRODUCCIÓN	321
1.1. Scanning Droplet Cell (SDC)	323
1.2. Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)	324
2. OBJETIVO	326
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	326
3.1. Materiales y preparación de los electrodos de trabajo	326
3.2. Caracterización microestructural de los materiales	329

3.3. Disolución y condiciones de trabajo	334
3.4. Dispositivo experimental	335
3.4.1. Scanning Droplet Cell (SDC)	335
3.4.2. Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)	336
3.5. Ensayos micro-electroquímicos	337
3.5.1. Ensayos micro-electroquímicos realizados en la SDC	337
3.5.2. Ensayos micro-electroquímicos realizados en el SECM	338
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	340
4.1. Resultados micro-electroquímicos de la SDC	340
4.1.1. Registro de los potenciales a circuito abierto (OCP)	340
4.1.2. Curvas de polarización	344
4.2. Resultados micro-electroquímicos del SECM	346
4.2.1. Voltametría cíclica	346
4.2.2. Escaneo electroquímico sobre el Alloy 31 soldado	348
5. CONCLUSIONES	354
6. BIBLIOGRAFÍA	355

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES FINALES

CONCLUSIONES FINALES	361
FINAL CONCLUSIONS	367

RESUMEN

RESUMEN	373
RESUM	375
ABSTRACT	377

OBJETIVO

OBJETIVO

Para la obtención del ácido fosfórico (H_3PO_4) son necesarios grandes equipos de producción, en cuya fabricación se emplean aceros inoxidable, los cuales deben poseer buena resistencia química. Como consecuencia de la exposición de estos materiales a medios altamente agresivos, siendo éste el caso del ácido fosfórico y, más concretamente debido a la presencia de impurezas (cloruros, fluoruros y sulfatos), los aceros inoxidable utilizados para la fabricación de los equipos industriales son más vulnerables a la corrosión.

Así, dentro de este marco se encuentra el objetivo principal de la presente Tesis Doctoral, en la que se estudia la resistencia a la corrosión del acero inoxidable UNS N08031 (Alloy 31) en medio ácido fosfórico contaminado. Esta aleación es un acero inoxidable de tipo austenítico altamente aleado y con elevada resistencia a la corrosión, por lo que está indicada para ser utilizada en los equipos de producción del H_3PO_4 , y en concreto en las condiciones de trabajo más agresivas.

La Tesis se encuentra estructurada en siete capítulos, los cuales se enumeran brevemente a continuación. La **Figura 1** presenta de forma esquemática, las partes en las que se ha dividido la presente Memoria de Tesis Doctoral, indicando las técnicas utilizadas y las condiciones de trabajo en cada caso.

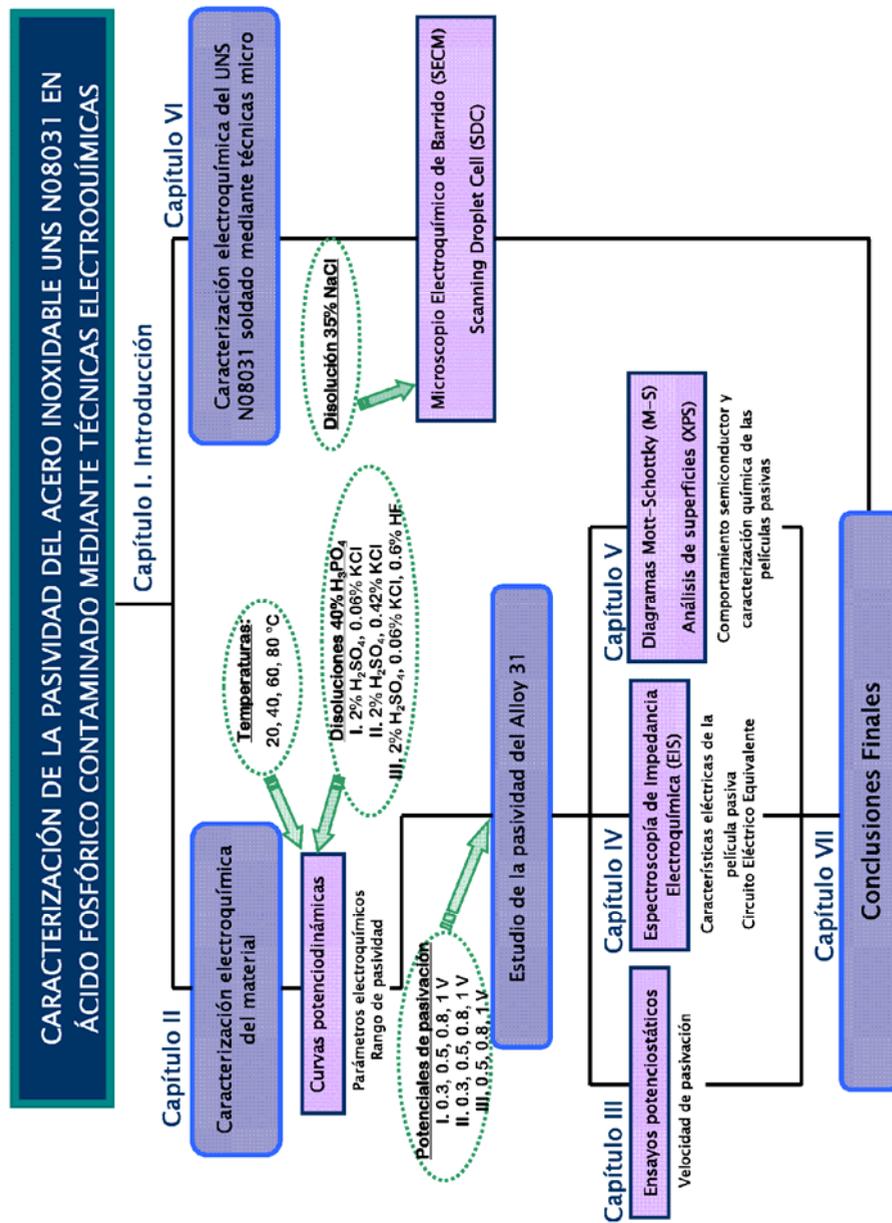


FIGURA 1. Objetivo y desarrollo de la Tesis Doctoral.

En el **Capítulo I. Introducción**, se presenta el método de obtención del ácido fosfórico a partir del proceso húmedo, ya que se trata del proceso a partir del cual se obtiene más del 95% del H_3PO_4 producido, así mismo se enumeran los problemas de corrosión que conlleva este proceso. A continuación, se describen los mecanismos de corrosión y la naturaleza pasivante de los aceros inoxidables. Finalmente se presentan algunas de las técnicas electroquímicas utilizadas para el desarrollo de la Tesis Doctoral, las cuales son de utilidad para conocer las propiedades eléctricas de las películas pasivas formadas, así como sus propiedades protectoras.

El **Capítulo II. Caracterización electroquímica del Alloy 31 mediante curvas potenciodinámicas**, describe el comportamiento electroquímico del acero inoxidable en estudio (Alloy 31) en cada una de las disoluciones preparadas de ácido fosfórico contaminado, mediante el registro de curvas de polarización en el rango de temperaturas entre 20 y 80 °C. De ese modo, los parámetros electroquímicos permitieron conocer la influencia de la temperatura así como, el comportamiento de la aleación bajo la presencia de distintos iones agresivos. La caracterización electroquímica del Alloy 31 mediante las curvas de polarización, permite conocer las distintas zonas pasivas y transpasivas de la aleación bajo cada una de las condiciones de trabajo. A partir de ellas se realiza la elección de los distintos potenciales de tratamiento de las muestras que servirán para el estudio de las características superficiales del material, en los capítulos siguientes.

En el **Capítulo III. Estudio de la cinética de pasivación**, se utilizan métodos potencioestáticos en los que se registran las evoluciones de la densidad de corriente anódica en el Alloy 31 con el tiempo. Estos resultados, junto con la utilización de un modelo empírico que describe los diagramas $\log i$ vs $\log t$, se puede determinar como una medida indirecta la velocidad a la cual se forman las películas pasivas. Además, se evalúa la influencia tanto de la temperatura como del potencial aplicado para la formación de la película pasiva, en cada una de las disoluciones de trabajo.

Tras conocer la cinética de pasivación de las películas formadas sobre el Alloy 31, en el **Capítulo IV. Características eléctricas de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31**, se procede a estudiar la estabilidad relativa de estas películas pasivas, las cuales fueron formadas bajo las mismas condiciones de temperatura y potencial que las analizadas en el **Capítulo III**. El uso de la técnica de espectroscopia de impedancia

electroquímica permitió determinar los espectros de impedancia en cada caso, constituidos por los diagramas de Nyquist y de Bode, a partir de los cuales se determinó el efecto de la temperatura y del potencial aplicado mediante un simple análisis gráfico de los diagramas. A continuación, se describió el modelo eléctrico, el cual describiese adecuadamente las propiedades de cada sistema y con el que se obtuvieron los parámetros eléctricos característicos.

En el **Capítulo V. Técnicas de caracterización semiconductor y química de películas pasivas**, se determina la naturaleza semiconductor de las películas pasivas formadas sobre la superficie del material fresco de Alloy 31. Además, se determinan los componentes presentes sobre la superficie del Alloy 31, mediante espectroscopía de electrones emitidos por rayos X (XPS), completando así, el estudio de las propiedades semiconductoras del sistema Alloy 31-ácido fosfórico contaminado bajo diferentes condiciones de trabajo, modificando la temperatura y los potenciales de formación de la capa pasiva.

En el **Capítulo VI. Caracterización del cordón de soldadura del UNS N08031 mediante técnicas micro-electroquímicas**, se utilizan técnicas electroquímicas de barrido a escala micro, con el fin de estudiar las diferencias que se producen en la reactividad de la superficie del acero inoxidable altamente aleado (Alloy 31) como consecuencia del proceso de soldeo. Así, en esta parte de la Tesis Doctoral, se utiliza el mismo acero inoxidable (Alloy 31), el cual se ha sometido a un proceso de soldadura TIG con una aleación UNS N6059. La actividad electroquímica sobre la superficie del acero en contacto con el electrolito, se evalúa mediante técnicas micro-electroquímicas de barrido de dos tipos: *“Scanning Droplet Cell”* y *“Scanning Electrochemical Microscopy”*.

Finalmente, en el **Capítulo VII. Conclusiones Finales**, se presentan las principales conclusiones extraídas a partir del estudio realizado en la presente Tesis Doctoral, y cuyos fundamentos y argumentos se han detallado en cada uno de los Capítulos que la componen.

CAPÍTULO I

Introducción

1. ANTECEDENTES

El ácido fosfórico es el principal ácido inorgánico derivado de la industria del fósforo y es el segundo ácido en volumen de producción, después del ácido sulfúrico. Su uso más extendido es, sin duda, para la fabricación de sustancias químicas fosfatadas consumidas fundamentalmente en la obtención de fertilizantes fosfatados. Su utilización para la producción de piensos es secundaria, teniendo también interés su uso en procesos de tratamiento de aguas residuales, en la fabricación de detergentes, productos químicos para el control de incendios, etc. Por otro lado, el ácido fosfórico es utilizado por sus propiedades ácidas, por ejemplo, en el tratamiento de superficies metálicas y en la acidificación de bebidas.

Actualmente, el 95% del ácido fosfórico consumido se obtiene por el proceso húmedo. En la **Figura I. 1** se muestra el consumo mundial de ácido fosfórico obtenido por este proceso.

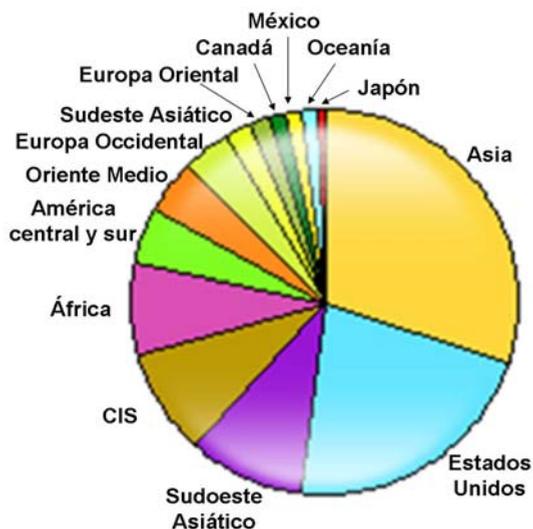


Figura I. 1. Consumo mundial de ácido fosfórico obtenido por el proceso húmedo (2009) [1].

La aplicación principal del ácido fosfórico obtenido por vía húmeda es la producción de fertilizantes fosfatados, fosfato amónico y superfosfato triple, que representa entre el 80-85% del mercado global de ácido fosfórico húmedo. El resto se consume en una gran variedad de aplicaciones industriales.

El ácido fosfórico también puede producirse por el proceso denominado de horno eléctrico o vía térmica, en el que se utiliza la energía eléctrica para la formación de ácido fosfórico puro. Aunque, debido al alto precio de la energía eléctrica, este proceso está siendo sustituido por el proceso húmedo, excepto en los casos en los que exista la necesidad de obtener un ácido fosfórico de elevada pureza.

2. MÉTODO DE OBTENCIÓN DEL ÁCIDO FOSFÓRICO: PROCESO HÚMEDO

La tecnología del proceso de obtención por vía húmeda del ácido fosfórico comprende el ataque con ácido sulfúrico y la separación del ácido fosfórico producido de los cristales de sulfato de calcio resultantes de la reacción. Tanto el ataque como la separación, la cual se ve afectada por el proceso de filtración, están influenciadas considerablemente por la naturaleza de la roca fosfórica y sus impurezas.

La reacción global del proceso muestra que el ión calcio de la roca fosfórica se combina con el ión sulfato del ácido sulfúrico y el sulfato cálcico resultante es el que se separa por precipitación.



El ácido fluorhídrico producido reacciona con la sílice de la roca fosfórica dando tetrafluoruro de silicio, el cual se hidroliza a ácido fluosilícico según las siguientes reacciones:



Este proceso se inicia con la molienda de la roca fosfórica. La roca, con un tamaño adecuado, se mezcla en tanques donde se hace reaccionar con el ácido fosfórico diluido y con suficiente ácido sulfúrico, que se recicla de etapas posteriores de filtración y lavado, para producir una solución del 54% de ácido fosfórico. En los tanques, el ácido es

recirculado manteniendo la temperatura uniforme en el interior de los reactores. Los reactores son agitados por medio de propulsores o turbinas de modo tal que la pulpa posea un buen mezclado y no se destruyan los cristales de sulfato de calcio ya formados. El calor de la reacción (reacción exotérmica) es eliminado por medio de aire frío o por un evaporador flash a vacío. En ambos casos el vapor de agua y las impurezas gaseosas son llevados a un absorbedor donde el ácido fluosilícico (H_2SiF_6) es recuperado rociando agua sobre los gases.

La digestión del ácido necesita un tiempo de retención de entre 4 y 8 horas a una temperatura de 75-80 °C. Todas las condiciones se controlan para producir cristales de yeso que sean fácilmente filtrables y su lavado sea simple, además de obtener una producción uniforme. Si la temperatura fuese muy alta se podría formar anhidrita, que al hidratarse obstruiría las tuberías.

La mezcla de reacción se filtra con un filtro horizontal, donde el ácido fosfórico obtenido, con una pureza de 30 a 35% de P_2O_5 debe separarse de la torta. Esta torta de yeso se lava con agua y se lleva a un tanque desde donde el agua se bombea de vuelta a la planta.

El ácido filtrado es concentrado por evaporación hasta la concentración deseada, normalmente un 54% de P_2O_5 . Para ello, se suelen utilizar evaporadores de circulación forzada provistos de intercambiadores de calor. La **Figura I. 2** muestra el esquema general del proceso de obtención del ácido fosfórico por vía húmeda.

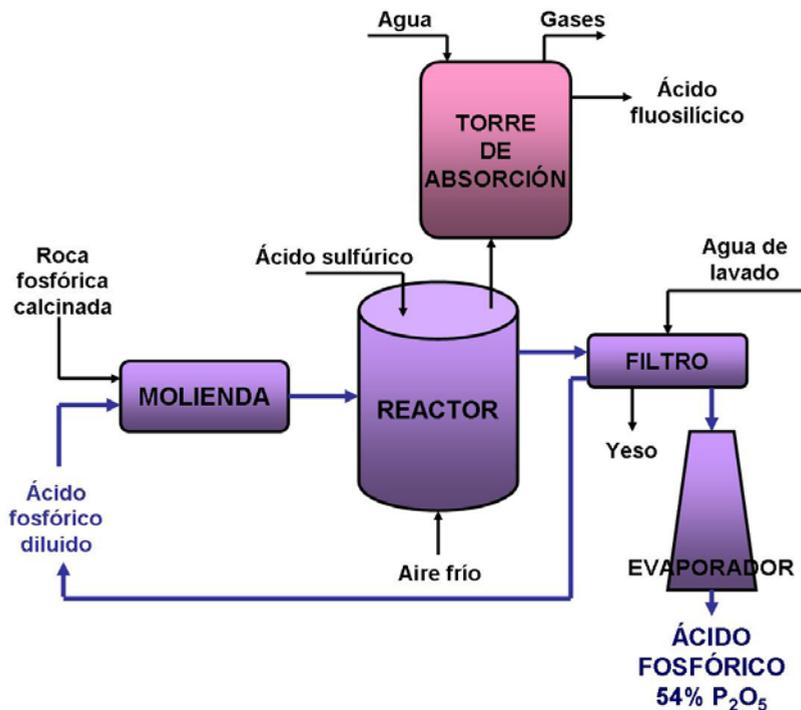


Figura I. 2. Esquema del proceso de obtención de ácido fosfórico por vía húmeda.

Con frecuencia, el ácido obtenido directamente del proceso húmedo es negro y contiene metales y flúor disueltos, así como compuestos orgánicos disueltos y coloidales. Las impurezas sólidas suspendidas se eliminan a menudo por sedimentación. La extracción por disolventes o la precipitación por disolventes se utilizan para eliminar las impurezas disueltas. En la extracción por disolventes se emplea un disolvente parcialmente miscible, como el n-butanol, el isobutanol o el n-heptanol. En la retroextracción con agua se recupera el ácido fosfórico purificado. En la precipitación con disolventes se utiliza un disolvente completamente miscible, además de álcalis o amoníaco para precipitar las impurezas como sales de fosfato. Después de la filtración, se separa el disolvente por destilación y se recicla.

3. CORROSIÓN EN MEDIO ÁCIDO FOSFÓRICO

A pesar de los avances realizados en los materiales de construcción de las instalaciones industriales y, como consecuencia del aumento en la demanda del ácido fosfórico, el problema de la corrosión en las instalaciones industriales de producción de esta

sustancia, continúa siendo una cuestión importante que debe tratarse de manera oportuna. Por este motivo, es importante conocer los fenómenos de corrosión que pueden tener lugar en este sistema para encontrar un material adecuado para estas instalaciones.

A este respecto, los aceros inoxidable en soluciones de ácido fosfórico exhiben un comportamiento activo-pasivo. A modo de ejemplo, en la **Figura I. 3** se muestra el diagrama de isocorrosión para varios aceros inoxidable en este medio.

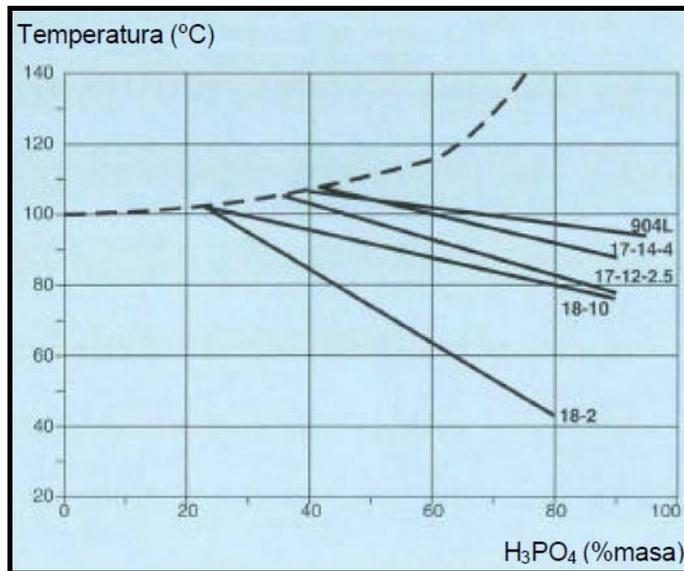


Figura I. 3. Diagrama de isocorrosión en ácido fosfórico (velocidad de corrosión de 0.1 mm/año).

A muy bajas o muy altas concentraciones de ácido, estos materiales presentan bajas velocidades de corrosión, pudiéndose utilizar en todo el rango de concentraciones hasta temperaturas de 65 °C. A la temperatura de ebullición, marcada por la línea discontinua en el diagrama, su uso resulta posible para concentraciones de ácido inferiores al 40%.

No obstante los resultados que surgen a partir del diagrama de isocorrosión, la presencia de impurezas en el ácido fosfórico aumenta notablemente su corrosividad, sobretodo las más agresivas y aquellas que podrían aparecer en mayor concentración [2]. En este sentido, las impurezas pueden ser de naturalezas diversas, aunque en muchos

casos éstas pueden no ser eliminadas durante el proceso productivo y quedan presentes en el ácido fosfórico producido.

Un ejemplo de la agresividad de las impurezas en el ácido fosfórico se da en ambientes húmedos, en los que la presencia de cloruros, fluoruros y ácido sulfúrico aceleran el fenómeno de corrosión, particularmente por la intervención de procesos de ataque por picadura. En el caso de soluciones contaminadas con iones sulfuro, existen estudios que revelan la necesidad de emplear aleaciones con altos niveles de Cr, Mo y Cu, con objeto de incrementar su resistencia a la corrosión [3]. Realmente, la adición de Mo a los aceros del tipo AISI 304 o el empleo de aceros austeníticos más aleados (por ejemplo, con contenidos en Mo y Cu cercanos al 3% en masa), permiten resolver casi todos los problemas provocados por la fabricación y utilización del ácido fosfórico [4], resultando especialmente satisfactorios cuando las temperaturas superan los 100 °C y no existen velocidades relativas demasiado elevadas de los fluidos transportados que puedan originar fenómenos de corrosión-erosión. Así, en las instalaciones industriales para la producción de ácido fosfórico, el acero inoxidable AISI 304 únicamente suele emplearse en componentes tales como colectores y pulverizadores de las suspensiones en los filtros, resistiendo el contacto con ácido puro, frío, en concentraciones no superiores al 85%, mientras que su uso está desaconsejado en presencia de ácido contaminado. En ausencia de cloruros, o en baja concentración de ellos, el acero inoxidable AISI 316 puede emplearse en la fabricación de válvulas, ejes de agitadores, bombas, filtros y piezas sometidas a lavados.

Respecto a la naturaleza de estas impurezas presentes en el ácido, pueden dividirse según si proceden de los reactivos utilizados durante el proceso o si provienen de la roca fosfórica.

- Impurezas procedentes de los reactivos: H_2SO_4 y $NaCl$. Es necesario la utilización de H_2SO_4 en exceso para producir el ataque de la roca fosfórica. El $NaCl$ procedente del agua de proceso, queda en forma de cloruros libres en disolución. La presencia de estos iones cloruro constituye un problema para los equipos del sistema, ya que son muy agresivos y pueden conducir a problemas de corrosión.

- Impurezas procedentes de la roca fosfórica. Las más comunes son: aluminio, hierro, magnesio, calcio, potasio, estroncio, cloruros, flúor, arsénico, cadmio, mercurio, uranio, cobre, zinc y plomo.

Así pues, como se ha comentado anteriormente, debido al extenso uso de esta técnica de producción de ácido fosfórico, existen severos problemas de corrosión causados por la presencia de impurezas en el medio. Esto provoca que los equipos (reactores, agitadores, bombas, tuberías, etc.) estén sometidos a un deterioro más o menos rápido.

Además de los problemas de corrosión, existen otros fenómenos que pueden afectar sobre el propio proceso, debido a la presencia de impurezas. Algunos de los más importantes se nombran a continuación [2].

- Efecto en la cristalización: La calidad del sulfato cálcico, debido a la presencia de impurezas, afecta a la velocidad de filtración.
- Incrustaciones: En tanques y tuberías se favorece la formación de depósitos de varios tipos. Los coeficientes de transferencia de calor, pérdidas de carga en tuberías, etc. son susceptibles de graves alteraciones.
- Formación de fangos: Algunas impurezas pueden retardar la precipitación en los tanques de almacenamiento de ácido o en el ácido final concentrado. Estos lodos constituyen un problema para el productor de ácido fosfórico.
- Aspectos medioambientales: Los compuestos de ácido fluorhídrico procedentes de las cubas de reacción y las plantas de concentración tienen que ser recogidos y combinados para producir compuestos comercializables o, al menos, inofensivos.

No obstante, para evaluar el daño debido a la corrosión en un equipo industrial, se deben tener en cuenta tanto los factores químicos, debido a la presencia de impurezas, como los físicos. Entre los factores físicos hay que destacar la temperatura, la cual acelera de manera sustancial el proceso corrosivo [2].

Considerando pues, todos los problemas derivados de la presencia de impurezas, del efecto de la temperatura y, más concretamente, del efecto que éstas provocan sobre la corrosión en los equipos, es necesario encontrar un material que sea adecuado. El material utilizado bajo estas condiciones de trabajo debe tener al mismo tiempo buena resistencia química y mecánica [5].

En numerosos trabajos se ha estudiado el comportamiento de diferentes materiales frente a la corrosión, en ácido fosfórico con impurezas [6-8] y en ácido fosfórico industrial [5], como resultado, los aceros inoxidable han demostrado tener una buena resistencia a la corrosión en medios ácidos.

4. ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS

Dentro de los aceros inoxidable, los grados austeníticos son los más comunes y los más ampliamente utilizados. De hecho, los aceros inoxidable austeníticos han ocupado, sin duda alguna, un lugar preponderante dentro de los materiales de interés tecnológico desarrollados en el Siglo XX.

A pesar del indudable avance experimentado por los aceros inoxidable ferríticos, en materia de ductilidad y tenacidad, los austeníticos del tipo Fe-Cr-Ni representan todavía el 80% del mercado mundial del acero inoxidable. Esto es debido a sus excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, combinadas con su fácil fabricación y soldabilidad. En la industria química y petroquímica ofrecen elevada resistencia a la corrosión, excelentes propiedades mecánicas y un bajo coste de mantenimiento. En las industrias de alimentación, bebidas y farmacéutica, proporcionan óptimas condiciones de higiene y duración a largo plazo. Se utilizan extensivamente en el almacenamiento de gases licuados, en utensilios para cocina, instrumental quirúrgico, en el transporte y el tratamiento de aguas residuales [9].

Los aceros inoxidable austeníticos se denominan así por tener una microestructura monofásica formada por granos equiaxiales de austenita, (fase γ). La inherente plasticidad de la estructura cúbica centrada en las caras (CCC) de la fase γ da a estos aceros elevada ductilidad, excelente resistencia al impacto incluso a temperaturas criogénicas y buena resistencia a elevadas temperaturas.

Los elementos de aleación característicos de estos aceros son el cromo (16-26% en masa) y el níquel (6-22% en masa), principal elemento estabilizador de la austenita. El cromo es el elemento que más influye en la resistencia a la corrosión de estos materiales, ya que su adición en porcentajes superiores al 12% en masa confiere a los aceros el carácter de "inoxidabilidad" por ser el principal responsable de la formación de películas de óxido pasivas [9, 10].

4.1. PASIVIDAD DE LOS ACEROS INOXIDABLES

De acuerdo con la ASTM G15 [11], la pasividad se define como el estado de la superficie metálica caracterizado por bajas velocidades de corrosión, en una región de potencial fuertemente oxidante para el metal.

Se trata de la propiedad más importante de los aceros inoxidable ya que les proporciona la resistencia a la corrosión. La pasividad se debe a la presencia de una película adherente, invisible, densa y estable, con un espesor que puede variar entre 2-3 nm [12] denominada "capa pasiva" que aísla al acero del medio agresivo.

La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable está controlada por la naturaleza de su película pasiva y las propiedades de ésta dependen de la composición de la aleación [13], del medio corrosivo al que esté sometido, del tratamiento superficial de la aleación y de la temperatura [14] entre otros muchos factores.

La composición de esta capa pasiva ha sido estudiada durante varias décadas, y con el desarrollo de técnicas modernas de análisis de superficies, varios investigadores [15, 16] encontraron que, al exponer en soluciones acuosas ácidas a un acero inoxidable austenítico, la película pasiva formada, consistía en una capa de óxidos de cromo (III) y hierro (III), compuesta mayoritariamente por Cr_2O_3 , y una capa externa de hidróxidos. Más recientemente, el estudio del comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidable en ácido fosfórico [17-19], reveló que los fosfatos de la disolución son incorporados a la película más externa, en cuyo caso se forma una película porosa sobre la superficie de la aleación.

Otra característica que hace especial la formación de esta capa pasiva, es que si ésta se rompe por agentes químicos o mecánicos es capaz de regenerarse espontáneamente siempre y cuando existan condiciones suficientemente oxidantes, lo que le confiere a la aleación la capacidad de pasivarse de nuevo, fenómeno conocido como repasivación. De modo que, para poder prevenir la corrosión de los aceros inoxidable en particular, es importante que posean una película pasiva estable con una rápida velocidad de pasivación, incluso en las condiciones de corrosión más severas.

Por otro lado, la estabilidad de la capa pasiva es susceptible de ser modificada por el pH del medio en el que se encuentra el material, de manera que un aumento en la concentración de H^+ puede desestabilizar la película pasiva [20]. Su estabilidad también depende de sus propiedades semiconductoras y según varíen algunos factores tales como la temperatura y el potencial electroquímico aplicado al medio corrosivo, la semiconductividad de la película puede ser de tipo "n" o "p" [21].

Respecto al mecanismo de disolución del metal, éste depende de la migración de los iones metálicos a través de la película pasiva o la capa porosa del precipitado sobre la superficie del metal. Si esta película es de carácter bipolar, la migración anódica puede o no verse dificultada dependiendo de la selectividad iónica de la película precursora [22].

El mecanismo bipolar es aplicable a la pasivación del grupo de aleaciones del hierro, entre ellos los aceros inoxidable, en los cuales la película pasiva es extremadamente delgada. En la **Figura I. 4** se muestra el modelo planteado por Clayton para el caso de los aceros inoxidable austeníticos, al encontrar películas de estas características en aceros de la serie 300, específicamente sobre las aleaciones Fe19Cr9Ni y Fe19Cr9Ni2.5Mo.

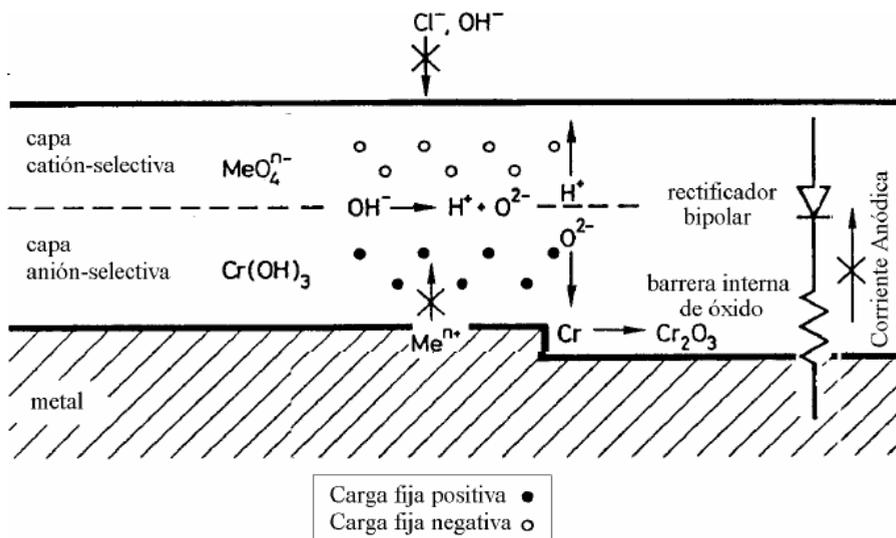


Figura I. 4. Modelo bipolar esquemático de la película sobre aceros inoxidable [23].

El modelo supone que la superficie del metal que se corroe está frecuentemente cubierta por una película porosa, compuesta por óxidos metálicos hidratados o sales metálicas insolubles. Es conocido que estos precipitados aceleran o retardan la corrosión debido a que pueden o no permitir el paso de iones, bien sean aniones o cationes, produciendo la disolución metálica o incrementando la agresividad del electrolito dentro de un espacio confinado [24].

A partir de la "Teoría de la Membrana" se tiene que la propiedad ion-selectiva de la película de óxido está determinada por el signo y la concentración de los iones adsorbidos preferencialmente en los microporos de la membrana. Así, una membrana será anión-selectiva si las cargas adsorbidas son positivas y será catión-selectiva si la carga adsorbida es negativa [24]. Este hecho se muestra de manera esquemática en la Figura I. 5.

Si se tiene una película anión-selectiva en una solución acuosa con cloruros, la corrosión anódica se produce bajo la película pasiva. En el poro, la solución ocluida se puede enriquecer tanto en iones metálicos como en cloruros que, por hidrólisis del catión produce la disminución del pH. Además, se puede producir la entrada de H_2O a través de la película por flujo electro-osmótico proporcionando la suficiente agua para hidratar continuamente a los cationes metálicos. En la capa de difusión anión-selectiva, que se enriquece también en Cl^- , se puede eventualmente formar cloruro metálico, que puede ser

soluble o insoluble. Si es soluble la corrosión sigue progresando, mientras que si es insoluble se puede producir lo que se llama pasivación inducida por película salina [25]. La acidificación de la solución ocluida y la continua inyección de H_2O , favorecen que la corrosión localizada ocurra bajo los precipitados de corrosión tipo anión-selectivos [24, 25].

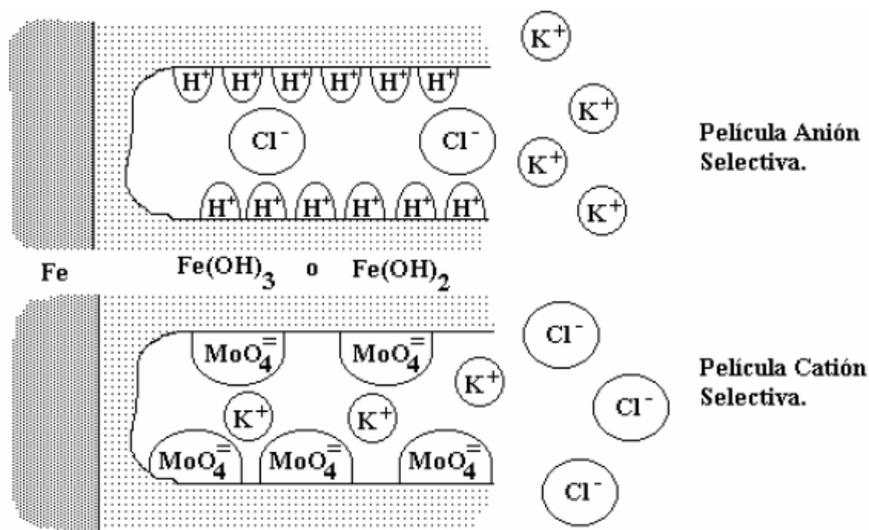


Figura 1. 5. Película ion selectiva determinada por el signo y concentración de grupos funcionales o iones adsorbidos en los microporos [10].

Si la película es catión-selectiva se evita que los cloruros pasen a través de la película hacia la solución ocluida, permitiendo la salida de los protones H^+ , mientras que el agua no fluye hacia el interior por flujo electro-osmótico sino por difusión, lo cual es mucho más difícil. Esto trae como consecuencia que la corrosión bajo un precipitado catión-selectivo se retarde, en oposición a lo que ocurriría en el caso de un precipitado anión-selectivo [24, 25].

4.2. CORROSIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES

La característica de "inoxidabilidad" no hace a los aceros inmunes a la corrosión y al deterioro, ya que son susceptibles de presentar varias formas de ataque corrosivo. Estos procesos corrosivos tienen lugar bajo condiciones muy diversas y aparecen en una amplia variedad de morfologías que, en líneas generales, pueden clasificarse en dos grandes grupos bien diferenciados:

- Corrosión generalizada o uniforme
- Corrosión localizada

4.2.1. Procesos de corrosión generalizada

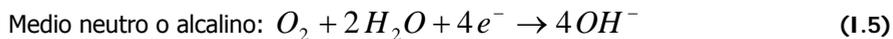
La corrosión generalizada es la forma más simple y benigna de la corrosión y se caracteriza por un adelgazamiento uniforme del material sin mostrar ataque localizado apreciable. Este tipo de ataque se produce cuando el acero no posee unos niveles suficientemente elevados de elementos estabilizadores de la capa pasiva y el ambiente es demasiado agresivo, como es el caso, fundamentalmente, de ácidos y bases fuertes. Se origina entonces el debilitamiento y rotura en toda la superficie del acero inoxidable, quedando así expuesto al ataque del medio, que se extiende homogéneamente en la superficie con una penetración media muy similar en todos los puntos, generando un adelgazamiento progresivo y uniforme del componente que lo sufre y, por consiguiente, una disminución de su resistencia mecánica.

Como en todo proceso de corrosión electroquímica o acuosa, el ataque se produce por la acción de dos semirreacciones redox que intercambian electrones en la superficie del metal en contacto con un electrolito, formándose una pila con dos zonas características:

- a) la superficie del metal con mayor tendencia a la disolución (*zona anódica*) es corroída en un proceso en que los átomos metálicos dejan sus electrones en el seno del metal pasando a la solución como iones positivos:



- b) La superficie del metal con menor tendencia termodinámica a la disolución (*zona catódica*) permanece inmune al ataque y recibe a través de la masa metálica los electrones liberados en el ánodo, que son suministrados a un captador (oxidante) presente en el electrolito en los procesos de reducción catódica. Como captador de electrones puede actuar cualquier oxidante, aunque en la mayoría de los casos actúa como tal el O_2 disuelto en el electrolito en medios neutros y alcalinos, o el H^+ en medio ácido:



En todo caso, este tipo de corrosión es el menos peligroso puesto que, suponiendo que el material se haya seleccionado adecuadamente para resistir al ambiente en que deberá operar, puede calcularse con suficiente aproximación su duración, o si se desea, la magnitud de pérdida de peso o la reducción de su espesor debido a los fenómenos corrosivos.

En general, los aceros inoxidable austeníticos se emplean extensamente como materiales estructurales para la industria química, tal como se ha comentado anteriormente. En procesos industriales que implican la presencia de ácidos, en particular, la resistencia a la corrosión generalizada representa el factor limitante, al ser con frecuencia el proceso de corrosión dominante, aunque no el único posible. En los procesos de corrosión generalizada de aceros inoxidable en medios ácidos, tanto la temperatura como la concentración del ácido son las variables más importantes para evaluar el comportamiento de la aleación en el medio.

4.2.2. Procesos de corrosión localizada: corrosión por picadura

Este fenómeno suele producirse en materiales de elevada resistencia a la corrosión por su carácter pasivable, como son los aceros inoxidable. El ataque se localiza en zonas específicas y se propaga con gran rapidez, presentando altas velocidades de penetración, por lo que se considera más peligrosa que la de tipo generalizado. Dentro de este grupo, se pueden diferenciar distintos tipos de corrosión dependiendo de la morfología del ataque. A continuación se cita uno de los tipos de corrosión localizada que se considera más importante, ésta es la corrosión por picadura.

El proceso de corrosión por picadura constituye el caso límite en cuanto a la localización del fenómeno de corrosión, ya que el ataque se centra en un área muy reducida respecto a la superficie total expuesta y profundiza hacia el interior del metal, formando pequeños túneles, con mayor rapidez que en el caso de procesos de corrosión uniforme. Por

ello, la corrosión por picadura representa una limitación importante en cuanto a la seguridad de muchas aleaciones empleadas en la industria y es considerada de las formas de corrosión más destructiva.

Aunque esta forma de ataque se encuentra favorecida por la presencia de heterogeneidades macroscópicas o microscópicas, en la superficie del metal o en el electrolito con el que mantiene contacto, el fenómeno suele producirse en materiales de elevada resistencia a la corrosión por su carácter pasivable, como son los aceros inoxidable, sin que aparentemente presenten heterogeneidades ni en la superficie ni en el medio, pues suele iniciarse como consecuencia de la rotura local de la película pasiva.

Este fenómeno de ataque localizado en superficies aparentemente homogéneas tiene lugar en presencia de determinados aniones agresivos contenidos en el electrolito que provocan la rotura de la capa pasiva, entre los que se encuentran los iones Cl^- , F^- , I^- , Br^- y ClO_3^- . El más importante de todos ellos por su abundancia en la naturaleza es el ión cloruro, presente en aguas naturales y numerosos fluidos industriales. En líneas generales, no sólo las elevadas concentraciones de cloruros aumentan el riesgo de ataque localizado por picadura, sino también las condiciones de reducido pH, alta temperatura y estanqueidad.

En cuanto al mecanismo de corrosión por picadura se han propuesto diversos modelos, aunque la mayoría coinciden en señalar su desarrollo en dos etapas fundamentales, una de nucleación y otra de propagación o crecimiento [26].

La etapa de nucleación se inicia cuando, por alguna causa, se produce la rotura de la capa pasiva. La probabilidad de que se inicie la formación de picaduras en este tipo de materiales aumenta con la rugosidad superficial del acero o con la presencia de inclusiones pero disminuye con la adición de molibdeno [27, 28].

Con relación al comportamiento en medios clorurados, son numerosos los estudios realizados sobre los procesos que contribuyen a la desestabilización de la capa pasiva por parte del anión Cl^- y que conducen al fenómeno de corrosión por picadura en el acero. Se han propuesto tres modelos de interacción que justifican bajo diferentes hipótesis la acción del ión Cl^- en el inicio del ataque [10, 20].

▪ Mecanismo de penetración: los aniones Cl^- se incorporan en la red de óxido. Debido al campo eléctrico existente, los iones cloruro migran a través de la capa pasiva hacia la interfase metal-óxido donde se produce la disolución agresiva (**Figura I. 6**).

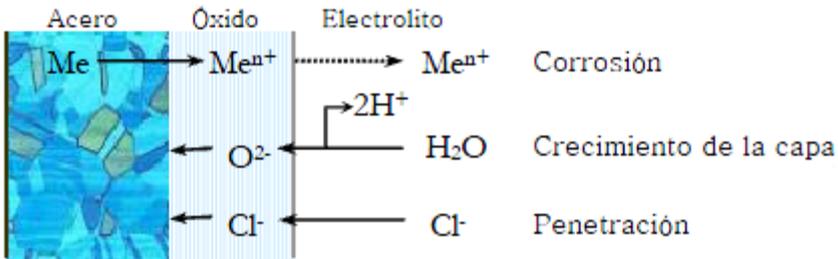


Figura I. 6. Mecanismo de penetración de los iones cloruro.

▪ Mecanismo de adsorción: la adsorción de cloruros agresivos en la superficie del acero incrementa la transferencia de cationes metálicos desde la película de óxido al electrolito, dando como resultado un adelgazamiento de la película pasiva que conduce a la disolución local de la misma (**Figura I. 7**). Este proceso se ve favorecido por la presencia de lugares energéticamente preferentes como inclusiones, líneas de desbaste y otros defectos superficiales.

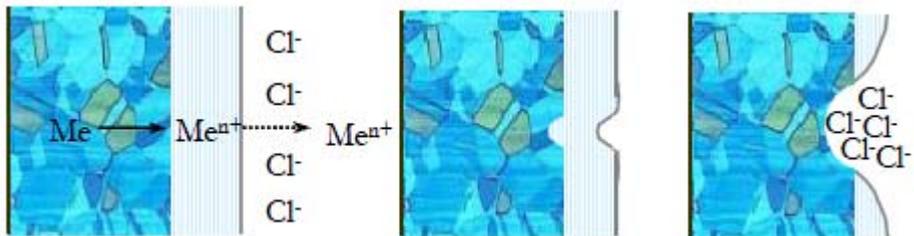


Figura I. 7. Mecanismo de adsorción de los iones cloruro.

▪ Mecanismo de rotura: la rotura mecánica se produce por la acumulación de esfuerzos inducidos químicamente, que se generan por factores, tales como la tensión interfacial, la relación de volúmenes entre óxido y metal, la hidratación parcial o deshidratación del óxido, etc. Una vez rota la película, el electrolito agresivo accede directamente a la superficie desnuda del metal (**Figura I. 8**).

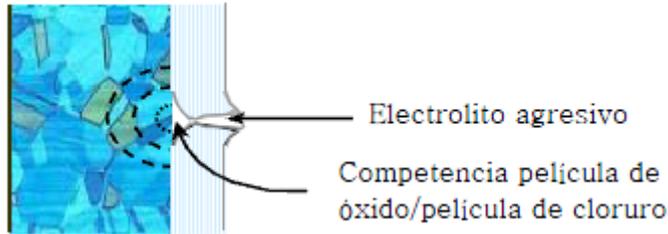


Figura I. 8. Mecanismo de rotura de la capa pasiva por acción de los iones cloruro.

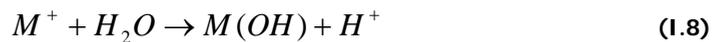
No obstante, debido al pequeño espesor de la película pasiva y a la posible presencia de defectos estructurales, no resulta demasiado sencillo distinguir los iones adsorbidos en la superficie de los incorporados en la capa de pasivación, como diferencian los modelos descritos.

Una vez iniciada la picadura, en el interior de la cavidad se dan condiciones electroquímicas distintas a las correspondientes en la superficie libre del material, que facilitan el progreso del ataque hacia el interior de la misma, convirtiendo el proceso en autocatalítico.

Los cationes metálicos, procedentes de la reacción anódica de corrosión:



se incorporan al electrolito en el interior de la picadura y se hidrolizan fácilmente a través de sucesivas reacciones de tipo:



Esta circunstancia provoca la reducción local de pH en el interior de la cavidad, lo que sitúa al metal en la región de corrosión de su diagrama de Pourbaix (**Figura I. 9**), permitiendo la disolución del metal.

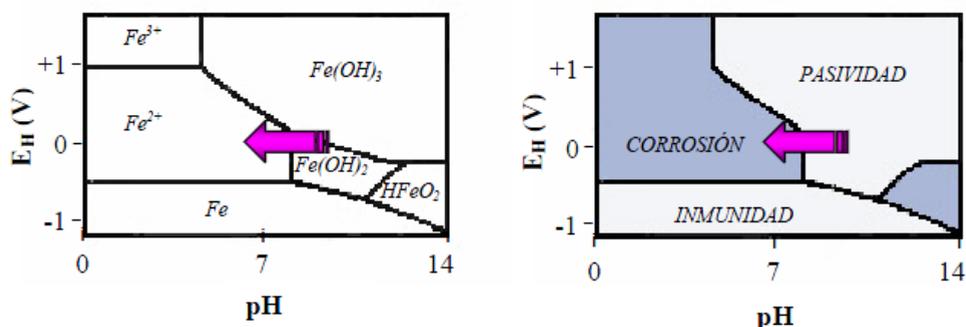


Figura I. 9. Diagrama de Pourbaix para el hierro mostrando el tránsito de la zona de pasivación a la de corrosión por acidificación local en el interior de la picadura.

La **Figura I. 10** muestra esquemáticamente el proceso de corrosión por picadura que tiene lugar en el acero. En dicha representación se observa que, debido al aumento de la concentración de protones en el interior de la picadura, los iones cloruro migran desde el exterior y se concentran en el interior con objeto de mantener la electroneutralidad. El proceso de acidificación y concentración de Cl^- que tiene lugar dentro de la picadura impide su repasivación y facilita el crecimiento hacia el interior del acero. Para que la picadura se mantenga activa se requiere que el material opere a un potencial superior a un cierto valor crítico, denominado potencial crítico o de picadura (E_c), que depende de factores como la composición química del acero, el anión agresivo y su concentración, el pH, la temperatura y la geometría de la superficie. Por debajo del E_c la picadura perdería su actividad.

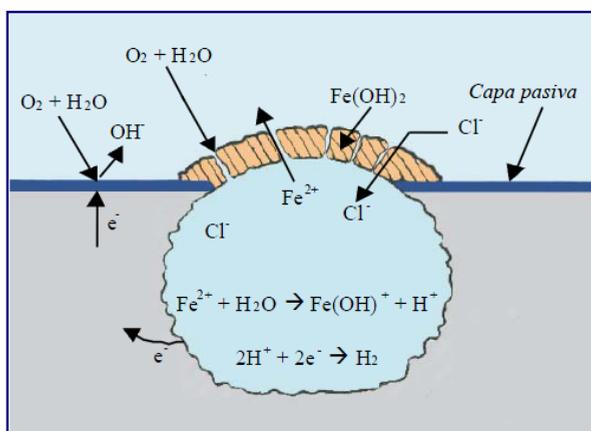


Figura I. 10. Representación esquemática del proceso de corrosión por picadura en el acero.

Algunos autores defienden que el crecimiento de las picaduras formadas en aceros inoxidables en contacto con soluciones que contienen cloruros tiene lugar en dos estados consecutivos, de carácter metaestable y estable. Por debajo del potencial de picadura, la picadura nuclea y comienza su crecimiento, de forma que la corriente aumenta por encima de la corriente pasiva. Tras un corto periodo de tiempo la picadura metaestable puede repasivarse y la corriente disminuye rápidamente a los niveles de la corriente pasiva original. Las inestabilidades debidas a las picaduras metaestables tienen el perfil característico de un incremento lento de la corriente con una aguda disminución de la misma. Cuando la repasivación espontánea no es posible, las picaduras se convierten en estables y pueden crecer de forma autocatalítica, con un crecimiento controlado por la despolarización de las áreas catódicas [29, 30].

5. TÉCNICA DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es una técnica, que se comenzó a utilizar en los años setenta para el estudio y caracterización de materiales, y alcanzó gran aceptación por su característica de señales en función de la frecuencia, lo que permite analizar un sistema y sus componentes. Además, se trata de una técnica no destructiva, cuando se trabaja en condiciones de equilibrio, particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema, que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medio poco conductores.

Actualmente éste es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión de materiales, el cual se basa en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al electrodo de trabajo y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La corriente alterna tiene como ventaja ser función del tiempo y de la frecuencia; cuando se aplican frecuencias de orden de kHz, la onda de tipo senoidal es tan rápida que circula a través de un medio como si estuviese en cortocircuito.

La **Figura I. 11** ilustra esquemáticamente una interfase simple cargada, la cual corresponde al circuito eléctrico equivalente de una reacción electroquímica simple,

denominado circuito de Randles. En este caso, la zona compacta tendría similitud con una capacitancia de doble capa, C_d ; la resistencia característica de un metal a las reacciones sobre su superficie, es la resistencia a la polarización, R_p , en serie con la impedancia de Warburg, W y el electrolito correspondería a la zona difusa, representada por una resistencia al paso de corriente, R_s [31, 32].

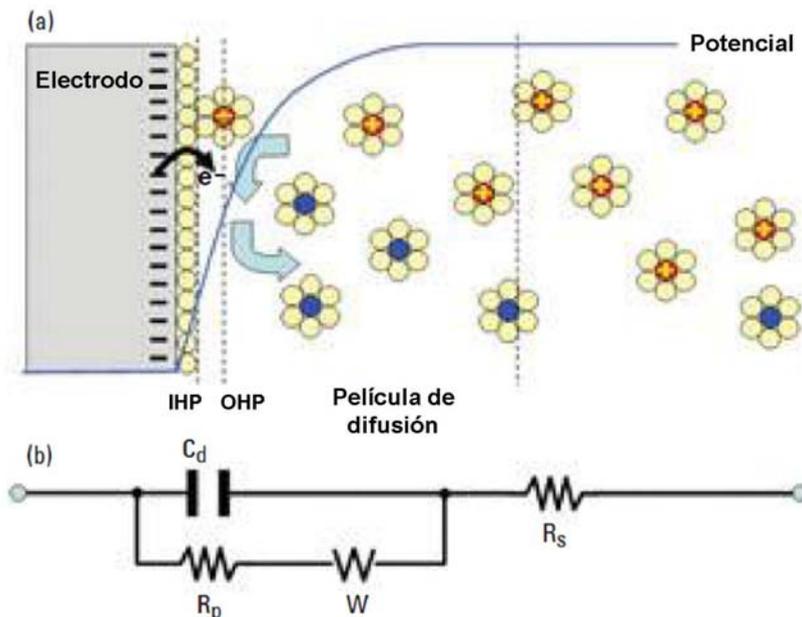


Figura I. 11. Esquema de la interfase cargada en el que las líneas verticales discontinuas en (a) están representadas por los componentes electrónicos del circuito (b).

La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida [33]. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia aplicada en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acordes a los datos obtenidos, es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado (Z).

La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase [33]:

$$Z = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} \quad (1.9)$$

donde E_0 es el potencial, I_0 la intensidad, ω es la frecuencia y ϕ el desfase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud Z_0 y un desfase ϕ .

Al ser la impedancia un número complejo, se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares. De la parte real Z' se puede calcular la conductancia G y de la parte imaginaria Z'' la capacitancia C . La relación entre la forma polar y la forma cartesiana está determinada por las siguientes expresiones:

$$Z = a \cdot \cos(\phi) + b \cdot \text{sen}(\phi)i = Z' + Z'' \cdot i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega \cdot C} \cdot i \quad (1.10)$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (1.11)$$

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \quad (1.12)$$

La admitancia, que es la inversa de la impedancia, es la función de transferencia del sistema cuando la perturbación senoidal se superpone al potencial aplicado en modo potencioestático, mientras que la impedancia representa la función de transferencia del sistema en modo galvanostático, es decir, cuando la perturbación senoidal se superpone a la intensidad aplicada.

Los datos registrados durante los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, se pueden representar de dos formas distintas:

- Módulo de la impedancia, $|Z|$ y ángulo de fase, (ϕ) .

- Componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z'').

Estos dos tipos de descripción de los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de representar los datos, estos dos tipos de diagramas son:

- **Diagramas de Nyquist:** se representa la parte imaginaria, multiplicada por -1, ($-Z''$), frente a la parte real de la impedancia (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de éste se basa en la forma que adoptan los espectros.
- **Diagrama de Bode:** se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log|Z|$) y el desfase (ϕ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$). A diferencia de los diagramas de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente.

El módulo de la impedancia $|Z|$, el ángulo de fase (ϕ) y los componentes real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (1.13)$$

$$\tan \phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (1.14)$$

$$Z' = |Z| \cos \phi \quad (1.15)$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi \quad (1.16)$$

Se dispone de varias técnicas que permiten la obtención de los espectros de impedancia. En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. Respecto a este procedimiento, la manera más precisa para medir las impedancias es mediante la técnica de correlación de onda seno, que mide una frecuencia cada vez y el espectro se construye barriendo la frecuencia de la señal aplicada. La señal medida se multiplica con una onda seno y una onda coseno de referencia obtenida del generador e integrada sobre el total del número de ciclos. El uso de esta forma de trabajo reduce significativamente el ruido aleatorio y las respuestas armónicas. Los barridos de medidas automáticos se producen fácilmente utilizando un controlador microprocesador.

La interpretación del espectro de impedancias requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales, el cual puede ser seleccionado sobre la base de la comprensión intuitiva del sistema electroquímico en estudio.

Para poder expresar el sistema electroquímico simple de una celda de tres electrodos en términos del circuito eléctrico equivalente, es necesario conocer al menos tres parámetros eléctricos característicos del mismo. Uno de ellos es la resistencia de la disolución entre los electrodos de referencia y el de trabajo, R_s , otra es la doble capa electroquímica, la cual puede expresarse como la capacitancia de la doble capa, C_d , y por último, la impedancia correspondiente al proceso de transferencia de carga, también denominado impedancia faradaica.

Para el circuito eléctrico equivalente que se ha mostrado en la **Figura I. 11b**, la expresión de la impedancia a los dos componentes conectados en paralelo quedaría de la siguiente forma (**Ec. I.17**), en la que uno de los elementos del circuito es R_p y el otro es $1/(j\omega C_d)$, en el que C_d es la capacitancia de la doble capa.

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_d} = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_d^2} - \frac{j\omega R_p^2 C_d}{1 + \omega^2 R_p^2 C_d^2} = Z' + jZ'' \quad (\text{I.17})$$

5.1. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

El análisis de la información generada por la técnica de EIS se puede realizar mediante un simple análisis gráfico o a través del ajuste de los espectros de impedancia a un circuito eléctrico equivalente.

En algunos casos en los que los espectros obtenidos sean relativamente simples, es posible que la información requerida pueda obtenerse fácilmente a partir de la inspección de los diagramas. Aunque el cálculo de los parámetros eléctricos mediante el modelo correspondiente permitirá un estudio más profundo de lo que está ocurriendo sobre la superficie del electrodo. Hay que destacar que, un primer análisis gráfico de los resultados siempre es útil para caracterizar, a priori el sistema, aunque bien es cierto que, este hecho requiere de una cierta experiencia en este campo.

5.1.1. Análisis gráfico

La representación de los componentes real e imaginario de las impedancias mostradas en la **Figura I. 12**, bien podría hacer referencia al circuito eléctrico equivalente simple mostrado en la **Figura I. 11b**. Como ya se ha apuntado, el análisis de los espectros de impedancia permite obtener los parámetros relacionados con la cinética de corrosión de un metal en un medio concreto.

Así pues, de la interpretación de los diagramas de Nyquist es posible estimar el valor de distintos parámetros, los cuales están relacionados con la resistencia de la disolución, R_s y con la resistencia de polarización, R_p . Estos parámetros se estiman a partir de las condiciones límite siguientes:

- A elevadas frecuencias ($\omega \rightarrow \infty$): según la **ecuación (I.17)** el término dependiente de la frecuencia es despreciable y esta expresión queda como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) = R_s \quad (\text{I.18})$$

el cual corresponde al corte con el eje $Z'(\omega)$ a altas frecuencias ($\phi = 0$ o $Z''(\omega) = 0$).

- A bajas frecuencias ($\omega \rightarrow 0$), la ecuación (I.17) se convierte en:

$$Z(\omega) = R_s + R_p \quad (\text{I.19})$$

siendo éste el corte con el eje $Z(\omega)$ en la zona de bajas frecuencias del diagrama de Nyquist (Figura I. 12).

- A la frecuencia a la cual se tiene el máximo de $Z''(\omega)$, se muestra la sencilla relación:

$$R_p \cdot C_d = 1/\omega_{\max} = 1/(2\pi f_{\max}) = \tau_{rxn} \quad (\text{I.20})$$

donde τ_{rxn} es la constante de tiempo de la reacción electroquímica, la cual da una idea de la rapidez con la que se produce la reacción. Además, si se conoce el producto $R_p \cdot C_d$, se puede determinar fácilmente C_d , puesto que R_p es conocido a partir del corte a bajas frecuencias con el eje $Z'(\omega)$. De modo que, el diagrama de Nyquist da toda la información necesaria sobre la interfase electrodo-electrolito y la reacción.

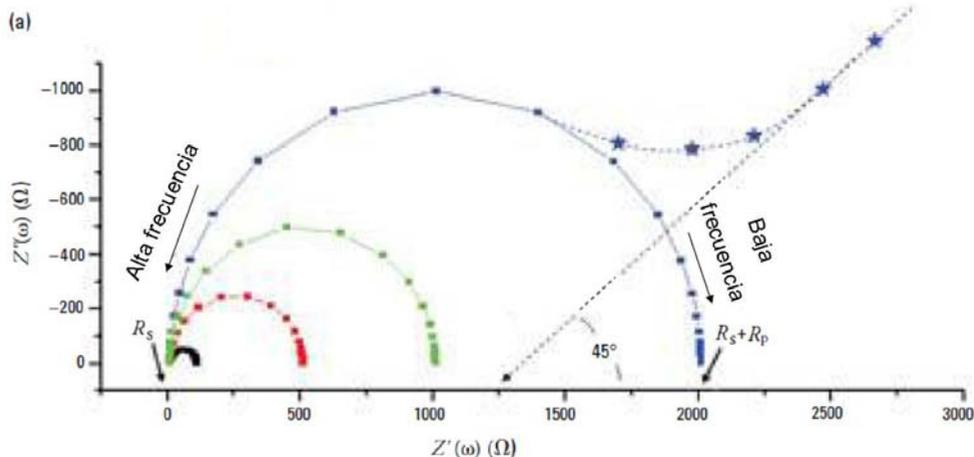


Figura I. 12. Diferentes diagramas de Nyquist que representan un sistema electroquímico.

Por otro lado, a partir del diagrama de Bode se puede obtener información similar a la detallada en el párrafo anterior. En este sentido, el $\log R_s$ y $\log(R_p + R_s)$ se obtienen del diagrama $Z(\omega)$ vs $\log \omega$ a altas y bajas frecuencias (Figura I. 13). En la región de frecuencias intermedias se observa un tramo prácticamente lineal y de pendiente ≈ -1 . La ecuación para esta línea se obtiene ignorando los términos independiente de la frecuencia en la ecuación (I.17), tomando la forma:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_d} \quad (I.21)$$

A partir de la ecuación (I.17), tomando el logaritmo $\log Z(\omega) = -\log \omega - \log C_d$ de la que se deduce que, $\lg|Z(\omega)|$ vs $\log \omega$ tendría una pendiente de -1, y C_d podría obtenerse a partir de la intersección de esta línea con el eje $Z(\omega)$ cuando $-\log \omega = 0$ a $\omega = 1$. De esta manera, se justifica el hecho de que el diagrama de Bode proporciona la misma información que la obtenida mediante el diagrama de Nyquist [32]. La representación ϕ vs $\log \omega$ muestra que las respuestas de la impedancia son principalmente resistivas, tanto a altas como a bajas frecuencias, lo cual se deduce porque el ángulo de fase es, prácticamente cero; mientras que, a frecuencias

intermedias, las impedancias son capacitivas en la mayoría de los casos representados en la **Figura I. 13**, ya que el ángulo de fase en éstas está cercano a 90° .

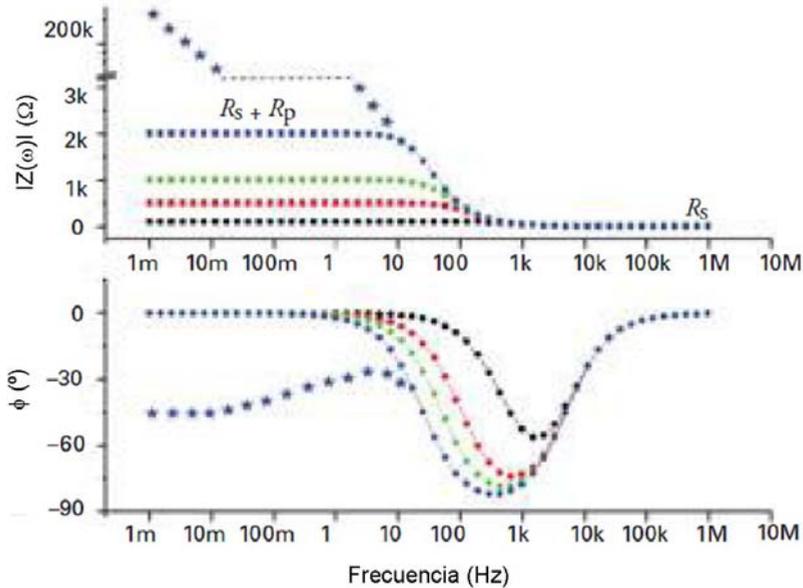


Figura I. 13. Diagramas de Bode de diferentes sistemas electroquímicos.

Hasta aquí, se ha discutido el circuito equivalente sin tener en cuenta el efecto de la impedancia de Warburg. Sin embargo, su contribución puede ser importante a bajas frecuencias debido a que el transporte de masa de las especies electro-activas podría limitar el proceso de transferencia de electrones. La impedancia de Warburg se expresa con la siguiente ecuación:

$$Z_W = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} - j \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad (\text{I.22})$$

Puesto que la parte real e imaginaria de la impedancia de Warburg, Z_W tienen el mismo valor, la representación de Z''_W vs Z'_W muestra una línea recta con un ángulo de fase de 45° .

En muchos sistemas reales el plano complejo de impedancias contiene, en vez de un semicírculo, un arco con el centro debajo del eje real, lo cual ha sido atribuido a la rugosidad y falta de homogeneidad de la superficie del sólido. Para tener en cuenta el desfase independiente de la frecuencia entre el potencial alterno y su respuesta en corriente, se emplea un elemento de fase constante (CPE). El CPE se define en representación de impedancia como:

$$Z(\omega) = Z_0 \cdot (i \cdot \omega)^{-\alpha} \quad (1.23)$$

donde Z_0 es el CPE, ω es la frecuencia angular (en rad/s) y α es el coeficiente de idealidad. Dependiendo del valor de α , el CPE puede representar una resistencia ($\alpha = 0$), una capacitancia ($\alpha = 1$), una inductancia ($\alpha = -1$) o una impedancia de Warburg cuando $\alpha = 0.5$. De este modo, el ajuste de los datos experimentales mediante elementos de fase constante, permiten un buen resultado del mismo. Estos elementos, que podrían ser descritos mediante un sistema homogéneo de ecuaciones diferenciales parciales, son indicativos de la cinética electroquímica y de las limitaciones difusivas.

Recientemente, algunos autores han utilizado el CPE para modelar la dispersión de frecuencia correspondiente a distintos fenómenos físicos, tales como heterogeneidad superficial resultante de la rugosidad superficial, presencia de impurezas, dislocaciones, distribución de focos activos, adsorción de inhibidores o formación de capas porosas [34].

5.1.2. Análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos que dan la misma respuesta, en todo el rango de frecuencias, que el sistema estudiado. Un ejemplo de circuito eléctrico equivalente de un sistema electroquímico es el que se ha mostrado en la **Figura 1.11b**. Estos elementos pasivos pueden ser elementos eléctricos comunes como resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas.

Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes

parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

El número de circuitos que pueden reproducir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. Por este motivo, en el uso de circuitos eléctricos equivalentes, aunque existan un gran número de configuraciones de circuitos que reproduzcan los resultados, hay que tener en cuenta que el circuito seleccionado debe dar sentido físico de lo que está ocurriendo en el sistema y, al mismo tiempo, éste debería contener el menor número de elementos posibles.

Como ejemplo de la variedad de circuitos que pueden satisfacer un espectro, en la **Figura I. 14** se muestran los resultados de EIS donde aparecen dos semicírculos en el diagrama de Nyquist.

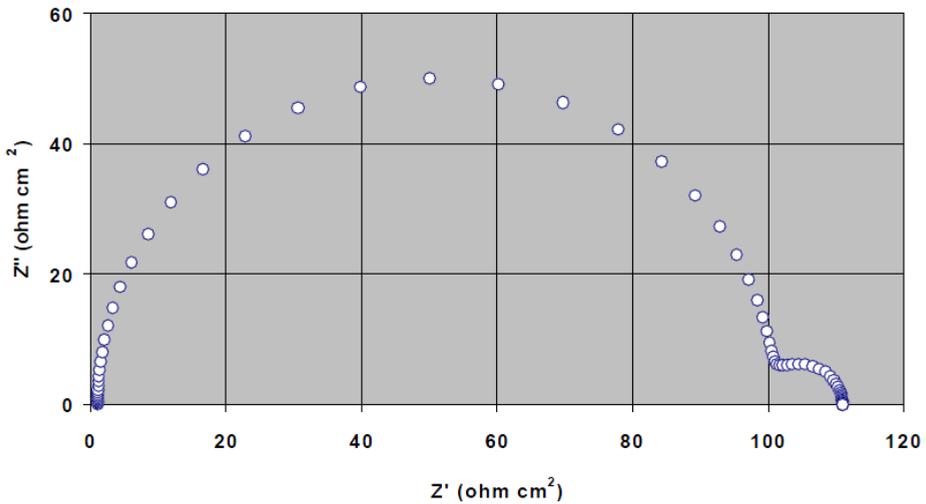


Figura I. 14. Diagrama de Nyquist que muestra la presencia de dos semicírculos.

El espectro mostrado en la **Figura I. 14** puede ser descrito, con precisión similar por los cinco circuitos siguientes (**Figura I. 15**). Los circuitos (1) y (2) son configuraciones que han sido propuestas para describir los espectros de impedancia que se obtienen en metales con recubrimientos en la superficie, en los cuales un par de elementos RC están asociados al proceso de corrosión y al de recubrimiento.

Por otra parte, los circuitos (3), (4) y (5), a pesar de que puedan describir adecuadamente los resultados de la **Figura I. 14**, es muy difícil o, prácticamente imposible, dar una explicación física a cada uno de los componentes que aparecen dichos circuitos.

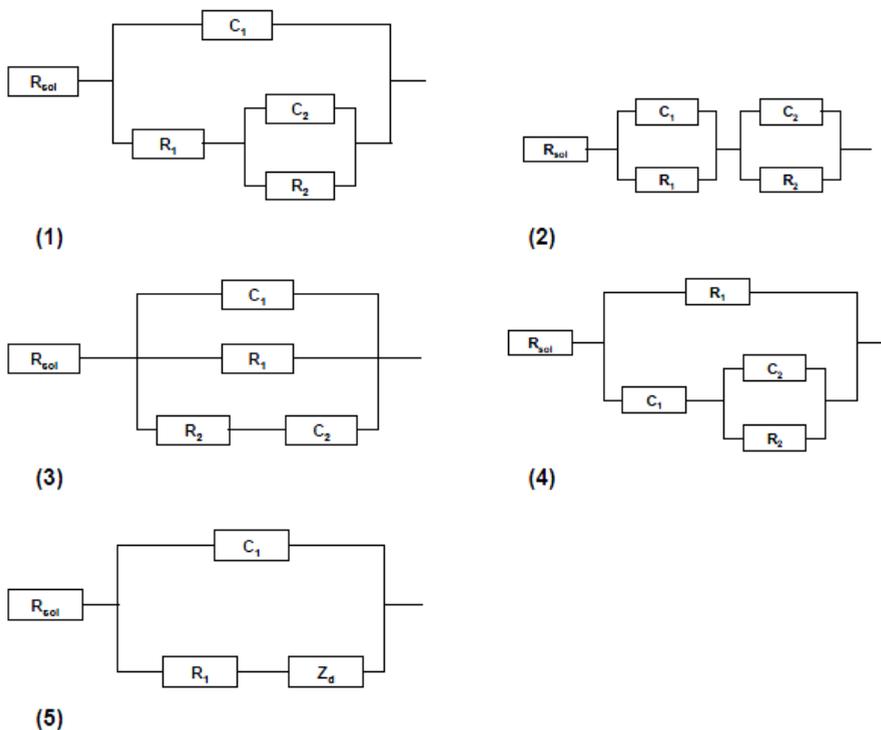


Figura I. 15. Circuitos eléctricos equivalentes que describen el espectro mostrado en la **Figura I.14**.

En la actualidad existen varios programas que permiten simular y ajustar datos experimentales de EIS a la respuesta de impedancia de circuitos eléctricos complejos, (diseñados por el usuario) de manera sencilla mediante diferentes métodos numéricos. Estos programas permiten realizar inferencias sobre el proceso de corrosión con relativa sencillez, a pesar de la complejidad de la matemática requerida.

Así pues, como se ha mencionado al inicio de este apartado, es importante conocer previamente cuál es el fundamento electroquímico del sistema que se va a estudiar mediante la técnica de espectroscopía de impedancias para, de ese modo, plantear los circuitos eléctricos equivalentes con un sentido físico.

5.2. INSTRUMENTACIÓN

La instrumentación electrónica básica, que permite obtener los espectros de impedancia de un sistema electroquímico, está constituida por un generador/analizador de funciones (conocido como FRA, por sus siglas en inglés "Frequency Response Analyser"), el cual puede analizar o aplicar señales sinusoidales, en un amplio rango de frecuencias a un potencióstato de alta velocidad de respuesta y sensibilidad (**Figura I. 16**).

El potencióstato aplica la señal sinusoidal correspondiente al electrodo de trabajo de la celda electroquímica. La respuesta del electrodo medida por el potencióstato es alimentada a un analizador de funciones digital, el cual determina la respuesta de impedancia y el ángulo de fase correspondientes a cada frecuencia estudiada. Aunque también es posible utilizar un potencióstato manual para la captura o registro de los datos, el almacenamiento y la manipulación de los mismos se efectúa en un ordenador personal.

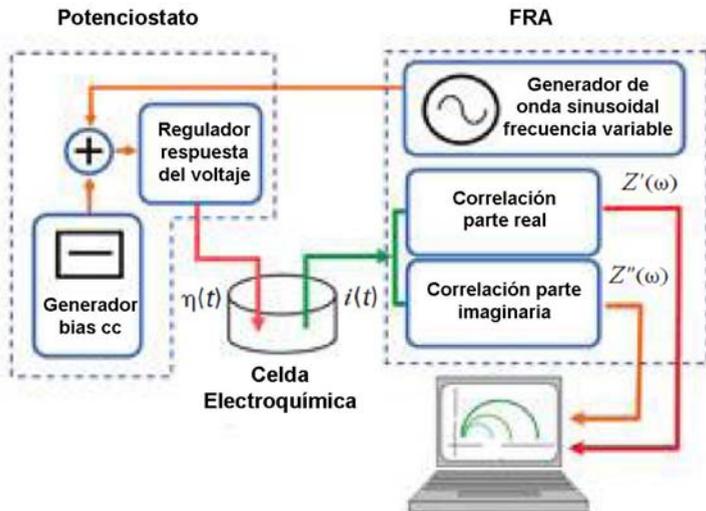


Figura I. 16. Representación esquemática del funcionamiento del analizador de respuesta de frecuencias.

5.3. VALIDACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

Siempre que se intenta analizar un diagrama de impedancia surge la duda de si es correcta la interpretación mediante modelos lineales y estables tales como algunos circuitos eléctricos. La simple inspección visual de los resultados no es suficiente para determinar si éstos son válidos o han sido distorsionados durante la adquisición experimental. Esta duda se resuelve utilizando las relaciones de *Kramers-Kronig (K-K)* [33].

Las ecuaciones de *Kramers-Kronig (K-K)* son relaciones de naturaleza matemática y, por lo tanto, no reflejan ninguna otra propiedad física del sistema objeto de estudio. La ventaja de las relaciones de *K-K* es que no es necesario utilizar un circuito eléctrico equivalente para determinar la consistencia de los resultados experimentales. *Macdonald* y *Macdonald-Urquidi* utilizaron esta técnica para sistemas de impedancia electroquímicos y de corrosión [35].

La conformidad de los resultados del sistema objeto de estudio, se basa en el hecho de que se deben cumplir cuatro requisitos básicos: causalidad, linealidad, estabilidad y valor finito [33, 35, 36].

Un sistema es *causal* si su respuesta no precede a la perturbación [37]. Si a un sistema en reposo se le aplica una perturbación en $t = 0$, la respuesta del sistema debe ser 0 para $t < 0$. Físicamente esto quiere decir que el sistema no genera ruido independientemente de la señal aplicada para $t \geq 0$.

Un sistema es *lineal* si la relación entre la perturbación introducida y la respuesta se puede describir mediante ecuaciones diferenciales lineales [33]. Esto significa que es válido el principio de superposición: la respuesta a una suma de entradas individuales es igual a la suma de respuestas individuales. En los sistemas electroquímicos la relación tensión/corriente es de naturaleza exponencial, ecuación de *Butler-Volmer* y, para asegurar la linealidad, es necesario considerar un régimen de pequeña señal [38].

Un sistema electroquímico es *estable* si cuando cesa la perturbación impuesta, el sistema vuelve al estado original [35, 36]. Puesto que los problemas de estabilidad del

sistema suelen ser más probables en el rango de bajas frecuencias, la implementación de la medida de EIS normalmente supone un barrido desde las altas a las bajas frecuencias [39].

La impedancia debe tener un *valor finito* en todo el espectro de frecuencia analizado, incluyendo $\omega \rightarrow 0$ y $\omega \rightarrow \infty$. Desde un punto de vista práctico, la condición de valor finito no es crítica. En estudios de corrosión, sin embargo, la falta de consistencia de los datos electroquímicos al aplicar las relaciones de *K-K* es, a menudo, debido a un fallo en la condición de estabilidad [40].

Las integrales de las transformadas de *K-K* para el análisis de la corrosión y de los sistemas electroquímicos, son las siguientes [33, 35]:

$$Z'(\omega) = Z'(\infty) + \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (1.24)$$

$$Z'(\omega) = Z'(0) + \left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \left[\left(\frac{\omega}{x}\right) Z''(x) - Z''(\omega) \right] \frac{1}{x^2 - \omega^2} dx \quad (1.25)$$

$$Z''(\omega) = -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (1.26)$$

$$\phi(\omega) = \left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{\ln|Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \quad (1.27)$$

donde:

- $Z'(x)$ y $Z''(x)$ son funciones continuas que proporcionan las partes real e imaginaria de la impedancia, respectivamente, en función de la frecuencia angular (x) (rad/s), con $0 < x < \infty$
- $Z'(\omega)$ y $Z''(\omega)$ son las partes real e imaginaria de la impedancia, respectivamente, para la frecuencia angular $x = \omega$

- $\phi(\omega)$ es el ángulo de fase para la frecuencia angular $x = \omega$

- $|Z(x)|$ es el módulo de la impedancia:

$$[|Z(x)|]^2 = [Z'(x)]^2 + [Z''(x)]^2 \quad (1.28)$$

- $Z'(\infty)$ y $Z'(0)$ son los valores de la parte real de la impedancia para $\omega \rightarrow \infty$ y para $\omega \rightarrow 0$, respectivamente.

Así pues, mediante las ecuaciones (1.24) – (1.27) es posible transformar la parte real de la impedancia en la parte imaginaria y viceversa [33].

La validez de los resultados a partir del desarrollo matemático descrito arriba, es posible obtenerlo directamente mediante el test *K-K* realizado con el software NOVA 1.6. En este sentido, los resultados experimentales son ajustados mediante un circuito modelo especial, el cual siempre satisface las relaciones *K-K*. Si los resultados experimentales pueden ser representados mediante dicho circuito, entonces los resultados de impedancia también satisfacen las suposiciones de *Kramers-Kronig*. El circuito utilizado en el test consiste en una serie de circuitos RC (resistencia y capacitancia en paralelo), tal como el que se muestra en la **Figura I. 17** [39].

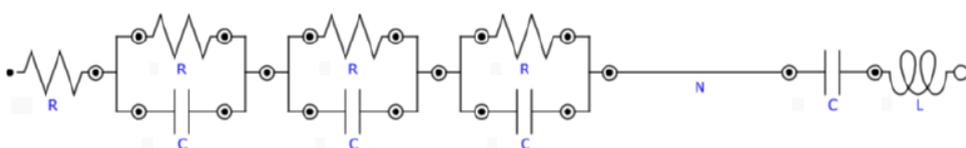


Figura I. 17. Circuito modelo utilizado en el test *K-K* para la representación de las impedancias.

Por defecto, el número de circuitos RC es igual al número de datos experimentales. En el caso en el que la señal medida sea muy ruidosa, el número de circuitos se reduce para evitar que el ajuste se desvíe y, como consecuencia, se incluye el ruido en el modelo [39].

5.4. VENTAJAS DE LA TÉCNICA EIS

Las técnicas electroquímicas convencionales, tales como la voltametría cíclica, la polarización anódica o los pulsos de potencial y de corriente permiten hacer caracterizaciones sobre velocidades y mecanismos de reacción, estructura de la capa, características difusivas, morfología del electrodo o estructura de la interfase. No obstante, estas técnicas, generalmente, desplazan el sistema lejos del equilibrio, por lo que las velocidades de reacción y los parámetros interfaciales pueden ser alterados por el propio método de medición.

La impedancia es uno de los valores más importantes que puede ser medido en electroquímica y ciencia de la corrosión. Si se efectúa un muestreo con un ancho de banda infinito, éste contendrá toda la información que puede ser obtenida del sistema mediante medios puramente eléctricos.

Entre las principales ventajas de la técnica de EIS, se encuentran las siguientes:

- ✓ Las mediciones pueden llevarse a cabo en estado estacionario u otra condición específica.
- ✓ El sistema puede ser tratado como lineal.
- ✓ Todos los parámetros pueden ser determinados con un único experimento.
- ✓ Es una medición eléctrica relativamente sencilla que puede ser automatizada.
- ✓ Se pueden caracterizar las propiedades del medio y de la interfase en todo tipo de materiales (conductores, semiconductores, dieléctricos, cerámicos, composites, etc.)
- ✓ Es posible verificar los modelos de reacción.
- ✓ Pueden realizarse mediciones en electrolitos de baja conductividad.
- ✓ Se trata de una medición de elevada precisión.
- ✓ Es una técnica no destructiva cuando se aplica bajo condiciones de equilibrio.

5.5. LIMITACIONES DE LA TÉCNICA

A pesar de las ventajas de la técnica de EIS sobre otras, no se trata de un método perfecto de análisis y tiene algunas limitaciones conocidas.

Una limitación bastante importante está relacionada con el tiempo necesario para llevar a cabo un ensayo completo. El ensayo consiste en un barrido de frecuencias desde las frecuencias altas a las frecuencias más bajas, esperando cada vez a la estabilización del sistema antes de hacer sus medidas. Por tanto, las medidas de frecuencia más bajas son mucho más lentas que las de frecuencia alta y afectan a la duración del ensayo [33, 39].

La teoría de análisis de señal prevé la equivalencia de los dominios temporales y de frecuencia. Se puede entonces asegurar la reproducibilidad del circuito equivalente a un espectro determinado sólo si se conoce el espectro para todas las frecuencias posibles. Sin embargo, se realizan medidas sólo en un rango de frecuencias, por lo que el circuito obtenido no tiene por qué ser el único válido en este caso. Por esta razón, es necesario realizar el barrido en el rango de frecuencia lo más extendido posible para discriminar mejor entre dos circuitos modelo. Una limitación aparece entonces, debida a las diversas frecuencias de corte del equipo de medida y análisis.

Por último, las altas frecuencias utilizadas a menudo tienen un efecto no deseado en los mismos hilos que unen las probetas al equipo de medida. Estos hilos metálicos constituyen una inductancia parásita que aparece en alta frecuencia.

6. NATURALEZA SEMICONDUCTORA DE LAS PELÍCULAS PASIVAS

Tanto el crecimiento como la rotura de la película pasiva formada sobre los metales y aleaciones, ha estado sometido a un gran interés durante muchos años [41]. Y es que, estas películas son las responsables de la pasividad en los metales y aleaciones cuando éstos están en contacto con medios reactivos. De modo que, el conocimiento de la naturaleza de la película pasiva es un prerrequisito indispensable para entender las propiedades corrosivas de los metales.

Un aspecto especialmente importante a considerar son las propiedades electrónicas de la película pasiva, en la que, el movimiento iónico se conduce por el campo eléctrico, el cual está al mismo tiempo afectado por las propiedades electrónicas y la estructura de la película [42]. En este sentido, las propiedades electrónicas de la película pasiva están estrechamente relacionadas con el fenómeno de corrosión de los metales y aleaciones.

Las películas pasivas que se forman sobre la superficie de los metales y aleaciones con estructuras cristalinas perfectas, pueden considerarse como aislantes siempre y cuando los óxidos que las formen sean estequiométricos. Sin embargo, está ampliamente aceptado el hecho de que, las películas pasivas se forman con estructuras bicapa, que consisten en una película de óxido defectuosa adyacente al metal y otra película externa, la cual se forma de la reacción de los cationes metálicos con las especies de la disolución. De esta manera, las especies de la disolución se incorporan a la película más externa, pero no a la más interna; mientras que los elementos de la aleación pueden encontrarse en ambas capas [42, 43].

De hecho, la mayoría de los autores [44-47] consideran que la capa límite interna está formada, esencialmente por óxido de cromo (III), el cual se comporta como un semiconductor de tipo p, mientras que la región externa de la película pasiva está, en su mayoría, compuesta por óxido de hierro (III), el cual se comporta como un semiconductor de tipo n.

Es pues, por este motivo que, la presencia de defectos y la ausencia de una estequiometría perfecta en la estructura, les confieren unas propiedades semiconductoras a las aleaciones; y al mismo tiempo, juegan un papel importante en la determinación de las propiedades semiconductoras, tanto el tipo, como la concentración y distribución de defectos en la estructura. Además, se acepta comúnmente el hecho de que, las películas pasivas formadas sobre metales y aleaciones son semiconductores no ideales [43].

Como es bien sabido, los materiales semiconductores se caracterizan por la existencia de niveles energéticos discretos, superpuestos a su estructura de bandas y ubicados energéticamente dentro del gap. Estos niveles son debidos a la inevitable (y, en la mayoría de los casos, buscada y deseada) presencia de imperfecciones puntuales que alteran la perfecta periodicidad de la red cristalina. Defectos intrínsecos, como vacantes o átomos intersticiales, o extrínsecos como las impurezas, dotan al material de una "estructura electrónica adicional", añadida sobre su estructura de bandas. Y resulta que esta estructura adicional, caracterizada por las densidades, posiciones energéticas, y parámetros dinámicos de los niveles discretos de energía, es la que confiere la mayor parte de las propiedades funcionales a estos materiales.

6.1. PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LOS SEMICONDUCTORES

El estudio de las propiedades de los semiconductores se realiza atendiendo a la estructura electrónica de estos materiales. Debido al elevado número de átomos que deben considerarse para este estudio, la estructura electrónica de estos sólidos se discute en términos de bandas de energía, las cuales se componen de los orbitales atómicos de los átomos individuales. Como resultado del elevado número de orbitales, la diferencia de energía entre orbitales moleculares adyacentes dentro de una banda de energía, es tan pequeña que la banda puede ser considerada, un continuo de niveles de energía. Los niveles de energía más altos y los más bajos se refieren a los límites de banda. Al igual que ocurre con los orbitales moleculares, las bandas de energía de interés son las ocupadas en los niveles más altos, denominada *banda de valencia* y la más baja que no está ocupada, *banda de conducción*. Así pues, la diferencia entre estas dos bandas de energía, determinan las propiedades del material, y es la que se denomina *banda prohibida*. En efecto, para los materiales conductores, esta zona prohibida tiene una menor longitud que para los materiales semiconductores y mucha menor longitud que para los materiales aislantes.

La conductividad de un material en estado sólido, esto es, el movimiento de los electrones a través del material, requiere que los electrones ocupen los orbitales parcialmente llenos. Esto es posible gracias a la ocupación de la banda de conducción. Para los metales, la banda de conducción y la de valencia están solapadas, de manera que, la banda de conducción puede ser fácilmente ocupada (**Figura I. 18**). Para los aislantes, la banda prohibida es lo suficientemente grande para que, los electrones no puedan promocionar desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Sin embargo, para los semiconductores, la banda prohibida no es tan amplia y los electrones pueden moverse a la banda de conducción.

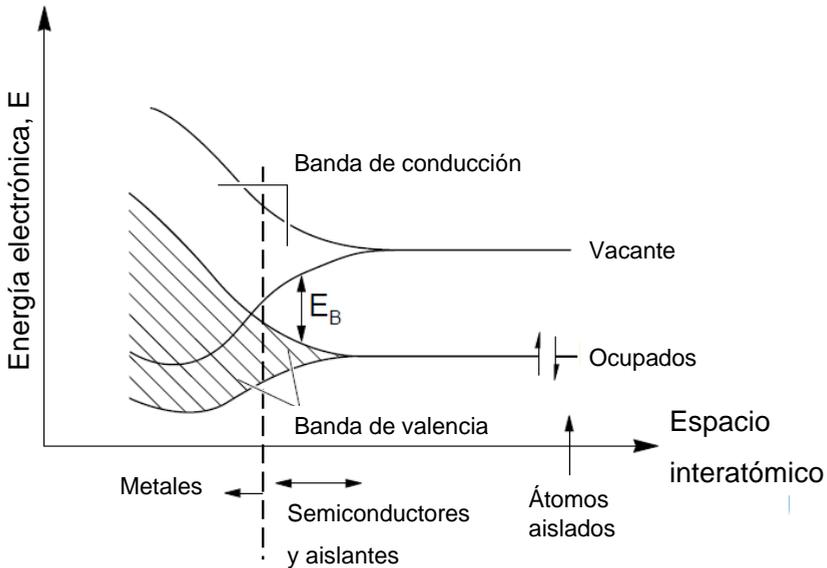


Figura I. 18. Generación de las bandas de energía en sólidos a partir de los orbitales atómicos de átomos aislados.

Este movimiento electrónico en los semiconductores, provoca que la promoción de los electrones hacia la banda de conducción deje una vacante cargada positivamente en la banda de valencia, la cual se conoce como un hueco (**Figura I. 19**). Estos huecos pueden moverse a través del espacio por la transferencia de un electrón a la vacante; de ese modo, los huecos se consideran que son móviles.

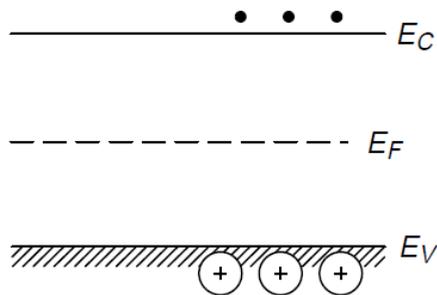


Figura I. 19. Diagrama esquemático de los niveles de energía de un semiconductor intrínseco.

Los electrones pueden excitarse a la banda de conducción, bien mediante procedimientos térmicos o fotoquímicos. No obstante, existen otros métodos para generar portadores de carga (por ejemplo, mediante electrones o huecos) en un semiconductor, el

cual se conoce como material dopado. Éstos son, por tanto semiconductores extrínsecos, mientras que los semiconductores no dopados se conocen como semiconductores intrínsecos.

El dopado consiste en la adición de diferentes elementos en el semiconductor. El ejemplo más simple consiste en adicionar elementos del grupo 15, como puede ser P o bien otros del grupo 13 como el Al en la estructura del silicio. La adición de átomos de P en el silicio introduce niveles de energía ocupados a la banda prohibida cerca del límite inferior de la banda de conducción, de ese modo permite la promoción superficial de los electrones a la banda de conducción (**Figura I. 20.a**). Por otro lado, la adición de Al introduce niveles de energía vacantes en la banda prohibida cerca del límite superior de la banda de valencia (**Figura I. 20.b**). Esto conduce a la formación de huecos en la banda de valencia.

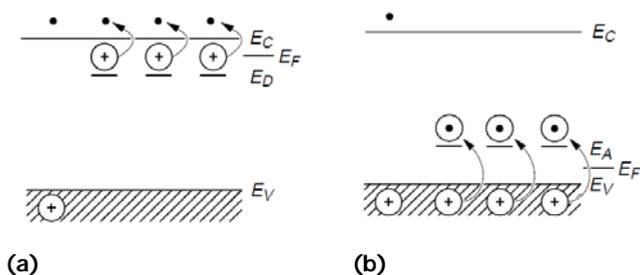


Figura I. 20. Diagrama esquemático de los niveles de energía en un semiconductor de tipo n (a) y en un semiconductor de tipo p (b).

Los semiconductores dopados, en los que los portadores de carga mayoritarios son electrones, se denominan como semiconductores de tipo n, mientras que aquellos en los que los huecos son los portadores de carga mayoritarios corresponden a los semiconductores de tipo p.

Otro concepto importante en la discusión de los materiales en estado sólido es el nivel Fermi, E_F el cual se define como el nivel de energía al cual la probabilidad de ocupación por un electrón es $1/2$. En este sentido, para un semiconductor intrínseco, el nivel Fermi se encuentra a medio camino de la banda prohibida (**Figura I. 19**). Para un semiconductor de tipo n, E_F está justo por debajo de la banda de conducción, mientras que para un semiconductor tipo p está justo por arriba de la banda de valencia (**Figura I. 20**).

Además, en este contexto, es necesario considerar lo que ocurre en la interfase idealizada entre el electrodo semiconductor y la disolución de electrolito. Para que las dos fases estén en equilibrio, su potencial electroquímico debe ser el mismo. Así, el potencial electroquímico de la disolución se determina por el potencial redox del electrolito, y el potencial redox del semiconductor se determina a partir del nivel Fermi. Si el potencial redox de la disolución y el nivel Fermi no están en el mismo nivel de energía, se necesita un movimiento de carga entre el semiconductor y la disolución para equilibrar las dos fases. El exceso de carga que está localizada sobre el semiconductor no se encuentra en la superficie, como lo estaría en un electrodo metálico, sino que se extiende al electrodo a una distancia significativa ($100\text{-}10.000 \text{ \AA}$). Esta región se conoce como la *región de carga espacial* y tiene un campo eléctrico asociado.

Para un electrodo *semiconductor de tipo n* a circuito abierto, el nivel Fermi es típicamente más alto que el potencial redox del electrolito y, por consiguiente los electrones se transferirán desde el electrodo a la disolución. De ese modo, hay una carga positiva asociada a la región de carga espacial, y ésta se caracteriza en una curvatura hacia arriba en los límites de banda. Puesto que la mayoría de los portadores de carga del semiconductor han sido eliminados de los límites de banda, a esta región se le denomina como *región de carga espacial agotada* (Figura I. 21).

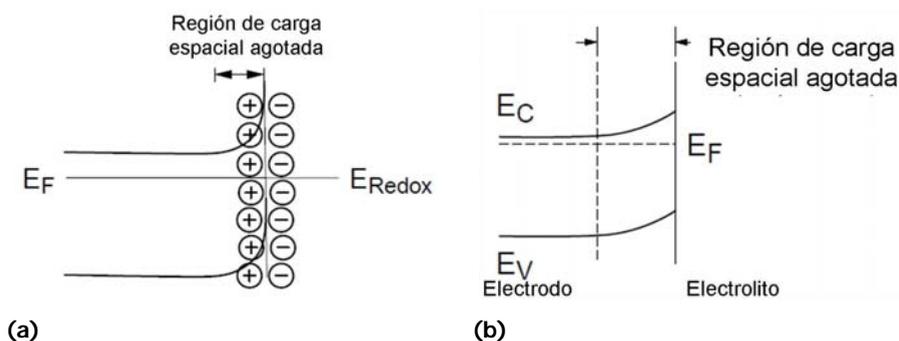


Figura I. 21. Efecto del doblado de bandas (a) en equilibrio con el electrolito y efecto de la variación del potencial aplicado sobre los límites de bandas (b) en un semiconductor de tipo n.

Por otro lado, en un *semiconductor de tipo p*, la película Fermi es generalmente más baja que el potencial redox, y así los electrones se transferirán desde la disolución al electrodo para alcanzar el equilibrio. Esto genera una carga negativa en la región de carga

espacial, causando un doblamiento hacia abajo de los límites de bandas. Puesto que los huecos en la región de la carga espacial se eliminan por este proceso, esta región es de nuevo una región en estado agotado (**Figura I. 22**).

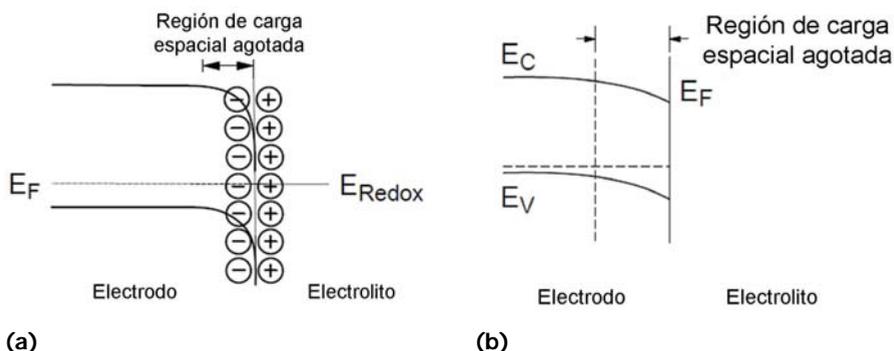


Figura I. 22. Efecto del doblado de bandas en equilibrio con el electrolito (a) y efecto de la variación del potencial aplicado sobre los límites de bandas (b) en un semiconductor de *tipo n*.

Como sucede en los electrodos metálicos, la modificación del potencial aplicado modifica el nivel Fermi. Así, los límites de banda en el interior del semiconductor también varían con el potencial aplicado de la misma manera que lo hace el nivel Fermi. Sin embargo, el cambio del potencial no afecta sobre la energía de los límites de banda en la interfase. De manera que, el cambio en la energía de los límites de banda desde el interior del semiconductor hasta la interfase, y por consiguiente la magnitud de la dirección del doblado de bandas, varía con el potencial aplicado. Así pues, en función del potencial que se aplique al sistema, se pueden distinguir tres situaciones [48] (**Tabla I. 1**):

- a) A un determinado valor de potencial, el nivel Fermi del electrodo semiconductor se encuentra en el mismo nivel de energía que el potencial redox de la disolución. Por lo tanto, no hay transferencia neta de carga y, por consiguiente no hay doblado de bandas. Este valor de potencial se le conoce como *potencial de banda plana*, E_{FB} (flatband potencial).
- b) Las regiones de agotamiento en un semiconductor de tipo n aparecen a potenciales superiores al potencial de banda plana E_{FB} , mientras que para un semiconductor de tipo p, estas regiones surgen cuando el potencial aplicado es inferior a E_{FB} .

- c) A potenciales más negativos del E_{FB} en un semiconductor de tipo n, no hay exceso de los portadores mayoritarios de cargas (electrones) dentro de la región de carga espacial, lo cual se conoce como una región de acumulación. Esta misma región de acumulación en un semiconductor de tipo p aparece cuando el potencial aplicado es mayor que el E_{FB} .

Las habilidades de un semiconductor para la transferencia de carga dependen de si existe una capa en condiciones de acumulación o de agotamiento. Si hay una capa de acumulación, el comportamiento de un electrodo semiconductor es similar al de un electrodo metálico, ya que hay un exceso de portadores de carga mayoritarios, los cuales estarían disponibles para la transferencia de carga. Por el contrario, si hay una capa de agotamiento, entonces hay pocos portadores de carga disponibles para el proceso de transferencia, y las reacciones de transferencia de electrones tienen lugar de forma lenta, en el caso de que se lleven a cabo.

Tabla I. 1. Efecto de modificar el potencial, E sobre los límites de banda en el interior de un semiconductor tipo n y tipo p.

	Semiconductor tipo n	Semiconductor tipo p
$E = E_{FB}$	<p>Electrodo Electrolito</p>	<p>Electrodo Electrolito</p>
$E > E_{FB}$	<p>Región de carga espacial agotada</p> <p>Electrodo Electrolito</p>	<p>Acumulación</p> <p>Electrodo Electrolito</p>
$E < E_{FB}$	<p>Acumulación</p> <p>Electrodo Electrolito</p>	<p>Región de carga espacial agotada</p> <p>Electrodo Electrolito</p>

6.2. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LAS PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS

Existen varios métodos experimentales para determinar los parámetros que caracterizan los materiales semiconductores. La importancia en la determinación de estos parámetros es para conocer las propiedades de los materiales semiconductores y, más concretamente, para relacionar este comportamiento con la composición de la película pasiva. Así pues, el potencial de banda plana E_{FB} puede determinarse mediante diferentes

métodos: midiendo el fotopotencial en función de la intensidad de la radiación, con la aparición de la corriente fotoeléctrica, o mediante la medida de la capacitancia en la región de carga espacial [48].

- a) El método más simple es el de medir el potencial a circuito abierto (fotopotencial) de la celda electroquímica bajo una fuente de radiación con intensidad variable. Para un sistema en equilibrio, el fotopotencial es el cambio del nivel Fermi debido a la promoción de los electrones a la banda de conducción, alcanzando un máximo en el potencial de banda plana, E_{FB} . De ese modo, un diagrama del fotopotencial versus la intensidad de luz aplicada alcanzará un límite superior en el E_{FB} .
- b) El comienzo de la corriente fotoeléctrica podría considerarse, de forma muy simplificada, como el potencial de banda plana, sin embargo éste es el potencial al cual la corriente oscura y la fotoeléctrica son iguales. Por tanto, este tipo de medidas para la determinación de las propiedades semiconductoras de los electrodos deberían tomarse con cautela.
- c) El tercer método consiste en la medida de la capacitancia aparente en función del potencial bajo la condición de agotamiento. Esta técnica se basa en la relación de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot N_q} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1.29)$$

donde: C_{SC} es la capacitancia de la región de carga espacial

ε la constante dieléctrica del semiconductor

ε_0 la permitividad absoluta del vacío

N_q es la densidad de donantes (concentración de donantes en un semiconductor tipo n y concentración de aceptores para un semiconductor tipo p)

E potencial aplicado

E_{FB} potencial de banda plana

6.3. ANÁLISIS MOTT-SCHOTTKY

Cuando un electrodo metálico se sumerge en una disolución de electrolito, casi la totalidad de la caída de potencial sucede en la interfase dentro de la región de Helmholtz, en la fase del electrolito. Por otro lado, la caída de potencial interfacial a través de la unión semiconductor-electrolito está dividida como V_{SC} y V_H , lo que lleva a describir un circuito simple equivalente con dos capacitancias en serie (C_{SC} y C_H) tal como se muestra en la **Figura I. 23** [49].

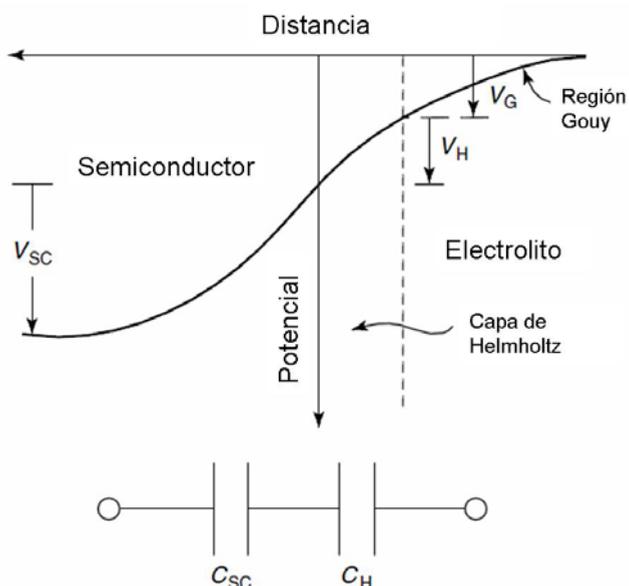


Figura I. 23. Electrostática en la interfase de un semiconductor-electrolito.

Los valores de capacitancia son obtenidos a partir de medidas de impedancia, mediante la instrumentación detallada en el **apartado 5.2**. No obstante, para el cálculo de estos parámetros, el modelo de Mott-Shottky se basa en dos suposiciones:

- i). En principio, hay que considerar las dos capacitancias en serie mencionadas anteriormente, C_{SC} y C_H . Puesto que ambas capacitancias están en serie, esto significa que, la capacitancia total será la suma de ambas, de manera que, la capacitancia interfacial, C vendría dada por la siguiente expresión:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (1.30)$$

No obstante, se considera que la capacitancia de la región de carga espacial C_{SC} es mucho más pequeña que la de la capa de Helmholtz, C_H , con lo que la contribución de esta última sobre la capacitancia total del sistema puede despreciarse. De ese modo, el valor de la capacitancia obtenido mediante este modelo, se considera como el valor de la capacitancia de la carga espacial, C_{SC} .

- ii). El circuito equivalente utilizado en este modelo es una combinación en serie de un resistor y una capacitancia, la cual corresponde a la C_{SC} . La capacitancia se calcula a partir de la parte imaginaria de la impedancia, Z'' mediante la relación:

$$Z'' = 1/2\pi fC \quad (1.31)$$

6.3.1. Análisis de los resultados

Con el fin de poder determinar, en primer lugar el tipo de semiconductor (tipo n o tipo p) y conocer así, las características de cada electrodo, el modelo de Mott-Schottky consiste en la aplicación de la **ecuación (1.29)** a los datos experimentales. De esta manera, la representación de los resultados obtenidos en un gráfico $1/C^2$ versus E , permite fácilmente caracterizar el tipo de semiconductor del que se trata y, al mismo tiempo obtener la densidad de portadores de carga, N_q .

En este sentido, un semiconductor de tipo p se caracteriza por una representación lineal de $1/C^2$ versus E con pendiente negativa, la cual es inversamente proporcional a la densidad de aceptores, N_A . Mientras que, un semiconductor de tipo n da una representación lineal con pendiente positiva, siendo ésta inversamente proporcional a la densidad de donantes, N_D . De ese modo, la densidad de portadores de carga (N_q) se puede obtener directamente de la pendiente según la expresión deducida de la **ecuación (1.29)**:

$$N_q = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 s} \quad (1.32)$$

donde s es la pendiente en la región lineal del diagrama Mott-Schottky.

Además, a partir de la extrapolación a $C = 0$, según la ecuación (1.29), se puede obtener el potencial de banda plana, E_{FB} .

6.3.2. Limitaciones en el modelo

Con el fin de que las hipótesis anteriores sean ciertas y, se pueda así, aplicar el modelo de Mott-Schottky, es imprescindible que la frecuencia a la cual se realice la medida de impedancias, Z'' , sea lo suficientemente elevada [48]. De esta manera, se elimina la dependencia de los valores de la capacitancia con la frecuencia y, la primera suposición del apartado 6.3 se puede considerar correcta.

En este sentido, numerosos estudios han confirmado que, cuando la frecuencia empleada en este tipo de ensayos, es lo suficientemente elevada (del orden de kHz, entre 1 y 5 kHz) se elimina la dependencia de los valores de la capacitancia con la frecuencia [45, 46, 50-52]. Así, la capacitancia de la interfase semiconductor-electrolito refleja principalmente la capacitancia de la carga espacial, C_{SC} [46].

No obstante, la dependencia del comportamiento capacitivo en estos sistemas también se ha atribuido a diferentes causas, entre las que se pueden destacar las siguientes [41, 45, 53, 54]:

- contribución de los procesos de movilidad iónica
- distribución no uniforme de las especies dopantes a lo largo del espesor de la película pasiva
- contribución de los estados superficiales

Así pues, sería importante conocer el comportamiento capacitivo con la frecuencia del sistema electrodo-electrolito, con el fin de eliminar la dependencia con la frecuencia; o bien, trabajar con frecuencias lo suficientemente elevadas, de manera que garanticen que la capacitancia medida corresponde únicamente a la de la carga espacial, C_{SC} .

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] IHS Chemical, CEH report phosphoric acid, wet process, (2012), <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/wet-process-phosphoric.aspx>.
- [2] Pierre Becker, *Phosphates and phosphoric acid. Raw materials, technology, and economics of the wet process*, New York, 1989.
- [3] S. El Hajjaji, L. Aries, J. Audouard y F. Dabosi, The influence of alloying elements on the corrosion resistance of stainless steels in phosphoric acid medium polluted by sulphide ions, *Corrosion Science*, 37 (1995) 927-939.
- [4] Otero Huerta E., *Corrosion and materials degradation*, Ed. Síntesis (1997).
- [5] Abdellah Guenbour, Mohamed A. Hajji, El M. Jallouli y Ali B. Bachir, Study of corrosion-erosion behaviour of stainless alloys in industrial phosphoric acid medium, *Applied Surface Science*, 253 (2006) 2362-2366.
- [6] A. Bellaouchou, A. Guenbour y A. Benbachir, Corrosion Behavior of Stainless-Steel in Phosphoric-Acid Polluted by Sulfide Ions, *Corrosion*, 49 (1993) 656-662.
- [7] A. Bellaouchou, A. Guenbour y A. Benbachir, The corrosion of an austenetic stainless steel in phosphoric acid: Effect of sulphide ions and abrasive action, *Bulletin of Electrochemistry*, 16 (2000) 166-170.
- [8] A. Guenbour, S. Zeggaf, A. Ben Bachir, M. L. Escudero y M. F. Lopez, Effect of mineral compounds in phosphoric acid polluted by sulfide ions on corrosion of nickel, *Corrosion*, 55 (1999) 576-581.
- [9] M. T. Cuesta, Manual 1. Acero inoxidable. Clasificación y características, (2002) Centro Nacional para el Desarrollo del Acero Inoxidable. CEDINOX.
- [10] Coy Echevarria A.E., Evaluación de la modificación de elementos (Mo, Mn, Ti) en el comportamiento a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos, (2006) Madrid.

- [11] ASTM G15-89A, Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing, 03.02 (1990). ASTM, Philadelphia.
- [12] S. Mischler, A. Vogel, H. J. Mathieu y D. Landolt, The chemical composition of the passive film on Fe-24Cr and Fe-24Cr-11Mo studied by AES, XPS and SIMS, *Corrosion Science*, 32 (1991) 925-944.
- [13] Jae B. Lee, Effects of alloying elements, Cr, Mo and N on repassivation characteristics of stainless steels using the abrading electrode technique, *Materials Chemistry and Physics*, 99 (2006) 224-234.
- [14] W. R. Cieslak y D. J. Duquette, Properties of the Passive Films Formed on Ferritic Stainless-Steels in Cl⁻ Solutions, *Corrosion*, 40 (1984) 545-550.
- [15] I. Olefjord y B. O. Elfstrom, The Composition of the Surface During Passivation of Stainless-Steels, *Corrosion*, 38 (1982) 46-52.
- [16] P. Marcus, W. Yang y V. Maurice, *Chemical composition and structure of the passive films on FeCrNi(100) single-crystal surfaces by XPS and STM*, ELECTROCHEMICAL SOCIETY INC, PENNINGTON, 1996.
- [17] E. Almeida, D. Pereira, M. O. Figueiredo, V. M. M. Lobo y M. Morcillo, The influence of the interfacial conditions on rust conversion by phosphoric acid, *Corrosion Science*, 39 (1997) 1561-1570.
- [18] M. Lakatos-Varsányi, F. Falkenberg y I. Olefjord, The influence of phosphate on repassivation of 304 stainless steel in neutral chloride solution, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 187-197.
- [19] Sandra R. Moraes, Domingo Huerta-Vilca y Artur J. Motheo, Corrosion protection of stainless steel by polyaniline electrosynthesized from phosphate buffer solutions, *Progress in Organic Coatings*, 48 (2003) 28-33.
- [20] Carboneras Chamorro M., Evaluación de la influencia de la adición de cobre y estaño en la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos, Madrid (2010).

- [21] N. Sato, Anodic breakdown of passive films on metals, *Journal of the Electrochemical Society*, 129 (2011) 255-260.
- [22] Rosales,A., *El V y el Mo en la pasivación y resistencia a la corrosión por picadura de Aceros tipo AISI 316*, Universidad Simón Bolívar. Venezuela (1999).
- [23] C. R. Clayton y Y. C. Lu, A bipolar model of the passivity of stainless steel. The role of Mo addition., *Journal of the Electrochemical Society*, 133 (1986) 2465-2473.
- [24] N. Sato, Some concepts of corrosion fundamentals, *Corrosion Science*, 27 (1987) 421-433.
- [25] N. Sato, Interfacial ion-selective diffusion layer and passivation of metal anodes, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 1525-1532.
- [26] Frankel G.S., Pitting corrosion of metals, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2186-2198.
- [27] P. C. Pistorius y G. T. Burstein, Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate, *Corrosion Science*, 33 (1992) 1885-1897.
- [28] R. C. Newman, The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum 1. Coulometric studies of Fe-Cr and Fe-Cr-Mo alloys, *Corrosion Science*, 25 (1985) 331-339.
- [29] Hugh S. Isaacs, The localized breakdown and repair of passive surfaces during pitting, *Corrosion Science*, 29 (1989) 313-323.
- [30] P. C. Pistorius y G. T. Burstein, Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate, *Corrosion Science*, 33 (1992) 1885-1897.
- [31] T. Pérez, Aplicación de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en el estudio de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto, *Programa de Corrosión del Golfo de México, Universidad Autónoma de Campeche* (2001).
- [32] Park Su-Moon y Yoo Jung-Suk, Electrochemical Impedance Spectroscopy. For better electrochemical measurements., *Analytical Chemistry* (2003) 455A-461A.

- [33] B. Evgenij y R. M. J., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*, West Sussex, UK, 2005.
- [34] F. B. Growcock y J. H. Jasinski, Time-resolved impedance spectroscopy of mild-steel in concentrated hydrochloric acid, *Journal of the Electrochemical Society* 136 (1989) 2310-2314.
- [35] M. Urquidi-Macdonald, S. Real y D. M. D., Application of Kramers-Kronig Transforms in the analysis of electrochemical impedance data, *Journal of the Electrochemical Society*, 133 (1986) 2018-2024.
- [36] M. Urquidi-Macdonald, S. Real y D. D. Macdonald, Applications of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data III. Stability and linearity, *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 1559-1566.
- [37] Digby D. Macdonald, Elzbieta Sikora y George Engelhardt, Characterizing electrochemical systems in the frequency domain, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 87-107.
- [38] Pinilla, C.P., *Corrosión del cobre en medio ácido y su inhibición mediante compuestos cíclicos nitrogenados*, Universidad Complutense de Madrid (2002).
- [39] Eco Chemie B.V., User Manual for Frequency Response Analysis (FRA) for Windows version 4.9, (2007).
- [40] P. Agarwal, M. E. Orazem y L. H. Garciarubio, Measurement models for electrochemical impedance spectroscopy. I. Demonstration of applicability, *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (1992) 1917-1927.
- [41] Se J. Ahn y Hyuk S. Kwon, Effects of solution temperature on electronic properties of passive film formed on Fe in pH 8.5 borate buffer solution, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3347-3353.
- [42] D. D. Macdonald, The Point Defect Model for the Passive State, *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (1992) 3434-3449.

- [43] D. D. Macdonald, Passivity: The key to our metals-based civilization, *Pure and Applied Chemistry*, 71 (1999) 951-978.
- [44] F. Gaben, B. Vuillemin y R. Oltra, Influence of the chemical composition and electronic structure of passive films grown on 316L SS on their transient electrochemical behavior, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (2004) B595-B604.
- [45] N. E. Hakiki, M. D. Belo, A. M. P. Simoes y M. G. S. Ferreira, Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels: Influence of the alloying elements, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 3821-3829.
- [46] Y. X. Qiao, Y. G. Zheng, W. Ke y P. C. Okafor, Electrochemical behaviour of high nitrogen stainless steel in acidic solutions, *Corrosion Science*, 51 (2009) 979-986.
- [47] T. L. Sudesh, S. Wijesinghe y Daniel J. Blackwood, Photocurrent and capacitance investigations into the nature of the passive films on austenitic stainless steels, *Corrosion Science*, 50 (2008) 23-34.
- [48] W. A. Bott, Electrochemistry of Semiconductors, *Current Separations*, 17 (1998) 87-91.
- [49] K. Rajeshwar, Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. J.B.Allen, S.Martin, and L.Stuart, *Encyclopedia of Electrochemistry, Volume 6, Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*, John Wiley & Sons, 2002.
- [50] K. S. Raja y D. A. Jones, Effects of dissolved oxygen on passive behavior of stainless alloys, *Corrosion Science*, 48 (2006) 1623-1638.
- [51] R. Degryse, W. P. Gomes, F. Cardon y J. Vennik, Interpretation of Mott-Schottky Plots Determined at Semiconductor-Electrolyte Systems, *Journal of the Electrochemical Society*, 122 (1975) 711-712.
- [52] Janusz Sikora, Elzbieta Sikora y Digby D. Macdonald, The electronic structure of the passive film on tungsten, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 1875-1883.

- [53] N. E. Hakiki y M. D. Cunha Belo, Electronic structure of passive films formed on molybdenum-containing ferritic stainless steels, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 3088-394.
- [54] N. E. Hakiki, M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira y M. da Cunha Belo, Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel, *Corrosion Science*, 42 (2000) 687-702.

CAPÍTULO II

Caracterización electroquímica del Alloy 31
mediante curvas potenciodinámicas

1. INTRODUCCIÓN

La importancia de determinar las curvas de polarización de un sistema metal-medio, está en el hecho de conocer el comportamiento electroquímico de la aleación frente a la corrosión y ver la susceptibilidad del material a la corrosión uniforme o al ataque localizado.

Las curvas potenciodinámicas son el registro de la intensidad que circula a través del sistema electroquímico de trabajo cuando se realiza un barrido de potenciales, el cual comienza en un potencial inferior al potencial de corrosión (rama catódica) y avanza en sentido anódico. Cuando este registro de intensidades implica un cambio de sentido en el barrido de potenciales, el cual se realiza a potenciales más anódicos, la curva registrada se dice que es cíclica.

La representación de las curvas potenciodinámicas cíclicas, en la forma $\log |i|$ vs E (**Figura II. 1**), permite la obtención de los parámetros electroquímicos característicos del sistema, los cuales se definen a continuación:

- El potencial de corrosión, E_{corr} corresponde al potencial de equilibrio de la aleación en el medio respecto del electrodo de referencia.
- La densidad de corriente que circula a través de la pila electroquímica al E_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} .
- El potencial de transpasivación E_b definido como potencial a partir del cual la densidad de corriente sufre un aumento brusco, como consecuencia de la rotura de la película pasiva sobre la aleación.
- Antes de la rotura de la película pasiva, aparece una zona en la que el valor de la densidad de corriente permanece prácticamente constante durante un intervalo de potenciales en la región de pasividad, éste corresponde a la densidad de corriente de pasivación, i_p .
- La densidad de corriente de repasivación, i_{rp} es el valor máximo que alcanza la densidad de corriente durante el barrido potenciodinámico cíclico.

- El potencial de repasivación, E_{rp} es una medida de la capacidad de un metal para regenerar su capa pasiva en caso de que se produzca una eventual rotura de la misma. Este parámetro se determina a partir de la intersección de la curva ascendente en sentido anódico y la curva descendente en sentido catódico.

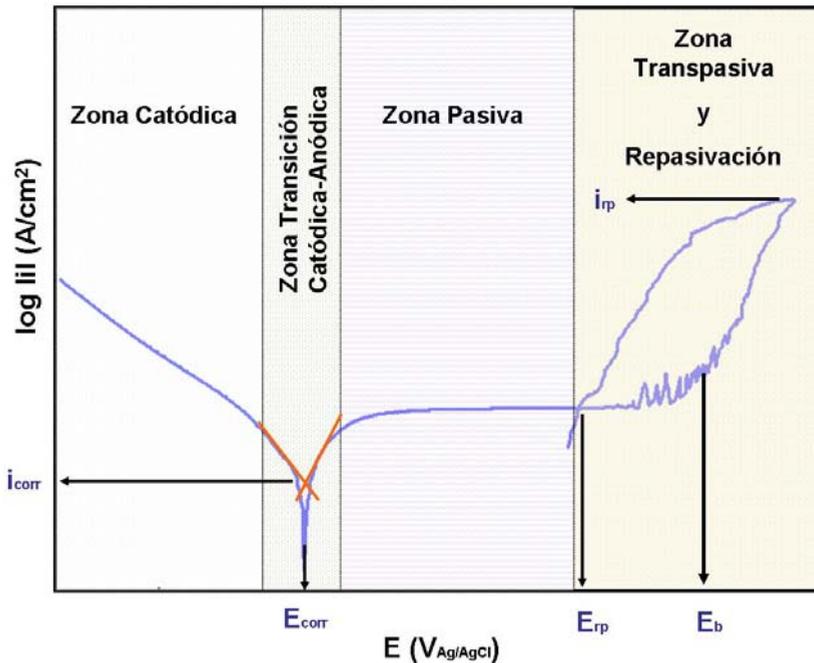


Figura II. 1. Curva potenciodinámica cíclica con los parámetros electroquímicos característicos y los diferentes dominios electroquímicos.

Además de la obtención de estos parámetros, las curvas potenciodinámicas cíclicas proporcionan información acerca de los diferentes estados en los que se encuentra el material en cada momento de la curva. En general, se diferencian claramente cinco dominios electroquímicos (**Figura II. 1**): zona catódica, zona de transición catódica-anódica, zona pasiva, zona transpasiva y zona de repasivación.

- En el barrido potenciodinámico realizado en sentido catódico a anódico, la zona catódica es la que aparece en primer lugar y se caracteriza por tener potenciales inferiores al potencial de corrosión, E_{corr} . En esta zona se produce la reacción

catódica, registrándose densidades de corriente negativas correspondientes a la reacción de reducción del medio.

- A partir de la zona catódica aparece una zona de transición en la que se produce un cambio en el signo de la densidad de corriente, que pasa de negativa a positiva y permite determinar el potencial de corrosión, E_{corr} .
- La zona pasiva se caracteriza porque la densidad de corriente permanece constante en un rango de potenciales, identificándose, por tanto, por un tramo lineal en el cual el metal permanece en estado pasivo.
- La zona transpasiva se caracteriza por presentar un aumento brusco de la densidad de corriente, este aumento indica el momento en el cual se produce la disolución de la capa pasiva. El parámetro indicativo de este hecho es el potencial de transpasivación, E_b .
- A partir de este momento, en el caso en el que la corrosión sea por picadura, se llega a la zona de repasivación que consiste en la recuperación del estado pasivo de la aleación.

2. OBJETIVO

El objetivo principal de este capítulo es conocer el comportamiento electroquímico del UNS N08031 en las disoluciones de ácido fosfórico contaminado, mediante la realización de las curvas de polarización. Éstas, además permitirán obtener los parámetros electroquímicos característicos para estudiar la influencia de la temperatura sobre los mismos, así como el comportamiento de la aleación en presencia de los distintos iones agresivos. El conocimiento de las curvas permite el estudio posterior de las características eléctricas y de formación de las películas pasivas formadas en la zona pasiva y transpasiva de la curva potenciodinámica (**Capítulo III** y **Capítulo IV**).

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAL Y PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO

En la realización de esta Tesis Doctoral se ha utilizado la aleación UNS N08031, según el *Unified Numbering System*. Se trata de una aleación austenítica altamente aleada, también llamada superaustenítica. Esta aleación ha sido suministrada por la empresa Thyssen-Krupp VDM, la cual la clasifica dentro de su gama de productos como aleación altamente resistente a la corrosión y que, tal como la nombra la propia empresa suministradora, en adelante se referirá como **Alloy 31**.

El Alloy 31 es una aleación Fe-Ni-Mo con adición de nitrógeno. Está particularmente indicada para aplicaciones en la industria química y petroquímica, ingeniería medioambiental y para las industrias de producción de gas y aceites. Esta aleación se caracteriza 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 °C hasta 550 °C.

La composición química de esta aleación se presenta en la **Tabla II. 1**.

Tabla II. 1. Composición química del Alloy 31 (UNS N08031) (% en peso)

%Cr	%Fe	%Ni	%Mo	%Mn	%Cu	%N	%Si	%C	%S	%P
26.75	31.43	31.85	6.6	1.5	1.21	0.193	0.1	0.005	0.002	0.017

Los electrodos de trabajo del Alloy 31 fueron barras cilíndricas macizas de 8 mm de diámetro y 55 mm de largo. Las barras fueron roscadas al soporte y recubiertas con

politetrafluoroetileno (PTFE) (**Figura II. 2**) de manera que, la superficie expuesta a la disolución fue de 0.5 cm^2 .

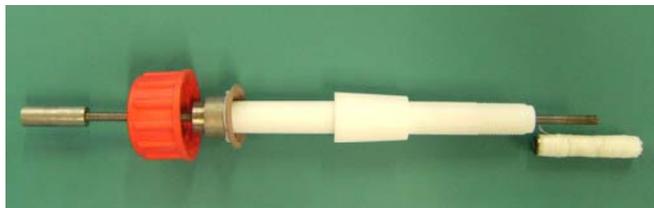


Figura II. 2. Disposición del electrodo de trabajo y los componentes del soporte.

La superficie de los electrodos de trabajo se prepara antes de cada ensayo, de acuerdo con la norma ASTM-G5 [1]. Se realiza un esmerilado húmedo con lija de SiC 500, seguida de otra lija de SiC 1000. A continuación con la lija SiC 2400 se consigue un desbastado de la superficie y, finalmente se emplea una lija SiC 4000 hasta que se obtiene una superficie espejo. Para esta preparación de los electrodos de trabajo se ha utilizado una pulidora-desbastadora *Struers* de plato giratorio, con una velocidad de giro de 300 rpm. Por último, la superficie de la probeta se limpia con agua destilada y se seca con aire antes de introducirla en la celda electroquímica.

3.2. DISOLUCIONES Y CONDICIONES DE TRABAJO

Los ensayos llevados a cabo en este estudio se realizaron en disoluciones de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 40 % en peso (5.5 M) y en presencia de impurezas a distintas concentraciones. Las disoluciones al 40 % en peso fueron preparadas a partir de H_3PO_4 de pureza 84 % en peso, la cual fue suministrada por la casa *Prolabo*.

La elección de las especies presentes en las disoluciones se realizó, atendiendo a las impurezas presentes en el H_3PO_4 obtenido por el proceso húmedo y a su peligrosidad en lo que a la corrosión se refiere [2]. En este sentido, las impurezas con las que se trabajó fueron: SO_4^{2-} , Cl^- y F^- en concentraciones distintas, de manera que permita estudiar la influencia de la presencia de iones cloruro y fluoruro. Además, los valores de las concentraciones fueron elegidos de acuerdo a los valores que se pueden alcanzar en el proceso de producción del ácido fosfórico:

- Iones sulfato (SO_4^{2-}) en una concentración en peso del 2 %, preparados a partir de ácido sulfúrico (H_2SO_4) del 98 % en peso de riqueza.
- Iones cloruro (Cl^-) preparados a partir de KCl. Se trabajó con dos concentraciones distintas: 0.06 % y 0.42 % en peso de KCl.
- Iones fluoruro (F^-) en una concentración en peso de 0.6 % HF, preparados a partir de disolución HF del 48 % en peso de riqueza.

En la **Tabla II. 2** aparecen las concentraciones de las impurezas presentes en las disoluciones preparadas de 40% en peso de H_3PO_4 empleadas en este estudio.

Tabla II. 2. Características de las disoluciones de trabajo (concentraciones en % en peso).

Disolución	H_2SO_4	KCl	HF
0.06% KCl	2 %	0.06 %	--
0.42% KCl	2 %	0.42 %	--
0.06% KCl + 0.6% HF	2 %	0.06 %	0.6 %

Se llevaron a cabo las curvas de polarización del Alloy 31, a cuatro temperaturas distintas: 20, 40, 60 y 80 °C, atendiendo a las temperaturas que se pueden alcanzar en el proceso industrial [2]. De este modo, se puede estudiar la influencia de la temperatura en el comportamiento de esta aleación.

3.3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

3.3.1. Disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl

Las experiencias para el registro de las curvas potenciodinámicas en las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl, se realizaron en una celda electroquímica de tipo horizontal [3] en la que el electrodo de de trabajo se encuentra dispuesto de manera que permite la adquisición de imágenes [4], teniendo así una visualización directa y en tiempo real de la superficie del electrodo expuesto a la disolución durante todo el ensayo. Simultáneamente se realiza el registro de las variables de intensidad y potencial en función del tiempo, a través de un potencióstato de tipo *Solartron 1287*.

En la **Figura II. 3** aparece un esquema del dispositivo electro-óptico experimental, y en la **Figura II. 4** se muestra una fotografía del mismo, en la que se puede observar la celda electroquímica horizontal y la cámara con la que se captan las imágenes de la superficie del electrodo.

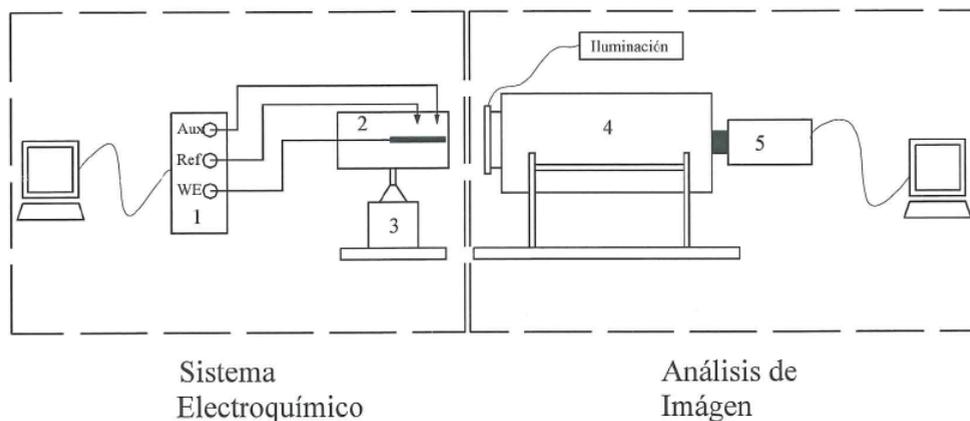


Figura II. 3. Diagrama del dispositivo para la captación de la imagen de los electrodos ensayados en tiempo real, simultáneamente a la adquisición de datos electroquímicos.

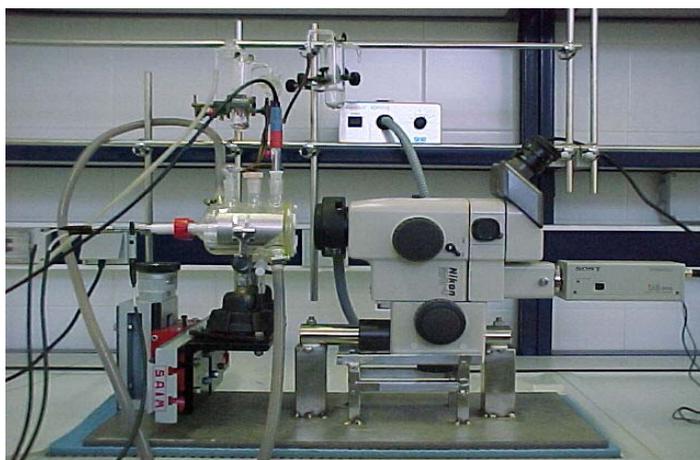


Figura II. 4. Vista general del dispositivo electro-óptico para la realización de ensayos electroquímicos simultáneamente a la captación de las imágenes de la superficie del electrodo.

El registro de las curvas potenciodinámicas se obtiene conectando el material de ensayo (electrodo de trabajo) al potenciostato. Este dispositivo aplica un determinado

potencial entre el electrodo de trabajo (WE) y un electrodo de referencia (RE) y mide la intensidad de corriente que circula entre el electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar (CE).

Los potenciales de los electrodos de trabajo se midieron respecto a un electrodo de referencia plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) con una disolución de KCl 3 M, y como electrodo auxiliar se utilizó un electrodo de platino. Tanto el electrodo de referencia como el auxiliar se colocan por la parte superior de la celda, así como el sistema de burbujeo de nitrógeno, tal como se muestra en la **Figura II. 5**. Los ensayos se realizaron en ausencia de oxígeno para que su presencia no interfiriera en las medidas obtenidas, por lo que fue necesario desairear las disoluciones de trabajo. Para ello, antes de iniciar los ensayos, las disoluciones de electrolito se burbujearon con nitrógeno (de pureza 99%) durante 10 minutos. El burbujeo de N_2 sobre la disolución se mantiene durante el ensayo, para asegurar así, la estanqueidad de la celda.

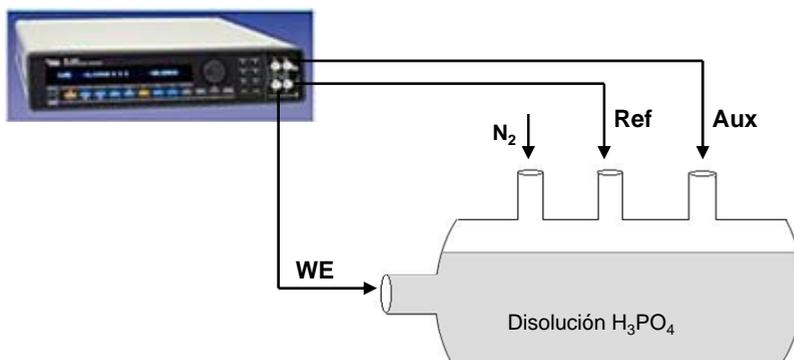


Figura II. 5. Esquema de la disposición de los electrodos en la celda electroquímica horizontal para la realización de los barridos potenciodinámicos.

La celda está termostataada por medio de una camisa coaxial, de modo que conectándola a un baño termostataado se controla su temperatura. De este modo, durante los ensayos electroquímicos se mantiene la temperatura estable en el valor al cual se quiere llevar a cabo cada experiencia (20, 40, 60 y 80 °C).

3.3.2. Disolución 0.06% KCl + 0.6% HF

Debido a la restricción de utilizar vidrio con la disolución que contiene fluoruros (disolución 0.06% KCl + 0.6% HF), se diseñó una celda de tipo vertical para la realización de estas experiencias. La celda electroquímica, fabricada con politetrafluoroetileno (PTFE), está termostataada por medio de una camisa coaxial. La temperatura se controla mediante un termostato conectado al baño calefactor.

La disposición de los electrodos en esta celda es similar a la que se ha descrito para la celda horizontal (**apartado 3.3.1.**); es decir, el electrodo de trabajo (Alloy 31) se conecta al potenciostato, el cual se encarga de aplicar un determinado potencial entre el electrodo de trabajo (WE) y el de referencia (RE), midiendo así la intensidad de corriente que circula entre el WE y el de RE. Tanto los electrodos de referencia y auxiliar, como el de trabajo se colocan por la parte superior de la celda, así como el sistema de burbujeo de nitrógeno (**Figura II. 6**). Los electrodos de referencia y auxiliar están recubiertos con PTFE para protegerlos del efecto de los fluoruros.

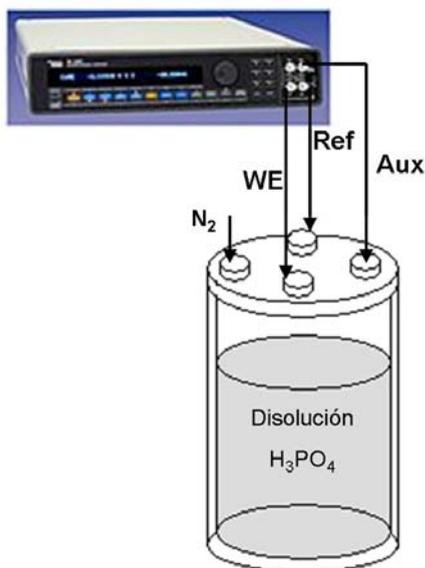


Figura II. 6. Esquema de la celda electroquímica vertical de PTFE y disposición de los electrodos para la realización de los barridos potenciodinámicos en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF.

3.4. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

3.4.1. Potencial a Circuito Abierto

El potencial a circuito abierto corresponde al potencial del electrodo de trabajo medido con respecto al electrodo de referencia sin que exista circulación de corriente, tal como indica la norma ASTM G-15 [5]. En estos ensayos, los potenciales son medidos durante una hora a las temperaturas de 20, 40, 60 y 80 °C en las tres disoluciones de H₃PO₄ contaminado.

A partir del registro de estas experiencias, $E = f(t)$, se obtiene el valor de OCP; el cual se determina como la media aritmética de los potenciales medidos durante los últimos 5 minutos, tiempo en el que se considera que se ha estabilizado el sistema, tras estar 55 minutos sumergido en la disolución (ASTM G-5 [1]).

3.4.2. Curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas

Previamente al registro de las curvas de polarización potenciodinámicas, las probetas de trabajo fueron catódicamente polarizadas, desde $0.5 V_{Ag/AgCl}$ hasta $-0.4 V_{Ag/AgCl}$ en cuatro etapas, con el objetivo de crear unas condiciones iniciales que fuesen fácilmente reproducibles. A partir de la última etapa, el electrodo de trabajo continuó en condiciones catódicas, a $-0.4 V_{Ag/AgCl}$ durante 1800 segundos, para asegurar la eliminación de la película pasiva y que así, la superficie del electrodo fuera de material fresco, antes de empezar el barrido en sentido anódico. A partir de este momento, se empieza la adquisición de datos de la curva potenciodinámica cíclica, desde $-0.4 V_{Ag/AgCl}$.

La velocidad del barrido de potenciales debe ser lo suficientemente lenta como para permitir el intercambio de cargas que se produce en la interfase del material. En este sentido, la velocidad de barrido durante estos ensayos fue de 0.1667 mV/s según marca la norma ASTM G5 [1].

Así pues, las curvas potenciodinámicas cíclicas realizadas en esta Tesis Doctoral consisten en el registro de la intensidad que circula a través del sistema electroquímico de trabajo cuando se impone sobre él un barrido de potenciales, que empieza en un potencial

inferior al de corrosión ($-0.4 V_{Ag/AgCl}$) y avanza en sentido anódico. El barrido de potenciales se invierte cuando la densidad de corriente alcanza un valor fijado en 10 mA/cm^2 , con el fin de evaluar el comportamiento frente a la repasivación del Alloy 31 en las condiciones de trabajo.

El registro de las curvas potenciodinámicas cíclicas se realizó con las tres disoluciones de H_3PO_4 contaminado en diferentes concentraciones de iones cloruro y fluoruro, tal como está descrito en la **Tabla II. 2**. En cada caso se obtuvo el registro a 20, 40, 60 y 80 °C.

Tras el barrido potenciodinámico, las muestras fueron lavadas con agua destilada y secadas con aire, para asegurar la limpieza de la superficie de la aleación. A continuación, y con el fin de observar más claramente cualquier cambio sobre la superficie de los electrodos de trabajo, éstos fueron examinados mediante el microscopio óptico LEICA DM. De esta manera, es posible comparar estas imágenes con las obtenidas antes de cada experiencia.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

En la **Figura II. 7** se presenta, a modo de ejemplo, el registro de los valores de potencial a circuito abierto obtenido para la disolución 0.06% KCl, ya que, la evolución de los potenciales para las demás disoluciones fue similar a la que aquí se muestra.

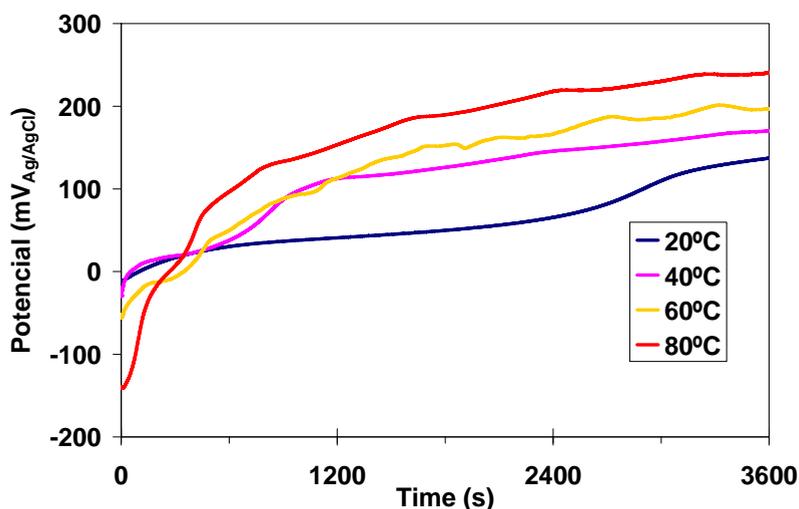
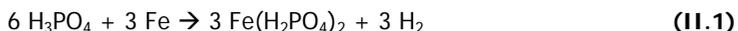
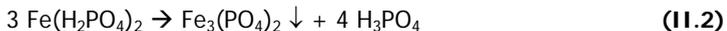


Figura II. 7. Evolución del potencial a circuito abierto del Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl a las distintas temperaturas.

La evolución del potencial a circuito abierto del Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl a las distintas temperaturas, muestra un incremento de los valores de potencial con el tiempo. Este incremento, observado durante el tiempo de inmersión en la disolución, se atribuye al crecimiento de la capa de Cr_2O_3 previamente formada sobre el electrodo antes de la inmersión, debido al contacto de la superficie del metal con el aire. En este sentido, el Alloy 31 posee un 26.75% Cr y, puesto que el Cr es un elemento muy pasivable, el crecimiento de esta capa resulta de la interacción de la aleación con el electrolito [6-8], la cual crece hasta que su espesor es estable en la disolución de ácido fosfórico impuro; momento en el que el valor de OCP se estabiliza.

Así pues, el cromo podría considerarse como el principal elemento pasivable en esta aleación. También los fosfatos presentes en la disolución pueden precipitar con las especies de hierro disueltas, formando así fosfatos de hierro, ya que estos compuestos se caracterizan por una baja solubilidad [9],[10]. Esta precipitación de fosfatos de hierro tiene lugar en la interfase [11], donde se dan las siguientes reacciones:





En disoluciones de ácido fosfórico, debido a la baja capacidad oxidativa de la superficie que se forma sobre los aceros inoxidables [12], se produce mayoritariamente la formación del compuesto de fosfato soluble $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ siguiendo la **reacción (II.1)**. Este compuesto evoluciona a través de la **reacción (II.2)** formando el precipitado de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, el cual es el responsable de la película externa porosa que se forma sobre la superficie del Alloy 31.

Los aceros inoxidables de tipo austenítico poseen, de acuerdo con lo indicado anteriormente, una buena resistencia a la corrosión debido a la formación de una película fina sobre su superficie. Algunos autores [13, 14] propusieron un modelo para la formación de películas pasivas sobre aceros inoxidables en medio ácido. Este modelo sostiene que la película pasiva consiste en tres capas: una primera capa enriquecida en níquel sobre la interfase capa/metal, sobre ésta se forma una capa de óxido de cromo, Cr_2O_3 y, finalmente se forma una capa de hidróxido como película externa. En el sistema ácido fosfórico-Alloy 31 esta última capa sería la correspondiente a los fosfatos de hierro que han precipitado sobre la superficie del acero, formando así la película porosa más externa, tal como se estudia con más detalle en los siguientes capítulos de la Tesis.

Los registros de OCP obtenidos en las tres disoluciones de trabajo durante la hora del ensayo, se desplazan con el tiempo hacia valores más nobles, lo que indica que el Alloy 31 es capaz de formar una estructura de película pasiva, que contribuye a sus propiedades protectoras frente a la corrosión. En los capítulos siguientes se comprueba tanto la estabilidad como las propiedades de esta película.

De manera simultánea a los registros de potencial se tomaron las imágenes inicial y final de la superficie del Alloy 31. Estas imágenes mostraron que no existía apenas diferencia en la superficie de las probetas ensayadas para ninguna de las disoluciones empleadas. A modo de ejemplo en la **Figura II. 8** se presentan las imágenes obtenidas para la disolución 0.06% KCl a 80 °C.

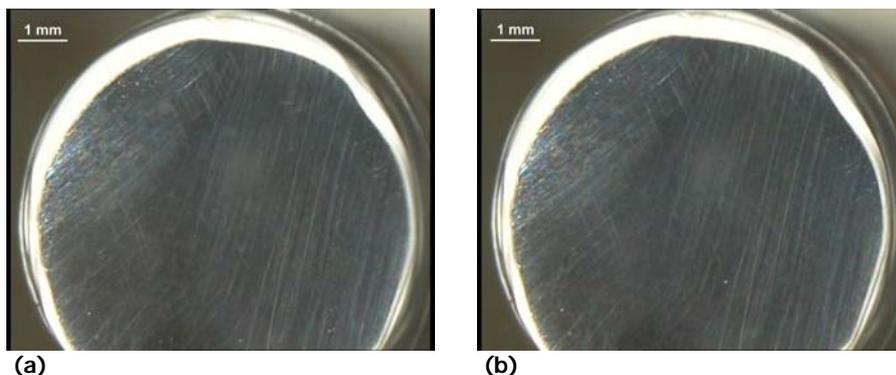


Figura II. 8. Imágenes del Alloy 31 adquiridas al inicio **(a)** y al final **(b)** del ensayo a circuito abierto, con la disolución de ácido fosfórico 0.06% KCl a 80 °C (7.5X).

A pesar de que las imágenes mostradas fueron adquiridas bajo las condiciones de temperatura que, en principio serían las más severas en la disolución 0.06% KCl (a 80 °C), no se observan diferencias entre ambas imágenes. Este hecho implica, por un lado que la capa protectora formada sobre la superficie de los electrodos no es visible a través de la lupa estereoscópica utilizada durante los ensayos para visualizar los electrodos y, por otro, que el electrodo no se ve degradado, al menos de manera visible, por la existencia de esta capa.

A continuación, en la **Tabla II. 3**, se resumen los valores de los potenciales a circuito abierto (OCP) del Alloy 31 en cada una de las disoluciones a las temperaturas de 20, 40, 60 y 80 °C.

Tabla II. 3. Valores de OCP ($mV_{Ag/AgCl}$) del Alloy 31 en las disoluciones de H_3PO_4 40% contaminado con 2% H_2SO_4 y diferentes concentraciones de KCl y HF para las cuatro temperaturas de trabajo.

T (°C)	20	40	60	80
Disolución 0.06% KCl	133	168	198	239
Disolución 0.42% KCl	73	116	148	186
Disolución 0.06% KCl + 0.6% HF	220	277	302	320

Para observar más claramente el efecto que tienen sobre los valores de OCP, tanto la temperatura como la presencia de los iones agresivos cloruro y fluoruro, en la **Figura II. 9** se presenta la evolución de este parámetro.

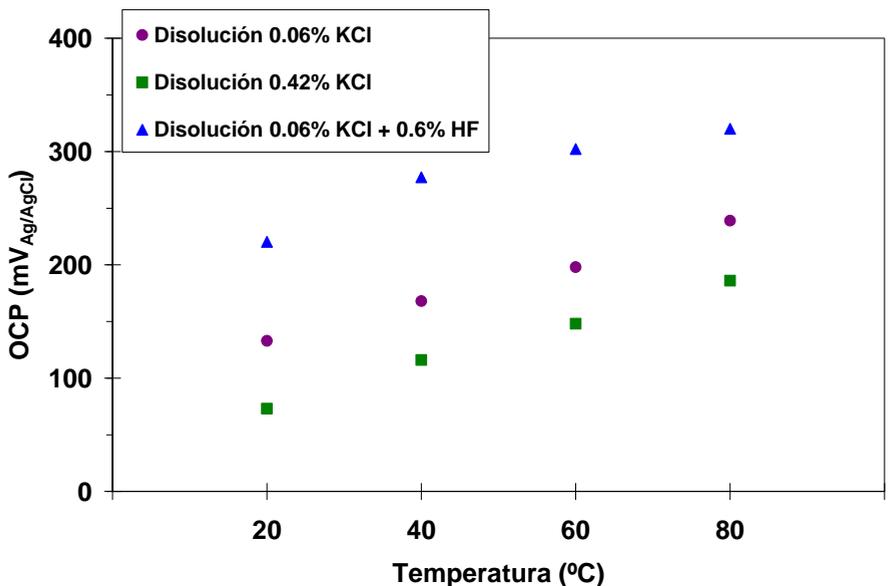


Figura II. 9. Evolución de los valores de OCP del Alloy 31 con la temperatura, en las distintas disoluciones de H_3PO_4 40% contaminado con 2% H_2SO_4 y diferentes concentraciones de KCl y HF.

En primer lugar, hay que destacar la influencia de la temperatura sobre los valores de OCP en las tres disoluciones de trabajo. Tal como se observa en la **Tabla II. 3** y en la **Figura II. 9** los valores de OCP aumentan con el aumento de la temperatura de trabajo, es decir se produce un desplazamiento hacia valores de potencial más nobles. El incremento de los valores de OCP con la temperatura se justifica porque, la temperatura favorece la cinética de las reacciones de corrosión [15-17]; aunque el incremento de la temperatura también favorece el crecimiento de la capa pasiva sobre la superficie de la aleación [18, 19], favoreciendo así el ennoblecimiento del metal [6].

En segundo lugar, la influencia de aumentar la concentración de cloruros, por un lado y el de adicionar iones fluoruro, por otro lado, produce efectos distintos sobre los valores de OCP para el Alloy 31.

El efecto de aumentar la concentración de cloruros, se estudia comparando los resultados de las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl. Así pues, se observa una ligera disminución en los valores de OCP con el aumento de la concentración de los iones cloruros. Sobre este aspecto hay que destacar que, diferentes estudios [7, 20] han demostrado que, los valores de OCP de un acero inoxidable son ligeramente más bajos cuando se trabaja en presencia de cloruros como impurezas, debido probablemente a la influencia que tienen estos iones agresivos para insertarse en la película pasiva, evitando que éste se pasive normalmente [21].

Respecto a los valores de potencial a circuito abierto obtenidos para las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl, éstos se encuentran dentro del rango de la zona pasiva de la curva potenciodinámica, la cual se presentará más adelante (**apartado 4.2.1**). Este hecho confirma que el Alloy 31 se pasiva de manera espontánea en ambas disoluciones y a las cuatro temperaturas estudiadas.

Por otro lado, el efecto que tiene la presencia de iones fluoruro (disolución 0.06% KCl + 0.6% HF) en el comportamiento del Alloy 31 es el de desplazar los valores de OCP hacia potenciales más nobles, indicando la formación de una capa protectora sobre la aleación. Esta tendencia se observa claramente, a partir de los resultados de la **Figura II. 9**, comparando los valores de OCP para la disolución 0.06% KCl con los de la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF.

Los valores de OCP obtenidos en la disolución que contiene fluoruros están cerca de la transición catódica-anódica de la curva potenciodinámica (**apartado 4.2.1.3**), es decir, cerca del potencial de corrosión E_{corr} . Este fenómeno indica que el Alloy 31 bajo estas condiciones, de manera espontánea, estaría más cerca del potencial de equilibrio. Comportamientos similares encontró *Sekine* [22] cuando estudió la influencia de la presencia de los iones fluoruros en el medio. Así pues, este aspecto sugiere que bajo las condiciones de potencial a circuito abierto, la superficie del Alloy 31 presentaría unas propiedades diferentes a las encontradas con las disoluciones que solamente contienen cloruros y en este caso, se estaría dificultando la formación de la película de óxido.

4.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ALLOY 31

Para conocer el comportamiento electroquímico del Alloy 31 en las diferentes disoluciones de trabajo, se realizan las correspondientes curvas de polarización. Las curvas potenciodinámicas cíclicas van a permitir estudiar la susceptibilidad a la corrosión del Alloy 31 en medio ácido fosfórico con diferentes concentraciones en impurezas, a través de los parámetros característicos del sistema metal-medio.

El estudio de las curvas potenciodinámicas para las dos disoluciones que sólo contienen cloruros se realiza de manera simultánea a la captación de imágenes, tal como se ha indicado en el **apartado 3.3.1**. De esta manera se pueden observar los cambios que sufre la superficie del electrodo en cada instante de la curva de polarización.

A continuación, se presentan las curvas potenciodinámicas obtenidas para las tres disoluciones de ácido fosfórico en estudio, a distintas temperaturas de trabajo.

4.2.1. Curvas potenciodinámicas cíclicas del Alloy 31 en disoluciones de ácido fosfórico contaminado

4.2.1.1. Disolución 0.06% KCl

En la **Figura II. 10** se muestran las curvas potenciodinámicas registradas para el Alloy 31 en la disolución de ácido fosfórico contaminada con 2% H₂SO₄ y 0.06% KCl, a las cuatro temperaturas en estudio (20, 40, 60 y 80°C).

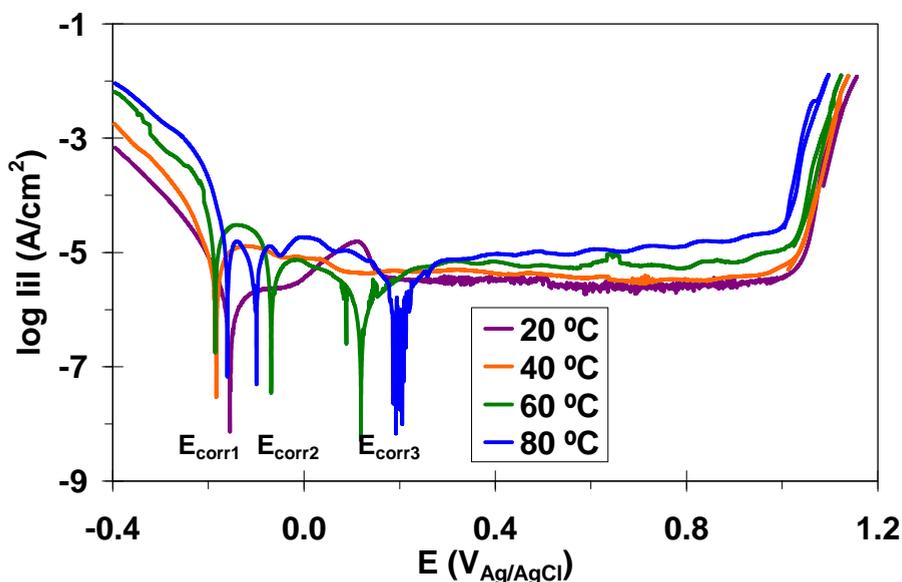


Figura II. 10. Curvas potenciodinámicas cíclicas del Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl a las temperaturas de 20, 40, 60 y 80 °C.

Tal como se observa en la **Figura II. 10**, todas las curvas obtenidas presentan la misma forma. En ellas se distinguen las zonas que se detallaron en el **apartado 1** para una curva potenciodinámica cíclica, y que permite la obtención de los parámetros electroquímicos característicos. Sin embargo, hay que señalar la aparición de tres potenciales de corrosión a las temperaturas de 60 y 80 °C, aspecto que se explica más adelante.

En general, en todas las curvas, desde el momento en que comienza el barrido potenciodinámico (-0.4 V), la densidad de corriente disminuye en la rama catódica hasta llegar al potencial de corrosión. A partir de este valor de potencial, la densidad de corriente vuelve a aumentar hasta alcanzar un valor prácticamente constante, cuyo valor corresponde con la densidad de corriente de pasivación y es el momento en el que empieza la zona pasiva. En todos los casos, la zona de pasividad abarca un amplio rango de potenciales, desde el potencial de corrosión correspondiente a cada temperatura, hasta aproximadamente los 1000 mV. A valores de potencial ligeramente superiores, la densidad de corriente aumenta bruscamente, lo que indica la disolución de la película pasiva llegando a la zona transpasiva de la curva.

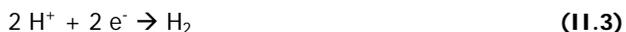
Un aspecto importante a señalar, respecto a la forma de estas curvas es, la ausencia de bucle de histéresis característico de la corrosión por picadura. Este hecho queda confirmado en el tramo final de la curva, en el que se observa que el barrido de potencial se invierte y éste vuelve, prácticamente por la misma rama.

Según *Gutierrez del Cid* [23], la ausencia de este bucle está relacionada con el fenómeno de corrosión generalizada. Por este motivo, no será posible obtener los parámetros característicos que miden la susceptibilidad del acero al ataque por picadura, ni su posterior repasivación. En el estudio realizado por estos autores, en presencia de cloruros en concentraciones similares a las utilizadas en esta investigación (400 ppm frente a los 380 ppm utilizados en este estudio, en la disolución 0.06% KCl), también se obtuvieron curvas potenciodinámicas sin bucle de histéresis a todas las temperaturas estudiadas.

La forma de las curvas de la **Figura II. 10** muestra que el Alloy 31 se pasiva a todas las temperaturas de trabajo, puesto que posee un amplio rango de potenciales en la zona de pasividad. Este hecho ocurre gracias a la formación sobre la superficie del Alloy 31 de una película protectora con una estructura de doble capa [24]. Está generalmente aceptado que la subcapa interna, a la cual se le atribuye el efecto pasivante, está constituida principalmente por óxido de cromo (III), mientras que la subcapa externa estaría compuesta por óxidos de hierro e hidróxidos de cromo y se ve más afectada por las condiciones externas, tanto en lo que respecta a su espesor como a su estequiometría. Sin embargo, en disoluciones de ácido fosfórico, la subcapa externa se forma, principalmente de fosfatos de hierro, como resultado de la interacción de los fosfatos presentes en el medio y el hierro de la aleación, dando lugar a una película porosa, fenómeno que se detalló en el **apartado 4.1**.

A pesar de la formación de una doble capa, la acción protectora la ejerce mayoritariamente el Cr_2O_3 formando la subcapa interna, ya que impide la circulación de grandes intensidades de corriente a través del electrodo. Por este motivo, en muchas ocasiones la bibliografía únicamente hace referencia a esta capa. Sin embargo, tampoco habría que olvidar que el Alloy 31 contiene un alto contenido en níquel (31.85%), el cual es capaz de contribuir a la resistencia a la rotura de la capa pasiva, puesto que la superficie del metal en contacto con la capa de óxido está enriquecida en este elemento, el cual se oxida con menos facilidad que el cromo y el hierro [19, 25].

Respecto a la influencia de la temperatura sobre las curvas de polarización la **Figura II. 10** muestra claramente que el aumento de la temperatura de trabajo provoca un aumento en la densidad de corriente. Este aumento de la densidad de corriente en la zona catódica, debido al hecho de que la temperatura favorece la reacción catódica, es consistente con los resultados obtenidos por otros autores [6, 7]. En esta región de potenciales se produce la reacción de evolución del hidrógeno (HER), la cual tiene lugar sobre la superficie del Alloy 31:



Así pues, como consecuencia de aumentar la temperatura de trabajo, el sobrepotencial, η , disminuye. Esto significa que, la diferencia entre el potencial real del electrodo y el potencial termodinámico (o de equilibrio) disminuye, conduciendo por tanto a que la **reacción (II.3)** se lleve a cabo más fácilmente.

Además, el aumento en la densidad de corriente catódica con la temperatura parece ser el responsable del desplazamiento de los potenciales de corrosión hacia valores más nobles. Por otro lado, también se produce un aumento en los valores de densidades de corrientes anódicos. No obstante, la temperatura también favorece las reacciones de oxidación, o disolución anódica del material [15-17], lo que se traduce en el aumento de la densidad de corriente en la zona anódica y, por lo tanto, mayores valores de la densidad de corriente de pasivación, i_p . En el **apartado 4.2.3** de este capítulo se explica con más detalle la influencia de la temperatura sobre los parámetros electroquímicos característicos, obtenidos a partir de las curvas potenciodinámicas.

Respecto a la forma que presentan las curvas a 60 y 80 °C, en las que se destaca la presencia de tres picos en la zona del potencial de corrosión, otros autores también mostraron en sus resultados la presencia de tres potenciales de corrosión para cromo y aceros inoxidable en medio ácido [26] y en disoluciones ácidas que contenían cloruros [27-31]. Este comportamiento es un indicativo de que se trata de un sistema pasivo inestable, el cual puede explicarse a partir de la teoría del potencial mixto, del mismo modo que han realizado algunos autores [29-31].

Según las representaciones de la **Figura II. 10**, a potenciales bajos, la reacción de evolución del hidrógeno (HER) domina y se registran densidades de corriente catódicas. En el primer potencial de corrosión, E_{corr1} , la densidad de corriente catódica se iguala con la densidad de corriente anódica y esto da un potencial de corrosión estable. A potenciales entre E_{corr1} y E_{corr2} la densidad de corriente anódica es mayor que la densidad de corriente catódica y, en esta zona, se obtiene una densidad de corriente neta anódica. Después de esta transición activa-pasiva, por encima del E_{corr2} , la densidad de corriente parece aumentar muy ligeramente pero rápidamente presenta otro descenso brusco y se convierte de nuevo en catódica.

Este comportamiento ha sido atribuido al avance de la HER sobre la superficie pasiva del material, con una velocidad mucho mayor que la velocidad de disolución de la capa pasiva [27]. Sin embargo, la generación del catión metálico que afecta sobre la polarización catódica, también podría influir en este comportamiento observado en los potenciales de corrosión.

Así pues, de acuerdo con la teoría del potencial mixto, el estado estacionario de corrosión se da a potenciales en los que la velocidad de reducción del H^+ , i_{red} , es igual a la velocidad de disolución del metal, i_{ox} . De ese modo, se puede escribir que, la densidad de corriente aplicada durante la polarización anódica, i_{net} , corresponde a la suma entre i_{red} e i_{ox} [29, 31], de acuerdo con la **expresión (II.4)**:

$$i_{net} = i_{red} + i_{ox} \quad \text{(II.4)}$$

Tal como se observa en la **Figura II. 11**, donde se presentan las curvas de polarización ideales del Alloy 31, solamente los potenciales de corrosión, E_{corr1} y E_{corr3} marcados en dicha representación, satisfacen esta condición. El primero de ellos, E_{corr1} tiene lugar en la región activa de la curva de polarización y el otro, E_{corr3} en la zona de pasividad.

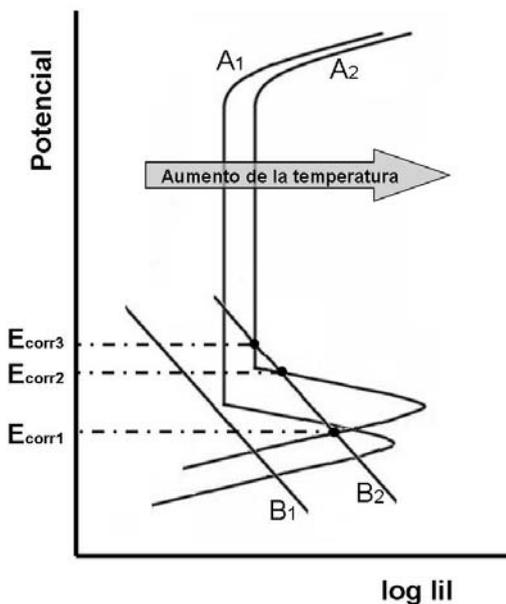


Figura II. 11. Esquema de las curvas de polarización ideales para el Alloy 31 en disolución de ácido fosfórico impuro a diferentes temperaturas.

Las curvas marcadas como A_i representarían la curva de polarización anódica ideal, para un sistema de estas características, mientras que las rectas B_i representan la reacción catódica ideal para la reducción del H⁺. Según esta representación, la curva de polarización presentada como A₁ muestra un solo punto de intersección con la recta de la reacción catódica ideal, B₁. Este comportamiento coincide con el observado a las temperaturas de 20 y 40 °C en el que solamente se observa un potencial de corrosión, representado por la intersección de ambas líneas. Además en este sistema, la intersección de las curvas catódicas en la zona activa de las curvas anódicas ideales indicaría una corrosión generalizada de la superficie del electrodo [32].

Por otro lado, la curva A₂ sería la curva de polarización anódica correspondiente a las temperaturas de 60 y 80 °C, en las que se tiene una mayor descarga de H₂ (**reacción II.3**) y en las que aparecen los tres potenciales de corrosión, los cuales aparecen marcados como los potenciales de corrosión, E_{corr1}, E_{corr2} y E_{corr3}. El primero de los potenciales se observa en la región activa, el segundo en la transición activa-pasiva y el tercero en la región pasiva del sistema metal-medio. El origen de la pendiente negativa en la densidad de corriente neta

aplicada, a las temperaturas de 60 y 80 °C, puede entenderse más fácilmente a partir de la ampliación de la **Figura II. 11** para estas condiciones, **Figura II. 12**.

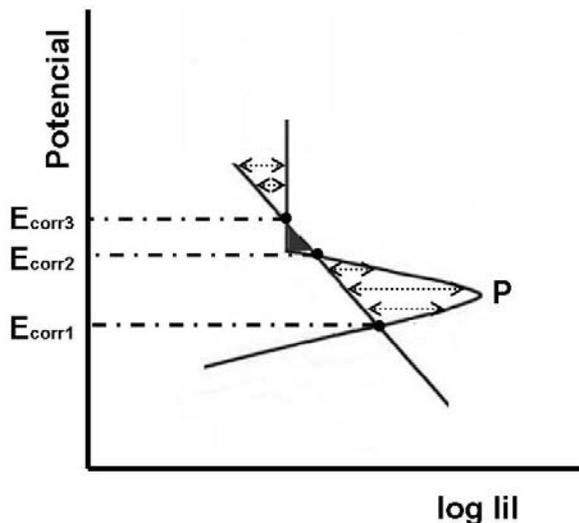


Figura II. 12. Esquema de las curvas de polarización ideales para el Alloy 31 en disolución de ácido fosfórico impuro a 60 y 80 °C.

Durante el proceso de polarización, se cumple la condición de la **expresión (II.4)** para la densidad de corriente neta aplicada, la cual se representa en la **Figura II. 12** mediante flechas horizontales. Cuando empieza el barrido potenciodinámico, a medida que el potencial se hace más noble, i_{net} aumenta hasta el punto P, a partir de ahí disminuye hasta el E_{corr2} . A potenciales mayores a E_{corr2} , el signo de la densidad de corriente aplicada cambia a valores negativos, ya que entre E_{corr2} y E_{corr3} se cumple que: $i_{red} > i_{ox}$ (zona gris sombreada en el diagrama). Esta densidad de corriente negativa se mantiene hasta E_{corr3} , donde de nuevo se hace igual a cero. Cuando el potencial aumenta de E_{corr3} , i_{net} es de nuevo positiva.

Según *Qiao* [29], la concentración de H^+ afectaría considerablemente sobre el comportamiento que presentan las curvas de polarización en este sistema. En este estudio observó que el número de potenciales de corrosión que aparecían, descendía cuando lo hacía la concentración de iones H^+ . Hecho que relaciona además, el efecto de aumentar la temperatura con la aparición de los tres potenciales de corrosión. En este sentido, dado que

el aumento de la temperatura favorece la **reacción (II.3)** por la disminución del sobrepotencial, η , se produce entonces, una disminución de los H^+ presentes en el medio y un aumento del desprendimiento de H_2 . Este fenómeno queda confirmado con las imágenes tomadas durante los ensayos potenciodinámicos (**Figura II. 13**), en los que se observa cómo el aumento de la temperatura favorece el desprendimiento de burbujas sobre la superficie del electrodo, asociado a la reacción de evolución del hidrógeno. Estas imágenes fueron tomadas simultáneamente al registro de las curvas potenciodinámicas en la región catódica, concretamente en los $-0.3 V_{Ag/AgCl}$.

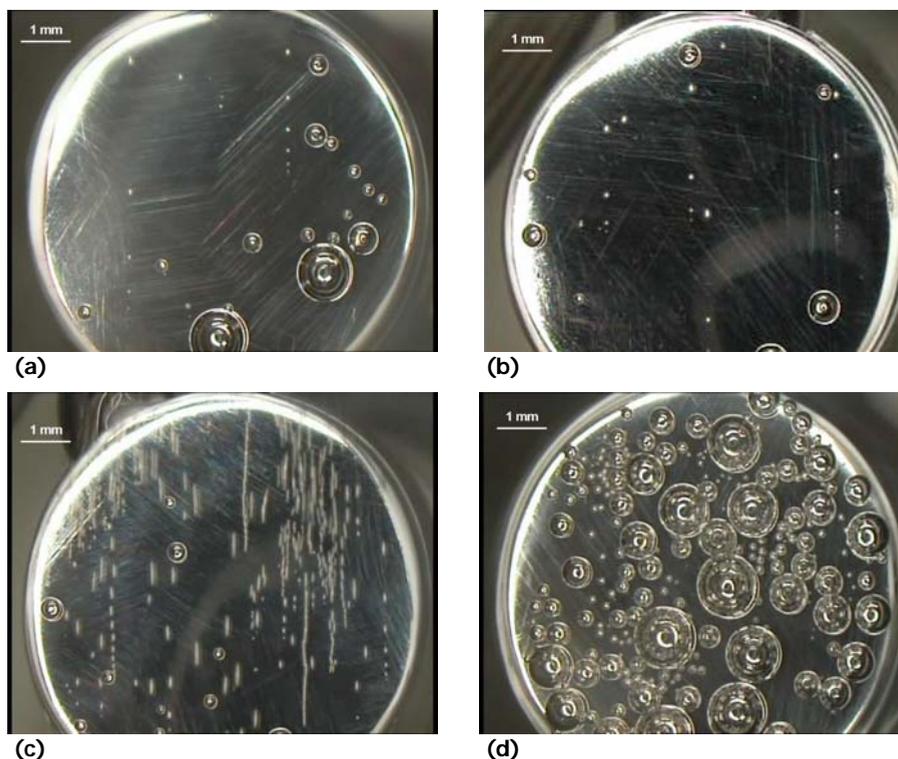


Figura II. 13. Imágenes adquiridas del Alloys 31 en la disolución de ácido fosfórico 0.06% KCl a 20 (a), 40 (b), 60 (c) y 80 °C (d) a $-0.3 V_{Ag/AgCl}$ (7.5X).

Así pues, la aparición de los tres potenciales de corrosión a las temperaturas más elevadas (60 y 80°C) es debido a que, en función de qué reacción domine (la anódica o la catódica) y sobre qué superficie (fresca o pasiva) aparecen tres potenciales de corrosión (y sus respectivas densidades de corriente de corrosión) diferentes. Durante el primer potencial de corrosión, la reacción de reducción del protón tiene lugar sobre la superficie del

material parcialmente pasivada, mientras que durante el último potencial de corrosión, la reducción de los protones tiene lugar en la superficie pasiva de la aleación.

Con todo esto, del registro de las curvas de polarización del Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl a diferentes temperaturas, se concluye que el Alloy 31 presenta un estado pasivo inestable a las temperaturas de 60 y 80 °C. Aunque las curvas obtenidas bajo estas condiciones muestran una zona de pasividad bastante amplia y, en las que se observan unos valores de densidad de corriente prácticamente constante, característico de esta zona.

Por otro lado, hay que mencionar las pequeñas fluctuaciones que aparecen en el tercer potencial de corrosión. Estas fluctuaciones aparecen a las temperaturas de 60 y 80 °C, las cuales presentan las densidades de corriente más bajas en este punto. Estas interferencias en el potencial de corrosión, impiden que se pueda utilizar el método de las pendientes de Tafel para obtener los valores de la densidad de corriente de corrosión correspondiente al potencial de corrosión. Lo mismo ocurre con las curvas en las que el proceso anódico representa la disolución de la película pasiva. Por estos motivos, las densidades de corriente de corrosión obtenidas a partir de las curvas potenciodinámicas, se realiza a partir de la intersección de la línea catódica de Tafel con el potencial de corrosión.

Durante las medidas realizadas en los ensayos potencioestáticos, las cuales se detallan en el **Capítulo III**, en algunos casos también se observó la presencia de pequeñas oscilaciones en la densidad de corriente dentro de la región de pasividad. Estas oscilaciones son un indicativo de la aparición de picaduras metaestables sobre la superficie del material. De hecho, algunos autores [33, 34] defienden que el crecimiento de las picaduras formadas en aceros inoxidable, en contacto con soluciones que contienen cloruros, tiene lugar en dos estados consecutivos, de carácter metaestable y estable. Por debajo del potencial de picadura, la picadura nuclea y comienza su crecimiento, de forma que la corriente aumenta por encima de la corriente pasiva. Tras un corto periodo de tiempo, la picadura metaestable puede repasarse y la corriente disminuye rápidamente a los niveles de la corriente pasiva original. Por este motivo, las inestabilidades debidas a las picaduras metaestables tienen el perfil característico de un incremento de la densidad de corriente con una aguda disminución de la misma. En el caso en que la repasación espontánea no fuera posible, las picaduras se convertirían en estables y éstas crecerían de forma autocatalítica.

Simultáneamente al registro de las curvas, se tomaron las imágenes de la superficie del electrodo, mediante el sistema de adquisición de imágenes. La **Figura II. 14** muestra, a modo de ejemplo dos imágenes de la superficie del electrodo en esta disolución y bajo las condiciones de temperatura más severas (80 °C). Estas imágenes corresponden a la zona catódica de la curva (a) justo antes del potencial de corrosión y a la zona transpasiva (b).

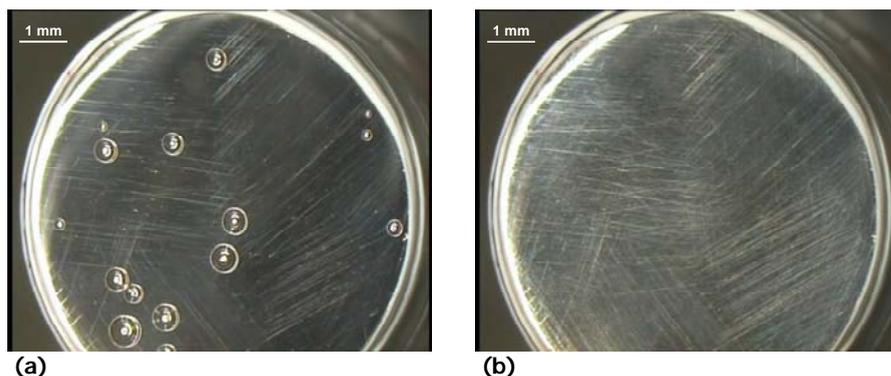


Figura II. 14. Imágenes instantáneas de la superficie del electrodo en la disolución 0.06% KCl tomadas en la zona catódica ($-0.3 V_{Ag/AgCl}$) (a) y en la zona transpasiva de la curva de polarización ($1.06 V_{Ag/AgCl}$) (b) a 80 °C (7.5X).

En las imágenes de la **Figura II. 14** se puede apreciar que la superficie del electrodo no está excesivamente dañada y que, no existe daño localizado. No obstante, el cambio de color de la superficie al final del barrido (imagen b), puede atribuirse al fenómeno de corrosión generalizada. Así pues, estas imágenes confirman la forma de las curvas potenciodinámicas sin bucle de histéresis obtenidas para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl.

Aunque a priori, la presencia de cloruros en la disolución ácida sugiere la aparición de corrosión por picadura, tanto la forma de las curvas obtenidas como las imágenes realizadas mediante microscopía óptica revelan una superficie de la aleación, prácticamente sin daños. Para poder apreciar mejor los posibles cambios producidos en la superficie del electrodo, se tomaron las imágenes del mismo, al principio y al final de cada ensayo potenciodinámico. La **Figura II. 15** muestra las imágenes adquiridas con el microscopio óptico *LEICA DM* para la disolución 0.06% KCl a las distintas temperaturas.

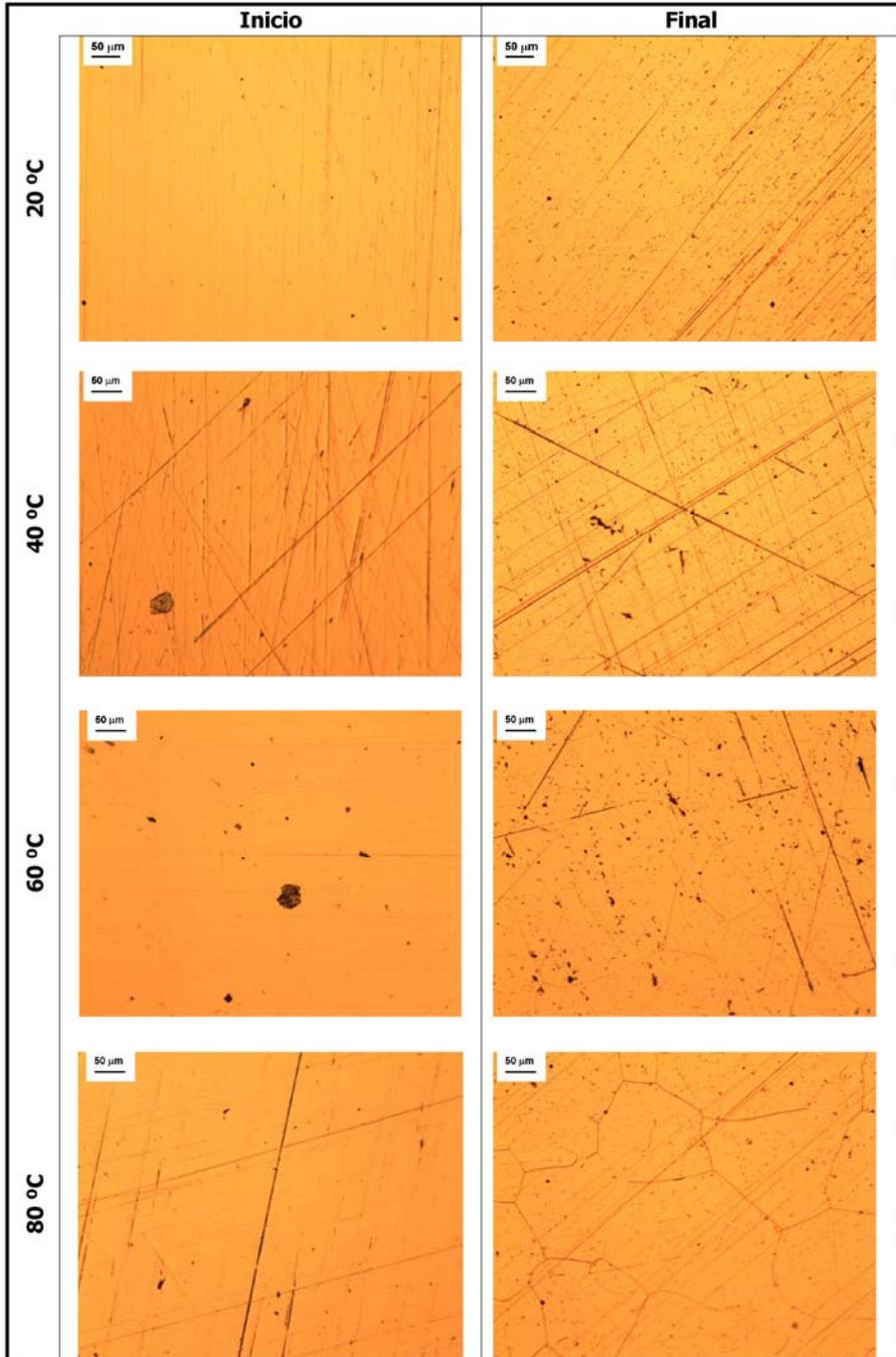


Figura II. 15. Imágenes del Alloy 31 obtenidas mediante microscopía óptica a distintas temperaturas, antes y después del barrido potenciodinámico en la disolución de ácido fosfórico 0.06% KCl (100X).

Las fotografías del Alloy 31 realizadas antes de someter la muestra al barrido potenciodinámico demuestran la existencia de pequeñas imperfecciones, así como marcas sobre la superficie, como consecuencia del proceso de pulido que se realizaba a la muestra antes de cada ensayo.

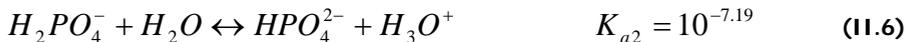
Las imágenes después del ensayo de la aleación demuestran que la superficie de la misma a 20 y 40 °C apenas ha sido atacada. Sin embargo, las imágenes correspondientes a las temperaturas de 60 y 80 °C, delatan la presencia de pequeños puntos de color sobre la superficie del electrodo, los cuales podrían relacionarse con la aparición de pequeñas picaduras metaestables, que posiblemente hayan aparecido durante el proceso de polarización. Pero, hay que resaltar el hecho de que se revelen los bordes de grano de aleación bajo las temperaturas más elevadas, lo que indica que la superficie de la aleación ha sido ligeramente dañada.

Así pues, en estas imágenes se observa el efecto perjudicial que tiene la temperatura sobre la aleación. En este sentido, cabe destacar además que, a las temperaturas mayores se revelan los granos austeníticos típicos de esta aleación, por lo que el electrodo bajo estas condiciones de trabajo sería más vulnerable a que la superficie sea dañada.

A pesar de las condiciones más severas en la disolución (80 °C), los resultados revelan que el Alloy 31 presenta la capacidad de protegerse frente a este medio. Este hecho confirma pues, que la película pasiva formada sobre la aleación es capaz de mantenerse adherida al mismo y de protegerlo frente a las condiciones externas de temperatura, medio ácido, así como de presencia de iones cloruro y sulfato.

Aunque son numerosos los estudios que aseguran que la corrosión por picadura se inicia con la presencia de los iones cloruro [15, 34-39]; cuando se trabaja en medio de ácido fosfórico las picaduras no progresan, debido posiblemente a la capacidad de repasivación de los fosfatos. Según los resultados que obtuvo *Lakatos* [10], las picaduras formadas durante el proceso de polarización, se repasivan muy fácilmente debido a la presencia de fosfatos en la disolución.

La influencia del ácido fosfórico en la repasivación de las picaduras metaestables se puede entender a partir de las reacciones de disociación del mismo en disolución acuosa:



La disolución anódica de la aleación conduce a un aumento de la acidez en el interior de la picadura, debido a la presencia de protones en el interior de la misma. Los protones presentes en esta zona reaccionan con el fosfato procedente de la disolución y se consigue que la acidez sobre las picaduras disminuya. De esta manera, la velocidad de propagación de las picaduras disminuye, éstas son capaces de repasivarse, reparándose la capa pasiva como consecuencia del papel autopasivante de los fosfatos presentes en el medio.

De acuerdo con el pH de la disolución de trabajo (pH = 0.4), el sistema en estudio se rige por el **equilibrio (11.5)** y por tanto las picaduras se repasivan espontáneamente ya que existe un aporte continuo de fosfatos. De esta forma, la picadura no progresa sobre la superficie del electrodo.

Además, la estabilidad que presenta esta aleación frente a la corrosión, también podría explicarse atendiendo a la composición química del acero. Y es que, éste es, de hecho, un aspecto muy importante y que influye en la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable. Su comportamiento está condicionado por el efecto sinérgico del contenido en molibdeno, cromo y nitrógeno. En este sentido, varios estudios [20, 35, 40] han demostrado que la estabilidad de la capa pasiva, así como la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable, se ve mejorada cuando se incrementa el contenido de cromo, níquel y molibdeno en la aleación. El Ni es capaz de reducir la velocidad de corrosión [21] y un alto contenido en Mo en los aceros inoxidable aumenta la resistencia contra el daño localizado [41]. El papel del Ni y del Mo, en aceros inoxidable a potenciales anódicos y en medio ácidos, es el de estabilizar la película pasiva y eliminar los sitios activos sobre la superficie que podrían inducir a la formación de picaduras [21]. Aunque según los resultados publicados por *Pardo* [35], el Mo parece que tiene un doble papel sobre la resistencia a la corrosión generalizada, ya que éste modifica la composición de la película

pasiva y, la disolución de los sitios activos con la formación de óxidos insolubles. En este sentido, el alto contenido en Mo junto con las condiciones de acidez extrema de la disolución ($\text{pH} < 1$) favorece la formación del óxido de molibdeno insoluble MoO_3 y la inserción de este compuesto en la película de óxido reduce la velocidad del proceso de corrosión [35].

4.2.1.2. Disolución 0.42% KCl

Las curvas potenciodinámicas cíclicas del Alloy 31 en la disolución más concentrada de cloruros, se muestra en la **Figura II. 16** para las cuatro temperaturas estudiadas.

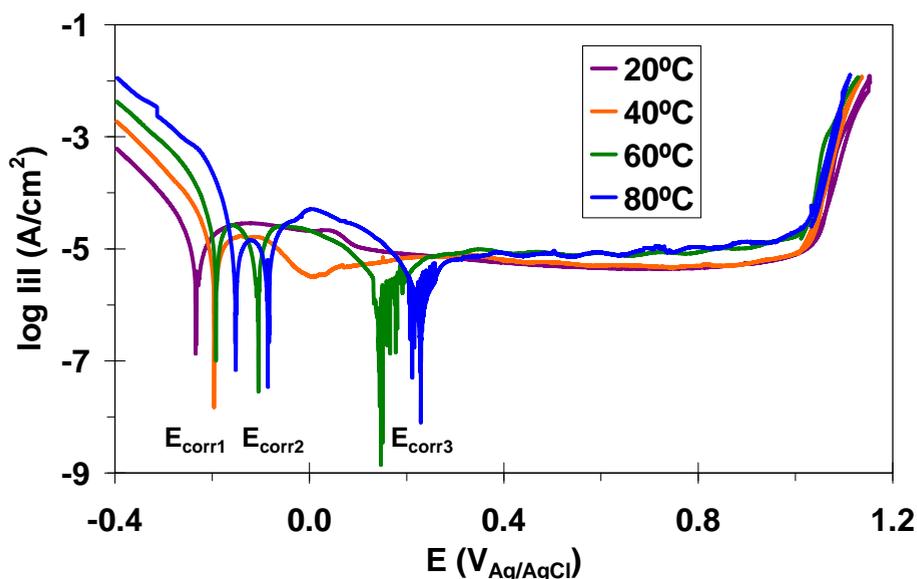


Figura II. 16. Curvas potenciodinámicas cíclicas del Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl a 20, 40, 60 y 80 °C.

El aspecto que presentan estas curvas coincide con el descrito para la disolución 0.06% KCl en el **apartado 4.2.1**. En éstas se distingue un primer tramo en el cual la densidad de corriente disminuye, correspondiente a la zona catódica, a continuación la densidad de corriente cambia de signo indicando el potencial de corrosión (E_{corr}). En este punto se distingue la transición catódica-anódica, puesto que a partir de E_{corr} , la densidad de corriente empieza a aumentar hasta alcanzar un valor aproximadamente constante,

característico de la zona anódica. Finalmente, un aumento brusco de la densidad de corriente indica la rotura de la película pasiva en la región transpasiva. Estas curvas también muestran que, en el tramo final del registro, al invertir el barrido de potenciales, no existe bucle de histéresis, del mismo modo que se había observado en los registros de la disolución 0.06% KCl. También la presencia de tres potenciales de corrosión a las temperaturas de 60 y 80 °C, se observa en el comportamiento electroquímico del Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl.

El efecto que tiene la temperatura en esta disolución es muy similar, registrándose un aumento de la densidad de corriente en la zona catódica y anódica con el aumento de la temperatura.

El aumento de la densidad de corriente con la temperatura en el primer tramo del registro (zona catódica), se atribuye a la disminución del sobrepotencial necesario para que se lleve a cabo la reacción de evolución del hidrógeno (**reacción II.3**). Es decir, el aumento de la temperatura favorece la evolución de esta reacción sobre la superficie del material fresco.

Además, tal como se ha mencionado en el apartado anterior (**4.2.1.1**), la temperatura también favorece las reacciones de oxidación, motivo por el cual la densidad de corriente en la zona anódica es ligeramente mayor con el aumento de la temperatura. A pesar de esta tendencia, hay que destacar que en todas las curvas se observa un valor aproximadamente constante de la densidad de corriente de pasivación.

Como ejemplo representativo de lo que sucede en la superficie de los electrodos cuando se trabaja con la disolución más concentrada de cloruros (disolución 0.42% KCl), en la **Figura II. 17** se presentan las imágenes tomadas a 80 °C en dos puntos de la curva de polarización: antes del potencial de corrosión (imagen a) y en la zona transpasiva (imagen b), en las que no muestra daño de la superficie.

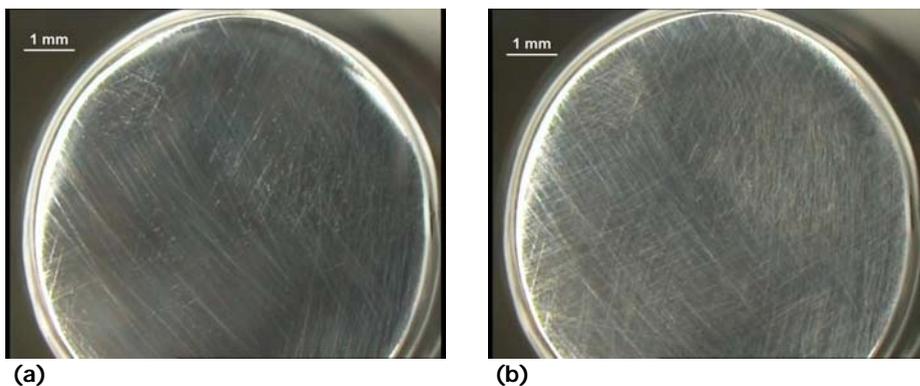


Figura II. 17. Imágenes instantáneas de la superficie del electrodo en la disolución 0.42% KCl tomadas en la zona catódica ($-0.3 V_{Ag/AgCl}$) **(a)** y en la zona transpasaiva de la curva de polarización ($1.05 V_{Ag/AgCl}$) **(b)** a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (7.5X).

Finalmente, las imágenes de la **Figura II. 18** muestran las fotografías de la superficie del electrodo tomadas mediante el microscopio óptico *LEICA DM*. Estas fotografías fueron tomadas antes y después del barrido potenciodinámico, de esta manera se puede apreciar más claramente los cambios sobre la superficie del electrodo.

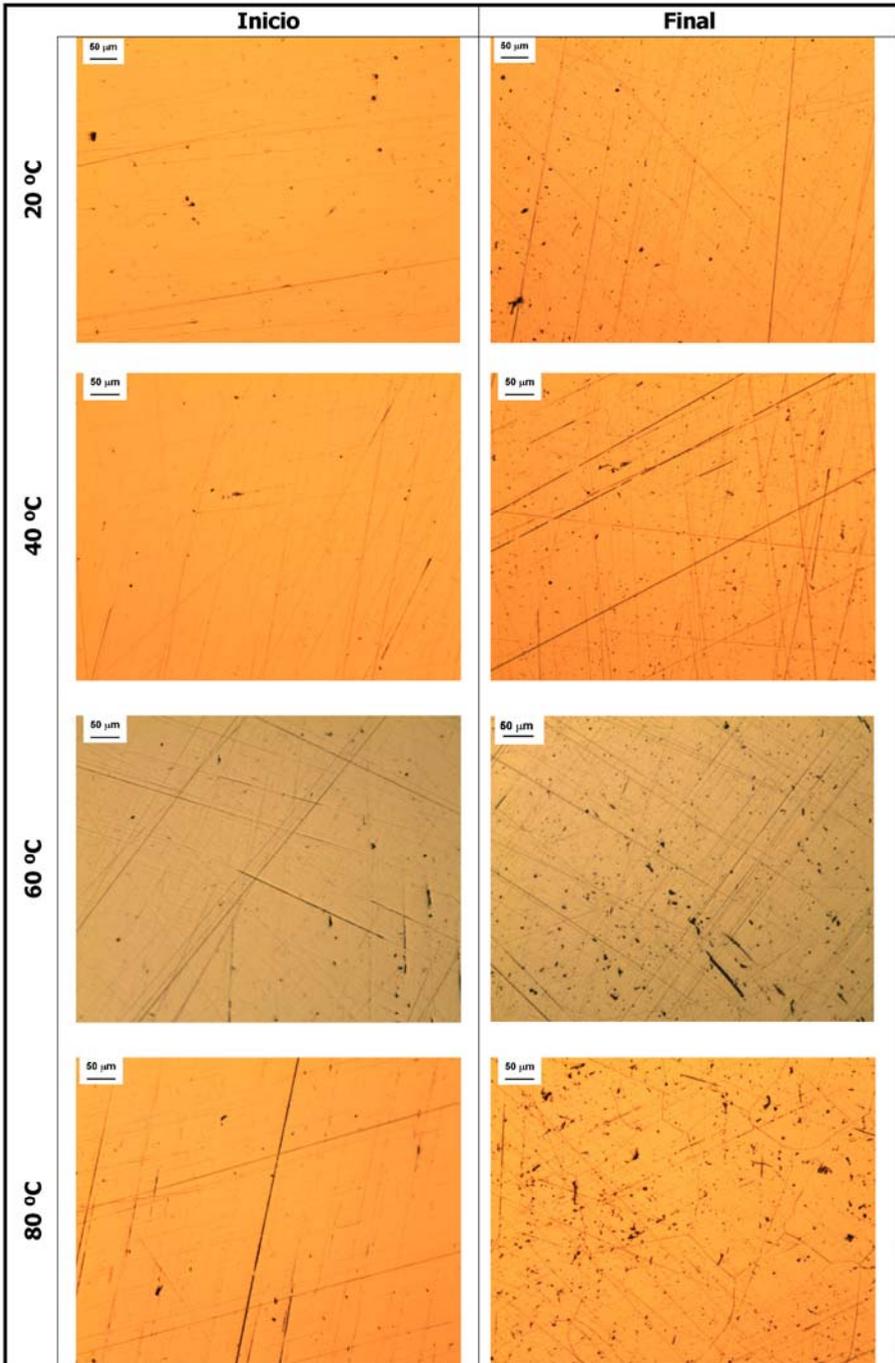


Figura II. 18. Imágenes del Alloy 31 obtenidas mediante microscopía óptica a distintas temperaturas, antes y después del barrido potenciodinámico en la disolución de ácido fosfórico 0.42% KCl (100X).

Las fotografías de la superficie del Alloy 31, tomadas después del ensayo, apenas muestran daño por corrosión a las temperaturas de 20 y 40 °C. No obstante, y del mismo modo que ocurría con la disolución 0.06% KCl, a 60 y 80 °C se observa un ataque más severo sobre la superficie y se revelan los granos austeníticos.

Aunque el ataque sobre la superficie del Alloy 31 en esta disolución no es muy severo (**Figura II. 18**), sin embargo, las fotografías de los ensayos a 60 y 80 °C revelan un mayor ataque producido sobre la superficie del Alloy 31 bajo estas condiciones, que las observadas en la **Figura II. 15**. Este hecho confirmaría el efecto perjudicial, tanto de la temperatura, como de aumentar la concentración de los iones cloruro en el medio. A este respecto, hay que añadir que aunque ambos factores afectan notablemente a la estabilidad de la película pasiva, bajo las condiciones estudiadas en la disolución 0.42%KCl, la película pasiva que protege el acero inoxidable austenítico no se rompe [7].

De esta forma, la película pasiva que se ha formado sobre el Alloy 31, previamente al tratamiento y durante el proceso de polarización, posee la capacidad de mantenerse adherida al mismo y de protegerlo, aún cuando las condiciones del entorno puedan ser las más severas, elevada temperatura y concentración de cloruros.

4.2.1.3. Disolución 0.06% KCl + 0.6% HF

En la **Figura II. 19** se han representado las curvas potenciodinámicas cíclicas del Alloy 31 en la disolución que contiene iones fluoruro.

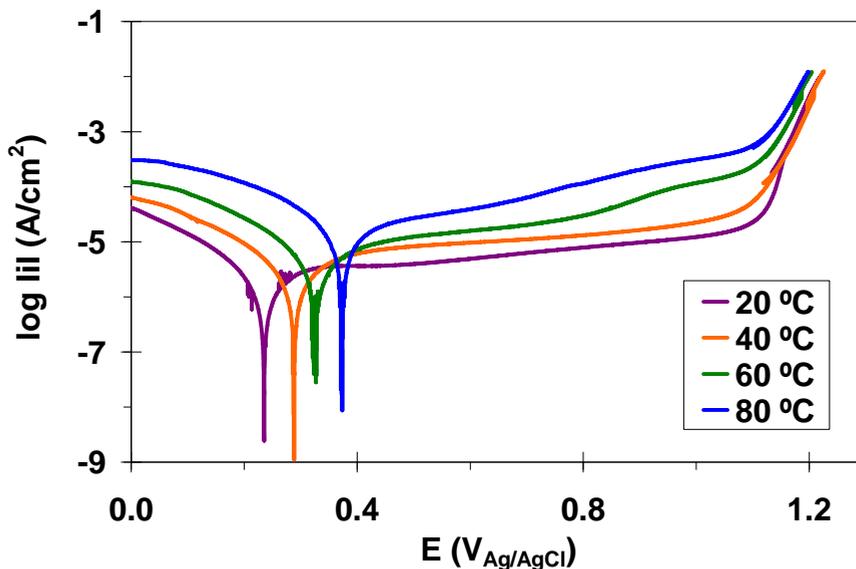


Figura II. 19. Curvas potenciodinámicas cíclicas del Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF a 20, 40, 60 y 80 °C.

Los resultados de los ensayos potenciodinámicos a distintas temperaturas en la disolución con fluoruros, muestra la forma típica de una curva de polarización. A medida que el potencial catódico aumenta, la densidad de corriente disminuye hasta el potencial de corrosión, delimitando así la zona catódica de la curva de polarización. A partir de este valor, la densidad de corriente vuelve a aumentar hasta alcanzar la densidad de corriente de pasivación. Sin embargo, en esta disolución se observa que, con el aumento de la temperatura se obtienen densidades de corriente que aumentan ligera y progresivamente en el rango de la zona de pasividad, este comportamiento es más evidente a 60 y 80 °C. Comportamientos similares observó *Blasco Tamarit* [6] en su estudio.

Las representaciones de la **Figura II. 19** confirman que, la temperatura favorece la reacción catódica, provocando un aumento de la densidad de corriente en esta zona con el aumento de la temperatura [6, 7]. La reacción de evolución del hidrógeno (HER) en esta zona se ve favorecida con la temperatura, como consecuencia de la disminución del sobrepotencial necesario para llevar a cabo dicha reacción. Además, la temperatura también favorece las reacciones de oxidación, asociadas a la disolución anódica del material. La presencia de iones agresivos (fluoruro y cloruro, así como sulfatos) acelera el proceso

anódico que, junto con el aumento de la temperatura, favorecen el efecto perjudicial que tienen ambos factores sobre el comportamiento electroquímico del Alloy 31. A las temperaturas más elevadas, la disolución anódica del material se favorece [7, 20, 21, 42], observándose además una disminución en la zona pasiva del material [43]. Así pues, es precisamente a las temperaturas más elevadas (60 y 80 °C) en las que se observa que la densidad de corriente en la zona de pasividad aumenta progresivamente con el aumento del potencial.

A diferencia de los resultados obtenidos para las disoluciones 0.06 y 0.42% KCl, en este caso no se observan los tres picos en la zona del potencial de corrosión. Este hecho sugiere a priori, que se trata de un sistema pasivo estable.

Otro aspecto que se repite, en las características de estas curvas cíclicas, es que no muestran ciclo de histéresis, lo cual indica a priori que durante el proceso de polarización no se forman picaduras. Aunque en este caso, debido a la configuración de la celda electroquímica, no fue posible obtener imágenes de la superficie del electrodo en tiempo real. No obstante para confirmar este hecho, se muestran las fotografías tomadas mediante microscopía óptica, antes y después de cada experiencia en la **Figura II. 20**.

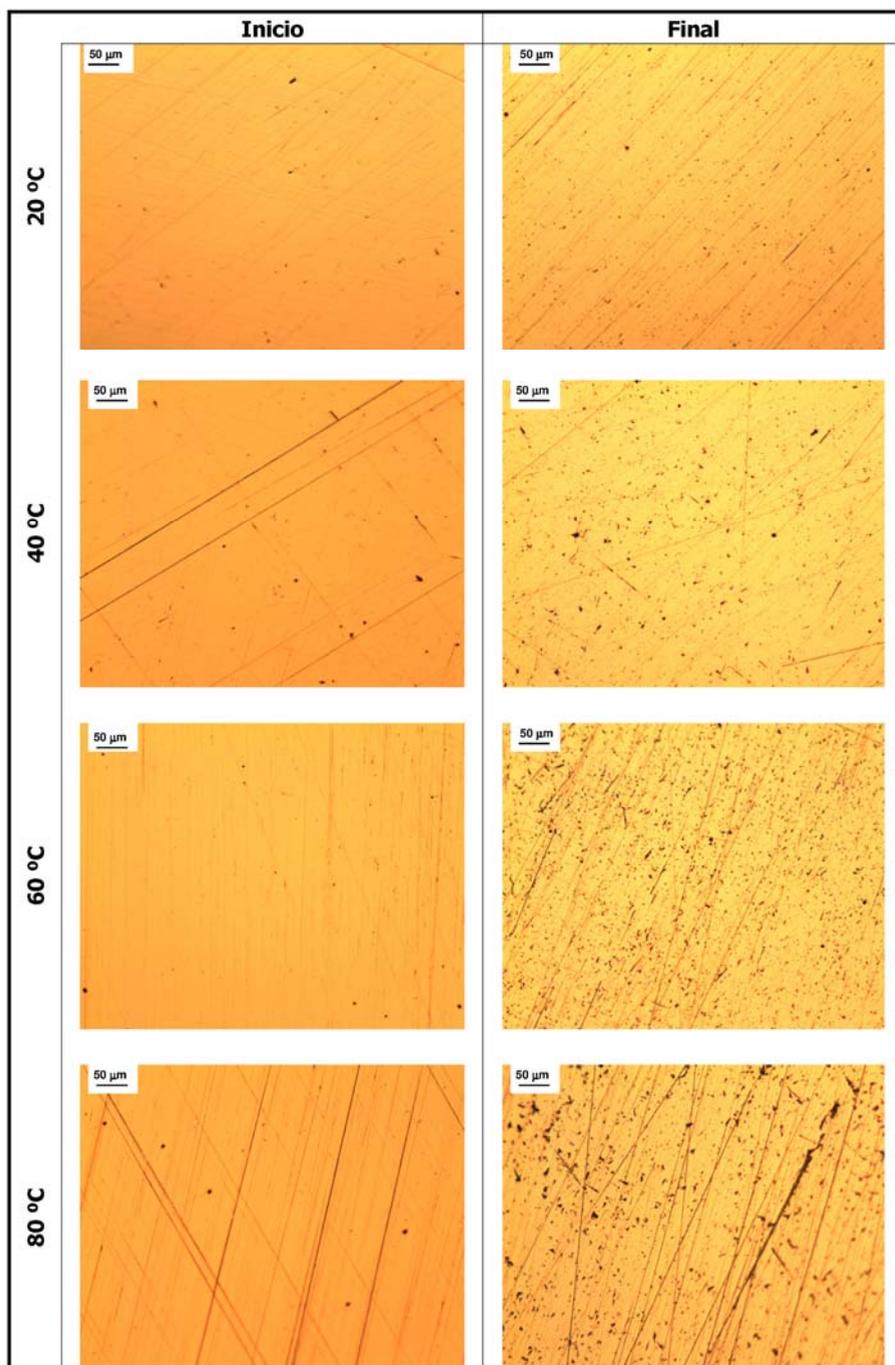


Figura II. 20. Imágenes del Alloy 31 obtenidas mediante microscopía óptica a distintas temperaturas, antes y después del barrido potenciodinámico en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF (100X).

Las fotografías tomadas antes del tratamiento de polarización muestran algunas imperfecciones, las cuales podrían asociarse al material. Las rayas o marcas que se observan son como consecuencia del proceso de pulido antes de someter la muestra al barrido potenciodinámico.

En general, las imágenes tomadas después de los ensayos muestran pequeñas picaduras sobre la superficie del material, las cuales revelan que el mecanismo de corrosión que sufre el Alloy 31 en esa disolución es localizada. Dicho efecto estaría asociado a la presencia de iones fluoruro en la disolución.

El estudio de la presencia de fluoruros como impureza en medio ácido sulfúrico realizado por *Stypula* [44] reveló que el tipo de ataque corrosivo depende de la composición química del acero inoxidable. Observó que la adición de F^- causa una fuerte disolución de la película pasiva en una aleación Cr-Ni-Si, mientras la corrosión es localizada en la aleación del tipo Cr-Ni-Mo-Cu. A partir de los resultados publicados por *Stypula* se puede deducir que el Alloy 31 podría sufrir ataque localizado, puesto que el comportamiento de dicha aleación podría compararse con una de Cr-Ni-Mo-Cu.

Sin embargo, las observaciones realizadas por otros autores revelaron que, la presencia de iones fluoruro conduce a una corrosión generalizada. En este sentido, *Tzaneva* [38] no detectó corrosión localizada trabajando en disolución 1M NaF y según *Strehblow* [45] los iones fluoruro presentan mayores valores de las constantes de estabilidad para sus complejos Fe^{3+} y Cr^{3+} , por tanto los iones fluoruro atacan a toda la superficie y no tienden a localizar el proceso de corrosión. Por otro lado, *Gutiérrez del Cid* [23] apuntó que en disoluciones con cloruros y fluoruros, la tendencia a la nucleación del ataque localizado aumentaba considerablemente y este fenómeno se asocia, por tanto con una corrosión generalizada.

A partir de las imágenes tomadas al final del barrido potenciodinámico (**Figura II. 20**) se deduce que el fenómeno de corrosión producido es debido a una disolución de la película pasiva, que conduce a la corrosión generalizada. Sin embargo, existen determinados puntos en los que dicho ataque podría ser localizado como consecuencia de la aparición de defectos en las imágenes tomadas.

No obstante estas observaciones, el aspecto de la superficie del Alloy 31 después del barrido potenciodinámico, muestra un ataque más severo del que se había observado con la disolución 0.06% KCl (**Figura II. 15**). Este aspecto sugiere que la agresividad, tanto de los iones cloruro como los fluoruro presentes en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF sobre la película pasiva del Alloy 31 es mayor que la observada con la disolución 0.06% KCl, ya que las imágenes de la **Figura II. 20** revelan que la presencia de picaduras sobre la superficie es mayor.

4.2.2. Influencia de los iones Cl^- y F^- sobre las curvas potenciodinámicas

Una vez presentadas las curvas de polarización del Alloy 31, bajo las diferentes temperaturas de trabajo (20, 40, 60 y 80 °C) en las tres disoluciones, en este apartado se evalúa, de forma cualitativa, la influencia de los iones agresivos Cl^- y F^- sobre las curvas.

A continuación se muestran (**Figura II. 21**) los registros potenciodinámicos del Alloy 31 en las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl, a las distintas temperaturas.

Según la **Figura II. 21**, el efecto de aumentar la concentración de cloruros en la disolución de ácido fosfórico apenas tiene influencia sobre las curvas de polarización. Las curvas obtenidas para el Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl presentan la misma forma que las obtenidas en la disolución 0.06% KCl. A potenciales bajos, se distingue claramente la zona catódica, a continuación la transición catódica-anódica, seguida de la zona de pasividad y finalmente la zona transpasiva, todas ellas características de las curvas de polarización. Además, el efecto de aumentar la temperatura a partir de 60 °C provoca, en ambas disoluciones, la aparición de los tres potenciales de corrosión, aproximadamente en la misma zona de la curva, indicando que el sistema es inestable en estos casos.

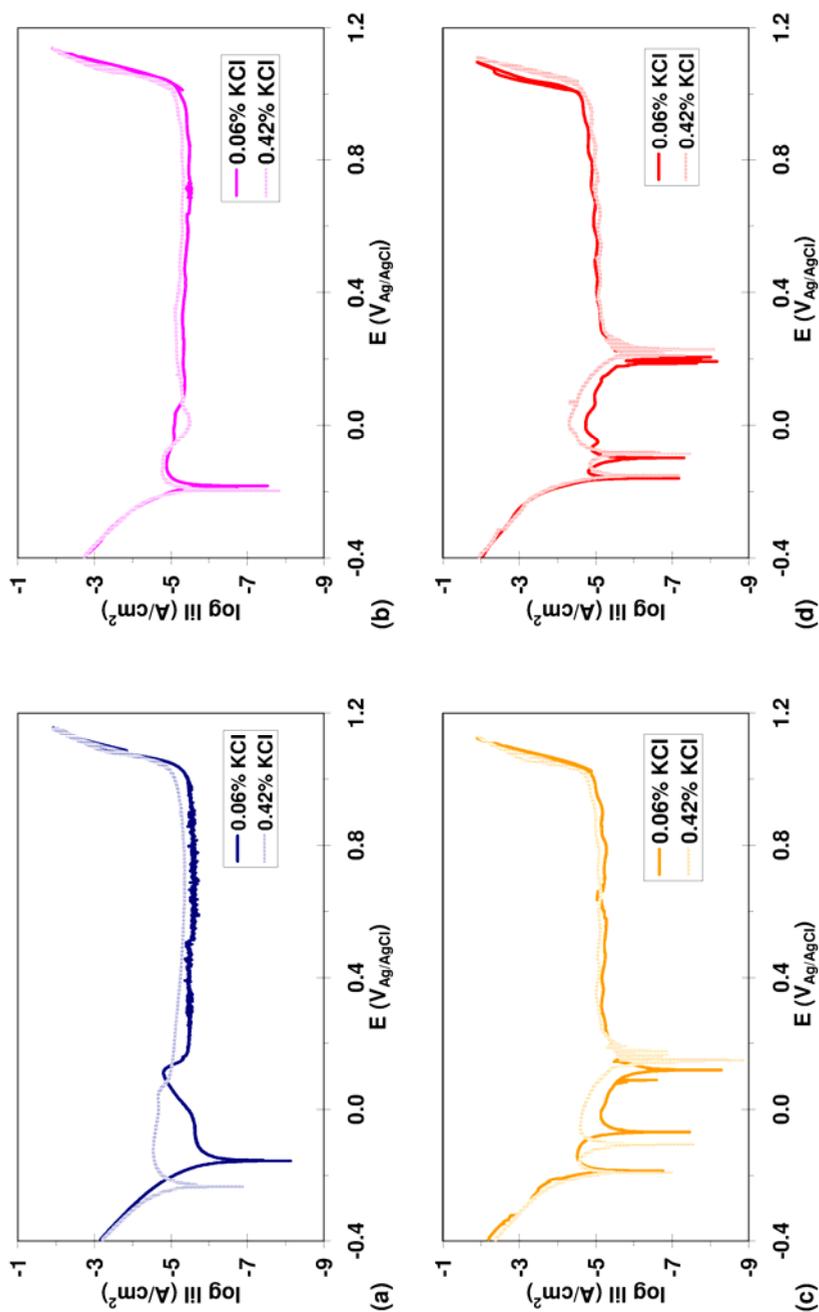


Figura II. 21. Comparación de las curvas de polarización cíclicas para el Alroy 31 en las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl a 20 (a), 40 (b), 60 (c) y 80 °C (d).

La presencia de una mayor concentración de Cl^- en el medio, no modifica la zona catódica, ya que en ambas disoluciones la rama catódica aparece prácticamente solapada. Este es un hecho evidente, ya que durante este tramo de potenciales, es la reacción de evolución del hidrógeno (**reacción II.3**) la que domina sobre la superficie activa del Alloy 31, tal como se ha explicado en el **punto 4.2.1.1**. Como consecuencia, en la zona de transición las diferencias entre las curvas de ambas disoluciones son mínimas.

La diferencia más significativa tras aumentar la concentración de KCl hasta 0.42%, se observa en la zona pasiva. En esta región, la densidad de corriente de pasividad aumenta ligeramente con la concentración de Cl^- debido a que los procesos de oxidación sobre la superficie del material se ven favorecidos bajo estas condiciones. Los aceros inoxidable han mostrado tener una buena resistencia en medios ácidos, aunque se ha demostrado que tanto los iones cloruros como los sulfatos, aceleran el proceso anódico debido a la alteración del estado pasivo de la aleación, lo que activa la disolución del metal [7, 20, 21, 42].

Este aspecto se confirma con las representaciones de las curvas potenciodinámicas en la **Figura II. 21**, donde se observa que la diferencia entre las curvas de ambas disoluciones empieza a partir de la transición catódica a anódica. De ese modo, las curvas para la disolución 0.42% KCl registran densidades de corriente anódicas ligeramente superiores, lo que sugiere que los iones cloruro intervienen en las reacciones de oxidación sobre el Alloy 31, pudiendo además favorecer el proceso de disolución de su película pasiva. No obstante, hay que destacar que estas diferencias son mínimas y, en lo que a la región pasiva se refiere, el rango de potenciales en el que la aleación se encuentra en estado pasivo apenas se modifica.

La **Figura II. 22** compara las curvas del Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl y las obtenidas en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF, a las distintas temperaturas estudiadas.

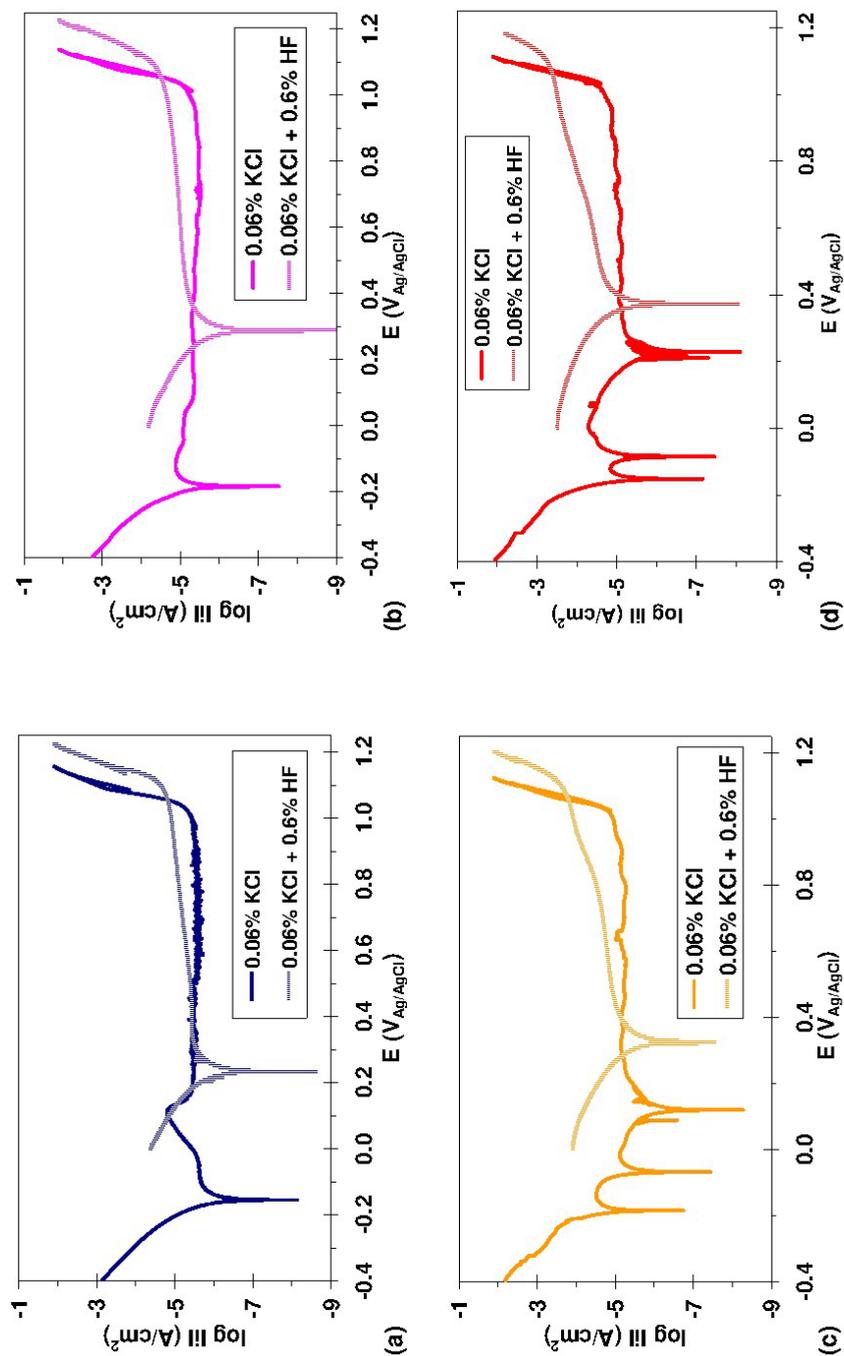


Figura II. 22. Comparación de las curvas de polarización cíclicas para el Alroy 31 en la disolución 0.06% KCl y en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF a 20 **(a)**, 40 **(b)**, 60 **(c)** y 80 °C **(d)**.

La **Figura II. 22** muestra que, las curvas registradas con la disolución que contiene iones fluoruro (0.06% KCl + 0.6% HF) los potenciales de corrosión se encuentran desplazados hacia valores de potencial más nobles respecto a la que se observa en las curvas de la disolución 0.06% KCl. Las curvas de polarización en ambas disoluciones presentan las zonas características de este tipo de sistemas: a potenciales bajos la zona catódica, seguida de la transición catódica-anódica, la cual continúa con el registro de una densidad de corriente aproximadamente estable en la zona anódica y finalmente el aumento de la densidad de corriente revela el inicio de la zona transpasiva.

La principal diferencia observada en el registro de las curvas en presencia de iones fluoruro es el aumento de la densidad de corriente en todos los tramos de la curva potenciodinámica. Este comportamiento sugiere que los iones F^- podrían participar en la composición de la película de óxidos formada sobre el Alloy 31. A este respecto, *Sekine* [22] defendió la formación de una película de óxidos, sobre aceros inoxidable austeníticos, la cual contenía iones F^- . Estos iones, a su vez, eran capaces de actuar sobre el proceso de corrosión del acero.

Además, el registro de la densidad de corriente en la zona de pasividad de la curva presenta un ligero aumento de la densidad de corriente a potenciales más elevados. Este aspecto, junto con la disminución observada en el rango de pasividad, indica que la película pasiva formada bajo estas condiciones se degrada con el aumento del potencial.

4.2.3. Parámetros electroquímicos característicos

4.2.3.1. Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión

La densidad de corriente de corrosión, i_{corr} se determina a partir de la intersección de la línea catódica de Tafel (línea recta en las representaciones $\log i$ vs E a -50 mV del potencial de corrosión) con el potencial de corrosión, E_{corr} , tal como se apuntó en el **apartado 4.2.1.1**. La justificación de utilizar este método en el cálculo de los parámetros i_{corr} y E_{corr} , está en el hecho de que la presencia de oscilaciones en la zona de transición catódico-anódica impide utilizar la línea de Tafel anódica para determinar la intersección de i_{corr} y E_{corr} . Las oscilaciones de la densidad de corriente cerca del potencial de corrosión se han asociado al hecho de que el proceso anódico presenta una ligera disolución de los

constituyentes metálicos de la película pasiva [6]. Así pues, a partir de las curvas potenciodinámicas presentadas en el **apartado 4.2.1**, se han determinado los parámetros electroquímicos i_{corr} y E_{corr} . La **Tabla II. 4** resume los valores obtenidos para ambos parámetros en cada una de las disoluciones y temperaturas de trabajo.

Tabla II. 4. Valores del potencial de corrosión ($mV_{Ag/AgCl}$) y de la densidad de corriente de corrosión ($\mu A/cm^2$) del Alloy 31 en cada una de las disoluciones y a las diferentes temperaturas.

	Temperatura			
	20 °C	40 °C	60 °C	80°C
Disolución 0.06% KCl				
E_{corr}	- 155	- 183	118	1.85
i_{corr}	2.06	7.88	1.85	2.38
Disolución 0.42% KCl				
E_{corr}	- 234	- 196	143	228
i_{corr}	16.40	21.03	2.82	2.58
Disolución 0.06% KCl + 0.6% HF				
E_{corr}	235	287	322	371
i_{corr}	1.27	1.78	3.33	9.75

En la **Figura II. 23** se presentan los valores del potencial de corrosión del Alloy 31 obtenidos en cada disolución en función de la temperatura.

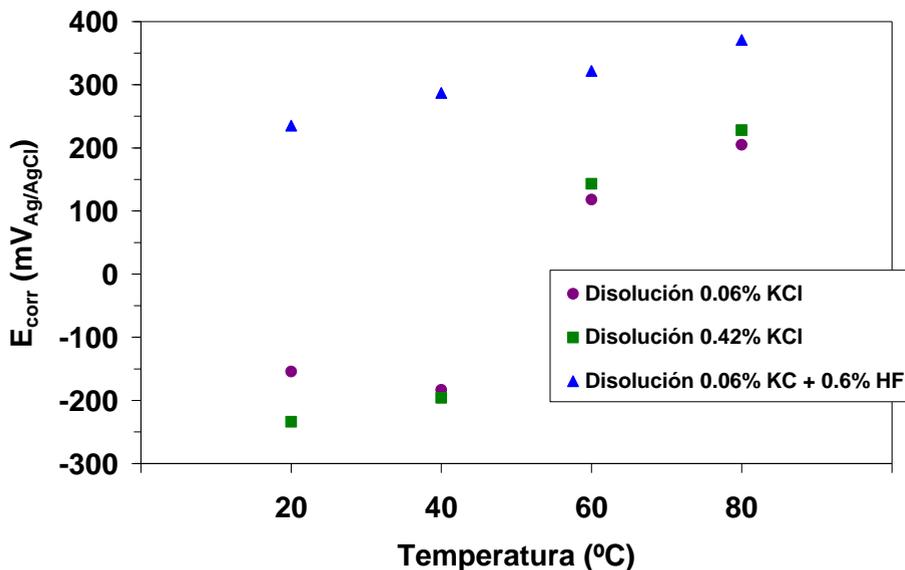


Figura II. 23. Evolución de los potenciales de corrosión del Alloy 31 con la temperatura en cada una de las disoluciones de ácido fosfórico contaminado.

Respecto a los resultados del E_{corr} mostrados en la **Figura II. 23**, en primer lugar hay que destacar que éstos muestran la misma tendencia que la observada con los valores de OCP (**Figura II. 9**), aunque los valores del E_{corr} son, en general, ligeramente más bajos. Este fenómeno está justificado con el hecho de que, durante el registro de los potenciales a circuito abierto, se forma una película de óxido protectora, desplazando los valores de potencial hacia valores más nobles. Mientras que, al principio del registro de las curvas de polarización, el potencial catódico establecido ($-0.4 V_{Ag/AgCl}$) favorece la eliminación de cualquier óxido protector sobre la superficie, modificándose así, la composición superficial y en consecuencia, el correspondiente valor de E_{corr} resulta ser ligeramente más activo [6].

Sin embargo, los resultados de E_{corr} obtenidos en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF, poseen valores similares a los del OCP, lo que sugiere que, la composición superficial apenas ha sido modificada. Por este motivo, se apunta el hecho de que, la presencia de iones fluoruro en la disolución, podría dificultar la formación de la película protectora durante la hora de registro de potenciales a circuito abierto.

El efecto que tiene la temperatura sobre el potencial de corrosión, en cada una de las disoluciones ensayadas, es el de aumentar el potencial hacia valores más positivos con el incremento de la temperatura. Es decir, el potencial de corrosión, E_{corr} se desplaza en sentido anódico. A este respecto hay que destacar que el desplazamiento hacia potenciales más anódicos se hace más evidente, cuando se aumenta la temperatura de 40 a 80 °C, especialmente en las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl.

Hay que señalar que, en estas disoluciones (0.06% KCl y 0.42% KCl) la tendencia que presentan los potenciales de corrosión con el aumento de la temperatura es la misma. Los E_{corr} apenas varían al aumentar la temperatura de 20 a 40 °C, mientras que a temperaturas superiores a los 40 °C, se observa un aumento considerable en los valores del E_{corr} .

Esta doble tendencia en la evolución de los E_{corr} con la temperatura no se observa en los resultados extraídos a partir de las curvas en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF, sino que en este caso, siguen una tendencia lineal.

En cualquier caso, el aumento de la temperatura provoca un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más positivos y esta tendencia está de acuerdo con los resultados de la bibliografía [6, 7, 18], en los que se ha estudiado el efecto de los parámetros electroquímicos de un acero inoxidable con la temperatura.

Por otro lado, se ha confirmado que la presencia de los iones cloruro en la disolución activa la superficie del material y, a continuación aceleran la velocidad de corrosión [21]. Sin embargo, el aumento de la concentración de cloruros en el medio estudiado apenas provoca cambios significativos en los valores de E_{corr} (**Figura II. 23**).

La presencia de iones fluoruro en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF, provoca un aumento del parámetro E_{corr} hacia valores más positivos con respecto a los valores obtenidos en la disolución 0.06% KCl. Este comportamiento puede relacionarse con el hecho de que la presencia de HF en la disolución modifique la composición de la película de óxido formada sobre la superficie del Alloy 31, pudiendo contener F^- , los cuales actúan sobre el proceso de corrosión de la aleación [22].

Por otro lado, la **Figura II. 24** presenta la evolución de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , en función de la temperatura para cada una de las disoluciones de trabajo.

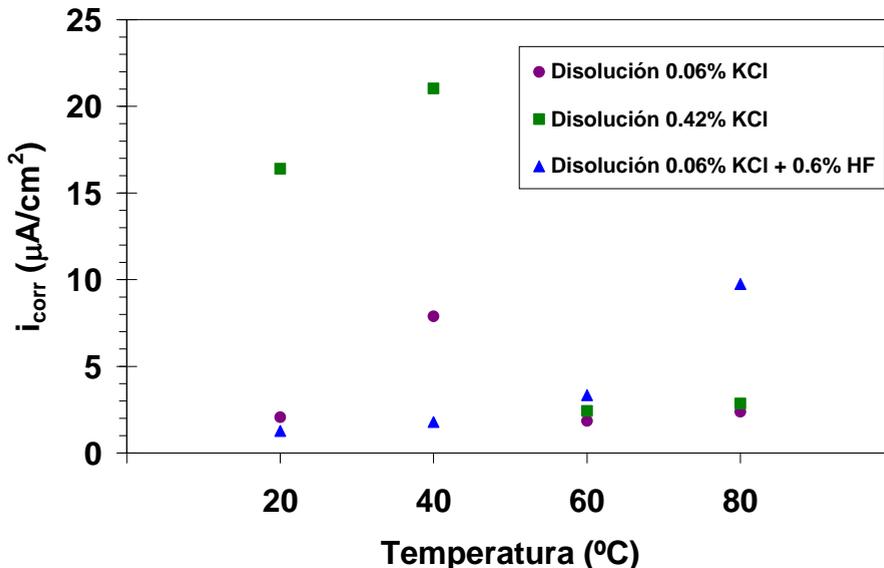


Figura II. 24. Evolución de la densidad de corriente de corrosión del Alloy 31 con la temperatura en cada una de las disoluciones estudiadas.

Tal como se aprecia en la **Figura II. 24**, las densidades de corriente de corrosión obtenidas para las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl, muestran de nuevo una doble tendencia, muy similar a la comentada para los potenciales de corrosión, distinguiéndose entre el comportamiento a 20 y 40 °C y el comportamiento observado a altas temperaturas (60 y 80 °C). En ambas disoluciones, la i_{corr} aumenta considerablemente en el rango de temperaturas de 20 a 40 °C, mientras que a 60 y 80 °C este parámetro electroquímico apenas varía con la temperatura, dando valores alrededor de los 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Este comportamiento está relacionado con el hecho de que al aumentar la temperatura se favorece la reacción de reducción del hidrógeno, debido a la disminución en el sobrepotencial necesario para dicha reacción. Así pues, en ese caso, las pendientes de Tafel correspondientes a la rama catódica, a partir de la cual se han obtenido los parámetros electroquímicos i_{corr} y E_{corr} son mayores y como consecuencia las densidades de corriente de corrosión son más pequeñas.

En el caso de i_{corr} en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF se observa claramente un aumento, prácticamente exponencial con la temperatura. Este hecho sugiere una aceleración del efecto corrosivo de los iones fluoruro a elevadas temperaturas. El hecho de que esta tendencia no sea tan clara en las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl puede atribuirse a que se trate de un sistema pasivo inestable debido a la presencia de los tres potenciales de corrosión a las temperaturas más elevadas, tal como se ha explicado en el apartado 4.2.1.1.

4.2.3.2. Densidad de corriente de pasivación

La densidad de corriente de pasivación, i_p se obtuvo como valor medio de las densidades en el rango de la zona pasiva de las curvas de polarización en cada caso. Los valores de este parámetro se muestran en la **Tabla II. 5**.

Tabla II. 5. Valores de la densidad de corriente de pasivación ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) del Alloy 31 en cada una de las disoluciones y a las diferentes temperaturas.

Disolución	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
0.06% KCl	2.5	3.4	5.7	8.9
0.42% KCl	4.7	5.1	8.7	13.0
0.06% KCl + 0.6% HF	7.3	12.6	26.0	46.0

Para observar más claramente la evolución que sigue este parámetro con la temperatura, se ha elaborado el gráfico que se muestra en la **Figura II. 25**.

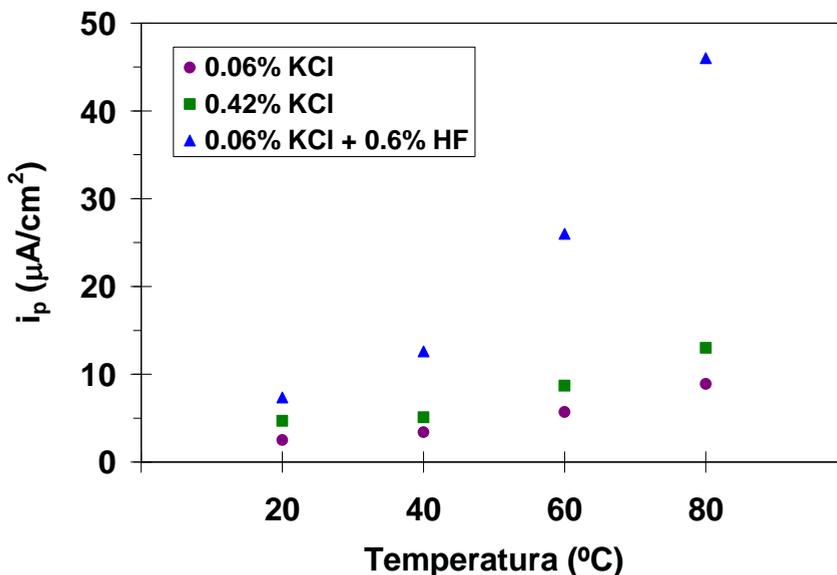


Figura II. 25. Evolución de la densidad de corriente de pasivación del Alloy 31 con la temperatura, en cada una de las disoluciones ensayadas de ácido fosfórico contaminado.

En las tres disoluciones ensayadas el Alloy 31 presenta la misma evolución del parámetro de la densidad de corriente de pasivación con la temperatura, esto es, en todos los casos se observa un aumento de este parámetro con la temperatura.

La medida de la densidad de corriente en la zona pasiva corresponde a la migración de cationes y aniones a través de la película pasiva, la cual puede atribuirse, bien al proceso de crecimiento de la película pasiva o a la disolución de la misma. Es decir, que la mayoría de las reacciones químicas y electroquímicas, avanzan más rápidamente con el incremento de la temperatura [46]. A este respecto, las medidas de impedancia electroquímicas realizadas en el **Capítulo IV** darán más información acerca de las reacciones químicas o electroquímicas en cada caso.

El aumento de la temperatura de la disolución aumenta claramente los valores obtenidos para este parámetro; ya que el aumento de la temperatura favorece la cinética de las reacciones de corrosión [15-17], así como el crecimiento de la capa pasiva sobre la superficie del material [18, 47].

Por otro lado, el aumento en la concentración de KCl, así como la adición de HF en las disoluciones de ácido fosfórico, revelan un aumento de la densidad de corriente de pasivación. Esto indica que la película pasiva formada en la disolución que contiene iones fluoruro, es menos estable que la formada en la disolución 0.06% KCl. Por tanto, la película pasiva más estable es la formada con la disolución 0.06% KCl, ya que presenta los menores valores de este parámetro [30], debido probablemente a que, la presencia de los iones agresivos (Cl^- y F^-) en mayor concentración, harían que la disolución de la película de óxido fuese más fácil [7]. En este caso, se sugiere que, los iones (Cl^- y F^-) podrían establecer canales de comunicación a través de la película pasiva porosa. En el caso en que la película pasiva no fuese lo suficientemente protectora, estos iones agresivos podrían penetrar hasta la base metálica del Alloy 31 [48], lo que provocaría corrosión localizada sobre la superficie del material.

4.2.3.3. Potencial de transpasivación

La **Tabla II. 6** muestra los valores para el potencial de rotura de la película pasiva, E_b , determinados a partir del punto en el que se ha observado el incremento brusco en la densidad de corriente, tras la región pasiva de la curva de polarización.

Tabla II. 6. Valores de potencial de transpasivación, E_b ($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) del Alloy 31 en las distintas disoluciones de ácido fosfórico a varias temperaturas.

Disolución	Temperatura			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
0.06% KCl	1008	1012	1016	1017
0.42% KCl	1029	1017	1017	1006
0.06% KCl + 0.6% HF	1109	1097	1104	1108

Los valores del potencial de transpasivación para cada disolución, son aproximadamente constantes, es decir, que en todos los casos, la densidad de corriente sufre un aumento brusco alrededor del potencial de $1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

El hecho de que bajo todas las condiciones de trabajo, el Alloy 31 rompa la película pasiva a potenciales similares, indicaría la relativamente alta estabilidad de la película pasiva; puesto que, posee un amplio intervalo de potenciales en estado pasivo.

En este sentido, se puede evaluar de manera cualitativa el estado pasivo, considerando que la diferencia entre el potencial de transpasivación y el potencial de corrosión ($E_b - E_{corr}$) se puede tomar como un indicador del rango de potenciales en el que la aleación está en estado pasivo y que corresponde a la región pasiva de la curva potenciodinámica. La **Figura II. 26** muestra la evolución del rango de pasividad de la aleación en cada disolución.

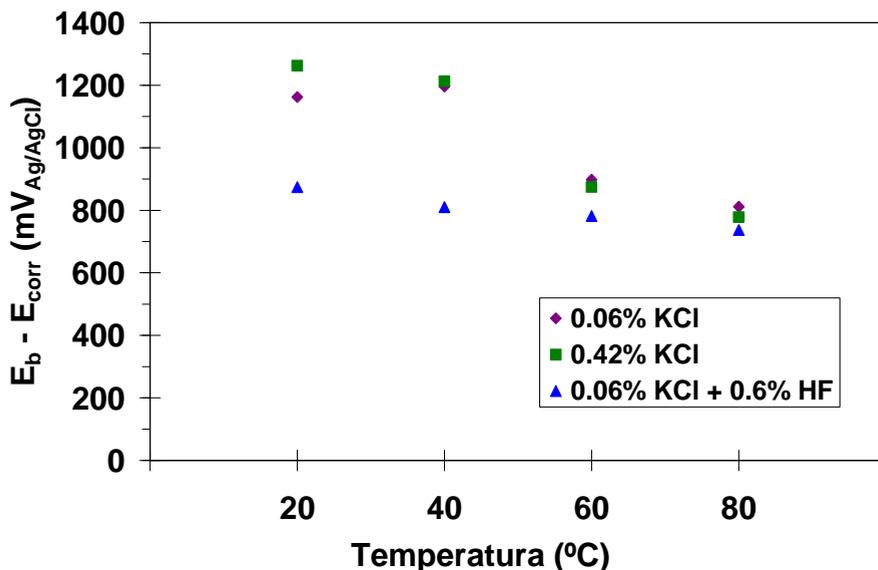


Figura II. 26. Evolución del rango de pasividad del Alloy 31 en función de la temperatura en las disoluciones de ácido fosfórico estudiadas.

Según esta representación, el rango de pasividad del Alloy 31 en las disoluciones de ácido fosfórico disminuye con el aumento de la temperatura. Se observa una disminución más acusada en las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl cuando se aumenta la temperatura a 60 y 80 °C. En la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF se observa una disminución gradual del rango de pasividad con el aumento de la temperatura. Este hecho confirma pues, que la presencia de los iones fluoruro en la disolución disminuye el rango de potenciales en el que

el Alloy 31 está en estado pasivo. Por otro lado, el aumento de la concentración de iones cloruro apenas afecta sobre la zona en la que la aleación se encuentra en estado pasivo, tal como se revela en la **Figura II. 26**.

5. CONCLUSIONES

Los valores de OCP mostraron que el Alloy 31 se pasiva de manera espontánea bajo todas las condiciones estudiadas. Además, el aumento de los valores de OCP durante la hora en la que se realizó el registro, indican la formación de una película pasiva sobre la superficie del mismo, la cual aumenta en espesor hasta alcanzar el equilibrio en la disolución. Esta película estaría formada por óxidos de Cr y por compuestos de fosfatos, los cuales pueden integrarse en la misma película.

Mediante el estudio de las curvas de polarización cíclicas se ha obtenido información acerca de la resistencia a la corrosión del Alloy 31 en medio ácido fosfórico contaminado. Los resultados obtenidos a partir de las curvas potenciodinámicas a distintas temperaturas, para cada una de las disoluciones estudiadas, revelaron que en todos los casos, el incremento de la temperatura provoca un desplazamiento de las curvas hacia potenciales más positivos y densidades de corriente más altas.

El aumento de la concentración de cloruros en la disolución no provoca cambios en la forma de las curvas de polarización, ni en el tipo de daño observado sobre la superficie de los electrodos. No obstante, respecto a los parámetros electroquímicos, se han obtenido densidades de corriente de pasivación ligeramente superiores en la disolución con mayor concentración de cloruros.

La adición de iones fluoruro en la disolución de ácido fosfórico reveló un aumento progresivo en la densidad de corriente de pasivación a las temperaturas de 60 y 80 °C. Además, el rango de potenciales de la zona pasiva para el Alloy 31 disminuye considerablemente respecto al de las disoluciones que solamente contienen cloruros.

En cuanto a los parámetros electroquímicos característicos, el potencial de corrosión se desplaza hacia valores de potencial más nobles con el aumento de la temperatura, del mismo modo que lo hace la densidad de corriente de corrosión. El aumento de la

concentración de cloruros apenas afecta a estos parámetros, mientras que la presencia de los fluoruros provoca un aumento significativo en el potencial de corrosión.

La densidad de corriente en la zona pasiva, en todas las disoluciones aumenta con el aumento de la temperatura, siendo mucho más significativo en la disolución que contiene fluoruros. Aunque el Alloy 31 presenta un rango de potenciales pasivos bastante amplio en todos los casos, este rango disminuye ligeramente tanto con el aumento de la temperatura como con la adición de los fluoruros en la disolución. En cambio, apenas se observan diferencias cuando se aumenta la concentración de cloruros en la disolución.

Con todo esto, el estudio de la caracterización electroquímica del Alloy 31 confirma que, dicha aleación presenta una alta resistencia a la corrosión en disoluciones que contienen sulfatos, cloruros e incluso fluoruros, en diferentes concentraciones y bajo las condiciones que se encontrarían en el proceso químico industrial.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] ASTM G-5, Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, American Society for Testing and Materials (2004).
- [2] Pierre Becker, *Phosphates and phosphoric acid. Raw materials, technology, and economics of the wet process*, New York, 1989.
- [3] J. García Antón, A. Igual-Muñoz, J. L. Guiñón y V. Pérez-Herranz, Horizontal electrochemical cell for electro-optical analysis of electrochemical processes, Patent 200002526 (2000) Spain.
- [4] J. García Antón, A. Igual-Muñoz, J. L. Guiñón y V. Pérez-Herranz, A new technique for online visualization of the electrode surface under electrochemical corrosion processes , Patent 200002525 (2000) Spain.
- [5] ASTM G-15, Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing, (2004).

- [6] E. Blasco-Tamarit, A. Igual-Muñoz, J. García Antón y D. García-García, Effect of temperature on the corrosion resistance and pitting behaviour of Alloy 31 in LiBr solutions, *Corrosion Science*, 50 (2008) 1848-1857.
- [7] M. V. Cardoso, S. T. Amaral y E. M. A. Martini, Temperature effect in the corrosion resistance of Ni-Fe-Cr alloy in chloride medium, *Corrosion Science*, 50 (2008) 2429-2436.
- [8] M. A. Ameer, A. M. Fekry y F. E.-T. Heakal, Electrochemical behaviour of passive films on molybdenum-containing austenitic stainless steels in aqueous solutions, *Electrochimica Acta*, 50 (2004) 43-49.
- [9] M. Reffass, R. Sabot, M. Jeannin, C. Berziou y Ph Refait, Effects of phosphate species on localised corrosion of steel in $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ electrolytes, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 4389-4396.
- [10] M. Lakatos-Varsányi, F. Falkenberg y I. Olefjord, The influence of phosphate on repassivation of 304 stainless steel in neutral chloride solution, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 187-197.
- [11] E. Almeida, D. Pereira, M. O. Figueiredo, V. M. M. Lobo y M. Morcillo, The influence of the interfacial conditions on rust conversion by phosphoric acid, *Corrosion Science*, 39 (1997) 1561-1570.
- [12] Sandra R. Moraes, Domingo Huerta-Vilca y Artur J. Motheo, Corrosion protection of stainless steel by polyaniline electrosynthesized from phosphate buffer solutions, *Progress in Organic Coatings*, 48 (2003) 28-33.
- [13] A. Alamr, D. F. Bahr y Michael Jacroux, Effects of alloy and solution chemistry on the fracture of passive films on austenitic stainless steel, *Corrosion Science*, 48 (2006) 925-936.
- [14] M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, N. E. Hakiki y M. Cunha Belo, Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments, *Corrosion Science*, 42 (2000) 1635-1650.

- [15] A. Pardo, E. Otero, M. C. Merino, M. D. Lopez, M. V. Utrilla y F. Moreno, Influence of pH and chloride concentration on the pitting and crevice corrosion behavior of high-alloy stainless steels, *Corrosion*, 56 (2000) 411-418.
- [16] L. F. Garfias-Mesias y J. M. Sykes, Metastable pitting in 25 Cr duplex stainless steel, *Corrosion Science*, 41 (1999) 959-987.
- [17] N. J. Laycock, Effects of temperature and thiosulfate on chloride pitting of austenitic stainless steels, *Corrosion*, 55 (1999) 590-595.
- [18] A. Igual-Muñoz, J. García-Antón, J. L. Guiñón y V. Pérez-Herranz, Effects of solution temperature on localized corrosion of high nickel content stainless steels and nickel in chromated LiBr solution, *Corrosion Science*, 48 (2006) 3349-3374.
- [19] C. O. A. Olsson y D. Landolt, Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1093-1104.
- [20] S. Zor, M. Soncu y L. Āapan, Corrosion behavior of G-X CrNiMoNb 18-10 austenitic stainless steel in acidic solutions, *Journal of Alloys and Compounds*, 480 (2009) 885-888.
- [21] H. Iken, R. Basseguy, A. Guenbour y A. B. Bachir, Classic and local analysis of corrosion behaviour of graphite and stainless steels in polluted phosphoric acid, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 2580-2587.
- [22] I. Sekine, H. Usui, S. Kitagawa, M. Yuasa y L. Silao, The effect of fluoride ions on the corrosion of steel materials in H₂SO₄ and CH₃COOH solutions, *Corrosion Science*, 36 (1994) 1411-1424.
- [23] Pardo Gutierrez del Cid.A., Otero Huerta E., Merino Casals M.C., Lopez González M.D. y Utrilla Esteban M.V., Estudio de la resistencia a la corrosión localizada del acero inoxidable superaustenítico 24.1Cr22Ni7.1Mo en mezclas que contienen iones cloruro y cloruro-fluoruro, *Revista de Metalurgia Madrid*, 37 (2001) 499-508.
- [24] N. B. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot y M. Cunha Belo, The electronic structure of passive films formed on stainless steels, *Corrosion Science*, 37 (1995) 1809-1822.

- [25] G. Lothongkum, S. Chaikittisilp y A. W. Lothongkum, XPS investigation of surface films on high Cr-Ni ferritic and austenitic stainless steels, *Applied Surface Science*, 218 (2003) 203-210.
- [26] Emeka E. Oguzie, Jibiao Li, Yongqian Liu, Demin Chen, Ying Li, Ke Yang y Fuhui Wang, The effect of Cu addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of stainless steels, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 5028-5035.
- [27] Lars Bjornkvist y Ingemar Olefjord, The electrochemistry of chromium in acidic chloride solutions: Anodic dissolution and passivation, *Corrosion Science*, 32 (1991) 231-242.
- [28] J. P. Popic y D. M. Drazic, Electrochemistry of active chromium: Part II. Three hydrogen evolution reactions on chromium in sulfuric acid, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 4877-4891.
- [29] Y. X. Qiao, Y. G. Zheng, P. C. Okafor y W. Ke, Electrochemical behaviour of high nitrogen bearing stainless steel in acidic chloride solution: Effects of oxygen, acid concentration and surface roughness, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 2298-2304.
- [30] Y. X. Qiao, Y. G. Zheng, W. Ke y P. C. Okafor, Electrochemical behaviour of high nitrogen stainless steel in acidic solutions, *Corrosion Science*, 51 (2009) 979-986.
- [31] B. E. Wilde y F. G. Hodge, The cathodic discharge of hydrogen on active and passive chromium surfaces in dilute sulphuric acid solutions, *Electrochimica Acta*, 14 (1969) 619-627.
- [32] E. E. Stansbury y R. A. Buchanan, *Fundamentals of electrochemical corrosion*, Unites States of America, 2000.
- [33] Hugh S. Isaacs, The localized breakdown and repair of passive surfaces during pitting, *Corrosion Science*, 29 (1989) 313-323.
- [34] P. C. Pistorius y G. T. Burstein, Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate, *Corrosion Science*, 33 (1992) 1885-1897.

- [35] A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal y E. Matykina, Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels - combining effects of Mn and Mo additions, *Corrosion Science*, 50 (2008) 1796-1806.
- [36] Su i. Pyun y Eung J. Lee, Effect of halide ion and applied potential on repassivation behaviour of Al-1 wt.%Si-0.5 wt.%Cu alloy, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 1963-1970.
- [37] Elki C. Souza, Sérgio M. Rossitti y João M. D. A. Rollo, Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films formed on a superduplex stainless steel, *Materials Characterization*, 61 (2010) 240-244.
- [38] B. R. Tzaneva, L. B. Fachikov y R. G. Raicheff, Effect of halide anions and temperature on initiation of pitting in Cr-Mn-N and Cr-Ni steels, *Corrosion Engineering Science and Technology*, 41 (2006) 62-66.
- [39] H. Zhang, Y. L. Zhao y Z. D. Jiang, Effects of temperature on the corrosion behavior of 13Cr martensitic stainless steel during exposure to CO₂ and Cl⁻ environment, *Materials Letters*, 59 (2005) 3370-3374.
- [40] A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal y E. Matykina, Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behaviour of AISI 304 and 316 stainless steels in H₂SO₄, *Corrosion Science*, 50 (2008) 780-794.
- [41] L. Wegrelius, F. Falkenberg y I. Olefjord, Passivation of stainless steels in hydrochloric acid, *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999) 1397-1406.
- [42] A. M. M. Ibrahim, S. S. Abd El Rehim y M. M. Hamza, Corrosion behavior of some austenitic stainless steels in chloride environments, *Materials Chemistry and Physics*, 115 (2009) 80-85.
- [43] A. Guenbour, H. Iken, N. Kebkab, A. Bellaouchou, R. Boulif y A. B. Bachir, Corrosion of graphite in industrial phosphoric acid, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 8710-8715.

- [44] B. Stypula, D. Kasprzyk y M. Hajos, Corrosion behaviour of stainless steel in hot concentrated sulfuric acid: Effect of fluoride impurities, *Archives of Metallurgy and Materials*, 54 (2009) 305-317.
- [45] B. Lochel, H. H. Strehblow y M. Sakashita, Breakdown of Passivity of Nickel by Fluoride .1. Electrochemical Studies, *Journal of the Electrochemical Society*, 131 (1984) 522-529.
- [46] Bo Deng, Yiming Jiang, Jia Gong, Cheng Zhong, Juan Gao y Jin Li, Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 5220-5225.
- [47] C.-O. A. Olsson y D. Landolt, Anodisation of a Nb-Zr alloy, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 3999-4011.
- [48] S. El Hajjaji, L. Aries, J. Audouard y F. Dabosi, The influence of alloying elements on the corrosion resistance of stainless steels in phosphoric acid medium polluted by sulphide ions, *Corrosion Science*, 37 (1995) 927-939.

CAPÍTULO III

Estudio de la cinética de pasivación

1. INTRODUCCIÓN

La pasividad es la propiedad más importante de los aceros inoxidable ya que es la responsable de la formación de una película pasiva sobre los materiales, la cual les proporciona la adecuada resistencia a la corrosión. Así pues, la cualidad de inoxidable de los aceros se debe, principalmente a la formación de dicha película protectora sobre la base del material desnudo.

La principal característica de la película pasiva es que ésta se forma de manera espontánea y, por tanto es capaz de auto reparar cualquier zona dañada sobre el material; motivo por el cual es de gran importancia conocer la velocidad a la que se forma esta película pasiva.

En este sentido, es posible medir la velocidad de pasivación de los aceros inoxidable en un medio concreto, mediante experiencias potencioestáticas. Al aplicar un determinado potencial a una aleación, la densidad de corriente i , disminuye con el tiempo durante los momentos iniciales. Si se considera despreciable la contribución de carga de la doble capa, la disminución del paso de corriente puede relacionarse con el crecimiento de la capa pasiva en la superficie del material. Así, la cinética de crecimiento de la película pasiva puede ajustarse por el modelo de Macdonald que sigue la siguiente ecuación empírica [1-7]:

$$i(t) = A \cdot t^{-n} \quad \text{(III.1)}$$

siendo $i(t)$ la densidad de corriente anódica consumida para la formación de la capa pasiva en un intervalo de tiempo t , A es una constante y n representa el índice de pasivación, el cual es un valor constante para un sistema dado medio-metal. Este parámetro se puede obtener a partir de la pendiente en la región lineal, en escala logarítmica de la representación de $\log i$ vs $\log t$:

$$\log i(t) = \log A - n \cdot \log t \quad \text{(III.2)}$$

El parámetro n puede considerarse como una medida indirecta de la velocidad de formación de la película pasiva sobre la superficie del material fresco [2-4, 6]. De esta

manera, cuanto mayor sea el valor de n , más rápido será el proceso de pasivación. Según algunos autores, el valor de este parámetro depende del potencial aplicado, entre otros factores [1, 8].

Por otro lado, el parámetro característico de la pasivación, n también indica el tipo de capa pasiva que se ha formado y el mecanismo por el cual se forma dicha película. Así, valores de n cercanos a la unidad, son típicos de la formación de una película según el modelo de *high field ion conduction* [9].

Cabrera y Mott [10, 11] propusieron el *high field ion conduction model*, en el cual se asume que el crecimiento de la película pasiva se da a partir del transporte de iones metálicos, los cuales circulan desde la película pasiva hacia la interfase película/disolución bajo elevados campos eléctricos de varios megavoltios por centímetro. Este mecanismo de formación, es válido para el crecimiento de películas delgadas de óxido formadas mediante tratamientos anódicos, así como para el crecimiento de películas pasivas sobre metales expuestos al aire o a disoluciones acuosas electrolíticas, y se basa en la formación de un campo electrostático a través de la capa pasiva.

Valores de este parámetro $n \approx 1$ indican la formación de una capa pasiva compacta y altamente protectora [4]. De modo que en esta situación, una velocidad rápida de pasivación le da las propiedades de inoxidable al material, en el momento en el que éste se expone al medio. Pendientes de 0.5 se atribuye usualmente a procesos de difusión, ya sea en fase sólida o en fase líquida. Valores de n iguales o ligeramente inferiores a 0.5 indican la presencia de una capa porosa formada sobre la superficie del metal, la cual crece como resultado de un proceso de disolución y precipitación, indicando además que la velocidad de pasivación es relativamente baja. Finalmente, pendientes positivas estarían relacionadas con procesos de nucleación y crecimiento de una nueva fase, o bien con procesos de nucleación y crecimiento de picaduras [5, 6].

La densidad de corriente anódica medida durante el proceso de pasivación, $i(t)$, puede ser consumida por procesos distintos, los cuales pueden competir durante el proceso de formación de la película pasiva. El primero de ellos corresponde a la reacción de oxidación que tiene lugar sobre la superficie del material fresco para la formación de la película y, es por tanto el proceso de pasivación propiamente dicho. El segundo proceso que

también puede tener lugar sobre la superficie metálica, es la disolución del metal, el cual se relaciona con los procesos de corrosión. En los casos en los que la relación $\log i$ vs $\log t$ es lineal, se puede considerar que, la densidad de corriente anódica medida durante la pasivación se consume mayoritariamente para formar una película pasiva sobre la superficie fresca del material; en este caso, la disolución del material no sería dominante (ya sea a través de procesos de corrosión generalizada o localizada), con lo que la corriente anódica asociada con la disolución del metal podría despreciarse.

Sin embargo, en aquellos casos en los que las condiciones del medio sean muy agresivas, por ejemplo: por aumento de la temperatura, concentración de aniones agresivos o por el potencial aplicado, la velocidad de crecimiento de la película pasiva puede disminuir hasta el punto en que se iguale a la velocidad de disolución química del óxido, de ese modo, la relación entre $\log i$ y $\log t$ se aparta de la linealidad [5, 6, 8].

2. OBJETIVO

El objetivo principal del presente capítulo es conocer la cinética de pasivación del UNS N08031 (Alloy 31) en tres disoluciones de ácido fosfórico contaminado con diferentes impurezas (detalladas en el **Capítulo II**). Para alcanzar dicho objetivo, se utilizan técnicas electroquímicas para medir la densidad de corriente anódica que circula a través del material, de ese modo y mediante la utilización del modelo empírico, se obtiene la velocidad a la cual se forma la película pasiva. Al mismo tiempo, se estudiará la influencia de la temperatura de trabajo, así como la influencia de los potenciales anódicos para la formación de la película pasiva.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAL Y PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO

El material utilizado para el estudio de formación de las películas pasivas ha sido el acero inoxidable altamente aleado UNS N08031, Alloy 31, cuya composición y propiedades fueron detalladas en el **Apartado 3.1** del **Capítulo II**.

Respecto al modo de preparar la superficie de los electrodos, antes de cada ensayo se procedió de la misma forma que la llevada a cabo para la realización de los ensayos potenciodinámicos en el **Capítulo II**.

3.2. DISOLUCIONES Y CONDICIONES DE TRABAJO

Las tres disoluciones de trabajo utilizadas para el estudio realizado en el presente capítulo están detalladas en la **Tabla II** del **Capítulo II**.

Las condiciones de trabajo utilizadas para el estudio del comportamiento pasivo de la aleación, Alloy 31, se escogieron atendiendo a los resultados obtenidos en las curvas potenciodinámicas en el **Capítulo II** de manera que, los potenciales a los que se realizó el tratamiento anódico de los electrodos de trabajo, se encuentran dentro del rango de potenciales de la zona pasiva de la curva.

Así, los potenciales escogidos tanto para la disolución 0.06% KCl (**Figura III. 1.a**) como para la disolución 0.42% KCl (**Figura III. 1.b**) en la región pasiva fueron: 0.3, 0.5, 0.8 y 1 $V_{Ag/AgCl}$; mientras que para la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF (**Figura III. 1.c**), los potenciales escogidos fueron: 0.5, 0.8 y 1 $V_{Ag/AgCl}$. Para la elección de estos potenciales se tuvieron en cuenta los rangos de pasividad, de acuerdo con la forma de las curvas potenciodinámicas obtenidas para todas las condiciones de trabajo. A modo de ejemplo, en la **Figura III. 1** se presentan las curvas potenciodinámicas obtenidas a 20 °C en cada una de las disoluciones, en las que se indican los potenciales escogidos.

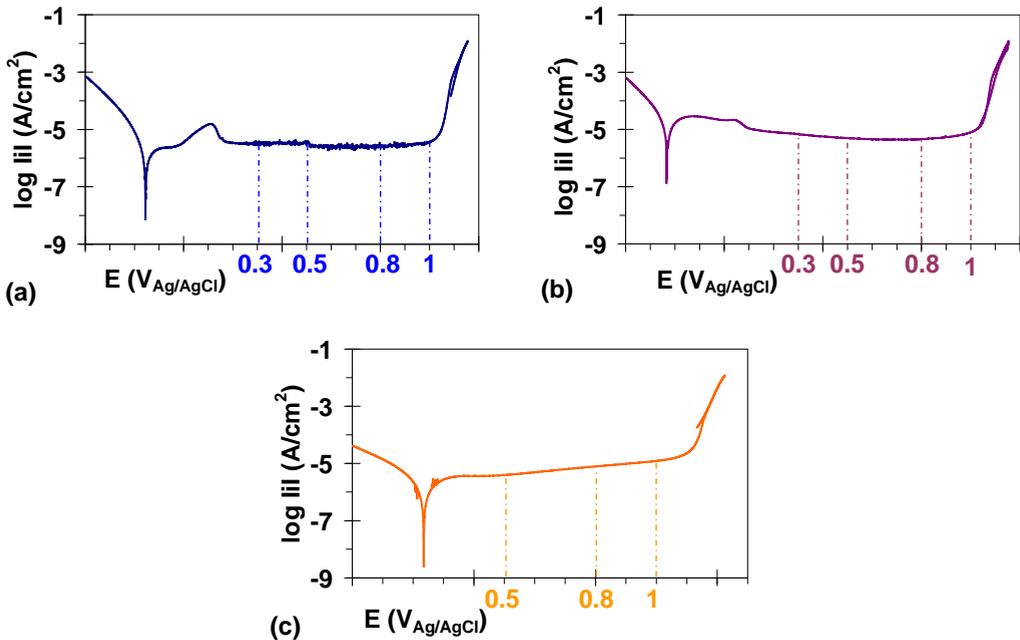


Figura III. 1. Selección de los potenciales para la formación de la película pasiva durante el tratamiento potencioestático en las disoluciones 0.06% KCl (a), 0.42% KCl (b) y 0.06% KCl + 0.6% HF (c) a 20 °C.

En cuanto a las temperaturas de trabajo, y del mismo modo en que se procedió para el registro de las curvas potenciodinámicas (**Capítulo II**), éstas fueron, en cada caso 20, 40, 60 y 80 °C.

3.3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental utilizado para la realización de los ensayos consiste en la celda de vidrio de tipo horizontal, para las disoluciones que solamente contienen cloruros (disolución 0.06% KCl y disolución 0.42% KCl), del mismo modo que se describió en el **Capítulo II, Apartado 3.3.1**. Por otro lado, para la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF, el dispositivo experimental utilizado fue la celda de tipo vertical descrita en el **Capítulo II (Apartado 3.3.2)**. La disposición de los electrodos en cada una de las celdas es el mismo que se ha descrito previamente. El registro de los datos obtenidos en este capítulo se realizó mediante un potencioestado Autolab PGSTAT302N.

3.4. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Los ensayos electroquímicos llevados a cabo para el estudio de la cinética de pasivación consistieron en métodos potencioestáticos. Estos ensayos potencioestáticos consisten en registrar la evolución con el tiempo de la intensidad que circula a través del electrodo de trabajo, como consecuencia de aplicar un potencial anódico constante.

Así pues, a partir de los registros obtenidos es posible determinar la velocidad a la cual se forma la película pasiva. Sin embargo, es necesario partir de unas condiciones iniciales en las que se asegure que la superficie del material es fresca, es decir sin capa pasiva adherida; de ese modo, se garantiza que el registro de la densidad de corriente con el tiempo es debido a la formación de la película pasiva. Al mismo tiempo, mediante este procedimiento inicial de preparación de la superficie, se garantizan unas condiciones iniciales reproducibles.

Para ello, los electrodos de trabajo son polarizados de forma catódica en cuatro etapas de 15 segundos cada una, desde 0 hasta $-0.4 V_{Ag/AgCl}$. Este último potencial, de $-0.4 V_{Ag/AgCl}$, es aplicado al electrodo durante 1 h. A continuación, los electrodos son polarizados hasta un potencial de pasivación determinado al cual se obtiene el registro de la densidad de corriente anódica con el tiempo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados de los registros potencioestáticos del Alloy 31, bajo las distintas condiciones de trabajo, en cada una de las tres disoluciones de ácido fosfórico contaminado.

4.1. DISOLUCIÓN 0.06 % KCl

4.1.1. Densidad de corriente en estado pasivo: Curvas lineales i vs t

La **Figura III. 2** muestra la evolución de la densidad de corriente anódica del Alloy 31 con el tiempo, en función del potencial de pasivación aplicado a 20, 40, 60 y 80 °C.

La corriente eléctrica medida durante los registros, es la que se genera como consecuencia del transporte de carga eléctrica de los iones en disolución y de los electrones en el metal, la cual da una idea de la velocidad de las reacciones o procesos involucrados. De esta manera, los cambios observados en los registros potenciodinámicos pueden atribuirse a los procesos que ocurren sobre la superficie del material fresco, tal como se ha apuntado en el **apartado 1**.

Todas las representaciones en escala lineal presentan una misma tendencia; inicialmente se produce un descenso brusco de la densidad de corriente con el tiempo, el cual se atribuye al proceso de crecimiento de la película pasiva, producido a una velocidad mayor que la correspondiente a la de la disolución del metal. A continuación, con el aumento del tiempo, la densidad de corriente alcanza un valor aproximadamente constante a todas las condiciones de trabajo y que, varía claramente con el potencial de pasivación aplicado, tal como se observa en la ampliación de los gráficos.

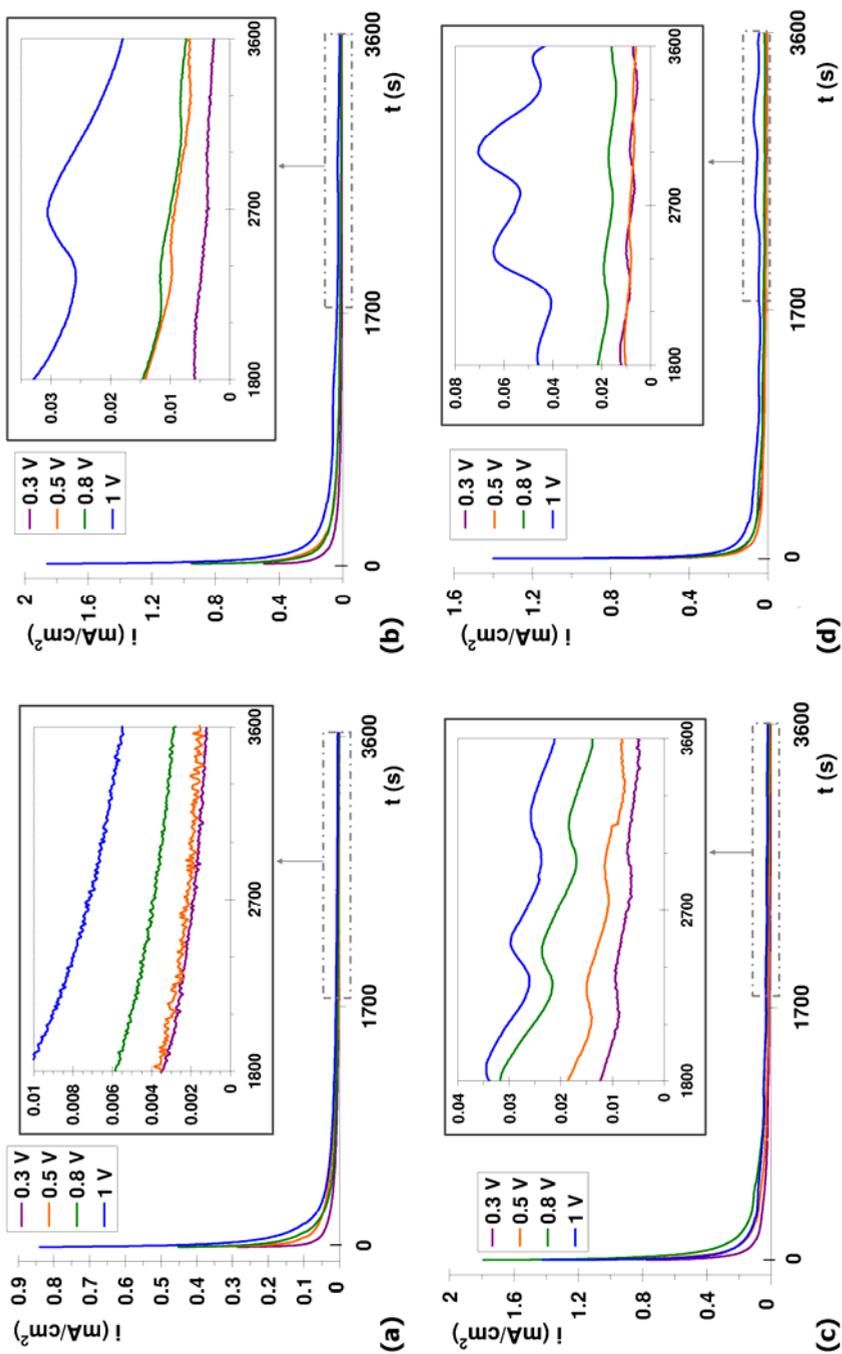


Figura III. 2. Representación en escala lineal de i vs t para el Alloy 31 en la disolución 0.06 %KCl a 20 (a), 40 (b), 60 (c) y 80 °C (d).

Respecto a las ampliaciones mostradas en la **Figura III. 2**, hay que destacar la presencia de fluctuaciones, las cuales aparecen cuando se aumenta el potencial aplicado y sobretodo bajo el potencial de $1 V_{Ag/AgCl}$. Además, el aumento de la temperatura también parece influir en la aparición de estos picos de densidad de corriente. La existencia de estas fluctuaciones parece estar relacionado con la aparición de picaduras metaestables durante el proceso de anodización de la muestra [2, 12].

La densidad de corriente medida en los últimos instantes del registro (**Figura III. 2**), se puede relacionar con la densidad de corriente a la cual el material se encuentra en estado pasivo en la disolución de trabajo, puesto que, los potenciales aplicados se encuentran dentro de la región pasiva de la curva potenciodinámica. Este valor estable final de densidad de corriente sería consecuencia de la formación de la película pasiva sobre el material sin que se produzca disolución de la misma. En la **Tabla III. 1** se resumen los valores de esta densidad de corriente de pasividad, la cual se ha obtenido como media aritmética de los últimos 5 minutos registrados.

Tabla III. 1. Valores de densidad de corriente en estado pasivo ($\times 10^3 \text{ mA/cm}^2$) obtenidos a partir del registro i vs t para la disolución 0.06% KCl a las diferentes temperaturas y potenciales de pasivación aplicados.

$E_{\text{pasivación}} \text{ (V)}$	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)			
	20	40	60	80
0.3	1.20	2.76	5.05	3.74
0.5	1.53	6.72	7.64	6.13
0.8	2.87	7.37	14.0	15.8
1	5.49	18.0	21.3	44.1

Según los resultados de la **Tabla III. 1** se observa claramente que, la densidad de corriente registrada después de 1 hora para el Alloy 31, aumenta con la temperatura de trabajo y con el potencial de pasivación aplicado. Esta densidad de corriente anódica medida durante los ensayos potencioestáticos corresponde directamente a la migración de cationes y aniones a través de la película pasiva; esto es, la densidad de corriente debida a las propias reacciones de oxidación que tienen lugar sobre la película pasiva, las cuales pueden ser las del crecimiento de la propia capa pasiva o las responsables del deterioro de la misma,

puesto que en ambos fenómenos intervienen reacciones de oxidación. Sin embargo, el hecho de que los potenciales escogidos estén dentro de la región pasiva de la curva potenciodinámica, indica que la medida de estas densidades de corriente corresponde al fenómeno de formación de la película pasiva.

En la **Figura III. 3** se han representado los valores de densidad de corriente obtenidos al final de los registros potenciostáticos, i_{Final} , en función de la temperatura de trabajo a cada potencial aplicado. En esta representación se aprecia que, el aumento de la temperatura provoca un ligero aumento en los valores de densidad de corriente, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos en las curvas de polarización. Este hecho confirma, por tanto, que la temperatura favorece la cinética de las reacciones de oxidación [13] y en este caso, las responsables del crecimiento de la película pasiva [14, 15]. Sin embargo, el aumento más brusco en este parámetro se da cuando el potencial aplicado es el de $1 V_{Ag/AgCl}$. Este último comportamiento se atribuye más bien a las reacciones de disolución de la película, ya que el potencial de $1 V_{Ag/AgCl}$ está próximo a la zona transpasiva, lo cual conlleva una pérdida de estabilidad de la capa pasiva bajo estas condiciones. Algunos autores han relacionado el aumento de este parámetro con una disminución en la capacidad protectora de la película pasiva [4]. En esta Tesis Doctoral, el estudio de la estabilidad química de la película pasiva mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, realizada en el **Capítulo IV**, proporciona más información acerca sus propiedades protectoras bajo cada una de las condiciones de trabajo. En todo caso, los resultados mostrados en esta sección están de acuerdo con los obtenidos en los registros de las curvas de polarización para la disolución 0.06% KCl (**Capítulo II, apartado 4.2.1.1**).

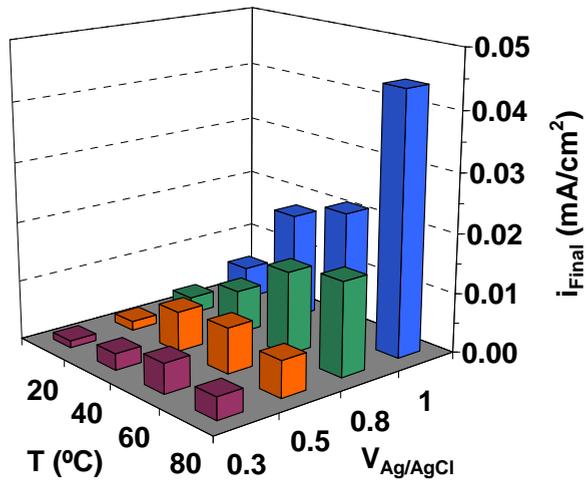


Figura III. 3. Evolución de los valores de densidad de corriente en estado pasivo del Alloy 31 en la disolución 0.06 %KCl en función de la temperatura a cada potencial de pasivación aplicado.

4.1.2. Velocidad de pasivación: $\log i$ vs $\log t$

Con el fin de obtener la velocidad de pasivación del Alloy 31, a partir de la **Ec. III.2**, se han representado en escala doble logarítmica los registros mostrados en la **Figura III. 2**. Así, la **Figura III. 4** muestra los diagramas $\log i$ vs $\log t$ para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl en función del potencial aplicado a cada una de las temperaturas de trabajo.

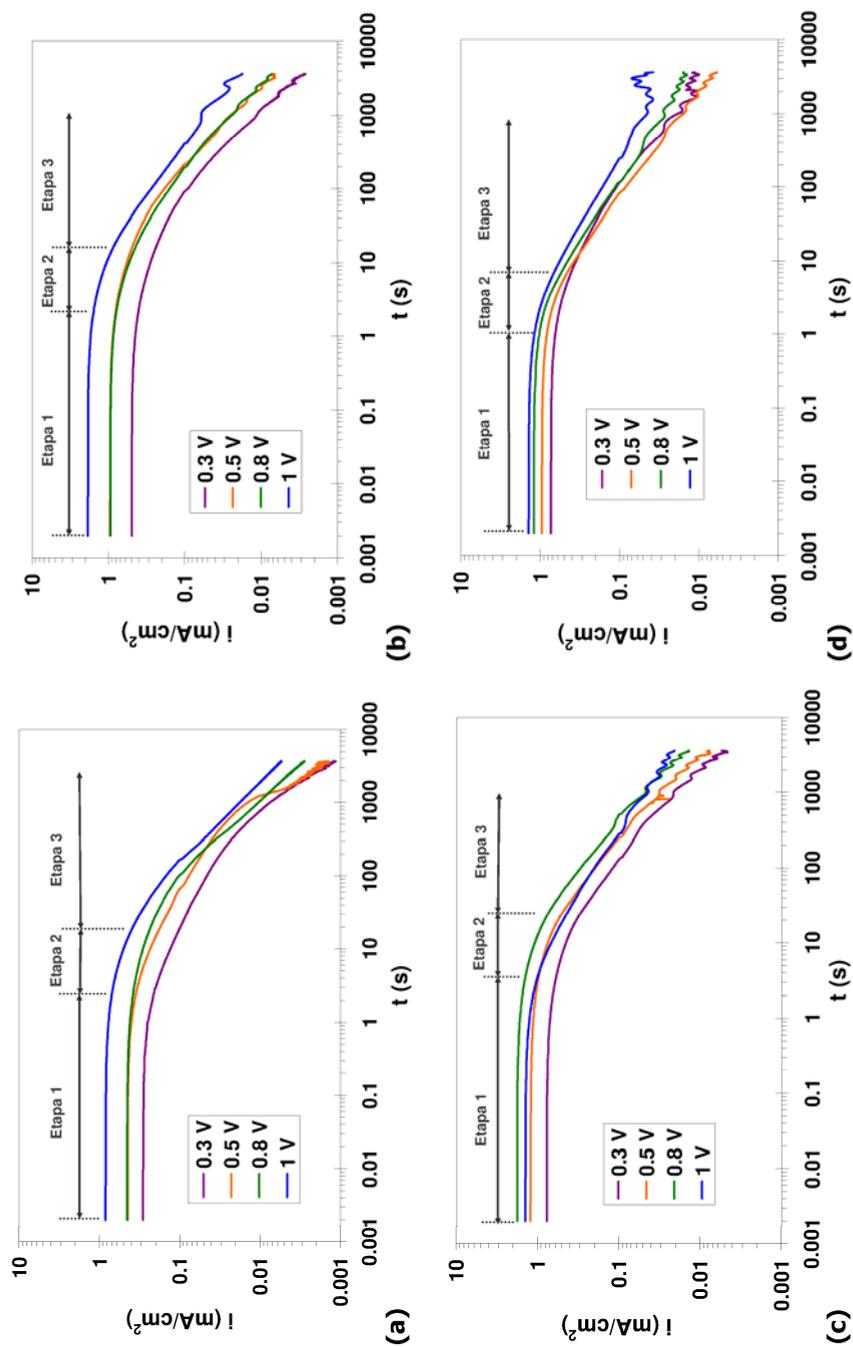


Figura III. 4. Representación en escala doble logarítmica de i vs t para el Alloy 31 en la disolución 0.06 %KCl a 20 (a), 40 (b), 60 (c) y 80 °C (d).

Respecto a la forma que presentan las representaciones de la **Figura III. 4**, en todas ellas se distinguen tres regiones, del mismo modo que lo han hecho otros autores [1, 5, 6]. En cada una de estas regiones se da un proceso, el cual es el responsable de la variación en la densidad de corriente.

En la *primera etapa*, la densidad de corriente anódica es prácticamente constante. Esto indica, que la velocidad de formación del óxido es igual a la velocidad de destrucción del mismo, de manera que, la formación directa de la capa de óxido sobre la superficie fresca del metal apenas tiene lugar durante este primer estado.

La *segunda etapa* corresponde a un periodo de transición en el cual se observa una lenta disminución de la densidad de corriente con el tiempo. Esta caída en la densidad de corriente indica que, la velocidad de formación de la capa pasiva que se está formando sobre la superficie del metal, domina sobre la de su destrucción. El hecho de que esta disminución sea relativamente lenta, sugiere que, la velocidad de pasivación del Alloy 31 durante los primeros instantes, es lenta. Además, en esta etapa se observa que los valores del parámetro n varían con el tiempo, puesto que no muestra una tendencia claramente lineal.

El cálculo de las velocidades de pasivación en esta etapa se ha obtenido en el tramo central de la etapa y con periodos de tiempo muy cortos, dando valores de n entre 0.4 y 0.5 para todos los casos estudiados. Estos resultados revelan que, durante este primer periodo de pasivación del Alloy 31, se forma una película porosa la cual crece por el mecanismo de disolución y precipitación [5, 6]. Así pues, este hecho confirma el proceso de formación de la película porosa a base de fosfatos, del modo en que se detalló en el **Capítulo II (Apartado 4.1)**, a partir de la disolución y precipitación de los compuestos $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ y $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ respectivamente.

A partir del momento en que termina la segunda etapa, la velocidad de pasivación disminuye más rápidamente con el tiempo y de forma claramente lineal, identificándose esta caída como la *tercera etapa*. La caída brusca en la densidad de corriente es debido al hecho de que, la formación de la película de óxido domina sobre la disolución de los fosfatos de hierro ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$). De este modo, el parámetro característico de la velocidad de pasivación

es mayor, y en general, está cercano a la unidad, indicando la formación de una película pasiva altamente protectora sobre la superficie del Alloy 31.

En la **Tabla III. 2** se resumen los valores de n obtenidos en la última etapa, en función del potencial aplicado a cada una de las temperaturas de trabajo.

Tabla III. 2. Valores de la pendiente, n , en el ajuste lineal de la tercera etapa para el Alloy 31 en la disolución de ácido fosfórico 0.06% KCl.

$E_{\text{pasivación}} \text{ (V)}$	Temperatura (°C)			
	20	40	60	80
0.3	0.96	0.86	0.67	0.54
0.5	0.97	0.88	0.73	0.61
0.8	0.98	0.87	0.75	0.60
1	0.92	0.73	0.67	0.53

El primer aspecto a destacar es que, el valor del parámetro de pasivación, n en general, está cercano a la unidad; además n disminuye ligeramente con la temperatura y el potencial aplicado. De manera que, la temperatura disminuye la velocidad a la cual se forma la película pasiva, resultado de los menores valores del parámetro n . Además, este aspecto indicaría que la película pasiva formada a menores temperaturas es, a priori, más protectora como consecuencia de los mayores valores del parámetro n , en concordancia con los resultados mostrados en la **Figura III. 3** y las curvas de polarización del **Capítulo II**. En este sentido, el aumento de la temperatura provoca el aumento de la densidad de corriente, el cual se asocia con un aumento en la velocidad de las reacciones que se producen sobre la superficie.

Por otro lado, hay que destacar que apenas existe influencia sobre el potencial de pasivación aplicado, lo que sugiere a priori que, las características pasivantes de la película pasiva en el rango de potenciales estudiado son similares. Esta afirmación es consistente con el hecho de que, los potenciales escogidos se encuentran dentro de la zona de pasividad de la curva potenciodinámica, la cual se caracteriza por un valor aproximadamente constante de la densidad de corriente. Sin embargo hay que mencionar el descenso generalizado que se observa en el potencial de $1 V_{\text{Ag/AgCl}}$ como consecuencia de la

cercanía de este potencial con la zona transpasiva, según indicaron las curvas de polarización (**Capítulo II**).

Así pues, los datos de la **Tabla III. 2** estarían de acuerdo con los resultados mostrados en las curvas de polarización para esta disolución, ya que en el rango de potenciales de 0.3 a 0.8 V se obtiene una densidad de corriente de pasivación, prácticamente constante, la cual se atribuye a un valor de n que apenas varía con el potencial aplicado. Cerca del potencial de 1 V es cuando empieza el aumento en la densidad de corriente, debido al inicio del rango transpasivo, observándose una ligera disminución en la velocidad de pasivación, indicando por tanto la pérdida de propiedades protectoras de la película pasiva.

4.2. DISOLUCIÓN 0.42% KCl

4.2.1. Densidad de corriente en estado pasivo: Curvas lineales i vs t

Las representaciones de la **Figura III. 5** corresponden a los registros potencioestáticos del Alloy 31, inmerso en la disolución de ácido fosfórico contaminado con 2% H_2SO_4 y 0.42% KCl, en función del potencial aplicado para la formación de la película pasiva a 20, 40, 60 y 80 °C.

Los diagramas lineales del Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl tienen la misma forma que la presentada en la **Figura III. 2**, correspondiente a la disolución 0.06% KCl. De modo que, la caída de la densidad de corriente en los primeros instantes del registro corresponde al crecimiento de la película pasiva sobre la superficie fresca del Alloy 31, el cual tiene lugar a una velocidad mayor que la de su disolución.

Los últimos instantes del registro se caracterizan por alcanzar valores de densidad de corriente bastante constantes y, relativamente bajos. Según se observa en la ampliación de los diagramas, estos valores finales de la densidad de corriente varían con el potencial aplicado durante el registro de los datos, aunque no existe una tendencia tan evidente de estos valores con el potencial aplicado, tal como ocurría en la **Figura III. 2** para la disolución 0.06% KCl.

No obstante, la diferencia se observa con el potencial de $1 V_{Ag/AgCl}$, en cuyo caso se observan densidades de corriente más altas, probablemente como consecuencia de la cercanía de este potencial con la zona transpasiva de la curva, tal como se ha apuntado en el **apartado 4.1**. Además, la presencia de oscilaciones sobre la densidad de corriente cuando se aplica este potencial, sugieren que existe una competencia entre los mecanismos de formación y de disolución de la película pasiva. Algunos autores [12] han asociado este fenómeno con la aparición de picaduras metaestables, aunque en este caso, las amplias oscilaciones observadas en la **Figura III. 5** serían más propias de la consecutiva formación y disolución de la película pasiva. Así pues, estas oscilaciones son más evidentes al potencial de $1 V_{Ag/AgCl}$ y a las temperaturas de 60 y 80 °C, aspecto que sugiere que el Alloy 31 bajo estas condiciones de trabajo sería más vulnerable a sufrir daño sobre su superficie.

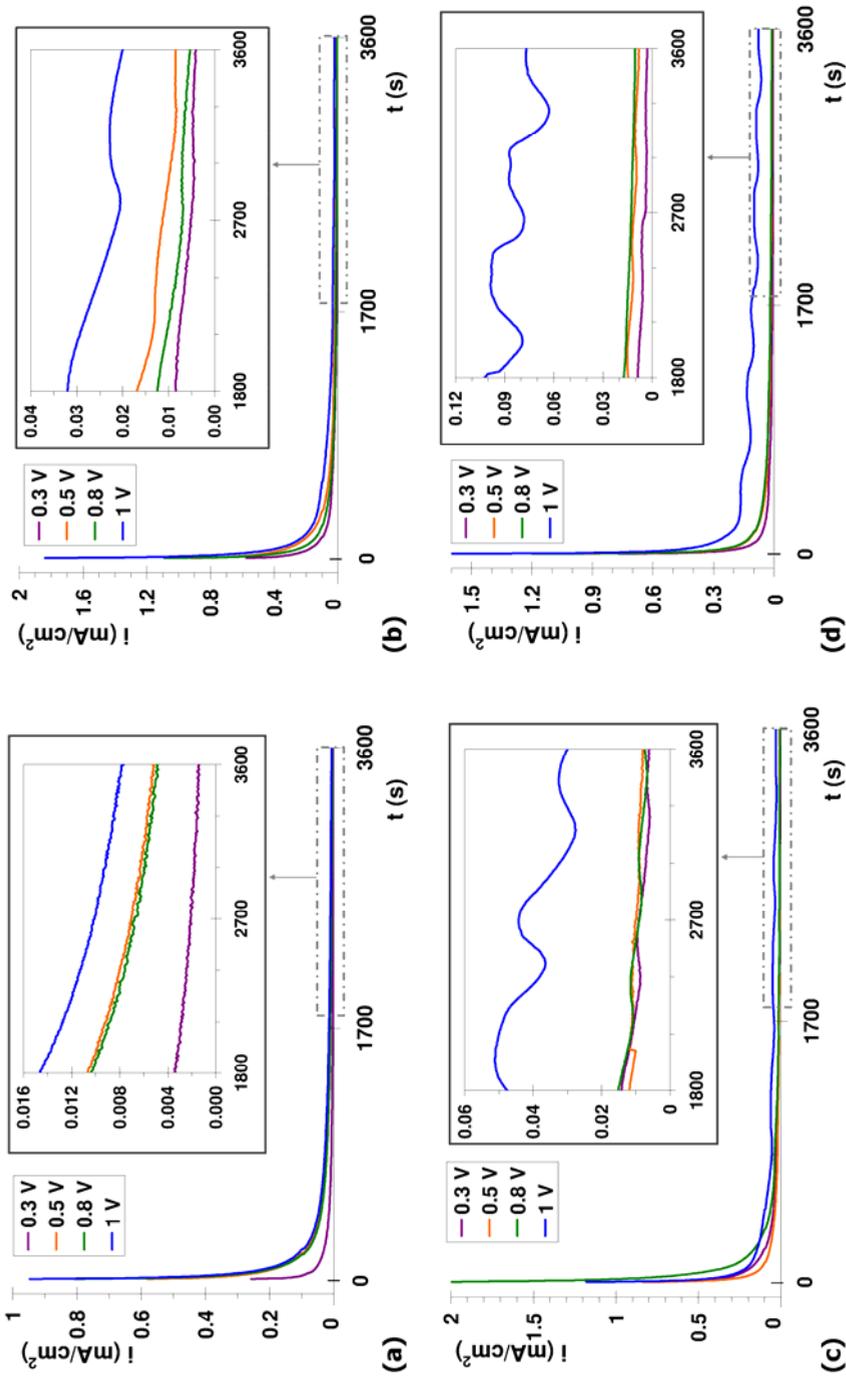


Figura III. 5. Representación en escala lineal de i vs t para el Alloy 31 en la disolución 0.42 %KCl a 20 (a), 40 (b), 60 (c) y 80 °C (d).

Del mismo modo que se hizo con la disolución 0.06% KCl, para los resultados de la **Figura III. 5** también se han obtenido los valores de la densidad de corriente en la última zona del registro, asociados al estado pasivo del Alloy 31 a diferentes temperaturas (**Tabla III. 3**).

Tabla III. 3. Valores de densidad de corriente ($\times 10^3$ mA/cm²) obtenidos al final de los registros i vs t . para la disolución 0.42% KCl a las diferentes temperaturas y potenciales de pasivación aplicados.

E _{pasivación} (V)	Temperatura (°C)			
	20	40	60	80
0.3	1.43	4.12	6.09	3.69
0.5	5.13	8.47	8.06	8.07
0.8	4.88	5.43	7.30	10.20
1	7.84	20.10	30.20	76.70

De acuerdo con estos valores, en general se aprecia un aumento de esta densidad de corriente con la temperatura, indicando pérdida en la capacidad protectora de la película pasiva formada sobre el Alloy 31. Sin embargo, el potencial aplicado no parece tener gran influencia sobre los valores finales registrados para la densidad de corriente, salvo para el potencial de 1 V_{Ag/AgCl}.

Para observar más claramente el efecto, tanto de la temperatura como del potencial aplicado, la **Figura III. 6** muestra la evolución, de los valores de la densidad de corriente en estado pasivo de la **Tabla III. 3**, en función de la temperatura para cada potencial de pasivación aplicado.

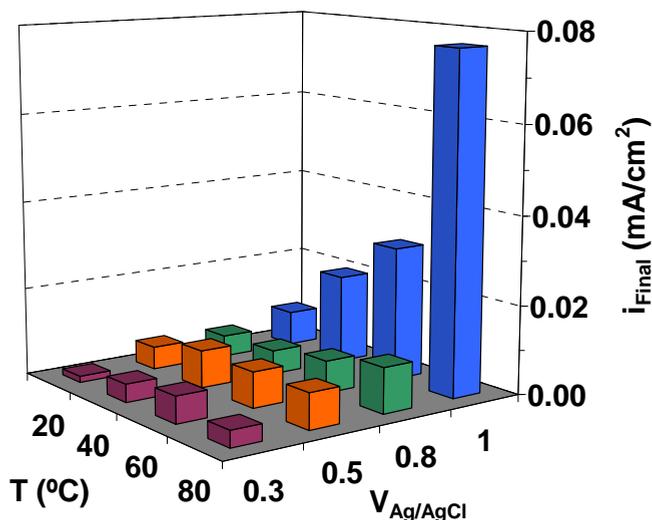


Figura III. 6. Evolución de los valores de densidad de corriente del Alloy 31 en estado pasivo en la disolución 0.42% KCl en función de la temperatura.

El primer aspecto a destacar respecto a la **Figura III. 6** es la influencia que tiene la temperatura sobre la densidad de corriente en estado pasivo. En general, lo que se observa es un aumento de este parámetro, i_{Final} con la temperatura, como consecuencia de que la temperatura favorece la cinética de las reacciones de oxidación. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en las curvas de polarización para esta disolución en la que, como se indicó en el **Capítulo II**, el aumento de la temperatura de trabajo desplazaba las curvas hacia densidades de corriente ligeramente más altas.

Los valores de i_{Final} obtenidos a los potenciales de 0.3, 0.5 y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$ son en general del mismo orden de magnitud, mientras que, cuando el potencial aplicado es el de 1 $V_{Ag/AgCl}$, estos valores aumentan más bruscamente. A este respecto hay que mencionar que, los potenciales de 0.3, 0.5 y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$, se encuentran dentro de la región pasiva en la curva potenciodinámica y, como consecuencia las reacciones de oxidación que aquí se llevan a cabo, estarían relacionadas con las reacciones de formación de la película pasiva. En cambio, el potencial de 1 $V_{Ag/AgCl}$ se encuentra muy cerca del potencial al cual empieza la zona transpasaiva, E_{br} , caracterizándose por un aumento brusco en los valores de densidad de corriente debido a la aparición de fenómenos de disolución de la película pasiva.

4.2.2. Velocidad de pasivación: $\log i$ vs $\log t$

Para obtener la cinética de pasivación del Alloy 31 en esta disolución, se han representado las curvas $\log i$ vs $\log t$, basadas en la ecuación empírica de pasivación Ec. III.2. La **Figura III. 7** ilustra la variación de la densidad de corriente con el tiempo en escala doble logarítmica.

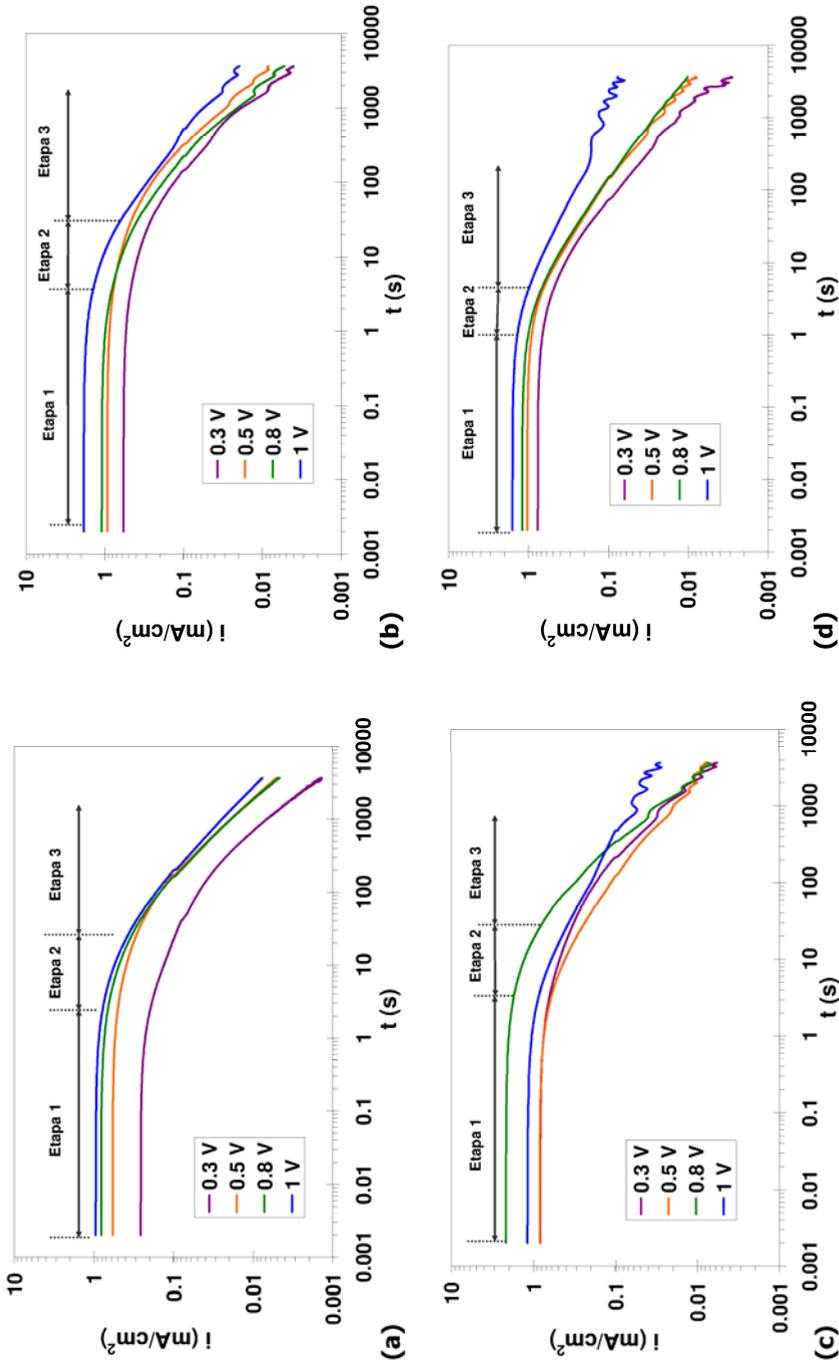


Figura III. 7. Representación en escala doble logarítmica de i vs t para el Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl a 20 (a), 40 (b), 60 (c) y 80 °C (d).

De acuerdo con la forma de las curvas obtenidas en este estudio, se han dividido en tres etapas, del mismo modo que se ha apuntado en el apartado 4.1.2. Así, la densidad de corriente en la *primera etapa* se caracteriza por un valor constante cuya pendiente es cero, indicando que no hay formación de la película pasiva puesto que, la velocidad de formación de la misma es igual a la de su destrucción [6]. En la *segunda etapa*, la densidad de corriente anódica decrece con el tiempo, aunque de forma lenta, en la *tercera etapa* se aprecia más claramente esta caída y además lo hace de forma lineal. Por este motivo, la segunda etapa se considera como una etapa de transición durante la cual se forma la película porosa de fosfatos.

Además, en algunos casos, el tramo final de los registros (**Figura III. 7**) muestra oscilaciones en la densidad de corriente, las cuales corresponden a las fluctuaciones citadas en las representaciones lineales de la **Figura III. 5**. Estas fluctuaciones aparecen como consecuencia de la competencia que existe entre los mecanismos de formación y disolución de la película pasiva durante el tratamiento anódico de la muestra.

En la **Tabla III. 4** se muestran los valores del índice de pasivación, n , los cuales se han obtenido a partir de la tercera etapa en los diagramas de la **Figura III. 7**. Para esta disolución contaminada de ácido fosfórico, en general los valores de la velocidad de pasivación están muy cerca de la unidad, lo cual indica una velocidad de pasivación suficientemente rápida y la cual tendría lugar por el mecanismo de conducción de iones a través de la película pasiva, *high field conduction model*.

Tabla III. 4. Valores de la pendiente, n en el ajuste lineal de la tercera etapa para el Alloy 31 en la disolución de ácido fosfórico 0.42% KCl.

$E_{\text{pasivación}} \text{ (V)}$	Temperatura (°C)			
	20	40	60	80
0.3	0.94	0.99	0.97	0.75
0.5	0.96	0.99	0.93	0.71
0.8	0.97	1.01	0.99	0.66
1	0.86	0.79	0.52	0.49

Respecto a la influencia de la temperatura sobre la velocidad de pasivación, apenas se observan diferencias significativas cuando la temperatura se aumenta desde los 20 hasta los 60 °C. Sin embargo, el parámetro n disminuye notablemente a la temperatura de 80 °C, poniendo de manifiesto que, bajo las condiciones de temperatura más extremas, el Alloy 31 tendría más dificultades para formar la película pasiva, o dicho de otro modo, la velocidad de pasivación de la aleación a 80 °C es menor.

Por otro lado, el efecto de aumentar el potencial aplicado de 0.3 a 0.8 $V_{Ag/AgCl}$, no tiene influencia sobre los valores del parámetro de pasivación, n , posiblemente debido a que estos valores de potencial se encuentran dentro de la zona pasiva de la curva. En cambio, cuando el potencial aplicado es el de 1 $V_{Ag/AgCl}$, la disminución en el parámetro n es significativa a todas las temperaturas estudiadas, ya que, como se ha comentado anteriormente, este potencial está muy cerca del valor de potencial al cual se produciría la disolución transpasiva de la película pasiva, denominado E_p . Así pues, este aspecto justificaría la disminución en las propiedades protectoras de la película pasiva formada bajo este potencial, provocando la disolución parcial de la capa pasiva.

4.3. DISOLUCIÓN 0.06% KCl + 0.6% HF

4.3.1. Densidad de corriente en estado pasivo: Curvas lineales i vs t

En la **Figura III. 8** se presentan los registros de la densidad de corriente anódica con el tiempo, para el Alloy 31 en la disolución de ácido fosfórico contaminado con 2% H_2SO_4 , 0.06% KCl + 0.6% HF, en función del potencial aplicado y a las temperaturas de trabajo de 20, 40, 60 y 80 °C.

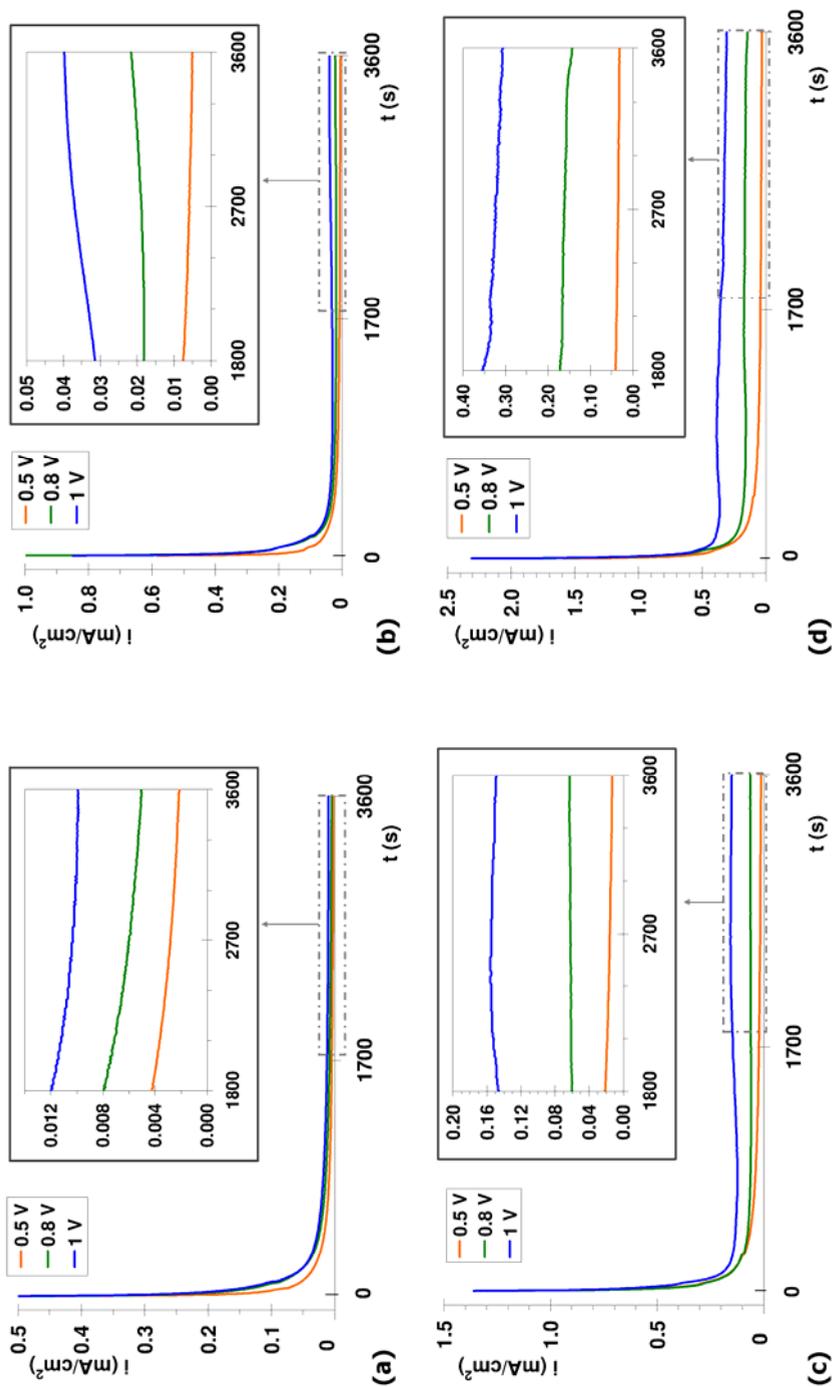


Figura III. 8. Representación en escala lineal de los registros i vs t para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF a diferentes potenciales de pasivación a 20 (a), 40 (b), 60 (c) y 80 °C (d).

La tendencia de la densidad de corriente con el tiempo presenta la misma forma que la observada en los apartados 4.1.1 y 4.2.1, para las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl. El descenso inicial de la densidad de corriente se atribuye al crecimiento de la película pasiva sobre la superficie del material fresco. A partir de los 900 segundos aproximadamente, la densidad de corriente alcanza un valor prácticamente constante en todos los casos, como consecuencia de que se ha alcanzado un estado estable de la película pasiva con la disolución.

De las ampliaciones de la **Figura III. 8** se deduce que, los valores finales de densidad de corriente registrados dependen, claramente del potencial aplicado. En la **Tabla III. 5** se resumen los valores de esta densidad de corriente, obtenidos como media aritmética de los 5 últimos minutos de cada registro.

Tabla III. 5. Valores de densidad de corriente en estado pasivo ($\times 10^3$ mA/cm²) obtenidos a partir del registro i vs t , para la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF a las diferentes temperaturas y potenciales de pasivación aplicados.

E _{pasivación} (V)	Temperatura (°C)			
	20	40	60	80
0.5	2.14	5.04	12.9	31.4
0.8	5.04	21.7	63.1	143
1	9.89	39.8	149	307

Para observar con más detalle la evolución de este parámetro, i_{Final} en función de la temperatura y a cada potencial aplicado, se han representado los datos de la **Tabla III. 5**, de forma conjunta en el diagrama de barras siguiente (**Figura III. 9**).

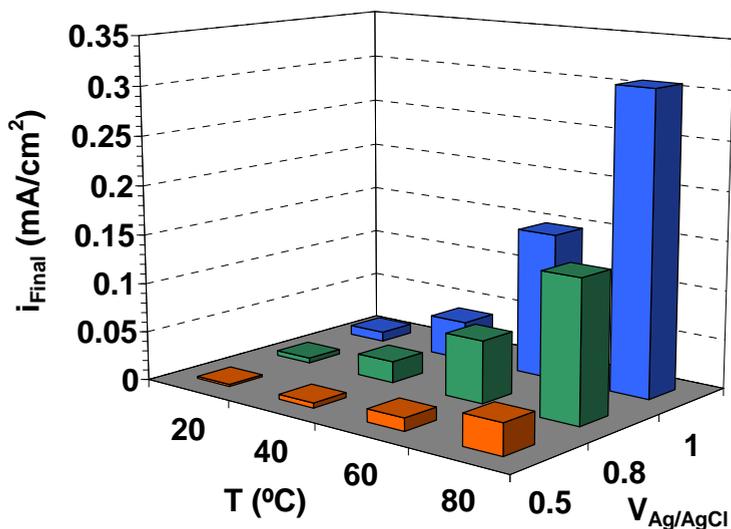


Figura III. 9. Evolución de la densidad de corriente en estado pasivo del Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF en función de la temperatura a los diferentes potenciales aplicados.

En primer lugar hay que destacar la influencia de la temperatura a cada uno de los potenciales aplicados mostrando un aumento evidente de la densidad de corriente en estado pasivo con la temperatura. Esta tendencia en la densidad de corriente pasiva está de acuerdo con los resultados obtenidos en las curvas de polarización para esta disolución (Capítulo II, Apartado 4.2.1.3), en las que, el aumento de la temperatura resultó en un desplazamiento de las curvas hacia valores de densidad de corriente mayores, como consecuencia de que la temperatura favorece las reacciones de oxidación en esta región de potenciales.

Por otro lado, el aumento del potencial aplicado provoca un aumento progresivo en la densidad de corriente al final del registro. Aspecto que también concuerda con los resultados obtenidos en las curvas de polarización para esta disolución. En este caso, en el rango de potenciales de 0.5 a 1 V, la densidad de corriente aumenta ligeramente con el barrido de potenciales y esta tendencia creciente era más acusada a las mayores temperaturas. Así pues, los elevados valores de las densidades de corriente sugieren que la película pasiva pierde sus propiedades protectoras.

4.3.2. Velocidad de pasivación: $\log i$ vs $\log t$

La representación en escala doble logarítmica de los gráficos de la **Figura III. 8**, permite describir el proceso de pasivación del Alloy 31 en la disolución que contiene fluoruros. En la **Figura III. 10** se muestran dichas representaciones.

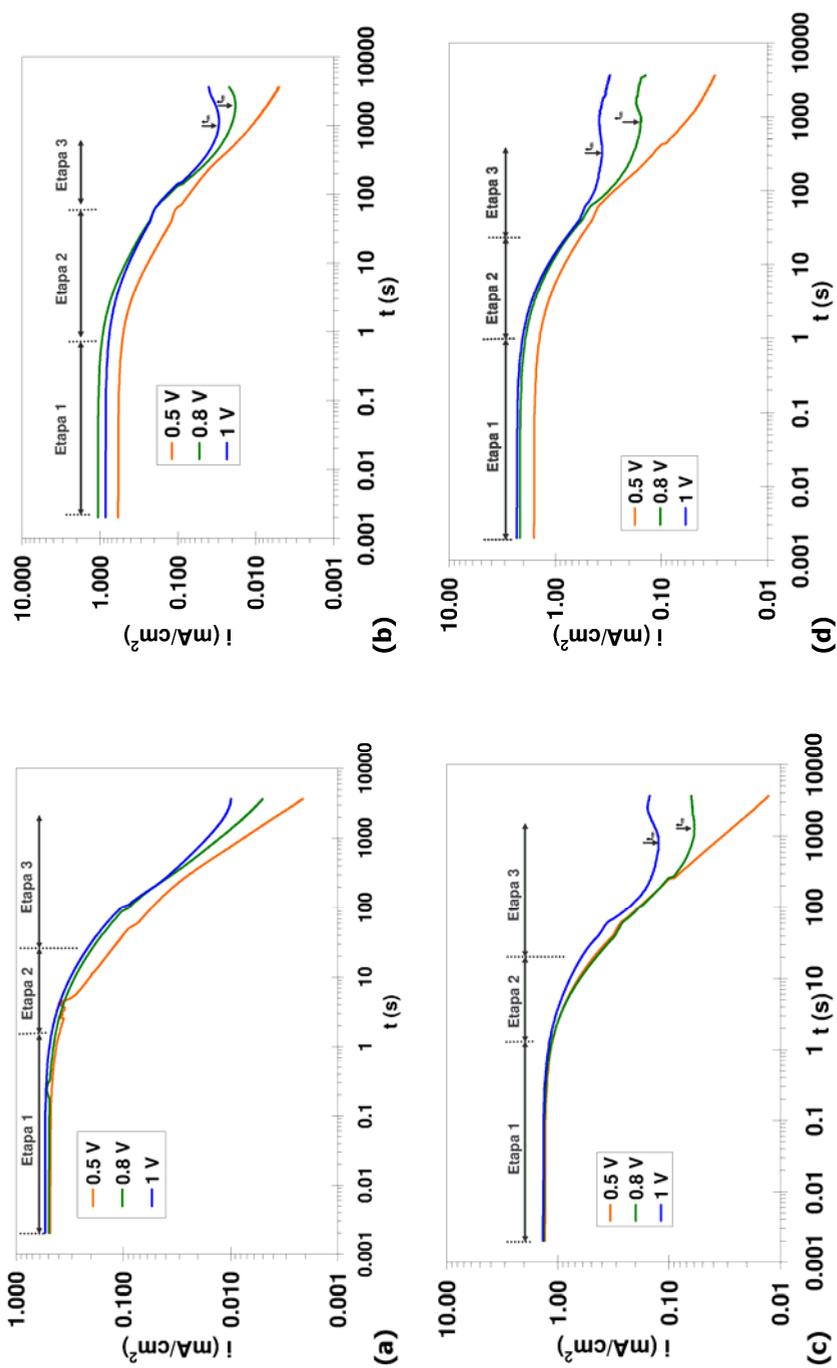


Figura III. 10. Representación en escala doble logarítmica de i vs t para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF a 20 (a), 40 (b), 60 (c) y 80 °C (d).

Los diagramas obtenidos para esta disolución son, en algunos casos, ligeramente diferentes a los descritos para las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl. Aunque la descripción del proceso de pasivación a partir de los registros de la **Figura III. 10** también se basa en tres etapas diferentes.

La primera etapa se caracteriza por valores de densidad de corriente aproximadamente constantes independientemente del potencial aplicado y de la temperatura. Esta tendencia indica que la velocidad de formación de la película de óxido es igual a la de su disolución; de ese modo, la película protectora sobre el material fresco apenas crece durante los primeros instantes del registro potencioestático. A continuación, la densidad de corriente empieza a disminuir de forma lenta y, en algunos casos lineal. Esta segunda etapa se considera como una etapa de transición, como consecuencia del crecimiento de la película porosa de fosfatos en competencia con el proceso de disolución, motivo por el cual la caída de la densidad de corriente es lenta. La tercera etapa se caracteriza por una caída más brusca y lineal de la densidad de corriente, del mismo modo que se ha descrito en las disoluciones anteriores. Este descenso lineal justifica el hecho de que la formación de la película pasiva domina sobre la de su destrucción y puede, por tanto utilizarse para obtener el parámetro característico de la velocidad de pasivación, n . Sin embargo, existe una ligera diferencia en el tramo final de algunos diagramas representados en la **Figura III. 10**, en los que se identifica un mínimo en la densidad de corriente anódica alcanzado en un tiempo de inducción, t_m , marcados en la **Figura III. 10**. A partir de este momento, t_m , la densidad de corriente sufre un ligero aumento, el cual puede atribuirse tanto a la rotura de la película pasiva como al crecimiento de picaduras estables, incluso a valores de potencial por debajo del correspondiente para la disolución de la película pasiva, E_b [1, 5, 6, 8].

El incremento de la densidad de corriente a partir del tiempo de inducción, puede describirse en términos de la cinética de crecimiento de picaduras, la cual se expresa a partir de la siguiente ecuación:

$$i(t) = B \cdot t^b \quad \text{(III.3)}$$

donde B es una constante y b representa el índice de crecimiento de las picaduras, parámetro que se obtiene a partir de la pendiente de la zona lineal ascendente en la tercera

etapa, solamente en los casos en los que se observa un valor mínimo en la densidad de corriente.

En algunos de los casos en los que se distingue el tiempo de inducción, t_{in} , el cual conlleva a un aumento en la densidad de corriente, se observa una pequeña meseta, de manera que se produce una ligera disminución, como consecuencia de la aparición de un máximo en la densidad de corriente registrada. Este aspecto se observa, sobretodo cuando el potencial aplicado es de 0.8 y 1 $V_{Ag/AgCl}$ a las temperaturas más altas (60 y 80 °C). En general, este ligero descenso después de una subida en la densidad de corriente en el tramo final del registro, está causado por la rápida formación y crecimiento de la película pasiva sobre la superficie del material, la cual ha sido disuelta parcialmente como consecuencia del mecanismo en la zona transpasiva y en algunos casos, la superficie ha sido dañada por picaduras, ya sean estables o metaestables.

A partir de la **ecuación III.2**, se han obtenido los parámetros característicos de la velocidad de pasivación en la etapa lineal. Y en los casos en los que se han identificado los tiempos de inducción, se han obtenido los valores que miden el índice de crecimiento de las picaduras, b (**ecuación III.3**). La **Tabla III. 6** presenta los valores de todos estos parámetros para cada una de las condiciones de trabajo estudiadas en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF.

Tabla III. 6. Valores de la pendiente, n en el ajuste lineal de la tercera etapa para el Alloy 31 en la disolución de ácido fosfórico 0.06% KCl + 0.6% HF.

$E_{aplicado}$ (V)	Temperatura (°C)			
	20	40	60	80
0.5	0.98	0.92	0.97	0.67
0.8	0.78	0.78	0.76	0.61
1	0.66	0.63	0.48	0.50

Según los resultados mostrados en la **Tabla III. 6**, los valores correspondientes al índice de pasivación, n dependen del potencial aplicado. Se observa que, a todas las temperaturas estudiadas excepto con la de 40 °C, este parámetro disminuye cuando el potencial aplicado es mayor, revelando por tanto, una disminución en la velocidad de

pasivación del Alloy 31 bajo esas condiciones. Sin embargo, para esta disolución, la velocidad de pasivación del Alloy 31 no parece seguir ninguna tendencia clara con el aumento de la temperatura, probablemente como consecuencia del hecho de que aparezcan los tiempos de inducción a las temperaturas más altas. En este caso, la aparición de tiempos de inducción modifica ligeramente las etapas descritas para los diagramas $\log i$ vs $\log t$.

Por otro lado, los tiempos de inducción, t_m , marcados en las representaciones de la **Figura III. 10** se muestran en la **Tabla III. 7**, junto con los valores del índice de crecimiento de picaduras, b .

Tabla III. 7. Valores de los tiempos de inducción, t_m y del índice de crecimiento de las picaduras, b para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF.

E_{aplicado} (V)	40 °C		60 °C		80 °C	
	t_m (s)	b	t_m (s)	b	t_m (s)	b
0.8	1800	0.464	1100	0.063	900	0.272
1	1000	0.364	700	0.275	300	0.084

Los resultados de los tiempos de inducción indican que, la rotura de la película se produce a tiempos más cortos cuando el potencial aplicado es mayor. Algunos autores [4] han atribuido esta disminución de los tiempos de inducción a la nucleación de picaduras. Sin embargo, otros autores [6] atribuyen el ligero aumento de la densidad de corriente, después del t_m , directamente con la rotura de la película pasiva incluso por debajo del potencial de transpasivación, E_p .

Respecto al valor del parámetro b , característico de la velocidad de crecimiento de las picaduras, no se observa ninguna tendencia clara con el potencial aplicado. Sin embargo, hay que señalar que estos valores no son muy elevados, ya que algunos autores han encontrado valores para el parámetro b entre 1.4 y 0.20 [5, 6].

En este sentido, las imágenes tomadas mediante microscopía óptica de la superficie de los electrodos, revelaron la aparición de estas picaduras (**Figura III. 11**).

En todas las imágenes se revela la presencia de pequeñas picaduras, aunque hay que destacar que éstas son más evidentes con el potencial aplicado de 1 $V_{\text{Ag/AgCl}}$. Además, el

efecto de aumentar la temperatura también influye sobre el proceso de corrosión. Hay que destacar que, en algunos casos la morfología de la superficie parece ser más rugosa, aspecto que se asocia con el fenómeno de corrosión generalizada.

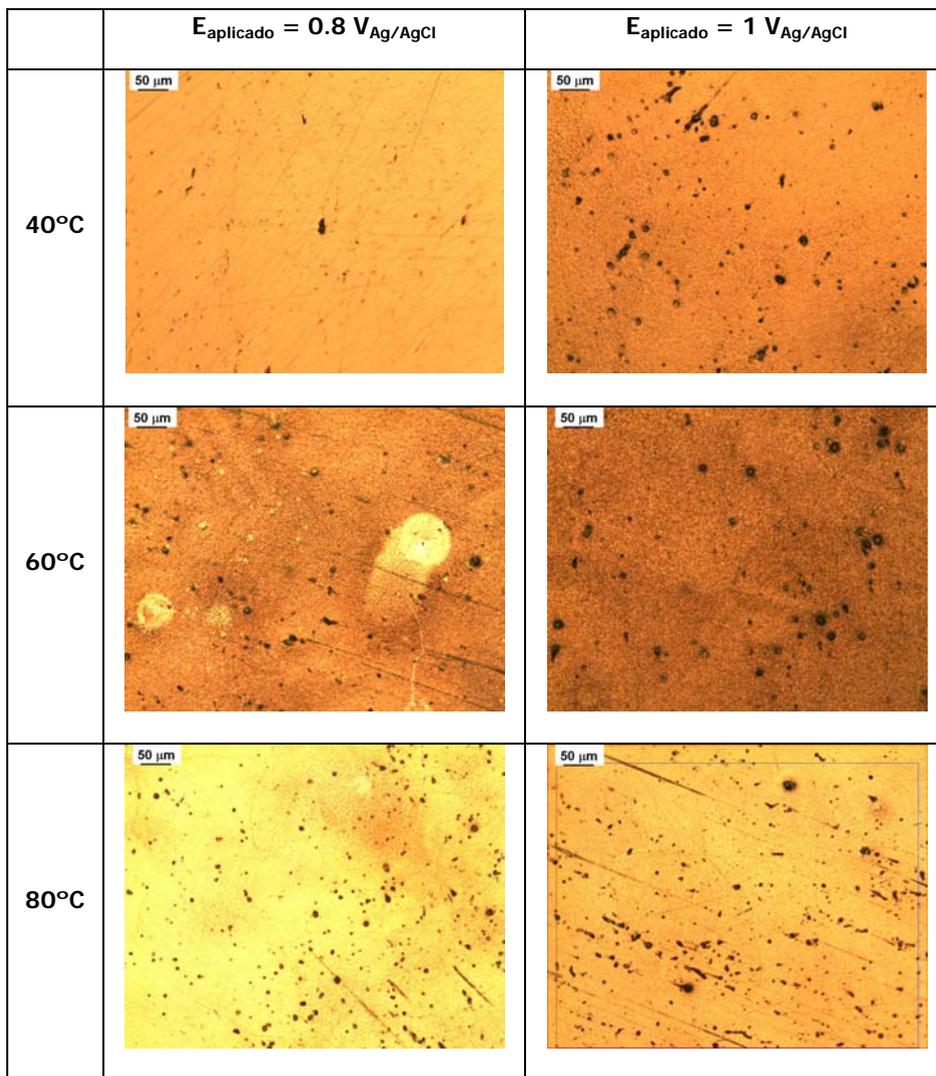


Figura III. 11. Imágenes del Alloy 31 obtenidas mediante microscopía óptica después de los ensayos potencioestáticos a distintas temperaturas.

4.4. EFECTO DE LOS IONES Cl^- Y F^- SOBRE EL VALOR FINAL DE DENSIDAD DE CORRIENTE (i_{Final})

Con el objetivo de conocer el efecto que tienen la presencia de los iones agresivos Cl^- y F^- sobre la cinética de pasivación del Alroy 31, en este apartado se resumen los resultados obtenidos en cada una de las disoluciones bajo las distintas condiciones de trabajo estudiadas.

En primer lugar, para evaluar el efecto de la temperatura se representan los diagramas de la **Figura III. 12**, en los que se muestra la evolución de los valores de i_{Final} con la temperatura obtenidos al final de los registros potencioestáticos, en función de la temperatura para cada una de las disoluciones estudiadas.

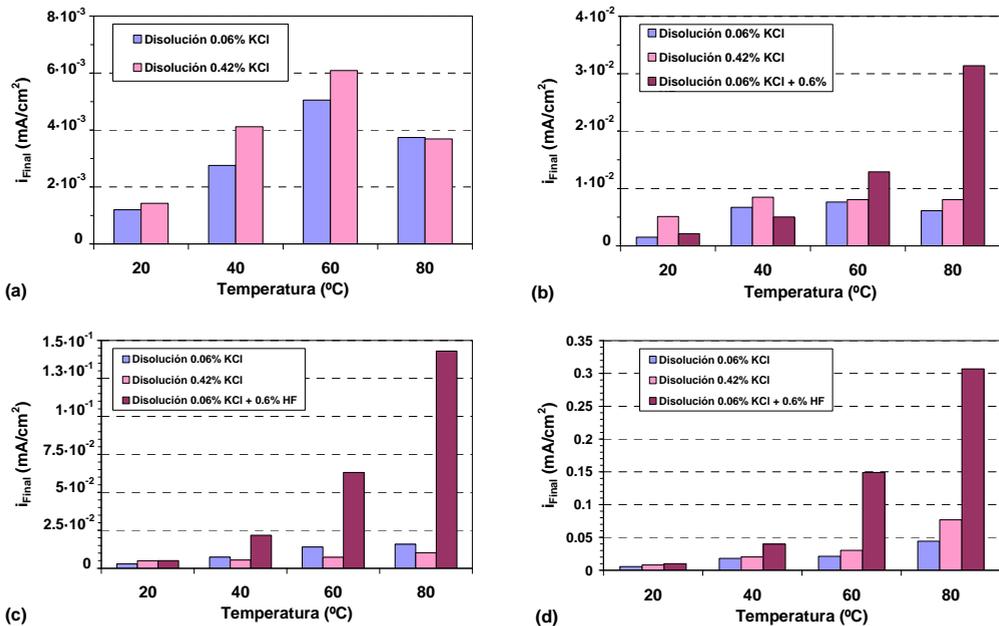


Figura III. 12. Evolución de los valores de densidad de corriente obtenidos al final de los registros potencioestáticos en función de la temperatura en cada una de las disoluciones estudiadas a 0.3 (a), 0.5 (b), 0.8 (c) y $1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (d).

La densidad de corriente representada como i_{Final} se considera como la correspondiente a las reacciones de oxidación de crecimiento de la película pasiva, ya que los registros potencioestáticos se realizan tras un tratamiento anódico de la muestra bajo potenciales que se encuentran dentro del rango de pasividad. Aunque, hay que tener en cuenta que el medio de trabajo del que se trata contiene iones agresivos, los cuales pueden provocar reacciones de disolución de la película pasiva, desencadenando daños sobre la superficie de los electrodos. Sobre este aspecto hay que señalar que la presencia, tanto de iones cloruro como de sulfatos en el medio aceleran el proceso anódico en los aceros inoxidable, como consecuencia de que estos iones alteran el estado pasivo de la aleación, activando probablemente la disolución activa del material [16-18]. Además, la proximidad del potencial de tratamiento de la muestra a la zona transpasiva ($1 V_{Ag/AgCl}$) sugiere el inicio de la disolución de la película, aspecto que se aprecia con un aumento considerable de la densidad de corriente que tiene lugar en las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl. Por otro lado, en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF el aumento de la temperatura sobre i_{Final} es más evidente a todos los potenciales aplicados.

Así pues, como consecuencia de una mayor concentración de iones agresivos, es evidente que las densidades de corriente registradas al final de los ensayos potencioestáticos sean ligeramente superiores para la disolución 0.42% KCl respecto a los obtenidos en la disolución 0.06% KCl. Aunque, en algunos casos esta diferencia es mínima igual como ocurría en la región pasiva de las curvas de polarización del Alloy 31 en estas disoluciones (**Apartado 4.2.2. del Capítulo II**), sugiriendo que el aumento de la concentración de cloruros en la disolución de ácido fosfórico apenas influye sobre el comportamiento pasivo de la aleación.

Cabe mencionar la representación de la **Figura III. 12.a**, la cual corresponde a las disoluciones que contienen iones cloruros en diferentes concentraciones, 0.06 y 0.42% KCl, cuando el potencial aplicado es de $0.3 V_{Ag/AgCl}$. En dicha representación, se aprecia un claro aumento de esta densidad de corriente cuando la temperatura aumenta de 20 a 60 °C. Por el contrario, a la temperatura de 80 °C la densidad de corriente final registrada disminuye para ambas disoluciones, posiblemente como consecuencia del hecho de que el potencial aplicado ($0.3 V_{Ag/AgCl}$) bajo las condiciones de trabajo a 80 °C está muy cerca del potencial de corrosión, según mostraron los registros de las curvas potenciodinámicas en el **Capítulo II**.

Respecto a la influencia que tiene la presencia de los iones F^- en el comportamiento pasivo del Alloy 31, según se deduce de los resultados mostrados en la **Figura III. 12**, las densidades de corriente registradas para la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF son superiores a las obtenidas con la disolución 0.06% KCl. Además, este aumento en la densidad de corriente es mucho mayor a las temperaturas de trabajo de 60 y 80 °C, en concordancia con los resultados obtenidos en las curvas potenciodinámicas para la disolución 0.06% KCl + 0.6 % HF (**Apartado 4.2.1.3 del Capítulo II**). Este comportamiento sugiere, por tanto que los iones fluoruro podrían participar en la composición de la película pasiva [19]. Teniendo en cuenta la constitución de la película pasiva sobre el Alloy 31, la cual posee una capa interna de óxidos de cromo, principalmente y otra capa externa porosa de fosfatos de hierro, los iones fluoruro probablemente podrían insertarse a través de la película más externa porosa [19]. No obstante, la morfología de las imágenes de la **Figura III. 11** revelaron pequeñas picaduras sobre la superficie de los electrodos lo que confirma que, el aumento registrado en estas densidades de corriente finales es consecuencia de la disolución de la película pasiva.

En segundo lugar, la influencia del potencial aplicado sobre los valores de i_{Final} se resume en las representaciones de la **Figura III. 13**, para cada una de las disoluciones a 20, 40, 60 y 80 °C respectivamente.

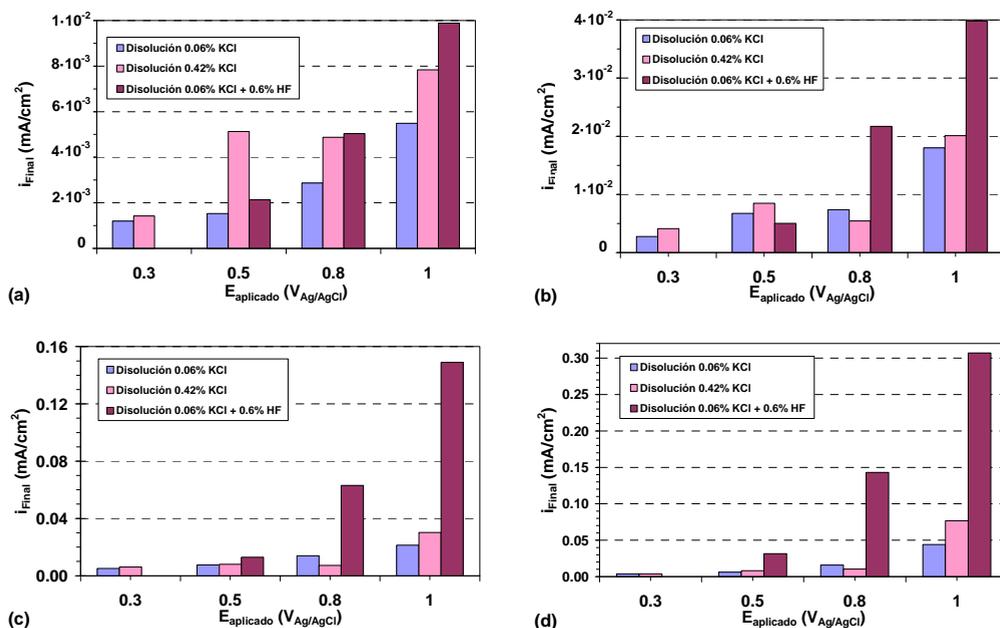


Figura III. 13. Evolución de los valores de densidad de corriente obtenidos al final de los registros potencioestáticos en función del potencial aplicado a 20 (a), 40 (b), 60 (c) y 80 °C (d).

El efecto de la presencia de iones cloruro se estudia comparando los resultados de i_{Final} para las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl. En este caso, como se ha apuntado en el punto anterior, la presencia de una mayor concentración de iones cloruro afectaría, en principio al proceso anódico y esto, se traduce en un aumento en la densidad de corriente anódica, probablemente debido a que estos iones se inserten en la película pasiva. En este sentido, las densidades de corriente registradas para la disolución 0.42% KCl son mayores, lo que es consistente con los resultados de la región pasiva en las curvas de polarización (Capítulo II).

La evolución de este parámetro, i_{Final} al aumentar el potencial de 0.3 a 0.8 V_{Ag/AgCl} es, en ambas disoluciones muy similar. A 0.3 V_{Ag/AgCl} se registran los valores más pequeños de densidad de corriente en estado pasivo, lo cual sugiere que, apenas hay reacciones de oxidación sobre la superficie del Alloy 31, ni por formación de la película pasiva, ni por reacciones de disolución de la misma. Por otro lado, los valores de densidad de corriente registrados a los potenciales de 0.5 y 0.8 V_{Ag/AgCl} son, en todos los casos similares. Sin

embargo, la diferencia más significativa se obtiene cuando el potencial aplicado es de 1 $V_{Ag/AgCl}$ debido a que, para ambas disoluciones está muy cerca del potencial de transpasivación.

Respecto a la influencia de adicionar fluoruros en la disolución, ésta se comprueba a partir de los resultados de la disolución 0.06% KCl y la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF. Ambas disoluciones presentan un aumento de la densidad de corriente, i_{Final} , con el potencial. La disolución 0.06% KCl + 0.6% HF registra, en todos los casos, los mayores valores para este parámetro, indicando que los iones F^- aceleran el proceso anódico como consecuencia de las reacciones de corrosión sobre la superficie. Este aspecto está confirmado con las imágenes de la **Figura III. 11** en las que se observa la presencia de daño localizado, como consecuencia de que los iones fluoruro se inserten en la película porosa más externa para actuar sobre la aleación.

4.5. EFECTO DE LOS IONES Cl^- Y F^- SOBRE LA VELOCIDAD DE PASIVACIÓN (n)

La influencia de los iones cloruro y fluoruro sobre el comportamiento pasivo del Alloy 31, se estudia a continuación mediante el parámetro característico de la velocidad de pasivación, n , obtenido según la **expresión III.2**. En este apartado se resumen los resultados obtenidos para cada una de las disoluciones bajo las distintas condiciones de trabajo estudiadas.

Los diagramas de barras de la **Figura III. 14** muestran la evolución del parámetro de la velocidad de pasivación, n , en función de la temperatura para las tres disoluciones estudiadas de ácido fosfórico contaminado.

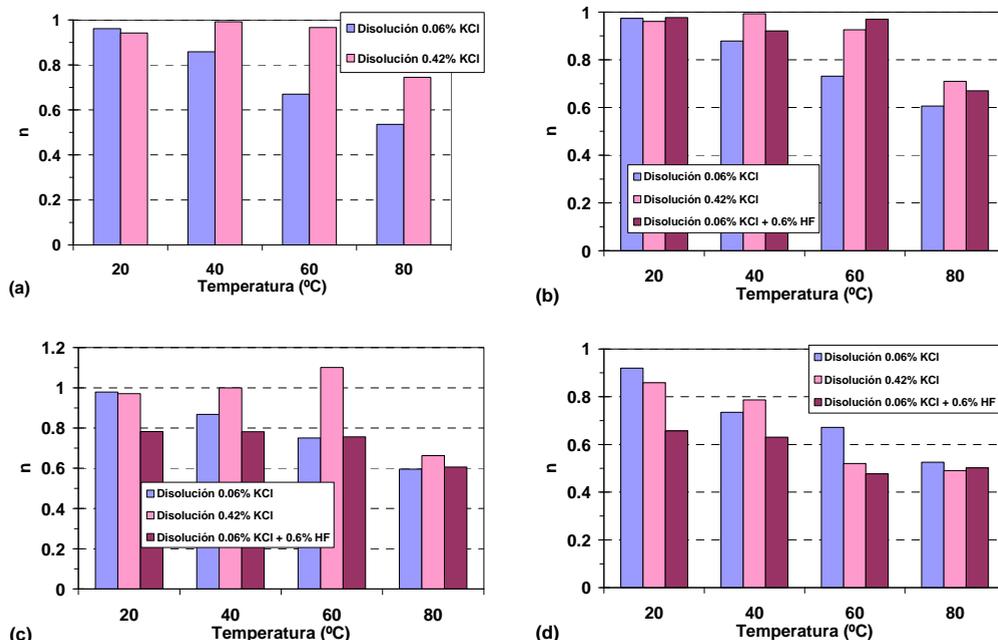


Figura III. 14. Evolución de los valores del parámetro de pasivación en función de la temperatura en las disoluciones de trabajo a 0.3 (a), 0.5 (b), 0.8 (c) y 1 $V_{Ag/AgCl}$ (d).

En primer lugar mencionar que se observa una tendencia evidente de la velocidad de pasivación en la disolución 0.06% KCl, la cual disminuye claramente con la temperatura a todos los potenciales aplicados. Sin embargo, esta tendencia no es tan evidente en la disolución 0.42% KCl, ya que, en ésta se obtienen valores de n prácticamente constantes, aunque son ligeramente inferiores a 80 °C. Este fenómeno se debe, probablemente al efecto competitivo de los iones cloruro sobre los fosfatos presentes en la disolución, resultando en una película más compacta cuando la concentración de Cl^- es mayor. A este respecto, Hammouti [20] observó esta competencia entre los iones cloruro y los iones fosfato en una disolución de H_3PO_4 40%, de modo que, se dificulta la incorporación de los fosfatos a la película porosa más externa. Como resultado, la película pasiva formada en una mayor concentración de cloruros es más compacta, es decir, posee valores del parámetro n más cercanos a la unidad.

La adición de iones fluoruro disminuye la velocidad de pasivación del Alloy 31 con el aumento de la temperatura, del mismo modo que ocurre con la disolución 0.06% KCl. En

este sentido, los iones fluoruro provocan la disolución de la película pasiva, además de pequeñas picaduras sobre la superficie, como consecuencia de la aparición de picaduras metaestables durante el proceso de tratamiento potencioestático.

Por otra parte, la **Figura III. 15** muestra cómo evolucionan los valores de n , en función del potencial aplicado a cada una de las temperaturas de trabajo.

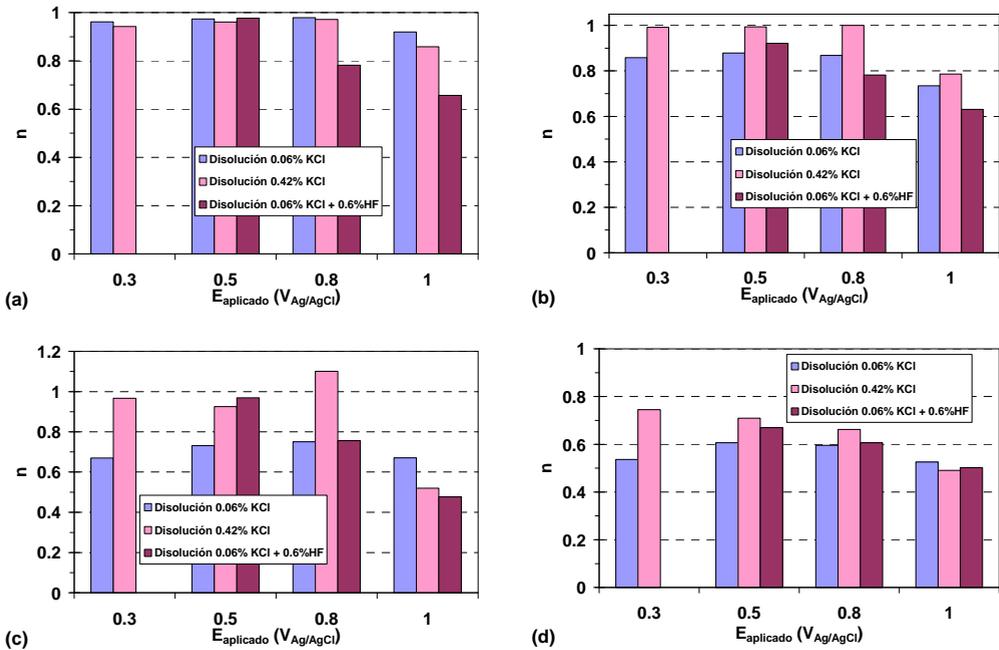


Figura III. 15. Evolución de los valores del parámetro de pasivación, n , en función del potencial aplicado en las disoluciones de trabajo a 20 (a), 40 (b), 60 (c) y 80 °C (d).

En primer lugar destacar que, la adición de una mayor concentración de cloruros en la disolución (disolución 0.06% KCl vs disolución 0.42% KCl) da como resultado mayores valores para la velocidad de pasivación a todas las condiciones de trabajo. La única diferencia en los valores de n se aprecia con el potencial de 1 $V_{\text{Ag/AgCl}}$ en todas las disoluciones de trabajo, el cual está más cerca de la zona transpasiva y resulta en velocidades de pasivación inferiores.

Los valores de n más cercanos a la unidad indican la formación de una película compacta, la cual crece sobre la superficie del Alloy 31 a una velocidad mayor que la correspondiente a su disolución anódica [1, 8]. En este sentido, los mayores valores para la velocidad de pasivación se obtienen con una mayor concentración de cloruros, lo que sugiere que existe un efecto competitivo de estos iones con los fosfatos presentes en la disolución [20]. De ese modo, los iones cloruro dificultan la formación de la película porosa más externa, a base de fosfatos, resultando en una película más compacta.

Por otro lado, la adición de iones fluoruro en la disolución de ácido fosfórico contaminado muestra, en general una velocidad de pasivación similar a la obtenida para la disolución 0.06% KCl, salvo en algunos casos en los que la velocidad de pasivación para la disolución que contiene fluoruros es ligeramente inferior, sin observar ninguna tendencia evidente con el potencial aplicado. Así pues, el hecho de que el parámetro característico de pasivación sea similar en ambas disoluciones, sugiere que, a priori los fluoruros no participarían en el proceso de pasivación para la formación de la película pasiva. La presencia de estos iones agresivos no parece dificultar el proceso de formación de la película pasiva.

5. CONCLUSIONES

Los ensayos potencioestáticos han permitido obtener información sobre la cinética de pasivación que sigue el Alloy 31 en cada una de las disoluciones de ácido fosfórico contaminado. Los registros de la densidad de corriente anódica en función del tiempo, mostraron la misma forma en todas las condiciones de trabajo, una bajada brusca de la densidad de corriente, seguido de un tramo final en el que, en general, la densidad de corriente alcanza valores prácticamente estables. El descenso en la densidad de corriente ha sido atribuido al proceso de crecimiento de la película pasiva, el cual tiene lugar a una velocidad mayor que el proceso de disolución de la misma.

Los diagramas lineales i vs t permitieron obtener los valores de la densidad de corriente del Alloy 31 al final de cada registro, asociados con el estado pasivo de la aleación. Como consecuencia del aumento de la temperatura de trabajo, los valores de i_{Final} mostraron un aumento, ya que la temperatura favorece las reacciones sobre la superficie del material. Por el contrario, los potenciales aplicados apenas mostraron una gran diferencia en estos valores, aunque en la cercanía del potencial transpasivo ($1 V_{Ag/AgCl}$), i_{Final} aumentó bruscamente en todas las disoluciones. Tanto la presencia de iones cloruro como fluoruro, aumentaron estas densidades de corriente, probablemente debido al hecho de que estos iones agresivos formen parte de la película pasiva, o bien que, puedan penetrar a través de la capa porosa más externa.

Los diagramas en escala doble logarítmica, $\log i$ vs $\log t$, mostraron tres zonas bien diferenciadas. En la primera de las etapas, el valor constante de densidad de corriente indicó que, la velocidad de formación de la película de óxido es igual a la de su destrucción y que, por tanto todavía no habría empezado la formación de la película pasiva. La segunda etapa se consideró como una etapa transitoria durante la cual, empieza la formación de la película pasiva sobre el Alloy 31. Los valores obtenidos para la velocidad de pasivación, n en esta zona, mostraron que, correspondía a la formación de la capa de fosfatos más externa. Por último, la tercera etapa se caracterizó por un descenso en la densidad de corriente lineal, a partir de cuya pendiente se determinaron los valores para la velocidad de pasivación, n a cada una de las condiciones estudiadas.

Respecto a las velocidades de pasivación, n del Alloy 31, el aumento de la temperatura, en general, mostró ser desfavorable para la formación de la película pasiva. En este sentido, se obtuvieron valores de n menores al aumentar la temperatura de trabajo. Sin embargo, el potencial aplicado apenas influye sobre este parámetro, salvo cuando la temperatura de trabajo es la máxima (80 °C). Además, la presencia de una mayor concentración de cloruros en la disolución, da una mayor velocidad de pasivación para el Alloy 31. De ese modo, se ha sugerido que, los iones cloruro inhiben la introducción de los fosfatos de hierro sobre la capa externa, favoreciendo así, la formación de una película pasiva más compacta.

La disolución de ácido fosfórico contaminado con 0.6% HF generó la disolución de la película pasiva, que se identificó con un incremento en la pendiente del último tramo en las representaciones $\log i$ vs $\log t$, el cual tenía lugar justo tras el tiempo de inducción, t_m , caracterizado por un valor mínimo en la densidad de corriente. Este fenómeno se observó a las temperaturas de 40, 60 y 80 °C cuando los potenciales aplicados fueron de 0.8 y 1 $V_{Ag/AgCl}$. Solamente en estos casos se calculó el parámetro característico al crecimiento de picaduras, b el cual da valores relativamente pequeños. Sin embargo, la tendencia de los tiempos de inducción, t_m mostraron una disminución con el aumento, tanto de la temperatura como del potencial aplicado; indicando pues, que la disolución o rotura de la película pasiva tiene lugar antes.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Joong do Kim, Su il Pyun, Effects of electrolyte composition and applied potential on the repassivation kinetics of pure aluminium, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 1863-1869.
- [2] R. M. Fernández-Domene, E. Blasco-Tamarit, D. M. García-García y J. García-Antón, Repassivation of the damage generated by cavitation on UNS N08031 in a LiBr solution by means of electrochemical techniques and Confocal Laser Scanning Microscopy, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3453-3464.
- [3] M. Lakatos-Varsányi, F. Falkenberg y I. Olefjord, The influence of phosphate on repassivation of 304 stainless steel in neutral chloride solution, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 187-197.
- [4] Y. X. Qiao, Y. G. Zheng, W. Ke y P. C. Okafor, Electrochemical behaviour of high nitrogen stainless steel in acidic solutions, *Corrosion Science*, 51 (2009) 979-986.
- [5] Su i. Pyun y Eung J. Lee, Effect of halide ion and applied potential on repassivation behaviour of Al-1 wt.%Si-0.5 wt.%Cu alloy, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 1963-1970.
- [6] J. J. Park, S. I. Pyun, W. J. Lee y H. P. Kim, Effect of bicarbonate ion additives on pitting corrosion of type 316L stainless steel in aqueous 0.5 M sodium chloride solution, *Corrosion*, 55 (1999) 380-387.
- [7] H. H. Hassan, Effect of chloride ions on the corrosion behaviour of steel in 0.1M citrate, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 526-535.
- [8] Jae B. Lee, Effects of alloying elements, Cr, Mo and N on repassivation characteristics of stainless steels using the abrading electrode technique, *Materials Chemistry and Physics*, 99 (2006) 224-234.
- [9] G. T. Burstein y K. Sasaki, Electrochemical reactions of freshly bared metal surfaces using the fluid impacted guillotined electrode, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001) B282-B287.

- [10] N. Cabrera y N. F. Mott, Theory of the oxidation of metals, *Reports on Progress in Physics*, 12 (1948) 163-184.
- [11] N. F. Mott, The theory of the formation of protective oxide films on metals, *Transactions of the Faraday Society*, 43 (1947) 429-434.
- [12] G. O. Ilevbare y G. T. Burstein, The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels, *Corrosion Science*, 43 (2001) 485-513.
- [13] E. Blasco-Tamarit, A. Igual-Muñoz, J. García Antón y D. García-García, Effect of temperature on the corrosion resistance and pitting behaviour of Alloy 31 in LiBr solutions, *Corrosion Science*, 50 (2008) 1848-1857.
- [14] A. Igual-Muñoz, J. García-Antón, J. L. Guiñón y V. Pérez-Herranz, Effects of solution temperature on localized corrosion of high nickel content stainless steels and nickel in chromated LiBr solution, *Corrosion Science*, 48 (2006) 3349-3374.
- [15] C.-O. A. Olsson y D. Landolt, Anodisation of a Nb-Zr alloy, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 3999-4011.
- [16] M. V. Cardoso, S. T. Amaral y E. M. A. Martini, Temperature effect in the corrosion resistance of Ni-Fe-Cr alloy in chloride medium, *Corrosion Science*, 50 (2008) 2429-2436.
- [17] S. Zor, M. Soncu y L. Āapan, Corrosion behavior of G-X CrNiMoNb 18-10 austenitic stainless steel in acidic solutions, *Journal of Alloys and Compounds*, 480 (2009) 885-888.
- [18] H. Iken, R. Basseguy, A. Guenbour y A. B. Bachir, Classic and local analysis of corrosion behaviour of graphite and stainless steels in polluted phosphoric acid, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 2580-2587.
- [19] I. Sekine, H. Usui, S. Kitagawa, M. Yuasa y L. Silao, The effect of fluoride ions on the corrosion of steel materials in H₂SO₄ and CH₃COOH solutions, *Corrosion Science*, 36 (1994) 1411-1424.

- [20] B. Hammouti, K. Bekkouche y S. Kertit, Corrosion of steel in isoacidic 5.5 M H_3PO_4 solutions, *Bulletin of Electrochemistry*, 14 (1998) 49-51.

CAPÍTULO IV

Características eléctricas de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31

1. INTRODUCCIÓN

La interpretación de los espectros de impedancias requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado, el cual debe ajustarse adecuadamente a los datos experimentales. Al mismo tiempo, el circuito eléctrico equivalente (CEE) utilizado para representar los resultados debe tener una explicación física del proceso electroquímico que está teniendo lugar en el sistema.

Por este motivo, es importante conocer de antemano cuál es el fundamento electroquímico del sistema que se va a estudiar mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para, de ese modo, plantear los CEE con un sentido físico adecuado.

De forma general [1-5] se acepta el hecho de que las películas pasivas formadas sobre metales y aleaciones se componen de dos capas, una capa interna y otra más externa. La capa interna, conocida en algunos casos como capa barrera, es generalmente una película compacta, la cual está formada mayoritariamente por óxidos de cromo. Esta capa interna representa la principal contribución de la película pasiva. Por otro lado, la capa externa se compone, en su mayoría de óxidos e hidróxidos de hierro, siendo ésta fundamentalmente una capa defectuosa.

El carácter protector de las películas pasivas formadas sobre las aleaciones está estrechamente relacionado con su estabilidad y compactabilidad, aspectos que pueden determinarse de forma indirecta a partir de los resultados obtenidos en los parámetros eléctricos característicos de los circuitos.

Sin embargo, existen otros elementos eléctricos que tienen en cuenta los procesos que se desarrollan sobre la superficie de los materiales, como pueden ser la adsorción o desadsorción de especies y/o productos intermedios [6] o la deposición de productos de corrosión [7, 8]. Las respuestas eléctricas que dan estos fenómenos son, en general, ligeramente diferentes y, en ocasiones se añaden elementos de Warburg (W) o inductancias (L), especialmente cuando se trata del comportamiento de películas pasivas formadas sobre la superficie de metales y aleaciones [9-14].

Según la literatura, existen numerosos circuitos para modelizar los datos de EIS. A continuación, en la **Figura IV. 1** se presentan algunos de los circuitos utilizados para la interpretación de los espectros de impedancia de películas pasivas formadas sobre metales y aleaciones [13, 15-22].

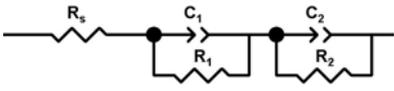
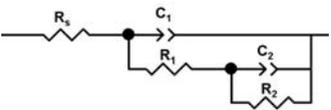
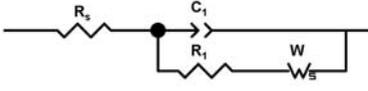
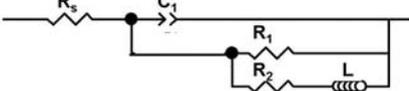
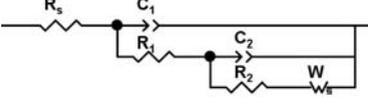
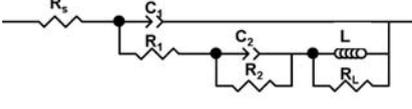
Circuito Eléctrico Equivalente	Nomenclatura esquemática	Referencia
	$R_s-(C_1/R_1)$	[23]
	$R_s-(C_1/R_1)-(C_2/R_2)$	[10]
	$R_s-(C_1/(R_1-(C_2/R_2)))$	[8, 9, 16, 19-21, 24]
	$R_s-(C_1/(R_1-W))$	[13]
	$R_s-(C_1/(R_1/(R_2-L)))$	[6, 8]
	$R_s-(C_1/(R_1-(C_2/(R_2-W))))$	[12, 25]
	$R_s-(C_1/(R_1-(C_2/R_2)-(L/R_L)))$	[7, 11]

Figura IV. 1. Circuitos eléctricos equivalentes utilizados para la interpretación de los espectros de impedancia en películas pasivas formadas sobre metales y aleaciones. R_s representa la resistencia de la disolución, C_i las capacitancias, R_i corresponde a las resistencias, W es el elemento de Warburg y L la inductancia.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la elección de un circuito eléctrico equivalente u otro dependerá de las características de la superficie pasiva formada, así como de los procesos físico/químicos que se den sobre su superficie.

Generalmente, un circuito equivalente con grupos $R-C$ en paralelo indica la presencia de una subcapa externa porosa y una subcapa interna compacta en la superficie. En el caso de los grupos en serie $R-C$, cada uno de estos grupos correspondería a capas compactas de distinta naturaleza superpuestas en la superficie del material. Por otro lado, se incluye la impedancia de Warburg (W) en los casos en que tengan lugar fenómenos difusivos [8, 10, 11, 13]; mientras que el elemento inductor (L), suele asociarse a la formación de una capa superficial por los fenómenos de adsorción-desorción [7-9] o bien a los productos de corrosión formados sobre la superficie del material [7, 10].

2. OBJETIVO

El presente capítulo tiene por objetivo principal el de estudiar la estabilidad relativa de las películas pasivas que se forman sobre la superficie del acero inoxidable en estudio, UNS N08031, definiendo un modelo físico que describa el proceso de formación de las películas pasivas. Además, de determinar cómo afectan la temperatura y el potencial aplicado durante la formación de las películas pasivas, sobre las propiedades protectoras que ofrecen éstas en las distintas disoluciones de ácido fosfórico contaminado.

El uso de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica permite obtener los espectros de impedancia propios de la aleación bajo las diferentes condiciones de trabajo. La obtención de los parámetros eléctricos característicos, se consigue mediante el ajuste de dichos espectros a circuitos eléctricos equivalentes, los cuales reproducen adecuadamente los resultados y tienen un significado físico coherente con el sistema Alloy 31-ácido fosfórico contaminado.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAL Y PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO

Para el estudio de las características electroquímicas de películas pasivas formadas sobre la superficie del acero inoxidable, se ha utilizado el mismo acero inoxidable que el mencionado en los capítulos anteriores, UNS N08031; el cual se ha referido en todo momento como Alloy 31. La composición y propiedades de esta aleación son las detalladas en el **Apartado 3.1 del Capítulo II**.

Antes de cada ensayo, la superficie de los electrodos se preparó de la misma forma que la llevada a cabo, tanto para la realización de las curvas potenciodinámicas (**Capítulo II**) como para los ensayos potencioestáticos de pasivación (**Capítulo III**). El procedimiento detallado ha sido presentado anteriormente en el **Apartado 2.1 del Capítulo II**.

3.2. DISOLUCIONES Y CONDICIONES DE TRABAJO

Las disoluciones de trabajo utilizadas en el estudio de las propiedades electrónicas de las películas pasivas, fueron las mismas que se han utilizado hasta el momento. Las tres disoluciones de trabajo utilizadas son las detalladas en la **Tabla II del Capítulo II**.

Las condiciones de trabajo para la formación de las películas pasivas y la posterior medida de los espectros de impedancia, fueron las mismas que las impuestas en el **Capítulo III**. En este sentido, los potenciales a los que se formaron las películas pasivas se encuentran dentro del rango de potenciales de la zona pasiva de las curvas. En la **Tabla IV. 1** se resumen los potenciales aplicados para cada una de las disoluciones de trabajo.

Tabla IV. 1. Potenciales aplicados para la formación de las películas pasivas en cada una de las disoluciones de trabajo.

Disolución	$E_{\text{aplicado}} (V_{\text{Ag}/\text{AgCl}})$
0.06% KCl	0.3, 0.5, 0.8, 1
0.42% KCl	0.3, 0.5, 0.8, 1
0.06% KCl + 0.6% HF	0.5, 0.8, 1

Por otro lado, las temperaturas a las que se realizaron los ensayos fueron de 20, 40, 60 y 80 °C siguiendo la misma metodología que se impuso para el registro de las curvas potenciodinámicas en el **Capítulo II**.

3.3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Los ensayos para la caracterización eléctrica de las películas pasivas, se realizaron en la celda de politetrafluoroetileno (PTFE) de tipo vertical, descrita en el **Apartado 3.3.2** del **Capítulo II**. Tanto el esquema de la celda, como la disposición de los electrodos de trabajo son los mostrados en la **Figura II.6** del **Capítulo II**. El registro de los datos se realizó mediante un potencióstato Autolab PGSTAT302N.

3.4. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Para obtener las características eléctricas de las películas pasivas, los ensayos electroquímicos realizados consistieron en una primera etapa de métodos potencióstáticos seguido del registro de los espectros de impedancia.

El objetivo de realizar los ensayos potencióstáticos, previos a las impedancias, es la formación de la película pasiva estable bajo las condiciones de potencial y temperatura controladas, del mismo modo que se indicó en el **Apartado 3.4** del **Capítulo III**. De este modo, se considera una etapa estacionaria del crecimiento de la película tras aplicar el potencial durante 1 h.

A continuación, tras haber formado la película pasiva sobre el Alloy 31, se realizan las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica. Dichos registros de impedancia fueron realizados en el rango de frecuencias de 10^5 y 10^{-3} Hz, con una amplitud de voltaje de ± 5 mV.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado del **Capítulo IV** se presentan los resultados correspondientes a la aplicación de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) mediante la cual se va a obtener información acerca de las propiedades eléctricas de la película pasiva, así como conocer los mecanismos de difusión y/o adsorción que tienen lugar sobre la superficie del Alloy 31.

Para cada una de las disoluciones de trabajo a los distintos potenciales de pasivación aplicados y temperaturas se realiza en primer lugar, un análisis gráfico de los resultados obtenidos a partir de la representación de los diagramas de Nyquist y Bode. En segundo lugar, el ajuste de dichos resultados al circuito eléctrico equivalente que reproduce los resultados, permite la determinación de los parámetros eléctricos característicos del sistema.

4.1. DISOLUCIÓN 0.06% KCl

4.1.1. Análisis gráfico de los resultados EIS

El análisis gráfico de los espectros de impedancia se realiza a partir de los diagramas de Nyquist y Bode. A continuación se muestran los resultados para el Alloy 31 en la disolución de ácido fosfórico contaminado 0.06% KCl. La **Figura IV. 2** muestra los espectros de impedancia obtenidos bajo cada una de las temperaturas de trabajo (20, 40, 60 y 80 °C) y a los diferentes potenciales de pasivación aplicados (0.3, 0.5, 0.8 y 1 V_{Ag/AgCl}).

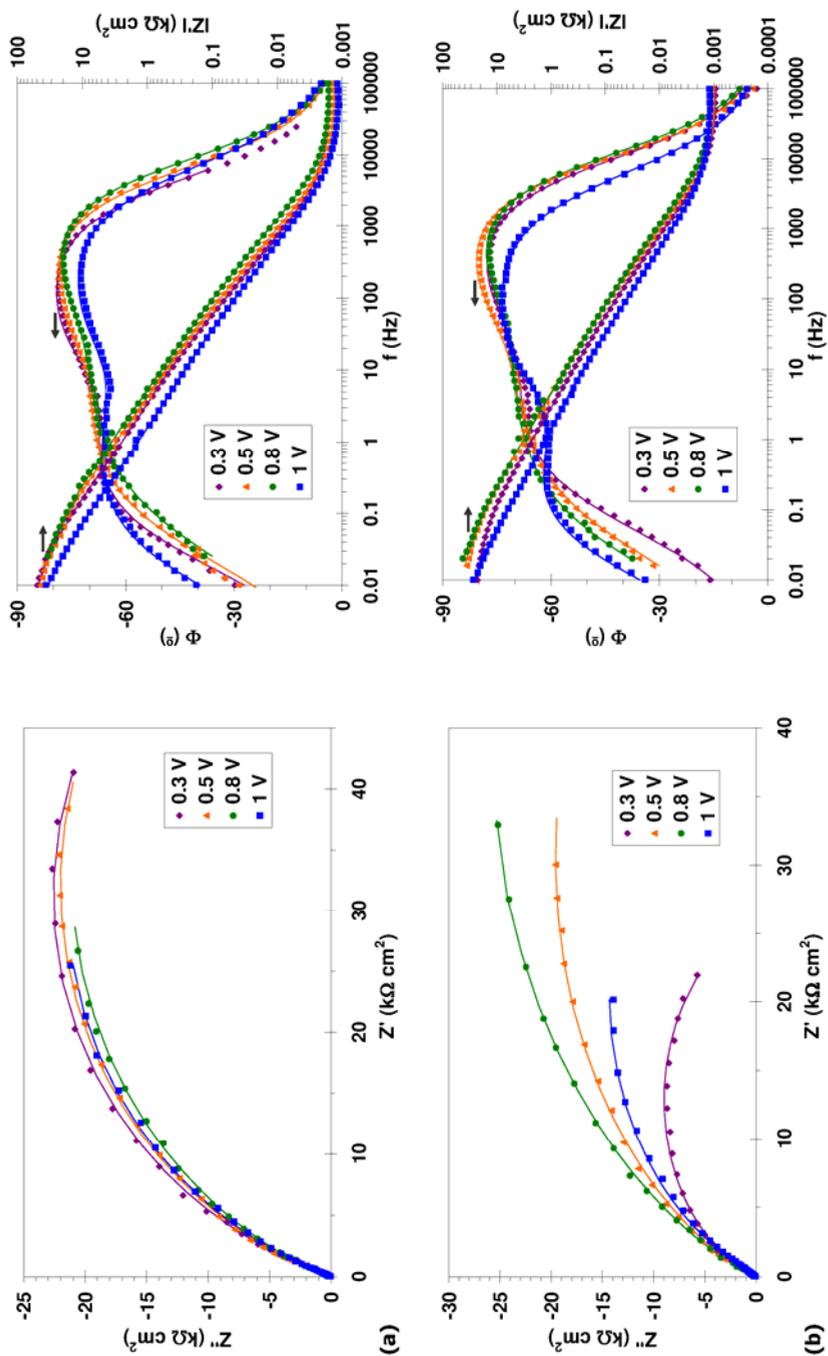
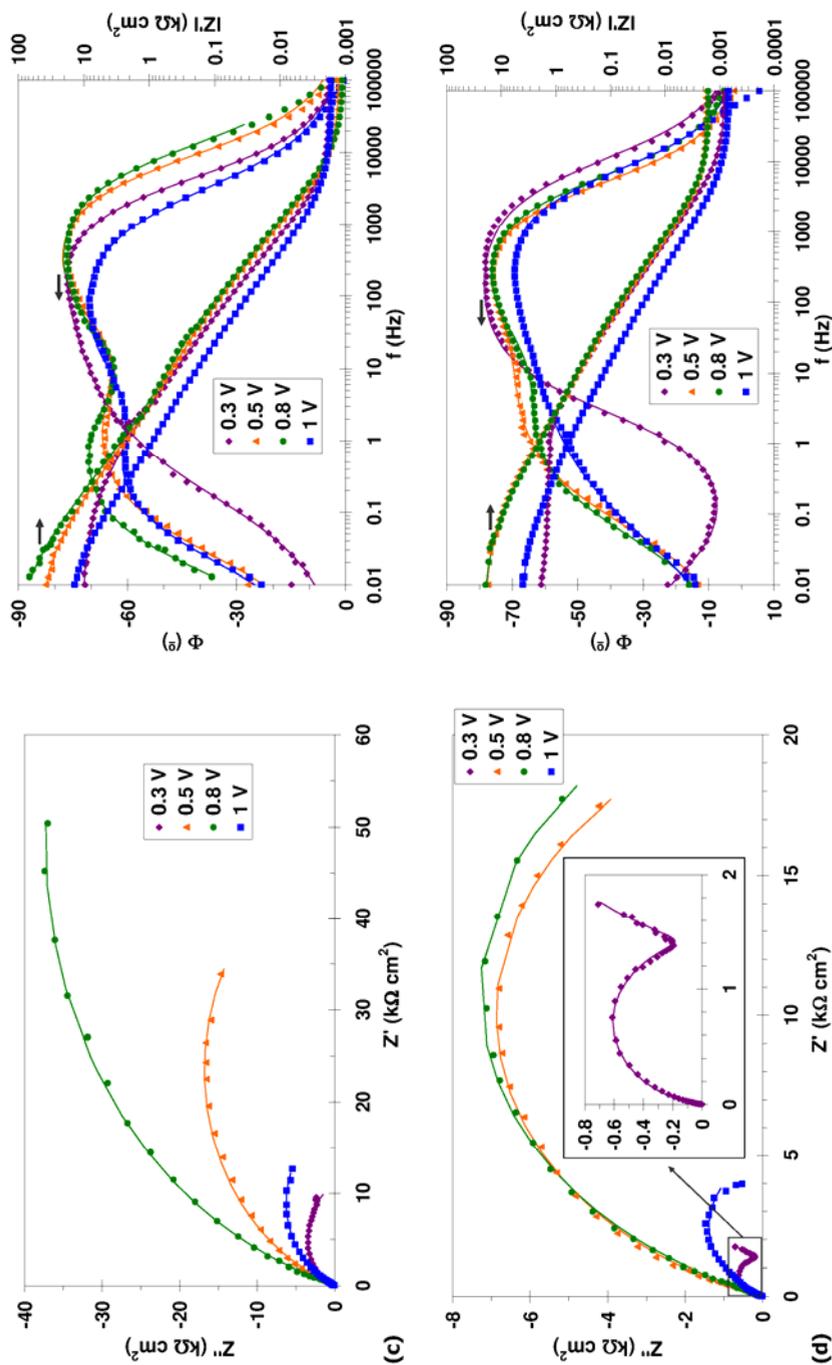


Figura IV. 2. Evolución de los diagramas de Nyquist (izquierda) y Bode (derecha) en función de los potenciales de pasivación para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl a las distintas temperaturas de trabajo 20 (a) y 40 °C (b).



Cont. **Figura IV. 2.** Evolución de los diagramas de Nyquist (izquierda) y Bode (derecha) en función de los potenciales de pasivación para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl a las distintas temperaturas de trabajo 60 (c) y 80 °C (d).

La evolución de los espectros de impedancia en función de los potenciales de pasivación aplicados muestran en general, la misma forma en los diagramas de Nyquist (**Figura IV. 2** izquierda). En este sentido, la representación de la parte imaginaria (Z'') vs la parte real de la impedancia (Z'), muestra semicírculos incompletos, los cuales no llegan a cruzar con el eje de abscisas. En segundo lugar, también es importante destacar que, según las representaciones de estos diagramas, el límite a altas frecuencias de Z' es muy pequeño y, prácticamente el mismo en todas las situaciones estudiadas. Por lo que implica que la resistencia de la disolución, R_s es, a priori muy pequeña y similar en todos los casos. Así, según el análisis gráfico, R_s parece ser independiente de la temperatura y del potencial aplicado. Por otro lado, la intersección del semicírculo con el eje Z' en la zona de bajas frecuencias, representa la resistencia de polarización, R_p que presenta el Alloy 31 bajo las condiciones de trabajo. Dicha resistencia puede definirse como una medida indirecta de la velocidad de corrosión, por lo que da una indicación de las propiedades protectoras de las películas pasivas [26].

En general se observa que la resistencia de la película pasiva es mayor cuando el potencial de pasivación aumenta de 0.3 a 0.8 $V_{Ag/AgCl}$, justificándose por el aumento en el diámetro de los arcos capacitivos del diagrama de Nyquist. Sin embargo, al trabajar con el potencial de 1 $V_{Ag/AgCl}$ la resistencia a la polarización disminuye considerablemente. Este comportamiento reflejaría la situación de que este último potencial se encuentra cerca de la zona transpasiva, según se dedujo a partir de las curvas de polarización en el **Capítulo II**. Por lo que el hecho de que en este punto empiece la disolución de la película pasiva, explicaría la disminución en la resistencia de las películas pasivas. En cambio, cuando la película pasiva se forma bajo los potenciales de 0.5 y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$, los valores de la resistencia de polarización son en general similares y en todos los casos el arco capacitivo es mayor que el correspondiente al potencial de 0.3 $V_{Ag/AgCl}$. Aunque el rango de potencial estudiado, entre 0.3 y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$, se encuentra dentro de la zona de pasividad de la curva potenciodinámica, a medida que se aumenta la temperatura de trabajo, el potencial de 0.3 $V_{Ag/AgCl}$ se encuentra más cerca del potencial de corrosión y, por tanto, este podría ser el hecho que justifique una menor resistencia a la polarización. No obstante, hay que resaltar el hecho de que, estos resultados se deducen a partir de un análisis gráfico cualitativo y que, será a partir del ajuste de los datos experimentales al circuito eléctrico equivalente adecuado, el que permitirá evaluar de forma cuantitativa la evolución de cada parámetro eléctrico en función de las variables de trabajo (**Apartado 4.1.3**).

Respecto a la magnitud de los semicírculos obtenidos bajo los distintos potenciales, a la temperatura de 20 °C (**Figura IV. 2a** izquierda), hay que destacar que el potencial aplicado para la formación de la película pasiva, apenas influye sobre las características resistivas de dicha película pasiva, ya que los arcos son similares en todos los casos.

Por otra parte, a partir de la representación de $\log |Z'|$ vs $\log \omega$ en los diagramas de Bode (**Figura IV. 2** derecha) se puede obtener información similar a la que se ha extraído de los diagramas de Nyquist. Así, a frecuencias elevadas ($10^4 - 10^5$ Hz) la curva de la impedancia absoluta $|Z'|$ es, prácticamente independiente de la frecuencia y con un ángulo de fase de 0° , el cual representa la resistencia del electrolito, R_s . En general, este parámetro es muy bajo y apenas varía con el cambio en las condiciones de trabajo, es decir no con el cambio de potencial ni con la temperatura. A frecuencias bajas, los valores de $|Z'|$ aumentan con el potencial aplicado de 0.3 a 0.8 $V_{Ag/AgCl}$, mientras que es ligeramente mayor con el tratamiento a 1 $V_{Ag/AgCl}$. Este tramo aproximadamente constante a bajas frecuencias representa la resistencia a la polarización, R_p la cual representa la resistencia total que ofrece la película pasiva al transporte de electrones a través de la misma. Este parámetro sigue la misma tendencia que la observada con los resultados en el diagrama de Nyquist, es decir, mayores valores de R_p para los potenciales de formación de 0.5 y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$. Así pues, con esto queda justificado el hecho de que, a partir de los diagramas de Bode se obtiene información similar a la extraída mediante un análisis gráfico de Nyquist y que ambos resultados son consistentes.

En todos los espectros de impedancia se observan dos constantes de tiempo, las cuales son fácilmente distinguibles a partir de los diagramas de Bode. La representación de los ángulos de fase demuestra la aparición de dos máximos, los cuales corresponden a las distintas constantes de tiempo. En algunos casos estas mesetas no se distinguen claramente, sin embargo, la asimetría observada en los diagramas del ángulo de fase a frecuencias más bajas sugiere que ambas constantes de tiempo están superpuestas. Además, las representaciones de Φ vs $\log f$ (**Figura IV. 2** derecha) muestran que las respuestas de las impedancias, tanto a altas como a bajas frecuencias, son resistivas; aspecto que se deduce porque el ángulo de fase en estas zonas es prácticamente cero. Por el contrario, a frecuencias intermedias, las impedancias son capacitivas, ya que presentan ángulos de fase que, en general están cercanos a -90° .

Respecto a las constantes de tiempo observadas, hay que destacar que, el módulo del ángulo de fase máximo es, en todos los casos, menor a -90° ; dicho comportamiento puede interpretarse como una desviación de la idealidad. De este modo, según los resultados mostrados, la utilización de elementos de fase constantes (CPE) en el modelo eléctrico que describa este sistema, estaría perfectamente justificado. Además, es fácilmente distinguible el hecho de que, la constante de tiempo a bajas frecuencias tiene un módulo de ángulo de fase ligeramente más bajo que el de la primera constante de tiempo.

La desviación de la idealidad del sistema Alloy 31-ácido fosfórico contaminado, es también evidente en la representación de $\log |Z'|$ vs $\log f$, a partir de la cual se deduce que, las pendientes de las líneas rectas a frecuencias intermedias, no son exactamente la unidad.

Por último, es interesante mencionar el aspecto que presenta la representación de Nyquist mostrada en la ampliación de la **Figura IV. 2d**, la cual corresponde al espectro de impedancias de la muestra ensayada a 80°C y el potencial de pasivación de $0.3 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. En este caso, la forma del diagrama Z'' vs Z' a bajas frecuencias muestra una línea recta con un ángulo de fase cercano a 45° , ya que, para una frecuencia determinada, ambas impedancias tienen el mismo valor. Este comportamiento se asocia al transporte de masa, el cual podría estar limitando el proceso de transferencia de electrones y, en el modelo eléctrico del circuito equivalente se representa mediante la impedancia de Warburg. Así pues, este aspecto, de nuevo revelaría la no idealidad del sistema y, por tanto, mediante el análisis gráfico queda justificado el hecho de que se introduzcan elementos de ángulo constante en el modelo eléctrico (elementos CPE).

4.1.2. Validación de los resultados EIS mediante las relaciones *K-K*

El hecho de que el análisis gráfico de los resultados parece ser coherente, no implica que estos resultados sean válidos o que no pueden haber sido distorsionados durante la adquisición de los mismos. Por ese motivo, es importante comprobar la linealidad y estabilidad de los datos mediante las relaciones de *Kramers-Kronig (K-K)*, tal como se explicó en el **Apartado 7.3 del Capítulo I**.

En la **Figura IV. 3** se muestra como ejemplo, el resultado de las transformadas de *Kramers-Kronig* (*K-K*) de los datos de impedancia para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl a 20 °C y bajo el potencial de pasivación de 0.3 V_{Ag/AgCl}.

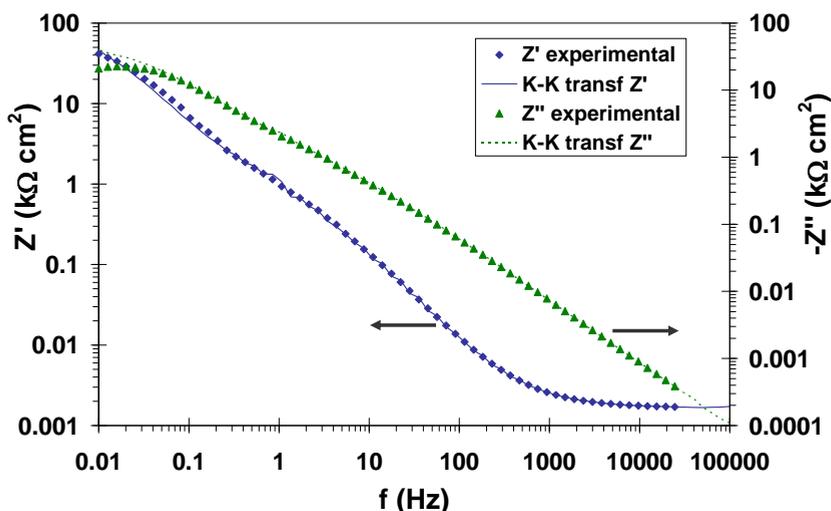


Figura IV. 3. Transformaciones *K-K* del diagrama de impedancias obtenido para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl a 20 °C después de 1 h de estabilización de la película pasiva a 0.3 V_{Ag/AgCl}.

Las transformadas de la **Figura IV. 3** reflejan la similitud de los resultados entre los puntos experimentales y las correspondientes transformadas de *K-K*, confirmando así la linealidad del sistema. Además, los valores obtenidos para el error cuadrático χ_{ps}^2 , dan en general, valores entre 10^{-4} y 10^{-5} . Para valores dentro de este rango, se considera que el error es mínimo [27] y que, por tanto el ajuste obtenido puede considerarse adecuado.

De ese modo, se asegura el estado estacionario del sistema durante las medidas de impedancia y, por tanto, los resultados mostrados en la **Figura IV. 2** pueden ajustarse a un modelo eléctrico equivalente, el cual se detalla a continuación.

4.1.3. Análisis mediante el Circuito Eléctrico Equivalente

De acuerdo con el análisis gráfico de los espectros de impedancia, la interpretación física y el ajuste de dichos espectros se realiza ajustando los datos experimentales a un

Circuito Eléctrico Equivalente (CEE), con el fin de obtener los parámetros eléctricos característicos en cada caso. El CEE utilizado para este caso ya se mostró en la **Figura IV. 1** y corresponde al circuito compuesto por dos constantes de tiempo distribuidas de forma jerárquica (**Figura IV. 4**). Este circuito también lo utilizaron otros autores para modelizar los resultados obtenidos en medio ácido para aceros inoxidable [16, 21, 24].

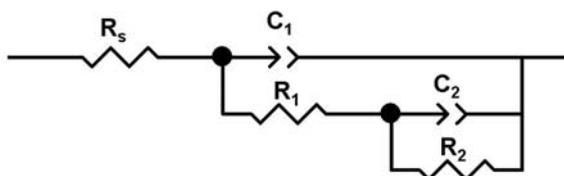


Figura IV. 4. Circuito eléctrico equivalente utilizado para la interpretación de los espectros de impedancia obtenidos para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl.

El ajuste de los datos experimentales se realizó mediante el *Software Z-view 3.2c* y la calidad de dicho ajuste al modelo propuesto se evaluó mediante los valores de chi cuadrado (χ^2), los cuales fueron menores a 10^{-3} en todos los casos, y los errores porcentuales correspondientes a los componentes individuales del circuito eléctrico también indicaron buenos ajustes al modelo propuesto. Además, en los espectros presentados en la **Figura IV. 2** se muestran como líneas de trazo continuo, los ajustes del modelo eléctrico que se propone, observándose que éste se ajusta perfectamente a las características del sistema. Además, hay que destacar que el modelo escogido finalmente es consistente con las propiedades atribuidas al sistema a partir del análisis gráfico de los espectros de impedancia.

La interpretación física de este CEE propuesto para el sistema Alloy 31-ácido fosfórico contaminado, es el que se esquematiza en la **Figura IV. 5**; en el que, la resistencia a altas frecuencias corresponde a la resistencia óhmica de la disolución de ácido fosfórico contaminada, R_s , mientras que los elementos en paralelo de $R_1/CPE_1-\alpha_1$ y $R_2/CPE_2-\alpha_2$ han sido asignados a la película porosa externa y a la película de óxido más interna, respectivamente. En este modelo se han incluido los denominados elementos de fase constante (*CPE*), los cuales se añaden para tener en cuenta que la respuesta de las capacitancias suelen ser no ideales en estos sistemas, tal como se apuntó en el **Capítulo I (sección 7)**. La impedancia de este elemento queda definida por la expresión:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{CPE_i \cdot (j \cdot \omega)^{\alpha_i}} \quad (IV.1)$$

donde CPE_i es la constante del elemento, ω es la frecuencia angular (rad/s), $j^2 = -1$ es el número imaginario y α_i es el exponente del elemento CPE_i .

La constante de tiempo a altas frecuencias está representada por R_1 la resistencia asociada a la película porosa y por C_{i1} la capacitancia interfacial. Esta capacitancia entre la interfase electrolito-semiconductor está compuesta por dos capacitancias en serie (capacitancia de la doble capa, C_{dl} y capacitancia de la carga espacial, C_{SC}), tal como se explicó más detalladamente en la sección 6.3 del Capítulo I. La segunda constante de tiempo a bajas frecuencias se ha asignado a la región cubierta por la capa de óxidos y está representada por la combinación en paralelo de R_2/C_2 . Ambos parámetros, R_2 y C_2 representan la resistencia eléctrica y la capacitancia de la capa pasiva de óxidos formada como película interna sobre el Alloy 31.

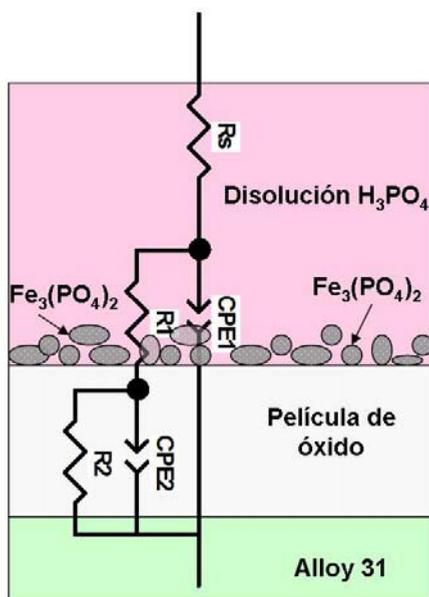


Figura IV. 5. Circuito Eléctrico Equivalente utilizado para el ajuste de los datos experimentales.

La película interna más compacta, conocida como capa límite, está compuesta principalmente por óxidos de cromo y éste es el principal donante en la estructura de doble capa formada sobre la aleación. Respecto a la capa porosa externa, hay que recordar que dicha estructura está formada a base de un precipitado de fosfatos de hierro insoluble ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$), el cual se forma sobre la superficie del Alloy 31 como resultado del precipitado de los fosfatos presentes en la disolución, tal como se apuntó en el **Apartado 4.1** del **Capítulo II**.

En la **Tabla IV. 2** se resumen los parámetros eléctricos obtenidos a partir de la modelización de los resultados experimentales del Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl, en función de la temperatura de trabajo y del potencial aplicado para la formación de la película pasiva durante 1 hora.

Los elementos de fase constante (*CPE*) han sido convertidos en capacitores puros, teniendo en cuenta las resistencias asociadas de cada subcircuito, así como el exponente α correspondiente al *CPE*. Para ello, se ha utilizado la siguiente expresión [28]:

$$C_i = \frac{(CPE_i \cdot R_i)^{1/\alpha}}{R_i} \quad (\text{IV.2})$$

Tabla IV. 2. Valores de los parámetros eléctricos obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales al modelo eléctrico propuesto, para las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl bajo diferentes condiciones de trabajo.

T (°C)	R _s (Ω cm ²)	CPE ₁ /10 ⁻⁶ (Ω ⁻¹ cm ² s ⁻ⁿ)	α ₁	R ₁ (kΩ cm ²)	C _{1,dl} (μF·cm ²)	CPE ₂ /10 ⁻⁶ (Ω ⁻¹ cm ² s ⁻ⁿ)	α ₂	R ₂ (kΩ cm ²)	C ₂ (μF·cm ²)	R _p (kΩ cm ²)
E_{pasivación 0.3 V_{Ag}/AgCl}										
20	1.62	43.33	0.920	1.23	34.07	51.31	0.734	61.53	77.82	62.76
40	0.90	42.61	0.915	0.76	29.66	65.85	0.698	25.64	82.64	26.40
60	1.76	40.08	0.934	0.58	28.74	80.75	0.596	10.86	73.87	11.44
80	0.78	53.45	0.902	0.67	40.39	112.30	0.810	4.06	93.39	4.73
E_{pasivación 0.5 V_{Ag}/AgCl}										
20	1.48	33.61	0.926	0.92	25.28	48.00	0.682	64.85	81.51	65.77
40	1.04	25.31	0.948	0.63	19.93	54.61	0.654	62.34	104.32	62.97
60	1.26	30.69	0.926	0.50	21.95	69.07	0.745	46.87	103.31	47.37
80	1.74	35.66	0.935	0.30	25.99	79.84	0.681	20.33	100.20	20.63
E_{pasivación 0.8 V_{Ag}/AgCl}										
20	1.06	32.25	0.906	0.86	22.23	52.00	0.781	95.72	81.77	96.58
40	1.08	26.38	0.930	0.52	19.10	52.13	0.670	81.39	107.23	81.91
60	1.58	23.36	0.934	0.41	16.80	52.60	0.652	67.16	102.74	67.57
80	1.55	38.21	0.916	0.28	25.20	85.25	0.690	21.51	111.56	21.79
E_{pasivación 1 V_{Ag}/AgCl}										
20	1.09	86.99	0.861	1.14	59.80	93.29	0.712	61.81	189.38	62.95
40	1.10	105.94	0.852	1.26	74.62	125.73	0.738	39.57	222.17	40.83
60	1.62	123.56	0.842	0.79	79.73	168.40	0.746	16.99	240.77	17.78
80	0.70	110.80	0.957	0.58	98.06	235.51	0.621	5.06	262.18	5.64

A la vista de los resultados obtenidos para los parámetros eléctricos (**Tabla IV. 2**), el primer aspecto a destacar es que, la resistencia a frecuencias muy altas, la cual se ha asociado a la resistencia de la disolución, R_s permanece aproximadamente constante en todos los ensayos. De hecho, la curva de la impedancia absoluta a frecuencias altas ($10^4 - 10^5$ Hz) es prácticamente independiente de la frecuencia y con un ángulo de fase aproximado de 0° , tal como ya se apuntó en el análisis gráfico de los espectros de impedancia. De ese modo, en general se puede asumir un valor para la resistencia de la disolución entre 1 y $1.6 \Omega \text{ cm}^2$.

Otro aspecto destacable a partir de los resultados de la **Tabla IV. 2** es que la resistencia de la película de óxidos interna, R_2 , es mucho más grande que los valores asociados a la capa porosa R_I ; por lo que, este comportamiento es consistente con el modelo físico del sistema explicado anteriormente y representado en la **Figura IV. 5**. Esto significa que la protección que proporciona la película pasiva formada sobre el Alloy 31 se debe, principalmente a la capa límite, la cual en este caso, está representada por la capa de óxidos más interna [2, 29]. Así pues, la resistencia de la película porosa R_I depende fuertemente de la presencia de poros o defectos en dicha película, a través de los cuales el electrolito puede penetrar, y en ese caso, R_I da una indicación de la presencia de defectos en esta película pasiva. Por lo tanto, en el caso de una película externa muy porosa, el parámetro R_I corresponde aproximadamente a la resistencia del electrolito en el interior de los poros [2]. En este estudio, los valores de R_I son mayores a los obtenidos para la disolución R_s , aunque la película externa exhibe valores de resistencia, R_I del orden de $10^2 \Omega \text{ cm}^2$, por lo que se considera que esta película externa es fina y defectuosa o porosa, tal como indicaron otros autores [2]. Esta última afirmación, está de acuerdo con el modelo propuesto de formación de una capa porosa de fosfatos sobre el Alloy 31, el cual se detalló en el **Capítulo II**. Así pues, el valor de esta resistencia da además una idea de la resistencia a la transferencia de carga que proporciona la película más externa, tal como lo han indicado otros autores [13, 20, 22].

A continuación se discute la evolución que presentan los parámetros eléctricos obtenidos, en función de la temperatura y del potencial aplicado. En primer lugar, la **Figura IV. 6** resume la evolución de la resistencia asociada a la película porosa, R_I .

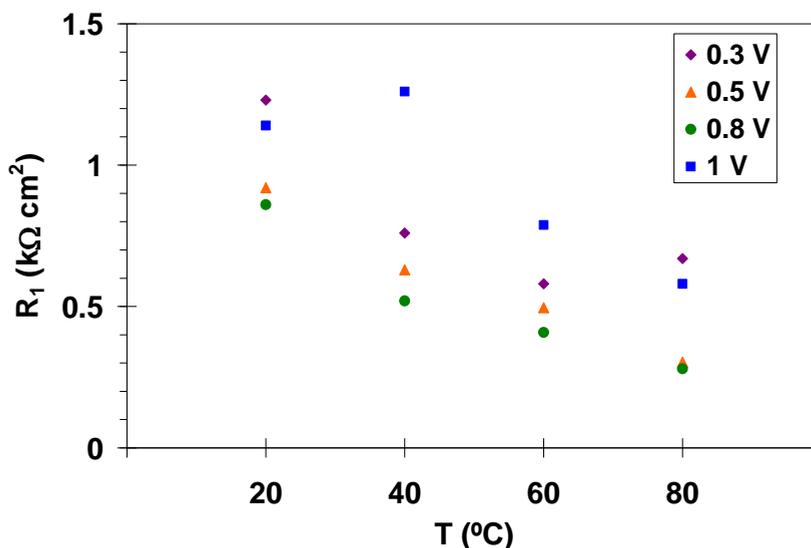


Figura IV. 6. Evolución de la resistencia a la transferencia de carga, R_t para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl a las distintas temperaturas y potenciales de formación de la película pasiva.

De la **Figura IV. 6** se observa claramente que, la resistencia asociada a la película porosa, R_t , disminuye con el aumento de la temperatura de trabajo poniendo de manifiesto que el proceso de transferencia de carga a través de la película más externa es más fácil a temperaturas más elevadas. En condiciones similares y trabajando en aceros inoxidables, algunos autores [20] han atribuido los elevados valores de este parámetro, R_t , a una elevada resistencia al proceso de transferencia de carga como consecuencia de un alto contenido en óxidos de cromo sobre la superficie, los cuales protegen la aleación frente a los medios agresivos. Sin embargo, en el caso que se estudia, este comportamiento está más relacionado con el hecho de que a bajas temperaturas la película externa porosa es más estable, como consecuencia de que predominen compuestos de fosfatos de hierro más estables bajo estas condiciones. De ese modo, las resistencias a la transferencia de carga resultan ser más elevadas.

A partir de la **Figura IV. 6** también se deduce que, el parámetro R_t disminuye cuando el potencial de pasivación aumenta de 0.3 a 0.8 $V_{Ag/AgCl}$, lo que sugiere que, el proceso de transferencia de carga a través de la película porosa es más fácil. Sin embargo, cuando el potencial de pasivación aplicado a la muestra es de 1 $V_{Ag/AgCl}$, los valores

obtenidos para R_t son, en general, mayores a todas las temperaturas de trabajo. El cambio de comportamiento de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31, tras el tratamiento de las muestras a $1 V_{Ag/AgCl}$, está relacionado con el hecho de que este potencial se encuentra muy cerca de la región transpasiva. En esta situación la película porosa sufre una distorsión como consecuencia del bloqueo parcial de los poros en la misma [19], es decir que, la estructura porosa de la capa más externa quedaría parcialmente bloqueada por los iones de la disolución que intentan atravesar la película pasiva.

Según los resultados de la **Tabla IV. 2**, el exponente α_1 del elemento de fase constante para la primera constante de tiempo, CPE_1 , posee valores alrededor de 0.9. Con estos valores para α_1 , algunos autores [13, 20] consideran que la interpretación de este elemento (CPE_1) como un condensador puro (C) hubiera sido aceptable, debido a que el valor del exponente α_1 indica su cercanía al comportamiento ideal. Sin embargo, se ha comprobado que, el uso de estos elementos en lugar de los condensadores puros da mejores ajustes en los datos experimentales. El CPE se ha descrito como una manera práctica de interpretar las características interfaciales, ya que el área de la superficie externa porosa formada sobre la aleación es más grande que el área geométrica expuesta a la disolución. En este sentido, es bastante habitual trabajar con una superficie cuya "verdadera" área es varias veces más grande que su área geométrica [25]. La rugosidad de la superficie no es simplemente como consecuencia del pulido o del proceso de corrosión, sino también de las dislocaciones, bordes de grano e impurezas sobre la superficie, motivos por los cuales es importante considerar el elemento CPE para la interpretación de resultados.

Los valores para el exponente α_2 correspondiente al segundo elemento de fase constante están entre 0.6 y 0.8, indicando que la introducción del CPE en lugar de un condensador puro y/o una impedancia de Warburg es razonable. Sin embargo, la cercanía de este parámetro a valores de 0.5 en algunos casos, sugiere que la reacción de transferencia de electrones correspondiente al segundo semicírculo tiene lugar sobre la película formada sobre la superficie del Alloy 31 y limita el transporte de masa (Warburg).

Respecto a los resultados obtenidos para los elementos de fase constante, se observa que los correspondientes a la primera constante de tiempo, CPE_1 , son más pequeños que los obtenidos para CPE_2 . Además, según se desprende de los resultados mostrados en la

Tabla IV. 2, los valores de CPE_i para un valor dado de potencial de pasivación apenas muestran diferencias en la variación de este parámetro. A este respecto, *Freire* [20] encontró resultados similares en la evolución de este parámetro.

La conversión de los valores de CPE_i en capacitancias, C_i , mediante la **expresión (IV.2)** da más información acerca de las propiedades de cada una de las capas que componen la película pasiva. La evolución de la capacitancia interfacial, C_i , bajo las diferentes condiciones de trabajo se muestra en la **Figura IV. 7**, en la que se observa que, la temperatura apenas afecta a este parámetro cuando los potenciales de tratamiento son de 0.3, 0.5 y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$. Sin embargo, la tendencia de C_i a una temperatura dada es en general siempre la misma; esto es, se observa una disminución cuando el potencial aplicado es mayor. Los valores obtenidos para el potencial de 1 $V_{Ag/AgCl}$ difieren de este comportamiento, como consecuencia de la proximidad de este potencial a la zona transpasiva, según lo indicaron las curvas potenciodinámicas.

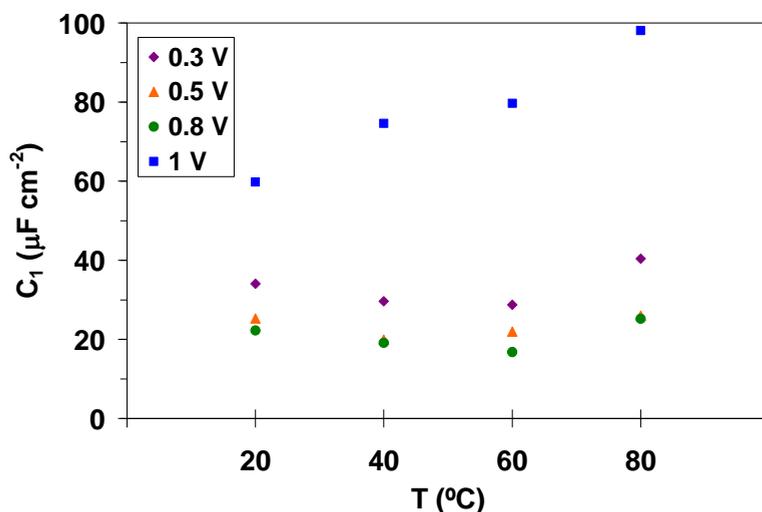


Figura IV. 7. Evolución de la capacitancia C_i con la temperatura y el potencial de pasivación aplicado para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl.

Qiao [16] en sus resultados también obtuvo el mismo comportamiento de la capacitancia interfacial con el potencial de pasivación, es decir, una disminución de este parámetro con el aumento del potencial aplicado. Además, los valores obtenidos en este estudio también son típicos de electrodos en estado pasivo [21], lo cual es evidente al

aplicar potenciales que se encuentran dentro de la zona pasiva, de acuerdo con las curvas de polarización (**Capítulo II**).

La ventaja de haber transformado el CPE_I en una capacitancia pura, C_I , radica en el hecho de poder relacionar este último parámetro con el espesor teórico de la película pasiva formada. En este sentido, la capacitancia es inversamente proporcional al espesor de la película, según la siguiente expresión [30]:

$$C = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{d} \quad (\text{IV.3})$$

donde ε es la constante dieléctrica relativa de la película, ε_0 es la permitividad del vacío ($8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$) y d corresponde al espesor de la capa.

El único inconveniente en el uso de la **expresión (IV.3)** para determinar el espesor, d , está en el hecho de que no existe un valor teórico para el tipo de capa porosa formada con fosfatos de hierro, aunque bien es cierto que, para películas pasivas formadas sobre aceros austeníticos se han publicado valores de 15.6 [1, 31]. Este valor se considera razonablemente aceptable para las capas de óxido formadas sobre aceros inoxidables, las cuales se componen principalmente de Cr_2O_3 , FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , puesto que las constantes dieléctricas que se han publicado están alrededor de 10 – 20 [31, 32]. Sin embargo, debido a la estructura de la película con poros abiertos es difícil calcular el espesor correspondiente a la película externa a partir de C_I [33], como consecuencia de que no esté bien establecido el valor de la constante dieléctrica.

Además, la utilización de la **expresión (IV.3)** para la estimación del espesor fue también justificada por Macdonald [34], quien afirmó que se puede evaluar el espesor de la película en la capa límite bajo condiciones de estado estacionario, ya que existe una capacitancia geométrica, C_g , la cual se determina a partir de la parte imaginaria de la impedancia interfacial. En este sentido, se asume que las capacitancias geométrica, C_g y la de carga espacial, C_{SC} se encuentran en paralelo y, éstas se combinan en serie con la de la doble capa, C_{dl} . De ese modo, la capacitancia no faradaica de la interfase vendría dada por:

$(C_g + C_{SC})^{-1} + C_{dl}^{-1}$. Asumiendo además, que C_{dl} es mucho mayor que C_{SC} y C_g , la

capacitancia no faradaica se reduce a: $C_g + C_{SC}$. Así pues, para la determinación del espesor de la capa se propone que la capacitancia geométrica es la que domina; mientras que, la capacitancia de la carga espacial es dominante cuando se lleven a cabo los análisis de Mott-Schottky (**Capítulo V**). En todo caso, aunque no se estime un valor exacto del espesor, la respuesta de la capacitancia permite evaluar de forma cualitativa cómo varía el espesor de esta capa, puesto que la capacitancia es inversamente proporcional al espesor de la película.

Así, a partir de los resultados mostrados en la **Figura IV. 7**, la evolución de C_I sugiere que el aumento en el potencial de pasivación de 0.3 a 0.8 $V_{Ag/AgCl}$ favorece el espesor de la película porosa. A pesar de que el espesor aumente, la evolución de R_I (**Figura IV. 6**) sugiere que esta película es más defectuosa con el aumento del potencial dentro del rango 0.3 – 0.8 $V_{Ag/AgCl}$. De hecho, este comportamiento se relaciona con la formación de una película más porosa cuya área efectiva es mayor [2]. De lo contrario, cuando el potencial aplicado es de 1 $V_{Ag/AgCl}$, el aumento de C_I indica que la película porosa es mucho más fina, como consecuencia de que la película pasiva bajo este potencial no es tan estable.

Por otra parte, los parámetros asociados a la película de óxido más interna, R_2-CPE_2 se comentan a continuación. Según el modelo propuesto en este sistema, la combinación R_2-CPE_2 representa las propiedades eléctricas asociadas a la película más interna de óxidos, tal como se ha indicado anteriormente. A diferencia de las tendencias observadas sobre los parámetros del primer subcircuito, los valores obtenidos para estos parámetros R_2-CPE_2 (**Tabla IV. 2**) muestran que éstos están más afectados, tanto por la temperatura como por el potencial de pasivación aplicado.

La **Figura IV. 8** muestra la tendencia de R_2 , la cual disminuye claramente con el aumento de la temperatura. Sobre este fenómeno hay que comentar que esta tendencia ya se había previsto en el análisis gráfico realizado previamente a partir de los espectros de impedancia. En dicho análisis ya se indicó que el arco de los semicírculos capacitivos mostrados en las **Figuras IV. 2** descendía con el aumento de la temperatura. Además, en este punto, es importante destacar el hecho de que, la contribución a las dimensiones del semicírculo corresponde principalmente a este último parámetro, R_2 (**Tabla IV. 2**).

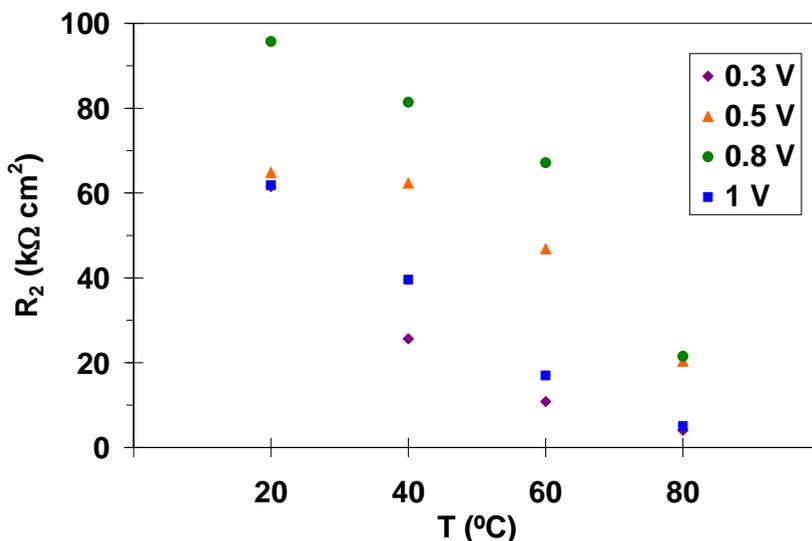


Figura IV. 8. Evolución de la resistencia eléctrica asociada a la capa interna de óxidos, R_2 formada sobre la película pasiva en el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl de ácido fosfórico bajo las distintas condiciones de trabajo.

En efecto, la disminución de R_2 con la temperatura sugiere que la conductividad eléctrica de la película pasiva aumenta, tal como se prevé para un semiconductor. De ese modo, el aumento de la conductividad conlleva a que las propiedades protectoras de la película pasiva formada sobre el Alloy 31 se vuelvan más débiles. Por el contrario, la tendencia que sigue R_2 con el potencial aplicado es la de aumentar, a excepción del tratamiento a $1 V_{Ag/AgCl}$.

Respecto a los valores obtenidos a partir del ajuste del modelo para C_2 (Tabla IV. 2) hay que destacar que éstos son casi cinco veces más grandes que los correspondientes para la capacitancia interfacial, C_1 , lo cual significa que la película interna es más fina que la externa, de acuerdo con la **expresión (IV.3)**. Sin embargo, puesto que $R_2 \gg R_1$, la afirmación anterior no significa peores propiedades protectoras de la película interna; sino, más bien todo lo contrario, ya que la capa interna de óxidos se caracteriza por ser fina pero muy protectora, tal como lo demuestran los altos valores de R_2 obtenidos.

La evolución de C_2 (Figura IV. 9) indica que, este parámetro es prácticamente independiente con la temperatura de trabajo, sobretodo en el rango de potenciales de 0.3 a

0.8 $V_{Ag/AgCl}$, siguiendo el mismo comportamiento que el observado para C_1 (Figura IV. 7). Además, tal como muestran claramente los datos de la Figura IV. 9, los valores de capacitancia cuando el potencial de tratamiento de la muestra es de 1 $V_{Ag/AgCl}$ son mucho mayores, sugiriendo que el espesor de la película pasiva formada sobre el Alloy 31 bajo estas condiciones disminuye considerablemente en comparación con las formadas en el rango de potenciales de 0.3 a 0.8 $V_{Ag/AgCl}$.

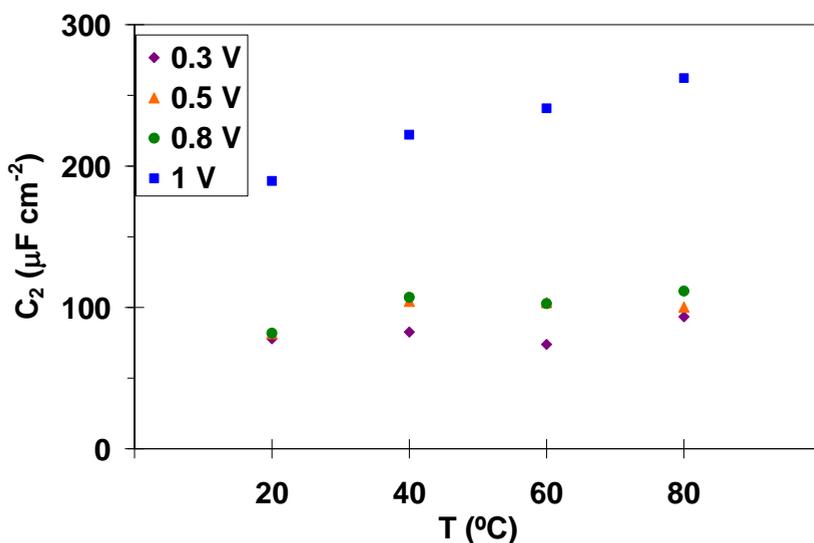


Figura IV. 9. Evolución de la capacitancia asociada a los procesos de oxidación-reducción, C_2 sobre la película pasiva formada en el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl de ácido fosfórico bajo las distintas condiciones de trabajo.

Así pues, los parámetros obtenidos para la capa interna de óxidos indica que esta película es fina y compacta [2, 29] y que al mismo tiempo proporciona una buena protección; aspecto que se justifica por los elevados valores de capacitancia y de resistencias en el orden de $10^5 \Omega cm^2$. Este comportamiento se observa especialmente bajo el potencial de tratamiento de 0.8 $V_{Ag/AgCl}$, ya que la resistencia a 20 $^{\circ}C$ es la que presenta un valor mayor. Por el contrario, las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 bajo las condiciones de potencial más elevadas (1 $V_{Ag/AgCl}$) poseen peores propiedades protectoras, debido a que este potencial está en el límite de la zona de pasividad de la curva de polarización. Sin embargo, los valores de R_2 en este último caso aún son del orden de varios

$\text{k}\Omega \text{ cm}^2$, lo que pone de manifiesto que la película formada sobre el Alloy 31 todavía proporciona una protección significativa en el medio de ácido fosfórico contaminado.

Por último, en la **Figura IV. 10** se han representado los valores de la resistencia a la polarización, R_p , obtenidos como la suma de la resistencia a la transferencia de carga, R_t y de la resistencia asociada a la película interna, R_2 [9, 35]. Esta resistencia, R_p , está relacionada con la resistencia a la corrosión que ofrece el material bajo cada una de las condiciones de trabajo, puesto que R_p es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión.

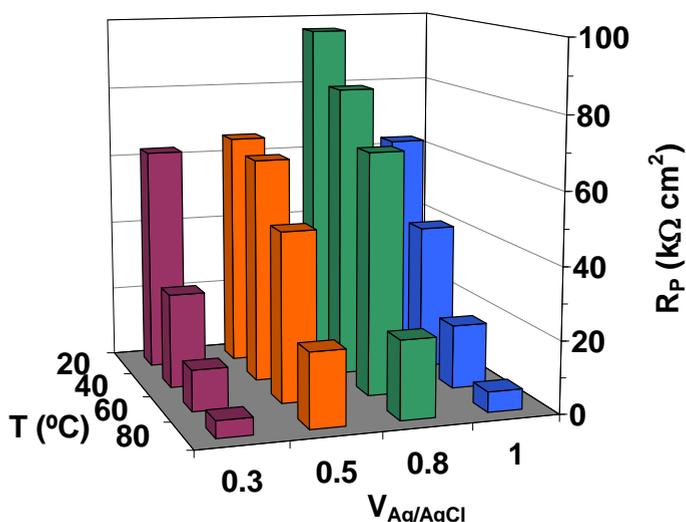


Figura IV. 10. Evolución de los valores de resistencia a la polarización, R_p , en función de la temperatura y del potencial aplicado para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl.

En todos los casos se observa que, la resistencia a la polarización disminuye claramente con la temperatura, lo que se traduce en un aumento de la velocidad de corrosión. El efecto del potencial sobre R_p es prácticamente el mismo que el comentado para R_2 , en el que se observa primeramente un aumento entre los potenciales de 0.3 y 0.8 $V_{\text{Ag/AgCl}}$ seguido de una disminución de R_p a partir del potencial de 1 $V_{\text{Ag/AgCl}}$. De esa manera, la evolución de R_p también es consistente con el análisis gráfico realizado para los espectros de impedancia del Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl (sección 4.1.1 del presente capítulo).

Además, la evolución de R_p queda justificada con la evolución de las densidades de corriente obtenidas tras el pretratamiento a potencial constante previo al registro de las impedancias, es decir de los registros de densidad de corriente con el tiempo. Por lo que la evolución de las densidades de corriente obtenidas al final de cada pretratamiento muestran un claro aumento de i_{Final} (Figura IV. 11), tanto con el potencial como con la temperatura de trabajo.

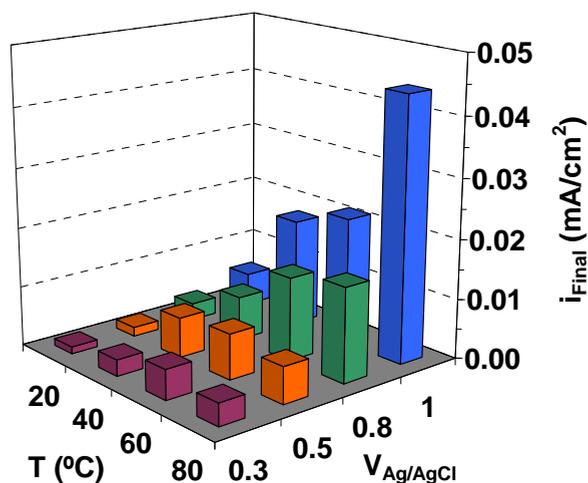


Figura IV. 11. Evolución de las densidades de corriente al final de los tratamientos potencioestáticos, i_{Final} , antes de los registros de los espectros de impedancia.

La densidad de corriente registrada se debe a la medida de las reacciones de transferencia de electrones, las cuales pueden entenderse, bien como las responsables en el crecimiento en espesor de las películas pasivas, o bien las correspondientes a los procesos de corrosión propiamente dichos, los cuales conllevan a un aumento en la conductividad eléctrica de la superficie. Así pues, a partir de esta definición es posible explicar la evolución observada para la densidad de corriente registrada (Figura IV. 11), de la que se van a distinguir dos efectos distintos.

En primer lugar, el efecto de aumentar el potencial aplicado tiene un doble comportamiento uno para el rango de potenciales de 0.3 – 0.8 $V_{Ag/AgCl}$ y el otro para el de 1 $V_{Ag/AgCl}$. La densidad de corriente medida, i_{Final} entre 0.3 – 0.8 $V_{Ag/AgCl}$ indica un crecimiento en la capa porosa más externa, más que a un aumento en la conductividad de la misma, de

acuerdo con los valores obtenidos para C_i y para R_p . Mientras que, el aumento más brusco observado a $1 V_{Ag/AgCl}$, se relaciona con el aumento del transporte de electrones a través de la película pasiva, como consecuencia de los procesos que ocurren en la zona transpasiva (disolución de la película pasiva). Este último fenómeno es, por tanto el responsable de la disminución en R_p y del aumento en los valores de la capacitancia en el potencial de tratamiento de $1 V_{Ag/AgCl}$.

En segundo lugar, el efecto de aumentar la temperatura produce el mismo efecto a todos los potenciales de trabajo. Esto es, un aumento en la densidad electrónica como consecuencia de un mayor transporte de electrones a través de la película. Este hecho provoca, el aumento en densidad de corriente medida y, por consiguiente, una disminución en la resistencia a la polarización, R_p .

Así pues, los resultados obtenidos a partir de los espectros de impedancia (**Figura IV. 2**) están de acuerdo con los registros realizados durante la formación de las películas pasivas (**Capítulo III**) y con las curvas de polarización (**Capítulo II**). Además, la validación de estos resultados se muestra también en el análisis de los datos mediante los diagramas Mott-Schottky, el cual se lleva a cabo en el **Capítulo V** de la presente Tesis Doctoral.

4.2. DISOLUCIÓN 0.42% KCl

4.2.1. Análisis gráfico de los resultados EIS

Los espectros de impedancia para el Alloy 31 en la disolución de ácido fosfórico contaminado 0.42% KCl se presentan en la **Figura IV. 12**, mediante los diagramas de Nyquist y Bode en función del potencial aplicado para cada una de las temperaturas de trabajo (20, 40, 60 y 80 °C).

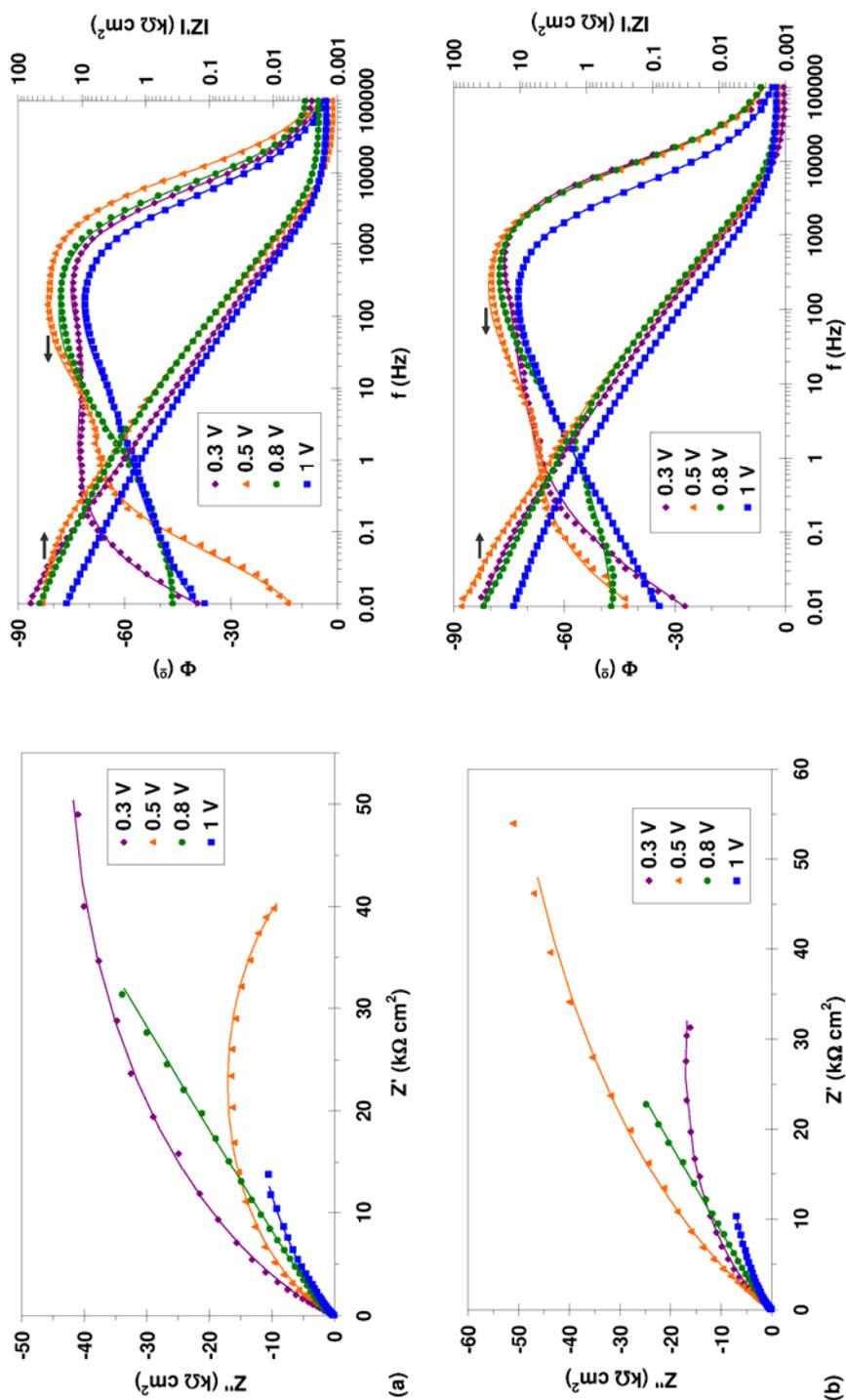
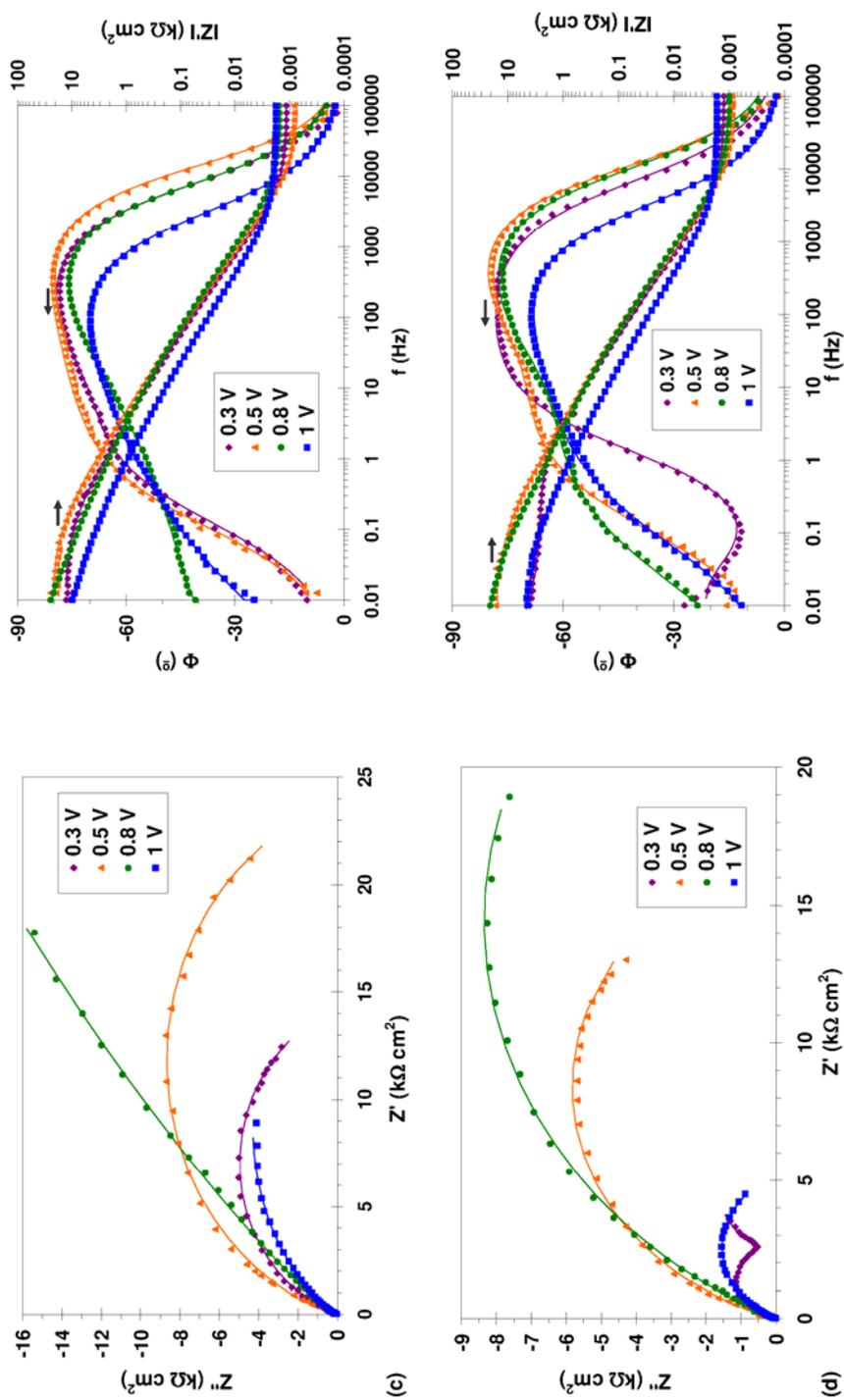


Figura IV. 12. Evolución de los diagramas de Nyquist (izquierda) y Bode (derecha) en función de los potenciales de pasivación para el Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl a las temperaturas de trabajo de 20 (a) y 40 °C (b).



Cont. **Figura IV. 12.** Evolución de los diagramas de Nyquist (izquierda) y Bode (derecha) en función de los potenciales de pasivación para el Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl a las temperaturas de trabajo de 60 (c) y 80 °C (d).

La forma de los espectros de impedancia obtenidos para el Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl (**Figura IV. 12**) son similares a los descritos para la disolución 0.06% KCl (**apartado 4.1**), en los que las representaciones de Z'' vs Z' muestran semicírculos incompletos. De acuerdo con estas representaciones, a bajas frecuencias el diámetro del semicírculo disminuye con el aumento de la temperatura, mientras que la evolución de dichos diagramas no presenta una tendencia tan clara con el potencial aplicado (**Figura IV. 12** izquierda). Este comportamiento a priori hace pensar que el potencial no tiene un efecto tan notable como la temperatura sobre las propiedades protectoras de la película pasiva formada. Este límite a bajas frecuencias se puede asociar directamente con la resistencia a la polarización, la cual se usa comúnmente como una medida de la resistencia de la aleación al daño por corrosión [26]. Los diagramas de Nyquist sugieren que la película pasiva formada sobre el Alloy 31 a mayores temperaturas presenta una menor resistencia a la corrosión, aunque en todo caso, este aspecto se evalúa de manera cuantitativa a partir de los resultados obtenidos tras el ajuste al modelo eléctrico (**Apartado 4.2.2**). Por otro lado, los espectros muestran que en la región de altas frecuencias $\log |Z'|$ tiende a ser constante y, en todos los casos el ángulo de fase en esa misma zona disminuye aproximadamente hasta 0° . Esta es la respuesta típica de un comportamiento resistivo, el cual corresponde a la resistencia de la disolución, R_s y según las representaciones de los diagramas de Bode (**Figura IV. 12**) este valor parece ser prácticamente constante en todos los casos y muy pequeña.

Del mismo modo que se comentó con los espectros de impedancia de la disolución 0.06% KCl, en los diagramas de Bode de la **Figura IV. 12** se distinguen dos máximos de fase, los cuales en algunos casos quedan solapados. Este comportamiento es característico de electrodos metálicos sólidos que presentan dispersión en la frecuencia de los datos de impedancia electroquímica [36]. La asimetría de los diagramas de fases en la zona de altas y bajas frecuencias también justifica la presencia de dos constantes de tiempo, las cuales presentan siempre un ángulo menor a -90° . Se identifica claramente que, la primera constante de tiempo a altas-medias frecuencias presenta un comportamiento altamente capacitivo, típico de materiales pasivos, tal como indicaron las curvas de polarización del sistema (**Capítulo II**), con el ángulo de fase cercano a -90° . Algunos autores han atribuido este comportamiento directamente con la formación de una película muy estable [37] y, por tanto, este aspecto justifica el hecho de que el Alloy 31 presente buena resistencia a la corrosión en este medio, tal como se dedujo a partir de los resultados de los

curvas de polarización (**Capítulo II**). Sin embargo, la segunda constante de tiempo a bajas-medias frecuencias presenta ángulos de fase ligeramente menores, los cuales probablemente se asocian a un proceso de difusión de especies a través de la película más externa viendo este comportamiento similar al que se observó en la disolución 0.06% KCl (**Apartado 4.1.1**).

De ese modo, para el ajuste de estos datos a un circuito eléctrico equivalente se requiere un elemento que corrija esta desviación de -90° , de la misma manera que se ha hecho para la disolución 0.06% KCl. Mediante la utilización de este elemento (*CPE*) se tendrán en cuenta, tanto los efectos de la porosidad, dislocaciones, bordes de grano y/o impurezas, como los procesos de oxidación-reducción que se lleven a cabo sobre la superficie (**apartado 4.1.3**) [25].

4.2.2. Validación de los resultados EIS mediante la relaciones *K-K*

Antes de proceder al ajuste de los espectros de impedancia obtenidos para la disolución 0.42% KCl, se procede a comprobar la linealidad y estabilidad de los datos mediante las relaciones de *Kramers-Kronig (K-K)*, del mismo modo que se ha realizado para la disolución 0.06% KCl (**Apartado 4.1.2**).

A modo de ejemplo, en la **Figura IV. 13** se muestran las transformadas de *K-K* obtenidas para los datos experimentales en la disolución 0.42% KCl a 20°C bajo el potencial de pasivación de $0.3 V_{Ag/AgCl}$, mediante la herramienta del Programa *Nova 1.6*, cuyo fundamento se detalló en el **Capítulo I**.

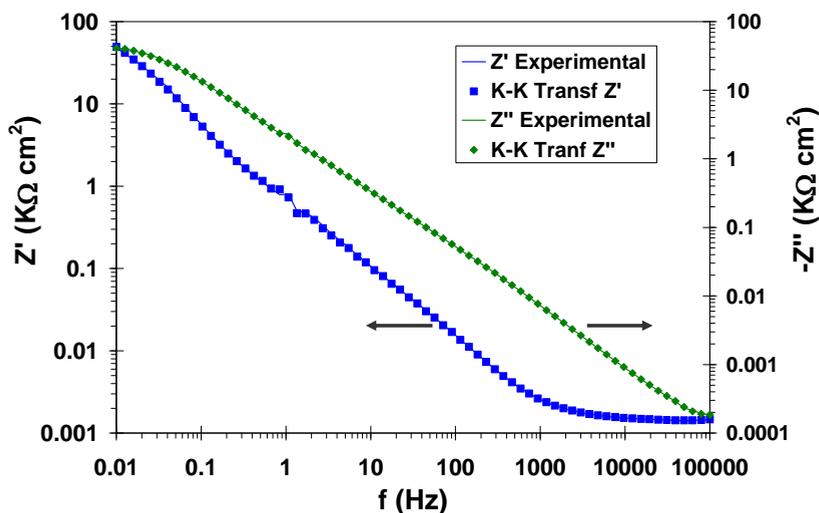


Figura IV. 13. Transformaciones $K-K$ del diagrama de impedancias obtenido para el Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl a 20 °C después de 1 h de estabilización de la película pasiva a 0.3 $V_{Ag/AgCl}$.

Los resultados mostrados en la **Figura IV. 13** demuestran la linealidad del sistema, ya que los resultados experimentales y las correspondientes transformadas de $K-K$ aparecen prácticamente solapados. Además, el error cuadrático en este caso fue del orden de 10^{-4} (concretamente $3.2 \cdot 10^{-4}$) considerado como un ajuste adecuado para estos datos [27]. Por tanto se procede al ajuste de los espectros de impedancia a un circuito eléctrico equivalente, puesto que se ha confirmado que los datos experimentales obtenidos no han sido distorsionados durante su registro y, en consecuencia, cumplen con el principio de linealidad, causalidad y estabilidad (sección 7.3 del **Capítulo I**).

4.2.3. Análisis mediante el Circuito Eléctrico Equivalente

El tipo de representaciones mostradas en la **Figura IV. 12** se han ajustado al modelo eléctrico equivalente con dos constantes de tiempo en paralelo (**Figura IV. 5**), descrito en el **apartado 4.1.3** para ajustar los espectros de la disolución 0.06% KCl. Sin embargo, tras el ajuste de los datos obtenidos bajo los potenciales de pasivación de 0.8 y 1 $V_{Ag/AgCl}$ a cada una de las temperaturas, el parámetro α_2 daba en todos los casos valores de 0.5, por lo que, este aspecto indicó que el CPE_2 del circuito eléctrico propuesto debía ser modificado por un elemento de Warburg, tal como se indicó en el **Capítulo I (Apartado**

5). Además la contribución de la impedancia de Warburg es fácilmente distinguible en la representación de Z'' vs Z' , la cual muestra una línea recta y los ángulos de fase están cercanos a los 45° . Este tipo de espectros también fueron observados por *Metikos* [35] y *Marijan* [38] y atribuidos al comportamiento de tipo Warburg en electrodos de cromo.

Por tanto, para el ajuste de los espectros de impedancia obtenidos para el Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl se han utilizado dos circuitos eléctricos equivalentes ligeramente distintos (**Figura IV. 14**). El primero de ellos coincide con el utilizado en el apartado anterior, cuya interpretación física es la misma que la mostrada en la **Figura IV. 5**; mientras que el circuito esquematizado en la **Figura IV. 14.b**, se ha utilizado para ajustar los espectros obtenidos bajo el potencial de pasivación de 0.8 y 1 $V_{Ag/AgCl}$ a 20, 40, 60 y 80 $^\circ C$, en los que se ha observado comportamiento del tipo de Warburg. En este último caso, el elemento de Warburg sustituye el segundo elemento de fase constante, CPE_2, α_2 y la resistencia asociada a la película interna de óxidos, R_2 representados en la **Figura IV. 14.a**.

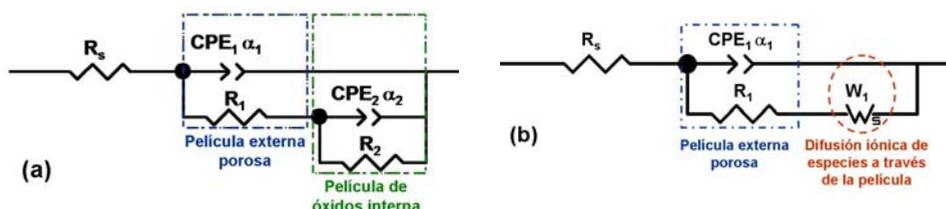


Figura IV. 14. Circuitos eléctricos equivalentes utilizados para el ajuste de los datos experimentales para el Alloy 31 en la disolución de 0.42% KCl para los potenciales de pasivación de 0.3 y 0.5 $V_{Ag/AgCl}$ (a) y de 0.8 y 1 $V_{Ag/AgCl}$ (b) a las temperaturas de trabajo de 20, 40, 60 y 80 $^\circ C$.

El significado físico de los componentes eléctricos presentados en los circuitos de la **Figura IV. 14.a**, es el mismo que el descrito para la disolución 0.06% KCl (**Figura IV. 5**). Mientras que el significado del circuito eléctrico equivalente de la **Figura IV. 14.b** es ligeramente distinto.

En este último caso, R_s representa la resistencia de la disolución, CPE_1, α_1 está relacionado con la capacitancia interfacial (C_I) y R_1 corresponde a la resistencia a la transferencia de carga a través de la película pasiva y W representa el elemento de Warburg, el cual se representa por su coeficiente, σ_w , y por su resistencia asociada, R_w .

Según representa este circuito eléctrico, el semicírculo a altas frecuencias se ha atribuido a la transferencia de carga, la cual tiene lugar a través de la interfase electrolito/película pasiva. El semicírculo a bajas frecuencias se ha relacionado con la difusión de los iones cloruro y/o sulfatos desde el electrolito hasta la interfase del electrodo de trabajo. Este modelo fue descrito por otros autores para caracterizar este comportamiento eléctrico de aleaciones [10, 13, 35].

La impedancia de Warburg, Z_w se observa en aquellos casos en los que se da una reacción de transporte de masa bajo condiciones parciales o completas, la cual está controlada por difusión. Este término se ha reservado para el caso especial de difusión lineal semi-infinita [39]. La presencia de la impedancia de Warburg en el modelo eléctrico también confirma que el transporte de masa está limitado por la superficie de la película pasiva [12]. Además, este elemento (W) permite interpretar el transporte de vacantes a través de la película pasiva, sobre la base del modelo de defectos puntuales (*PDM* por sus siglas en inglés "Point Defect Model") [13, 40, 41].

La impedancia de Warburg ha sido representada por el elemento *OFLD* (*Open Boundary Finite Length Model*) [13, 30, 42-44], el cual modela la difusión dimensional a través de una capa de espesor finito bajo condiciones límite absorbente, es decir en las que se da una absorción de elementos sobre la superficie. La ecuación del elemento *OFLD* es la representada por la expresión (IV.4):

$$Z_w(OFLD) = \frac{\tanh(B \cdot \sqrt{j \cdot \omega})}{Y_0 \cdot \sqrt{j \cdot \omega}} \quad (IV.4)$$

donde $B = \frac{\delta}{(D)^{1/2}}$, D es el coeficiente de difusión de vacantes, δ el espesor de la capa de difusión, Y_0 se representa por la **expresión (IV.5)**, en la que σ_w es el coeficiente de Warburg, el cual es inversamente proporcional a la densidad de vacantes a través de la película pasiva [13, 45].

$$Y_0 = (\sigma_w (2)^{1/2})^{-1} \quad (IV.5)$$

Los parámetros eléctricos característicos obtenidos con el ajuste de los espectros de la **Figura IV. 12** se resumen en la **Tabla IV. 3a**, para los potenciales aplicados de 0.3 y 0.5 $V_{Ag/AgCl}$, y en la **Tabla IV. 3b**, para los resultados obtenidos con los potenciales de 0.8 y 1 $V_{Ag/AgCl}$. Siguiendo el mismo procedimiento que el utilizado para los resultados de la disolución 0.06% KCl, los elementos de fase constantes (*CPE*), determinados a partir de la simulación mediante el *Z-view*, se convirtieron en capacitancias puras teniendo en cuenta la resistencia, R_i , y el exponente, α_i , tal como se describió por la **expresión (IV.2)**. Además, se calculó la resistencia a la polarización, R_p , en cada caso, la cual se determinó como la suma de las resistencias, R_1 y R_2 o bien como R_1 y R_W en el caso del elemento de Warburg [35].

Tabla IV. 3. a. Valores de los parámetros eléctricos obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales al modelo eléctrico propuesto, para las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl a los potenciales de 0.3 y 0.5 $V_{Ag/AgCl}$ y las distintas temperaturas de trabajo.

T (°C)	R_s (Ω cm ²)	$CPE_1/10^{-6}$ (Ω^{-1} cm ⁻² s ⁿ)	α_1	R_1 (k Ω cm ²)	C_{1dl} (μ F·cm ⁻²)	$CPE_2/10^{-6}$ (Ω^{-1} cm ⁻² s ⁿ)	α_2	R_2 (k Ω cm ²)	C_2 (μ F·cm ⁻²)	R_p (k Ω cm ²)
E_{pasivación} 0.3 V_{Ag/AgCl}										
20	1.39	50.87	0.903	1.73	39.20	47.53	0.736	105.34	84.67	107.07
40	1.05	28.43	0.950	1.09	27.84	77.18	0.653	55.99	167.91	57.08
60	1.12	40.64	0.926	0.64	30.38	60.37	0.680	13.59	55.01	14.23
80	1.20	57.96	0.895	0.26	35.57	405.41	0.889	3.57	424.55	3.83
E_{pasivación} 0.5 V_{Ag/AgCl}										
20	1.18	26.56	0.937	1.48	21.36	33.63	0.752	83.21	47.19	84.69
40	0.89	33.11	0.923	1.03	25.02	84.86	0.743	59.79	148.82	60.83
60	0.86	16.03	1.132	0.76	26.78	59.29	0.785	23.89	65.22	24.65
80	0.86	30.58	0.948	0.37	23.93	64.12	0.685	16.84	66.43	17.21

Tabla IV. 3.b. Valores de los parámetros eléctricos obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales al modelo eléctrico propuesto para las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl bajo el potencial de pasivación de 0.8 y 1 V_{Ag/AgCl} a 20, 40, 60 y 80 °C.

T (°C)	R _s (Ω cm ²)	CPE/10 ⁻⁶ (Ω ⁻¹ cm ⁻² s ⁿ)	α ₁	R ₁ (kΩ cm ²)	C _{1dl} (μF·cm ⁻²)	R _w (kΩ cm ²)	σ _w (kΩ cm ⁻² s ^{-1/2})	R _p (kΩ cm ²)
E_{pasivación 0.8} V_{Ag/AgCl}								
20	1.27	31.36	0.914	0.583	21.55	86.76	8.63	87.34
40	1.34	25.30	0.925	0.364	17.25	83.97	6.13	84.33
60	1.49	29.37	0.928	0.102	18.71	46.17	4.52	46.27
80	0.97	35.52	0.926	0.093	22.45	18.55	4.34	18.64
E_{pasivación 1} V_{Ag/AgCl}								
20	1.44	84.11	0.869	0.144	43.37	75.52	4.58	75.66
40	1.35	94.25	0.866	0.140	48.38	74.24	2.55	74.38
60	1.73	127.45	0.853	0.087	58.65	12.68	1.78	12.77
80	1.61	126.16	0.865	0.026	51.80	4.56	1.51	4.59

Según los resultados de la **Tabla IV. 3**, en primer lugar hay que destacar que la resistencia de la disolución R_s obtenida en la zona de altas frecuencias, se encuentra dentro del rango $1 - 1.7 \Omega \text{ cm}^2$, y por tanto, se puede asumir que dicho parámetro es prácticamente constante para el Alloy 31 en la disolución contaminada de ácido fosfórico 0.42% KCl. Además, estos valores son muy similares a los que se obtuvieron para la disolución 0.06% KCl, por lo que, ni las condiciones de temperatura ni potencial, ni tampoco el cambio de concentración en la disolución contaminada influyen sobre este parámetro eléctrico.

En segundo lugar, los valores de la **Tabla IV. 3.a** exhiben la misma tendencia de los parámetros eléctricos R_1 y R_2 ; esto es que, los valores de la resistencia que proporciona la película de óxidos, R_2 es mucho mayor a la correspondiente a la película externa R_1 , y por tanto, la resistencia del Alloy 31 se debe, principalmente a la película más interna de óxidos. Así pues, los resultados obtenidos para esta disolución de ácido fosfórico contaminado 0.42% KCl, reflejan la consistencia del modelo de estructura de la película pasiva presentado anteriormente en la **Figura IV. 5**, basado en una capa externa y más porosa constituida principalmente por fosfatos y, otra capa más interna como consecuencia de los óxidos de cromo. De esta manera, el valor de R_1 da una indicación de la presencia de poros sobre la superficie más externa y según los resultados (**Tabla IV. 3.a**), R_1 es en general ligeramente mayor a R_s , aunque se encuentran en el rango de $1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, valores que han sido atribuidos a películas defectuosas [2]. Sin embargo, los valores de R_1 obtenidos en el potencial de pasivación de $1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ son, claramente más bajos, lo cual indica que posiblemente el electrolito penetra a través de los defectos presentes en la película más externa, como consecuencia de una película muy porosa [2].

La **Figura IV. 15** muestra la evolución de R_1 con la temperatura y con el potencial aplicado, observándose una disminución considerable de dicho parámetro. Esta tendencia indica que el proceso de transferencia de carga a través de la interfase electrolito/película externa es más fácil a temperaturas y potenciales de formación más elevados. Un aspecto a destacar en la representación de R_1 , es que los menores valores se dan en el caso del potencial de pasivación de $1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. En este caso, tal como se ha indicado, R_1 tiene un valor muy pequeño indicando que esta película externa es muy defectuosa y la resistencia medida es prácticamente debida a que la disolución penetra a través de los poros [2]. Este comportamiento se atribuye directamente a la rotura parcial de la capa más externa como

consecuencia de su disolución a potenciales cercanos a la zona transpasa de la curva de polarización (**Capítulo II**).

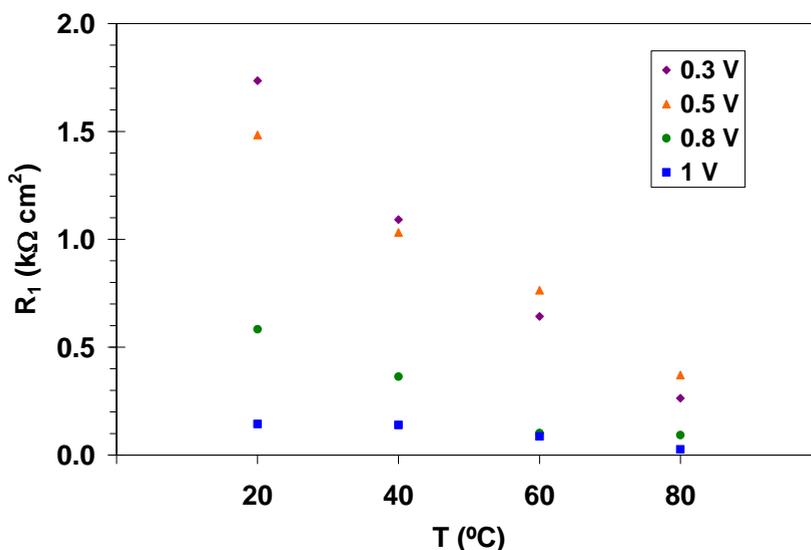


Figura IV. 15. Evolución de la resistencia, R_i , para el Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl a las distintas temperaturas y potenciales de formación de la película pasiva.

Por otra parte, tal como se muestra en los resultados de la **Tabla IV. 3**, el exponente α_1 del elemento de fase constante para la primera constante de tiempo, CPE_1 posee, en todos los casos, valores muy cercanos a la unidad. Este aspecto se avanzó en el análisis gráfico, puesto que el ángulo de fase de la primera constante de tiempo está más cercano a -90° y, por tanto, cercano al comportamiento ideal cuyo $\alpha_1 \approx 1$.

Respecto a los valores obtenidos para los elementos de fase constante (**Tabla IV. 3a**), hay que destacar que se cumple en todos los casos que CPE_1 es menor que CPE_2 . No obstante, con el fin de poder relacionar con el espesor relativo de las películas pasivas, los parámetros CPE han sido convertidos en capacitancias, del mismo modo que se realizó en el **apartado 4.1.3** para la disolución 0.06% KCl, mediante la **expresión (IV.2)**. Esta expresión da una información más completa a cerca de las propiedades de la capa, y tiene en cuenta la desviación del comportamiento ideal del condensador mediante la introducción

de los exponentes del *CPE* en dicha expresión. Así pues, los valores obtenidos para C_1 , se asignan a la capacitancia interfacial, ya que poseen valores más bajos que C_2 .

La **Figura IV. 16** muestra la evolución de la capacitancia interfacial en función de la temperatura para los distintos potenciales aplicados al Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl. En general, este parámetro eléctrico se puede considerar invariable con la temperatura. Respecto a su variación con el potencial aplicado, se observa que, C_1 disminuye ligeramente en el rango de potenciales 0.3 - 0.8 $V_{Ag/AgCl}$, mientras que, con el potencial de 1 $V_{Ag/AgCl}$ los valores de C_1 presentan un aumento más notable, como consecuencia de la cercanía de este potencial a la zona transpasaiva en la curva de polarización, siguiendo el mismo comportamiento que el observado con la disolución 0.06% KCl.

De acuerdo con la **expresión (IV.3)** y teniendo en cuenta las limitaciones de dicha expresión (detalladas en el **apartado 4.1.3** de este capítulo), la evolución de la capacitancia se puede relacionar con el espesor de la película formada, siendo éste último inversamente proporcional a la capacitancia. En este sentido, la ligera disminución de C_1 con el aumento de los potenciales de 0.3 a 0.8 $V_{Ag/AgCl}$, está indicando que el potencial favorece la formación de una película más gruesa. Aunque a pesar de este aumento en el espesor de la película externa, la tendencia observada con R_1 (**Figura IV. 15**) sugiere que la película formada es más gruesa pero más defectuosa, tal como ya se apuntó con los resultados de la disolución 0.06% KCl.

Sin embargo, a 1 $V_{Ag/AgCl}$ el comportamiento de dicha película es ligeramente distinto, ya que, C_1 indica una película externa mucho más delgada, a través de la cual se produce más fácilmente el transporte de carga, como indican los valores obtenidos para R_1 en este caso. Este comportamiento se justifica por la cercanía de este potencial a la zona transpasaiva en la curva de polarización, en este caso, la película más externa es muy deficiente y el electrolito penetra a través de la misma.

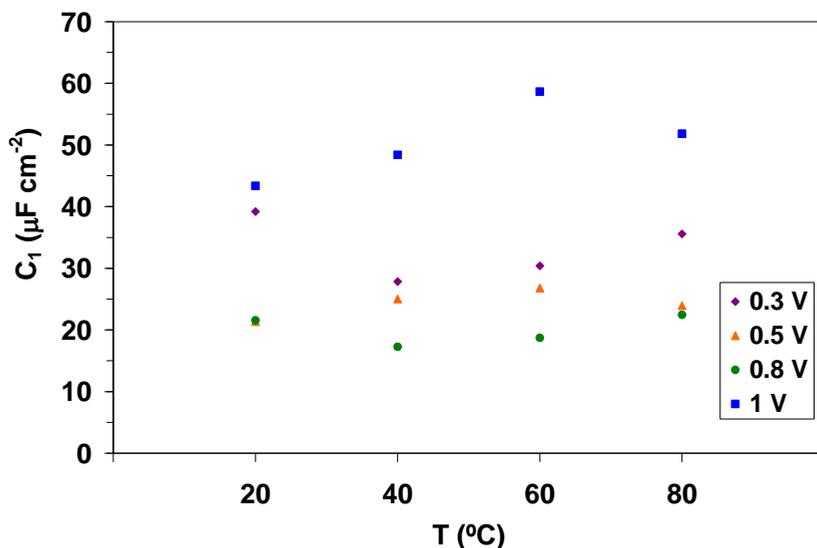


Figura IV. 16. Evolución de la capacitancia interfacial, C_1 , en función de la temperatura para los distintos potenciales aplicados del Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl.

Respecto a los parámetros eléctricos asociados a la película interna de óxidos, $R_2/CPE_2-\alpha_2$, en primer lugar hay que señalar que los valores del exponente para la segunda constante de tiempo, α_2 (Tabla IV. 3.a) están entre 0.6 y 0.8 indicando la desviación del comportamiento ideal y que el uso del CPE en estos casos es aceptable. Sin embargo, los parámetros eléctricos obtenidos con los potenciales de tratamiento de 0.8 y 1 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (Tabla IV. 3.b), se asemejaron más bien al comportamiento típico de una impedancia de Warburg con valores del exponente de $\alpha_2 \approx 0.5$. En este último caso, se calculó el coeficiente de Warburg σ_W mediante la **expresión (IV.6)**. Por este motivo, se va a hacer una pequeña distinción a la hora de comentar las evoluciones de estos parámetros.

En la **Figura IV. 17** se resume la tendencia del parámetro eléctrico R_2 en función de la temperatura para los potenciales de pasivación 0.3 y 0.5 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, en los que no se observó comportamiento de tipo Warburg. Se aprecia claramente la disminución de R_2 con la temperatura de trabajo, siguiendo la misma tendencia que la observada para R_1 y tal como se preveía tras realizar el análisis gráfico de los espectros de impedancia de la **Figura IV. 12**. La disminución de R_2 con la temperatura indica que la conductividad eléctrica de la película pasiva aumenta viendo el comportamiento esperado para el caso de

semiconductores. Por ello, este hecho implica que con la temperatura disminuye el carácter protector de la película pasiva formada sobre el Alloy 31.

El efecto que tiene el potencial aplicado sobre este parámetro, R_2 , no es tan evidente como en el caso de la temperatura. Sin embargo, se observa un ligero aumento de R_2 con el aumento del potencial de 0.3 a 0.5 $V_{Ag/AgCl}$, del mismo modo que se observó en el comportamiento eléctrico del Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl (**Apartado 4.1.3**). Aunque la diferencia en los valores de R_2 no es muy significativa, los mayores valores obtenidos con el potencial de 0.5 $V_{Ag/AgCl}$, sugieren unas propiedades protectoras ligeramente mejores que las obtenidas tras la pasivación a 0.3 $V_{Ag/AgCl}$.

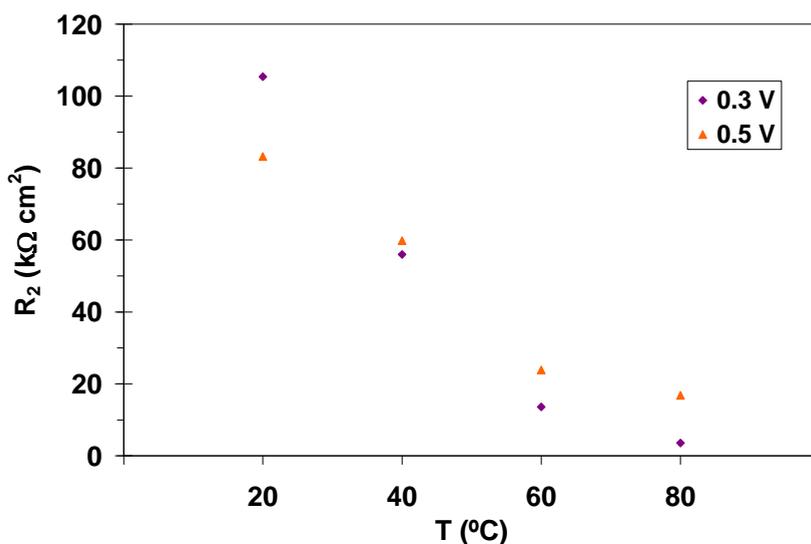


Figura IV. 17. Evolución de la resistencia asociada a los película de óxidos más interna, R_2 en el Alloy 31 a los potenciales de 0.3 y 0.5 $V_{Ag/AgCl}$ en función de la temperatura (20, 40, 60 y 80 °C).

Respecto a los valores de la capacitancia asociada a la película de óxidos más interna, C_2 , hay que destacar que estos valores son mucho más grandes que los correspondientes a la capacitancia interfacial, C_1 bajo las mismas condiciones. Este aspecto confirma el hecho de que la película interna es mucho más fina que la externa, aunque no por ese motivo la película interna es menos protectora, sino más bien todo lo contrario ya que como muestran los resultados de la **Tabla IV. 3.a**, $R_2 \gg R_1$ en todos los casos. Así pues, de la misma manera que se obtuvo con los resultados en la disolución 0.06% KCl se

demuestra que las propiedades protectoras del Alloy 31 en medio ácido fosfórico contaminado 0.42% KCl se deben, principalmente, a la presencia de la película interna de óxidos la cual es fina pero altamente protectora.

Por otra parte, los parámetros asociados a la impedancia de Warburg para los potenciales de 0.8 y 1 V_{Ag/AgCl} (**Tabla IV. 3.b**) muestran claramente la disminución tanto de la resistencia R_W como del coeficiente σ_W con el aumento de la temperatura. Este comportamiento indica una disminución de las propiedades protectoras de la película pasiva, el cual está relacionado al mismo tiempo con el aumento en el número de defectos presentes a través de la estructura de la película pasiva más interna.

Se observa además, el efecto perjudicial de aplicar el potencial de 1 V_{Ag/AgCl} (**Tabla IV. 3.b**), ya que da valores mucho más pequeños para el coeficiente de Warburg, σ_W , indicando que la protección que ofrece esta película es muy defectuosa en comparación con la ofrecida tras el tratamiento anódico a 0.8 V_{Ag/AgCl}.

Por último, para realizar una comparación de la resistencia que ofrecen las películas pasivas estudiadas sobre el Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl se comenta la evolución de la resistencia a la polarización obtenida en cada una de ellas, cuando las condiciones de trabajo para su formación fueron diferentes (**Figura IV. 18**).

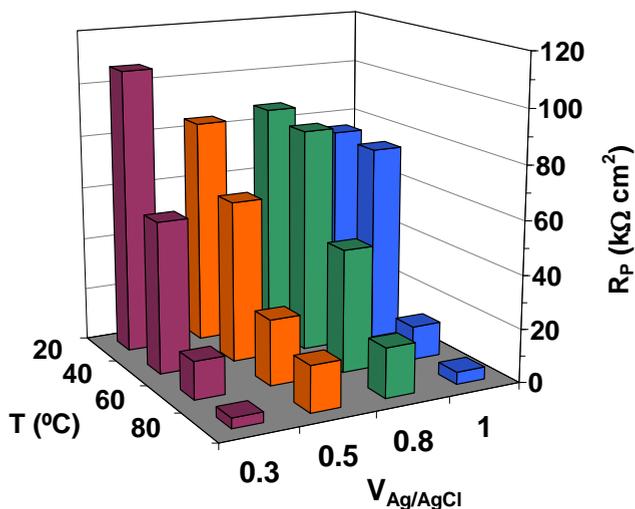


Figura IV. 18. Evolución de la resistencia a la polarización, R_p , para las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl a distintas temperaturas y potenciales de formación.

El primer aspecto a destacar a partir de los resultados en la **Figura IV. 18** es una disminución de R_p con la temperatura a todos los potenciales de formación. En segundo lugar, a todas las temperaturas de trabajo, aunque en menor medida a 20 °C, se observa un aumento en la resistencia global con el aumento de potencial desde 0.3 a 0.8 $V_{Ag/AgCl}$, seguido de una disminución al aplicar el potencial de 1 $V_{Ag/AgCl}$. Este comportamiento es similar al que se observó con los resultados obtenidos para la disolución 0.06% KCl, en el apartado anterior.

De esta manera, los resultados resumidos en la **Figura IV. 18** justifican el hecho de que las propiedades protectoras de las películas pasivas se ven mejoradas cuando el potencial de formación es más anódico, hasta un límite de potencial, en este caso de 1 $V_{Ag/AgCl}$. A partir de dicho potencial la película pasiva que se forma es más deficiente y, por tanto, da peores propiedades protectoras. Por otro lado, el aumento de la temperatura también es un efecto perjudicial para la protección de la aleación.

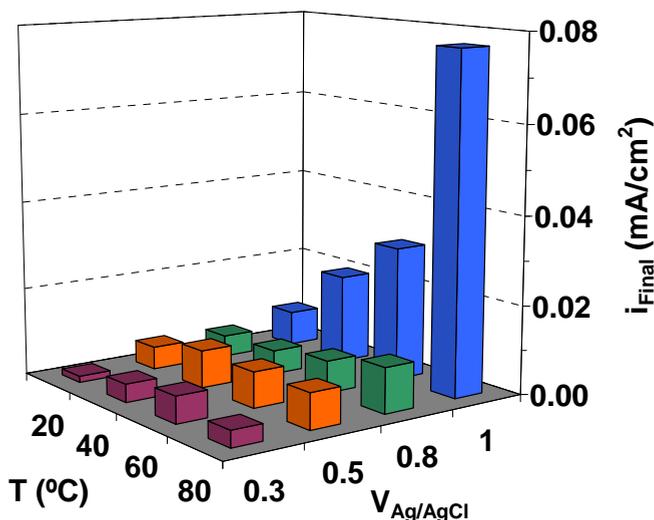


Figura IV. 19. Evolución de las densidades de corriente al final del pretratamiento potencioestático, i_{Final} , previos a los registros de los espectros de impedancia del Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl.

Tal como se apuntó en la **sección 4.1.3** del presente Capítulo, la densidad de corriente i_{Final} se relaciona con el aumento en espesor de la película pasiva, como consecuencia de las reacciones de oxidación que forman la película pasiva protectora, o bien con un aumento en la transferencia de carga electrónica debido a las reacciones de corrosión propiamente dichas. Por lo que, en este mismo sentido, la evolución observada en la **Figura IV. 19** es muy similar a la descrita para la disolución 0.06% KCl. En este caso, el efecto del potencial entre 0.3 y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$ es más suave, aunque en todo caso también indica un ligero aumento en el espesor de la película, tal como lo indicaron los resultados de las capacitancias en esta misma sección. Mientras que, el brusco aumento a 1 $V_{Ag/AgCl}$ se relaciona con la disolución transpasiva parcial de la película pasiva que tiene como resultado un aumento en la densidad electrónica a través de la película y, de acuerdo también, con las evoluciones de C_i y de R_p .

Finalmente, el aumento de la temperatura provoca, en todos los casos, un aumento en la densidad de corriente debido también a que la temperatura favorece el movimiento de los electrones a través de la película. Como resultado, se han obtenido unos valores de R_p ligeramente menores.

De ese modo, los diagramas presentados para el Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl (**Figura IV. 12**), son consistentes con los valores obtenidos para los parámetros eléctricos mediante el Z-View 3.2, así como con las curvas de polarización (**Capítulo II**). Posteriormente, en el **Capítulo V** de la presente Tesis Doctoral, se valida la evolución de la capacitancia obtenida mediante el análisis Mott-Schottky.

4.3. DISOLUCIÓN 0.06%KCl + 0.6% HF

4.3.1. Análisis gráfico de los resultados EIS

La **Figura IV. 20** muestra los espectros de impedancia obtenidos para el Alloy 31 en la disolución de ácido fosfórico 0.06%KCl + 0.6% HF.

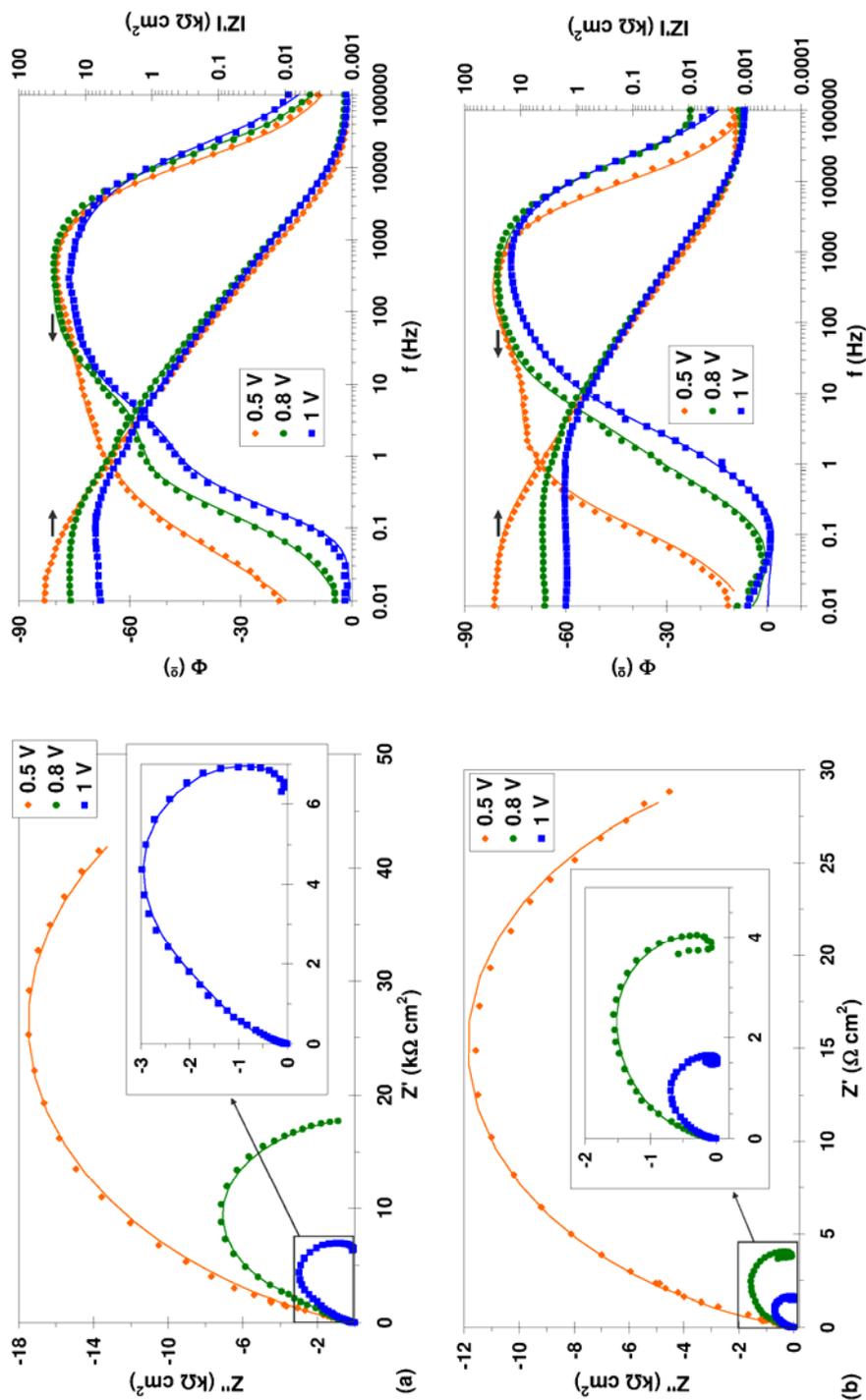
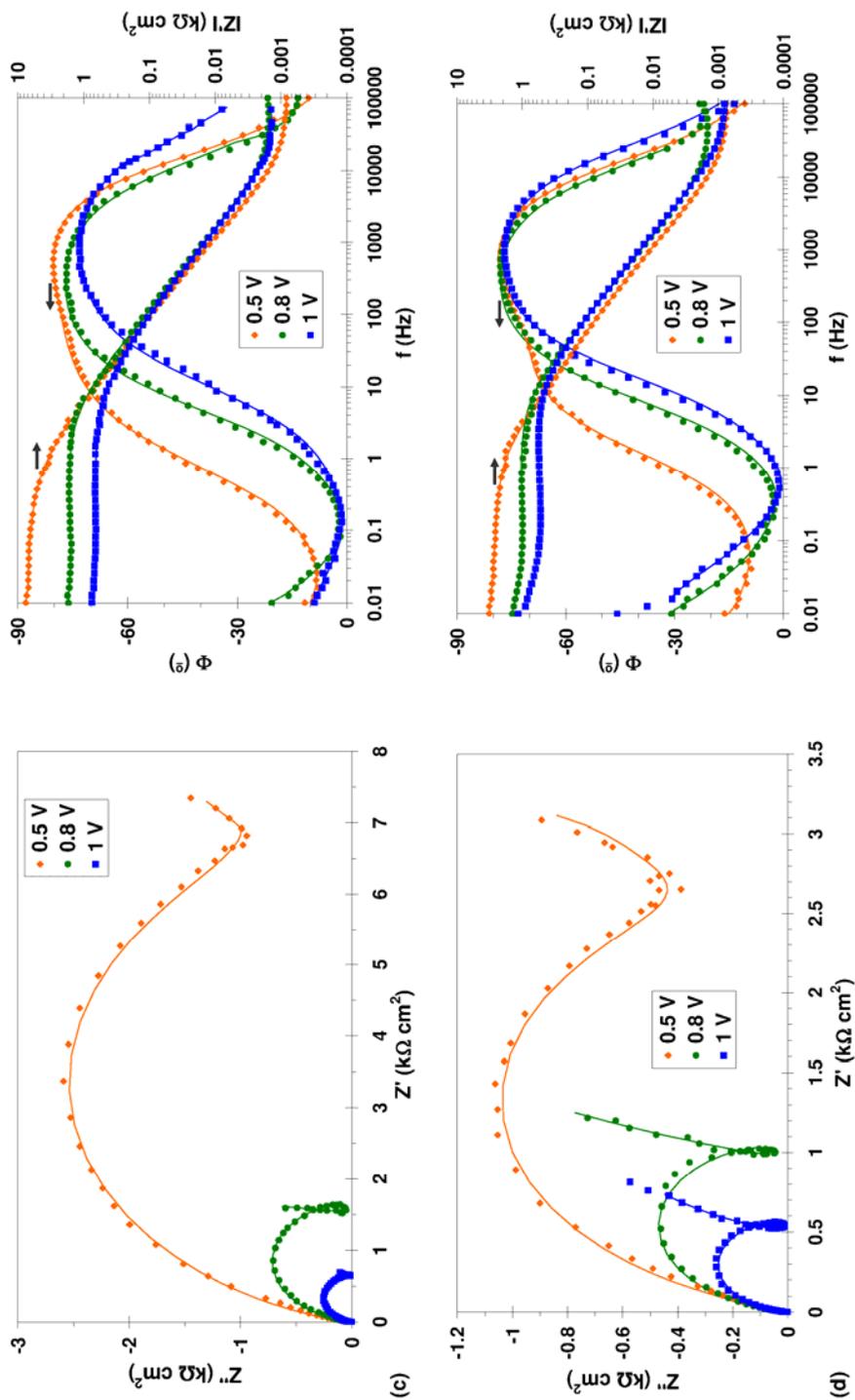


Figura IV. 20. Evolución de los diagramas de Nyquist (izquierda) y Bode (derecha) en función de los potenciales de pasivación para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF a las distintas temperaturas de trabajo 20 (a) y 40 °C (b).



Cont. **Figura IV. 20.** Evolución de los diagramas de Nyquist (izquierda) y Bode (derecha) en función de los potenciales de pasivación para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF a las distintas temperaturas de trabajo 60 (c) y 80 °C (d).

De acuerdo con los diagramas de Nyquist y de Bode de la **Figura IV. 20**, los espectros obtenidos para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF presentan tres tipos diferentes de representaciones y, por tanto esto se traduce en que existen tres modelos eléctricos distintos para la interpretación de dichos resultados.

En primer lugar hay que destacar la similitud de los diagramas obtenidos a 20 °C y 0.5 y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$ con el de 40 °C y 0.5 $V_{Ag/AgCl}$. Estos tres espectros muestran los semicírculos incompletos en los diagramas de Nyquist y en los diagramas de Bode se distinguen claramente dos constantes de tiempo; por lo que, este tipo de representaciones se corresponde con los descritos en las secciones anteriores (4.1.1 y 4.2.1). Según los diagramas de la **Figura IV. 20 (a)**, a 0.5 y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$, el aumento en el potencial de pasivación disminuye la resistencia de la película pasiva formada sobre el Alloy 31, ya que el corte del semicírculo con el eje de abscisas es más pequeño a 0.8 $V_{Ag/AgCl}$. Este comportamiento contrasta con el observado en las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl, por lo que este hecho sugiere que la agresividad de los iones fluoruro sobre la película pasiva del acero inoxidable es mayor que la de los cloruros.

En segundo lugar, se observa un claro comportamiento de tipo Warburg, el cual solamente aparece con el aumento de la temperatura (60 y 80 °C) y bajo el potencial de pasivación de 0.5 $V_{Ag/AgCl}$. Dicho comportamiento es fácilmente distinguible en los diagramas de Nyquist ya que, éstos muestran un ángulo de aproximadamente 45° en la representación de Z'' vs Z' y está relacionado con una limitación del transporte de masa por difusión. En el estudio llevado a cabo por *Bellanger* [11] para un acero inoxidable 316L en medio ligeramente ácido con fluoruros obtuvo diagramas de Nyquist similares a los mostrados en estos resultados. En este caso, el semicírculo que se observa a bajas frecuencias bajo estas condiciones (0.5 $V_{Ag/AgCl}$ a 60 y 80 °C), se ha relacionado con la difusión de las especies fluoruro desde el electrolito hasta la interfase.

Y por último, el resto de diagramas de la **Figura IV. 20** (0.8 $V_{Ag/AgCl}$ a 40, 60 y 80 °C y 1 $V_{Ag/AgCl}$ a todas las temperaturas de trabajo) muestran un círculo inductivo, el cual aparece a bajas frecuencias y ha sido relacionado con la formación de productos de corrosión sobre la superficie, como consecuencia de la adsorción de los iones fluoruro sobre la superficie del Alloy 31. El aumento de la temperatura de trabajo hace más evidente la presencia de este bucle inductivo, ya que se favorece la transferencia de materia hacia la

superficie del material y, como consecuencia de este proceso se produce la deposición de especies halógenas, tanto fluoruros como cloruros sobre la aleación [46]. Sin embargo, otros autores también han atribuido este comportamiento a un proceso de redisolución de la superficie pasivada a bajas frecuencias [47].

A pesar de los tres comportamientos distintos observados en los espectros de la **Figura IV. 20**, hay que destacar que, del análisis gráfico se deduce que, la resistencia correspondiente a la disolución, representada por R_s es similar en todos los casos. Este aspecto se aprecia claramente en las representaciones del módulo de la impedancia a altas frecuencias (diagramas de Bode), donde el valor de $|Z'|$ es constante y, prácticamente, del mismo orden independientemente de las condiciones de trabajo. Por otra parte, la misma representación también sugiere que la resistencia a la polarización, R_p , disminuye con el aumento del potencial de pasivación. Este parámetro se ha considerado como una medida indirecta de la velocidad a la corrosión y que está representada por el valor constante de $|Z'|$ en la zona de bajas frecuencias. Además, este análisis cualitativo a partir de los diagramas de Bode están de acuerdo con los espectros observados en los diagramas de Nyquist, en los que se observa también una disminución de los semicírculos con el potencial aplicado, hecho que se relaciona directamente con una pérdida en las propiedades protectoras de la película pasiva formada sobre el Alloy 31.

4.3.2. Validación de los resultados EIS mediante las relaciones $K-K$

La utilización de las relaciones Kramers-Kronig ($K-K$) permite demostrar que los resultados experimentales no han sido distorsionados durante su adquisición. Los diagramas de la **Figura IV. 21**, **Figura IV. 22** y **Figura IV. 23** muestran a modo de ejemplo, las transformadas $K-K$ de algunos de los espectros de impedancia obtenidos para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF. Los tres diagramas representados a continuación se han elegido de manera que se cubran los distintos tipos de espectros de impedancia observados, los cuales se han diferenciado en el apartado anterior y para los que se utilizarán diferentes circuitos eléctricos equivalentes.

La **Figura IV. 21** muestra la linealidad de los resultados equivalentes al primer tipo de representaciones mencionadas en la **sección 4.3.1**, ya que los resultados obtenidos mediante las transformadas $K-K$ se solapan, prácticamente con los datos experimentales.

Además, este aspecto queda confirmado por el bajo valor del error cuadrático obtenido, del orden de 10^{-3} , valor que se considera como aceptable para este tipo de resultados [27].

De la misma manera, tanto la **Figura IV. 22** como la **Figura IV. 23** muestran una correlación aceptable de los datos experimentales con los resultados obtenidos por las transformadas *K-K*. En la **Figura IV. 22** se ha representado el ejemplo de diagrama que describe el comportamiento de tipo Warburg ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $0.5\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) mientras que el de la **Figura IV. 23** corresponde al tercer tipo descrito en la **sección 4.3.1**, en el que se ha descrito el comportamiento inductivo ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$).

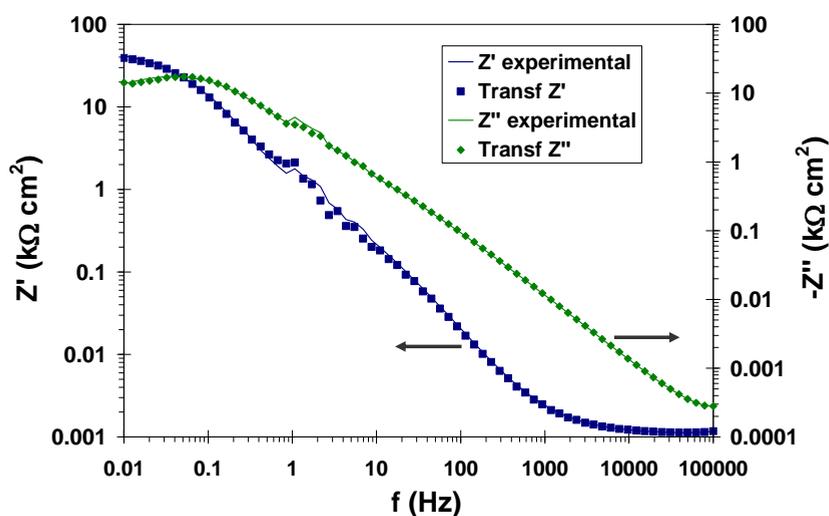


Figura IV. 21. Transformaciones *K-K* del diagrama de impedancias obtenido para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ después de 1 h de estabilización de la película pasiva a $0.5\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$

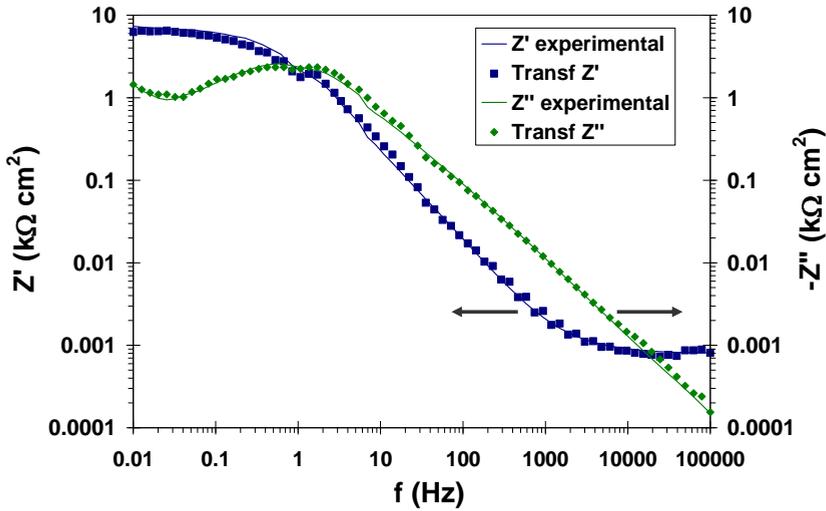


Figura IV. 22. Transformaciones K-K del diagrama de impedancias obtenido para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF a 60 °C después de 1 h de estabilización de la película pasiva a 0.5 $V_{Ag/AgCl}$.

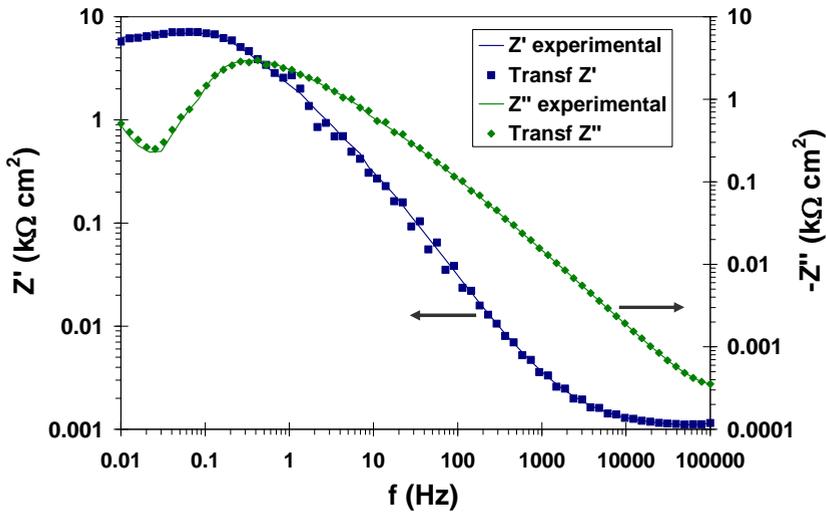


Figura IV. 23. Transformaciones K-K del diagrama de impedancias obtenido para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF a 20 °C después de 1 h de estabilización de la película pasiva a 1 $V_{Ag/AgCl}$.

De este modo, queda justificada la linealidad y estabilidad de los datos registrados, a partir de la **Figura IV. 21**, la **Figura IV. 22** y la **Figura IV. 23** y por tanto, la interpretación de dichos resultados mediante circuitos eléctricos equivalentes es correcta.

4.3.3. Análisis mediante el Circuito Eléctrico Equivalente

De acuerdo con la forma de los espectros de impedancia de la **Figura IV. 20** y tal como se ha comentado en el análisis gráfico (**sección 4.3.1**), se necesitan tres circuitos eléctricos equivalentes distintos para la interpretación de dichos resultados. En la **Figura IV. 24** se resumen de forma esquemática los tres modelos propuestos según las condiciones de trabajo aplicadas.

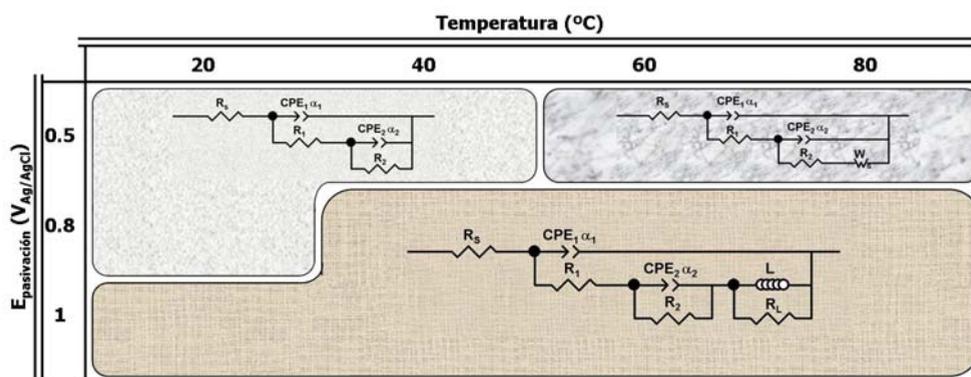


Figura IV. 24. Circuitos Eléctricos Equivalentes utilizados para modelizar los espectros de impedancia obtenidos para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF a las diferentes condiciones de trabajo

El *primero de los modelos propuestos* coincide con el utilizado en los apartados anteriores, cuya interpretación física es la mostrada en la **Figura IV. 5**, en la que los elementos eléctricos a frecuencias intermedias (CPE_1, α_1, R_1) representan la capa más externa de fosfatos, mientras que los elementos de la segunda constante de tiempo (CPE_2, α_2, R_2) dan una idea de las características de la capa de óxidos interna. Es decir, que R_1 representa la resistencia de la disolución en el interior de los poros y la capacitancia obtenida mediante la primera constante de tiempo, CPE_1, α_1 corresponde a la capacitancia interfacial, C_i . Por otra parte, la segunda constante de tiempo, asignada a las zonas cubiertas por una capa de óxidos más compacta y, por tanto más protectora, está

representada por la resistencia eléctrica y la capacitancia de dicha capa, R_2 y C_2 respectivamente (**Figura IV. 25**).

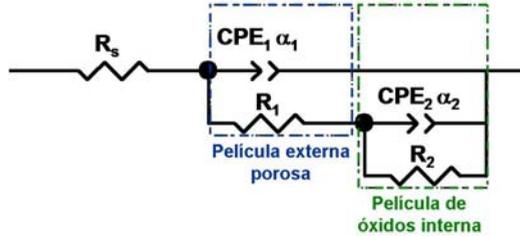


Figura IV. 25. Esquema del circuito eléctrico equivalente utilizado para modelar los espectros de impedancia del Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF a 20 °C y 0.5 $V_{Ag/AgCl}$, 20 °C y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$ y 40 °C y 0.5 $V_{Ag/AgCl}$.

Por lo tanto, los datos experimentales obtenidos a 20 °C y 0.5 – 0.8 $V_{Ag/AgCl}$ y a 40 °C y 0.5 $V_{Ag/AgCl}$, se han ajustado al modelo de la **Figura IV. 25**. Los parámetros eléctricos obtenidos bajo estas condiciones de trabajo, se resumen en la **Tabla IV. 4**. Asimismo, se muestran los valores calculados para la capacitancia interfacial, C_1 , y para la capacitancia de la película de óxidos interna, C_2 , a partir de la **expresión (IV.2)** y la resistencia a la polarización obtenida como la suma $R_1 + R_2$, de la misma manera que se ha hecho para las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl.

Tabla IV. 4. Parámetros eléctricos obtenidos para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF mediante la modelización de los espectros de impedancia con el circuito eléctrico de la **Figura IV. 25**.

T (°C)	R_s (Ω cm ²)	$CPE_1/10^{-6}$ (Ω^{-1} cm ⁻² s ⁿ)	α_1	R_1 (k Ω cm ²)	C_1 (μ F/cm ²)	$CPE_2/10^{-6}$ (Ω^{-1} cm ⁻² s ⁿ)	α_2	R_2 (k Ω cm ²)	C_2 (μ F/cm ²)	R_p (k Ω cm ²)
$E_{\text{pasivación}} 0.5 V_{\text{Ag/AgCl}}$										
20	1.1	23.4	0.938	0.55	17.5	36.6	0.639	54.3	53.9	54.85
40	1.4	19.7	0.954	0.88	16.2	25.1	0.760	29.7	22.9	30.58
$E_{\text{pasivación}} 0.8 V_{\text{Ag/AgCl}}$										
20	1.2	20.2	0.920	3.16	15.9	36	0.857	14.8	32.4	17.96

De los valores de la **Tabla IV. 4**, en primer lugar hay que resaltar el valor de la resistencia del electrolito, R_{σ} , el cual se puede considerar prácticamente constante entre 1.1 y 1.4 $\Omega \text{ cm}^2$. Este comportamiento corresponde a la zona de altas frecuencias y es consistente con los gráficos analizados en la **sección 4.3.1**, en los que el diagrama de Bode en la zona de frecuencias elevadas ($10^4 - 10^5 \text{ Hz}$) presenta la impedancia absoluta, prácticamente independiente de la frecuencia y con un ángulo de fase muy cercano a 0° .

Otro aspecto importante para la justificación del modelo eléctrico utilizado en estos datos es que la resistencia correspondiente a la capa externa de fosfatos, R_I , es menor que la representada por los óxidos internos, R_2 . Por lo tanto, el modelo eléctrico utilizado es consistente con el sentido físico proporcionado al mismo, ya que la protección proporcionada por la película pasiva del Alloy 31 se debe principalmente a la capa interna de óxidos. Además, los valores obtenidos para R_I indican que la película externa es más porosa [2] y da una idea de la resistencia a la transferencia de carga que proporciona dicha película [13, 20, 22].

En segundo lugar, los parámetros correspondientes a la primera constante de tiempo, $CPE_1-\alpha_1$, permiten obtener la capacitancia interfacial, C_I . Los valores de α_1 están cercanos a 0.9 indicando que el uso del CPE es correcto, aunque en este sentido, algunos autores consideran que el uso de la capacitancia pura sería aceptable [13]. Sin embargo, el uso de estos elementos (CPE) permite obtener un mejor ajuste de los resultados tal como se ha indicado anteriormente. Respecto a los valores de las capacitancias, C_I son más pequeños que C_2 , y C_I se asigna a la capacitancia interfacial (con valores entre 10 y 60 $\mu\text{F cm}^2$ [30]) cuyos valores resultan ser prácticamente independientes de las condiciones de trabajo (**Tabla IV. 4**).

Y en tercer lugar, el exponente para la segunda constante de tiempo, α_2 , es ligeramente menor que los de α_1 obteniéndose valores entre 0.8 y 0.6, similar a los obtenidos para la disolución 0.06% KCl (**apartado 4.1.3**). Por lo que, tendencias similares a las observadas en dicho apartado son aplicables a los resultados de la **Tabla IV. 4**. Además, de los valores resumidos en la **Tabla IV. 4** hay que destacar que la resistencia asociada a la polarización es prácticamente la que proporciona la película interna (R_2), tal como se había señalado previamente en el análisis gráfico. Además, este parámetro (R_p)

muestra el efecto perjudicial de la temperatura sobre las propiedades protectoras de la película pasiva, ya que R_p disminuye con el aumento de la temperatura.

Por otra parte, el *segundo de los modelos esquematizados* en la **Figura IV. 24**, corresponde al de los espectros de impedancia que describen el comportamiento de tipo Warburg, tal como se apuntó en el apartado de análisis gráfico de los mismos. En estos diagramas de Nyquist (**Figura IV. 20**), a 60 y 80 °C con el potencial de pasivación de 0.5 $V_{Ag/AgCl}$, se describieron dos arcos capacitivos a altas y medias frecuencias, seguido de una línea recta a frecuencias más bajas. Este último aspecto es el que define la difusión iónica de las especies que se transportan desde el electrolito a través de la película pasiva y, por tanto el circuito eléctrico equivalente para modelizar estos espectros es el mostrado en la **Figura IV. 26**. El mismo modelo fue utilizado para la interpretación de espectros de impedancia con características similares [11, 12, 25].

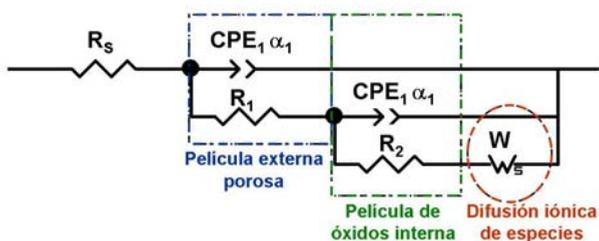


Figura IV. 26. Esquema del circuito eléctrico equivalente utilizado para modelizar los espectros de impedancia del Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF a 60 y 80 °C con el potencial de pasivación de 0.5 $V_{Ag/AgCl}$.

Los parámetros de este circuito equivalente son los que ya se han descrito hasta el momento: R_s , la resistencia de la disolución, R_1 la resistencia asociada a la película externa de fosfatos y que da además, una indicación de la resistencia a la transferencia de carga a través de la misma, $CPE_1-\alpha_1$ describen la capacitancia interfacial (C_1), R_2 la resistencia que ofrece la película de óxidos más interna, $CPE_2-\alpha_2$ dan la capacitancia de la capa interna y W representa el elemento de Warburg, el cual representa el fenómeno de difusión de las especies y cuyo coeficiente σ_w se obtiene a partir de la **expresión (IV.6)**. En la **Tabla**

IV. 5 se presentan los resultados obtenidos para todos estos parámetros mediante el ajuste con la herramienta del software utilizado (*Z-View 3.2*).

Tabla IV. 5. Parámetros eléctricos obtenidos para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 06% HF mediante la modelización de los espectros de impedancia con el potencial de formación de la película pasiva de $0.5 V_{Ag/AgCl}$ a 60 y 80 °C utilizando el circuito eléctrico de la **Figura IV. 26**.

E _{pasivación} 0.5 V _{Ag/AgCl}						
T (°C)	R _s (Ω cm ²)	CPE ₁ /10 ⁻⁶ (Ω ⁻¹ cm ⁻² s ⁿ)	α ₁	R ₁ (kΩ cm ²)	C ₁ (μF/cm ²)	CPE ₂ /10 ⁻⁶ (Ω ⁻¹ cm ⁻² s ⁿ)
60	0.80	19.8	0.957	0.19	15.41	32.8
80	0.70	25.7	0.937	0.27	18.33	35.4

T (°C)	α ₂	R ₂ (kΩ cm ²)	C ₂ (μF/cm ²)	R _w (kΩ cm ²)	σ _w (kΩ cm ² s ^{-1/2})	R _p (kΩ cm ²)
60	0.672	6.64	15.61	3.36	0.310	10.2
80	0.790	2.28	18.17	2.32	0.145	4.9

Según los resultados de la **Tabla IV. 5**, los datos obtenidos están de acuerdo con la interpretación física que se le ha dado al modelo eléctrico (**Figura IV. 26**), ya que dicha interpretación es similar a la detallada en el modelo anterior (**Figura IV. 25**). La única excepción en este caso es que se tiene en cuenta el fenómeno de difusión de las especies, representado por el elemento de Warburg (**Figura IV. 26**).

En este sentido, los resultados muestran que, tanto la resistencia como el coeficiente asociados a este elemento, R_w y σ_w respectivamente, disminuyen ligeramente con el aumento de la temperatura. Dicho comportamiento se ha asociado con una disminución en las propiedades protectoras de la película pasiva, ya que el aumento de la temperatura en las curvas de polarización ya predice este comportamiento (**Capítulo II**). Además, la disminución del coeficiente σ_w indica además, un aumento en el número de defectos que se encuentran en toda la estructura de la película pasiva, justificando así las peores propiedades protectoras de la misma.

Y, por último, el *tercer circuito eléctrico equivalente propuesto* para la interpretación de los resultados del Alloy 31, es el que se esquematiza en la **Figura IV. 27**. Este circuito se ha utilizado para ajustar los datos de impedancia de la **Figura IV. 20** que presentan espectros más complejos, sobretodo en el que se podría considerar como dominio transpasivo, ya que las condiciones a las que se da este tipo de representaciones son las más severas ($0.8 V_{Ag/AgCl}$ a 40, 60 y 80 °C y $1 V_{Ag/AgCl}$ a todas las temperaturas de trabajo).

El comportamiento de estos sistemas se caracteriza por un arco capacitivo a altas frecuencias, el cual se relaciona con la transferencia de carga debido a la disolución del metal como consecuencia de aplicar un potencial anódico, de la misma manera que ocurre con el primer modelo descrito anteriormente. Sin embargo, estos espectros se diferencian por la presencia de un ciclo inductivo en la zona de bajas-medias frecuencias y, en algunos casos la aparición de un semi-arco a frecuencias más bajas indicando la presencia de una película más interna [10]. Este modelo eléctrico (**Figura IV. 27**) ha sido utilizado por otros autores para describir el comportamiento eléctrico en aleaciones pasivas [10]. Los elementos de este circuito son los mismos que los mencionados para el modelo anterior, es decir que, C_1 y R_1 representan la capacitancia de la interfase metal/película/electrolito y la resistencia de la película más externa, respectivamente; C_2 y R_2 son las capacitancias y la resistencia de la película más interna de óxidos. Aunque en este caso hay que tener en cuenta los elementos L y R_L (inductancia y resistencia), los cuales se atribuyen a la deposición de los productos de corrosión formados sobre la superficie del electrodo [7, 35].

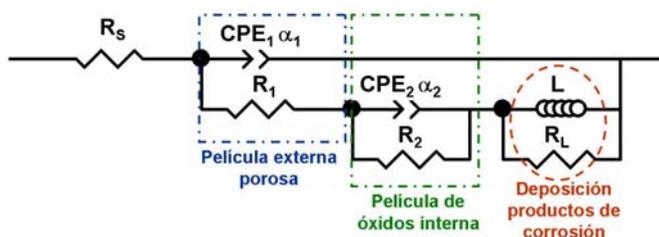


Figura IV. 27. Esquema del circuito eléctrico equivalente utilizado para modelar los espectros de impedancia del Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF a 40, 60, 80 °C y $0.8 V_{Ag/AgCl}$, y a 20, 40, 60 y 80 °C y $1 V_{Ag/AgCl}$.

La presencia de este ciclo inductivo a frecuencias más bajas [6] o en algunos casos intermedias, ha sido observada por otros autores a frecuencias intermedias [7, 48-50] y se ha atribuido a varios factores:

- deposición de especies sobre la superficie de la película
- disolución de la película pasiva en varias etapas [6, 48] mediante la adsorción de productos intermediarios sobre la superficie del metal [6]
- rugosidad de la superficie [50]
- durante el proceso de engrosamiento de la película pasiva, el efecto autocatalítico temporal surge de una secuencia de etapas

Los resultados de los parámetros eléctricos obtenidos con el ajuste al circuito eléctrico de la **Figura IV. 27**, se muestran en la **Tabla IV. 6**.

Tabla IV. 6. Parámetros eléctricos obtenidos para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF mediante la modelización de los espectros de impedancia con el circuito eléctrico de la **Figura IV. 27.**

T (°C)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	$CPE_1/10^{-6}$ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$)	α_1	R_1 ($k\Omega \text{ cm}^2$)	C_1 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	$CPE_2/10^{-6}$ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$)
$E_{\text{pasivación}} 0.8 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$						
40	1.01	21.5	0.917	0.89	15.0	87.7
60	1.37	28.3	0.891	1.55	19.3	27374.0
80	1.28	24.3	0.906	0.99	16.5	15249.0
$E_{\text{pasivación}} 1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$						
20	0.99	35.3	0.865	0.55	19.1	72.5
40	0.90	25.5	0.896	0.34	14.7	39.2
60	0.48	45.6	0.840	0.42	23.0	43570.0
80	0.71	24.1	0.904	0.50	15.1	12449.0
T (°C)	α_2	R_2 ($k\Omega \text{ cm}^2$)	C_2 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_L ($k\Omega \text{ cm}^2$)	L (H cm^2)	R_p ($k\Omega \text{ cm}^2$)
$E_{\text{pasivación}} 0.8 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$						
40	0.600	3.12	36.89	0.84	1372	4.85
60	1.000	2.84	27374.00	0.14	152	4.53
80	0.949	2.62	18590.53	0.10	19	3.71
$E_{\text{pasivación}} 1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$						
20	0.876	6.06	64.52	2.67	4816	9.28
40	0.722	1.27	11.99	0.28	258	1.89
60	0.699	1.22	223605.20	0.05	68	1.69
80	0.840	1.12	23268.86	0.09	20	1.71

De acuerdo con los valores de la **Tabla IV. 6**, los parámetros característicos tanto de la capa externa porosa (R_1 , $CPE_1-\alpha_1$, C_1) como de la interna de óxidos (R_2 , $CPE_2-\alpha_2$, C_2), siguen las mismas tendencias que las comentadas en los modelos anteriores. Mientras que la diferencia de este modelo respecto de los anteriores es la presencia de los elementos inductivos L y R_L , los cuales siguen la misma tendencia con el aumento de la temperatura. Esto es, la disminución en los valores de R_L con el aumento de la temperatura indica que se

favorece la absorción de especies intermedias a través de la película pasiva [8]. Es decir que, el aumento de la temperatura favorece que las especies del producto de corrosión depositadas sobre la superficie sean susceptibles de ser absorbidas. Este fenómeno es, en parte, el indicador de que bajo estas condiciones de trabajo se produzca la disolución o bien la rotura de la película pasiva. Además, este aspecto coincide con los resultados obtenidos en el estudio de pasivación de estas películas pasivas (**Capítulo III**), en el que se observó que la superficie de los electrodos de trabajo resultaba dañada tras su tratamiento electroquímico a las condiciones de trabajo mencionadas.

Finalmente, se ha representado gráficamente **Figura IV. 28** la evolución de la resistencia a la polarización calculada en cada una de las situaciones estudiadas para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF. De esta manera, mediante el parámetro R_p se tiene una idea de cómo afectan la temperatura y el potencial de formación a las propiedades protectoras de la película pasiva, ya que dichos parámetros se han interpretado como la inversa de la velocidad de corrosión.

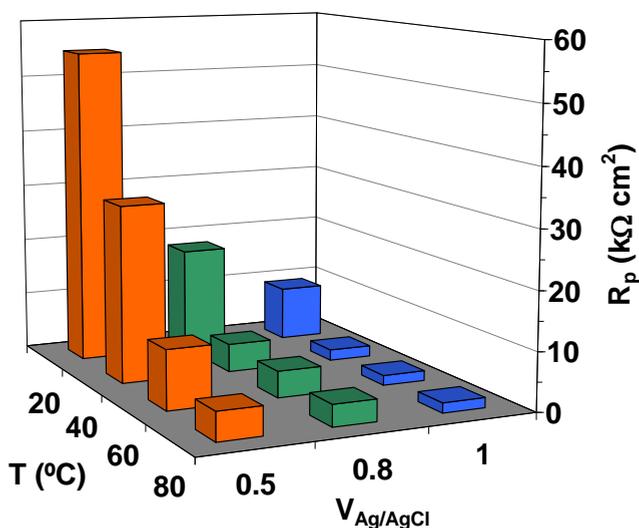


Figura IV. 28. Evolución de la resistencia a la polarización, R_p , de las superficies formadas sobre el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF bajo diferentes potenciales a distintas temperaturas de trabajo.

La **Figura IV. 28** muestra claramente la disminución de R_p con el aumento de la temperatura y, en general, con el potencial de formación aplicado para la formación de la

película pasiva. Este comportamiento indica que las propiedades protectoras de la película pasiva se degradan con el efecto tanto de la temperatura como del potencial, del mismo modo que se había apuntado en los resultados obtenidos en las curvas de polarización (**Capítulo II**) y en el estudio de pasivación (**Capítulo III**). Tanto es así que, la evolución de las densidades de corriente durante el tramo final del proceso de pasivación predice claramente el mismo comportamiento (**Figura IV. 29**). En este sentido, las densidades de corriente reflejan una mayor densidad electrónica como resultado de un mayor transporte de electrones a través de la película, tanto con el aumento de la temperatura como con el aumento del potencial de tratamiento. Como consecuencia de este fenómeno, la resistencia que proporcionan las películas pasivas disminuye, puesto que este parámetro refleja una medida indirecta de la velocidad de corrosión y, por consiguiente, indica que las propiedades protectoras de estas películas se degradan.

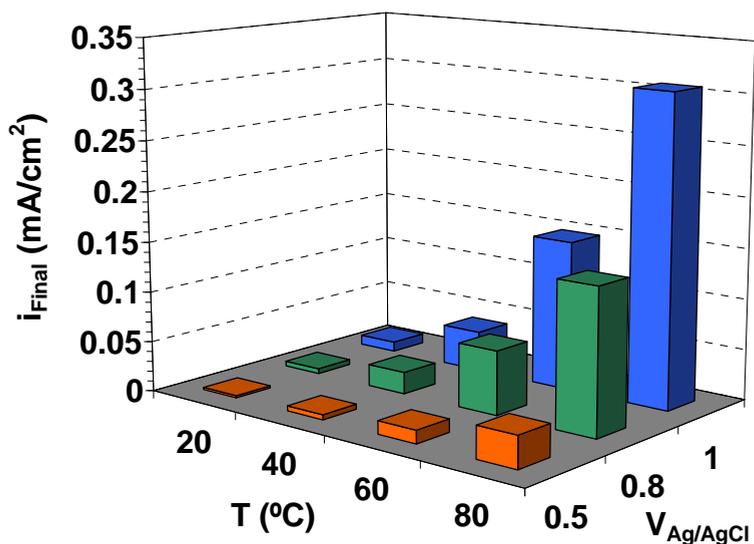


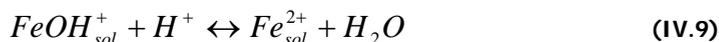
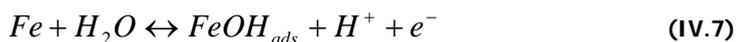
Figura IV. 29. Evolución de las densidades de corriente al final del pretratamiento potencioestático, i_{Final} , previos a los registros de los espectros de impedancia del Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF.

El ciclo inductivo observado en la zona de bajas frecuencias en algunos espectros de la **Figura IV. 20** se ha asociado a la disolución activa de la superficie del metal. Esta disolución o rotura de la película, según Macdonald [34, 51], para aceros inoxidables se

relaciona directamente con la reacción de oxidación correspondiente a la disolución de la capa de barrera de acuerdo con la siguiente reacción:



Debido a este proceso sobre la superficie del material, la película pasiva se vuelve más fina y, por tanto, menos protectora. En esta situación, los iones perjudiciales, como son los Cl^- , F^- o SO_4^{2-} , son susceptibles de penetrar en el interior de la película pasiva desarrollando corrosión generalizada o bien por picaduras [52]. Pero, al mismo tiempo, el proceso inductivo también se relaciona con la adsorción de un producto intermedio sobre la superficie, ($FeOH_{ads}$), de acuerdo con las siguientes reacciones [6, 53]:



Estas reacciones representan la disolución activa de la superficie metálica siguiendo una ruta en varias etapas del producto intermedio $FeOH_{ads}$ [6].

Así pues, de acuerdo con la composición del Alloy 31, según estas referencias bibliográficas y, según los resultados obtenidos en este estudio, se predice que la disolución transpasiva de la película pasiva tiene lugar en el Alloy 31 mediante mecanismos de este tipo. Además, esto es consistente con los resultados, tanto de las curvas de polarización (**Capítulo II**) como el estudio de pasivación (**Capítulo III**).

Y por último, hay que resaltar que la presencia de la impedancia de Warburg a 60 y 80 °C con el potencial de pasivación de $0.5 V_{Ag/AgCl}$ indica que la película pasiva formada sobre el Alloy 31 es más eficaz que la capa de los productos de corrosión que se forman en esta disolución [8]. En este sentido, es a partir del potencial de formación de $0.8 V_{Ag/AgCl}$ y 40 °C en el que empiezan a depositarse los productos de corrosión sobre la superficie del Alloy 31. Esta última situación atribuida a la aparición del ciclo inductivo en los diagramas de Nyquist y, además se da el proceso de absorción de especies.

5. CONCLUSIONES

El análisis gráfico de los espectros de impedancia predijo, en todas las situaciones, el comportamiento eléctrico de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31. En general todos los espectros revelaron semicírculos inacabados en los diagramas de Nyquist, los cuales disminuían claramente con la temperatura. Los diagramas de Bode mostraron dos ángulos de fases, uno a bajas y otro a medias frecuencias, indicando la presencia de dos constantes de tiempo en el modelo. Todos los diagramas de Bode dibujaron una región constante, en la que $|Z'|$ resultó ser prácticamente independiente de la frecuencia y aparecieron ángulos de fase de 0° . Este aspecto se asoció a la resistencia de la disolución, R_s , la cual presentó valores aproximadamente constante e independiente de las condiciones de trabajo.

El CEE utilizado para reproducir los resultados obtenidos en la disolución 0.06% KCl, ha sido el de dos constantes de tiempo distribuidas en paralelo, de manera que, los elementos de la primera constante de tiempo se asociaron a las propiedades en la película externa porosa de fosfatos y, los de la segunda constante de tiempo correspondían a la película de óxidos más interna. Los valores de los parámetros eléctricos ($R_1 \ll R_2$) revelaron que, la protección proporcionada por la película pasiva se debía, principalmente a la capa límite, es decir en este caso, a la representada por la capa interna de óxidos. Los valores de C_1 fueron asociados a la capacitancia de la interfase, más que a las de barrera y, en todos los casos $C_1 \ll C_2$, indicando una película interna mucho más fina, la cual es al mismo tiempo muy protectora, ya que $R_1 \ll R_2$. Además, de lo anterior se dedujo que, la estructura de la película más externa es muy porosa, por lo que la medida de R_2 da una indicación de la presencia de poros en esta estructura, ya que R_2 corresponde a la medida de la resistencia de la disolución en el interior de los poros.

Las características eléctricas de las películas pasivas formadas en la disolución 0.42% KCl fueron las mismas que las observadas en la disolución 0.06% KCl y, por tanto el CEE utilizado para simular los resultados fue el mismo. Sin embargo, a los potenciales más elevados (0.8 y 1 $V_{Ag/AgCl}$) se observó que, los valores de α_2 fueron más cercanos a 0.5 y en estos casos, la segunda constante de tiempo se asemejó a la impedancia de Warburg, indicando la difusión de especies a través de la película pasiva. En todo caso, los resultados de los parámetros eléctricos obtenidos en la disolución 0.42% KCl, también reflejaron la

consistencia de modelo de estructura de película pasiva en dos capas, del mismo modo que con la disolución 0.06% KCl.

En cambio, para la simulación de los espectros obtenidos con la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF, se han utilizado tres CEE ligeramente distintos. Los resultados mostraron que, bajo las condiciones de potencial y temperatura más elevadas se producía una deposición de los productos de corrosión sobre la película pasiva, indicando por tanto, la disolución parcial de la película pasiva. Esta situación fue la caracterizada por el ciclo inductivo en los diagramas de impedancia. Mientras que la impedancia de Warburg ($0.5 V_{Ag/AgCl}$ a 60 y 80 °C) observada bajo condiciones más suaves indicó que, sobre la película pasiva formada en el Alloy 31 hay un proceso de difusión de especies pero que, en todo caso, la película pasiva sigue proporcionando unas propiedades protectoras, las cuales son mejores que las anteriores películas pasivas.

El efecto de la temperatura y del potencial aplicado sobre las propiedades protectoras de las películas pasivas formadas en cada disolución, se evaluó con el parámetro de la resistencia a la polarización, R_p . El aumento de la temperatura resultó tener un efecto desfavorable sobre las propiedades protectoras de todas las películas pasivas formadas, ya que la temperatura favorece el movimiento de los electrones sobre la superficie de los aceros inoxidable. Sin embargo, el efecto del potencial aplicado mostró dos comportamientos ligeramente diferenciados. Para las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl, el aumento del potencial de formación entre 0.3 y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$ ha resultado tener un efecto beneficioso; ya que, la resistencia a la polarización aumentaba ligeramente. A partir del potencial de 1 $V_{Ag/AgCl}$, los valores de R_p disminuyeron considerablemente, indicando así la influencia de la zona transpasiva. Sin embargo, en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF, tanto la temperatura como los potenciales aplicados degradan las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31, disminuyendo así sus propiedades protectoras.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] N. B. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot y M. Cunha Belo, The electronic structure of passive films formed on stainless steels, *Corrosion Science*, 37 (1995) 1809-1822.
- [2] J. Pan, C. Leygraf, R. F. A. Jargelius-Pettersson y J. Linden, Characterization of high-temperature oxide films on stainless steels by electrochemical-impedance spectroscopy, *Oxidation of Metals*, 50 (1998) 431-455.
- [3] M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, N. E. Hakiki y M. Cunha Belo, Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments, *Corrosion Science*, 42 (2000) 1635-1650.
- [4] M. G. S. Ferreira, N. E. Hakiki, G. Goodlet, S. Faty, A. M. P. Simões y M. Cunha Belo, Influence of the temperature of film formation on the electronic structure of oxide films formed on 304 stainless steel, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 3767-3776.
- [5] M. J. Carmezim, A. M. Simoes, M. F. Montemor y M. D. Cunha Belo, Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel, *Corrosion Science*, 47 (2005) 581-591.
- [6] F. Farelas, M. Galicia, B. Brown, S. Nescic y H. Castaneda, Evolution of dissolution processes at the interface of carbon steel corroding in a CO₂ environment studied by EIS, *Corrosion Science*, 52 (2010) 509-517.
- [7] K. C. Emregül y A. A. Aksüt, The behavior of aluminum in alkaline media, *Corrosion Science*, 42 (2000) 2051-2067.
- [8] Y. B. Hu, C. F. Dong, M. Sun, K. Xiao, P. Zhong y X. G. Li, Effects of solution pH and Cl⁻ on electrochemical behaviour of an Aermet100 ultra-high strength steel in acidic environments, *Corrosion Science*, 53 (2011) 4159-4165.

- [9] Shyan L. Chou, Min J. Tsai, Wen T. Tsai y Ju T. Lee, Effect of nitrogen on the electrochemical behavior of 301In stainless steel in H₂SO₄ solutions, *Materials Chemistry and Physics*, 51 (1997) 97-101.
- [10] C. Valero Vidal y A. Igual Muñoz, Effect of thermal treatment and applied potential on the electrochemical behaviour of CoCrMo biomedical alloy, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 1798-1809.
- [11] G. Bellanger y J. J. Rameau, Corrosion of nickel–chromium deposit on AISI 316L stainless steel in radioactive water with and without fluoride at pH 4, *Journal of Nuclear Materials*, 226 (1995) 104-119.
- [12] M. El-Sayed, Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in 3% NaCl solutions, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 8615-8623.
- [13] M. Sánchez, J. Gregori, M. C. Alonso, J. J. García-Jareño y F. Vicente, Anodic growth of passive layers on steel rebars in an alkaline medium simulating the concrete pores, *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 47-53.
- [14] M. Metikos-Hukovic, Z. Grubac, R. Babic y N. Radic, Corrosion resistance of amorphous aluminium-molybdenum alloys in an acidic chloride environment, *Corrosion Science*, 52 (2010) 352-359.
- [15] Nicholas P. Cosman, Khalid Fatih y Sharon G. Roscoe, Electrochemical impedance spectroscopy study of the adsorption behaviour of α -lactalbumin and β -casein at stainless steel, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 574 (2005) 261-271.
- [16] Y. X. Qiao, Y. G. Zheng, W. Ke y P. C. Okafor, Electrochemical behaviour of high nitrogen stainless steel in acidic solutions, *Corrosion Science*, 51 (2009) 979-986.
- [17] A. Igual Muñoz, J. García Antón, J. L. Guiñón y V. Pérez Herranz, Inhibition effect of chromate on the passivation and pitting corrosion of a duplex stainless steel in LiBr solutions using electrochemical techniques, *Corrosion Science*, 49 (2007) 3200-3225.

- [18] Aleksandra Kocijan, Darja K. Merl y Monika Jenko, The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride, *Corrosion Science*, 53 (2011) 776-783.
- [19] L. Freire, M. J. Carmezim, M. G. S. Ferreira y M. F. Montemor, The electrochemical behaviour of stainless steel AISI 304 in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 5280-5289.
- [20] L. Freire, M. J. Carmezim, M. G. S. Ferreira y M. F. Montemor, The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 6174-6181.
- [21] M. Metikos-Hukovic, R. Babic, Z. Grubac, Z. Petrovic y N. Lajci, High corrosion resistance of austenitic stainless steel alloyed with nitrogen in an acid solution, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2176-2183.
- [22] A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal y E. Matykina, Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behaviour of AISI 304 and 316 stainless steels in H₂SO₄, *Corrosion Science*, 50 (2008) 780-794.
- [23] S. S. El Egamy y W. A. Badaway, Passivity and passivity breakdown of 304 stainless steel in alkaline sodium sulphate solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34 (2004) 1153-1158.
- [24] He Huan, Zhang Tao, Zhao Chengzhi, Hou Kai, Meng Gouzhe, Shao Yawei y Wang Fuhui, Effect of alternating voltage passivation on the corrosion resistance of duplex stainless steel, *Journal of Applied Electrochemistry*, 39 (2009) 737-745.
- [25] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland y A. Matthews, An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling, *Corrosion Science*, 45 (2003) 1243-1256.
- [26] Elki C. Souza, Sérgio M. Rossitti y Joao M. D. A. Rollo, Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films

- formed on a superduplex stainless steel, *Materials Characterization*, 61 (2010) 240-244.
- [27] Eco Chemie B.V., User Manual for Frequency Response Analysis (FRA) for Windows version 4.9, (2007).
- [28] G. J. Brug, A. L. G. Vandeneeden, M. Sluytersrehabach y J. H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 176 (1984) 275-295.
- [29] R. M. Fernández-Domene, E. Blasco-Tamarit, D. M. García-García y J. García-Antón, Thermogalvanic corrosion of Alloy 31 in different heavy brine LiBr solutions, *Corrosion Science*, 55 (2012) 40-53.
- [30] B. Evgenij y R. M. J., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*, West Sussex, UK, 2005.
- [31] T. L. Sudesh, S. Wijesinghe y Daniel J. Blackwood, Photocurrent and capacitance investigations into the nature of the passive films on austenitic stainless steels, *Corrosion Science*, 50 (2008) 23-34.
- [32] D. Wallinder, J. Pan, C. Leygraf y A. Delblanc-Bauer, EIS and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation, *Corrosion Science*, 41 (1998) 275-289.
- [33] J. Pan, D. Thierry y C. Leygraf, Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 1143-1153.
- [34] Digby D. Macdonald, Adan Sun, Namal Priyantha y Palitha Jayaweera, An electrochemical impedance study of Alloy-22 in NaCl brine at elevated temperature: II. Reaction mechanism analysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 572 (2004) 421-431.

- [35] M. Metikos-Hukovic, Zora Pilic, Ranko Babic y Dario Omanovic, Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank's solution, *Acta Biomaterialia*, 2 (2006) 693-700.
- [36] Jüttner K., Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces, *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 1501-1508.
- [37] Sérgio L. d. Assis, Stephan Wolynec y Isolda Costa, Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 1815-1819.
- [38] D. Marijan y M. Gojic, Electrochemical study of the chromium electrode behaviour in borate buffer solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2002) 1341-1346.
- [39] S. R. Taylor y E. Gileadi, Physical Interpretation of the Warburg Impedance, *Corrosion*, 51 (1995) 664-671.
- [40] Y. C. Chao, F. L. Lin y D. D. Macdonald, A Point Defect Model for anodic passive films. 3. Impedance Response, *Journal of the Electrochemical Society*, 129 (1982) 1874-1879.
- [41] D. D. Macdonald, The Point Defect Model for the Passive State, *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (1992) 3434-3449.
- [42] H. Zhang, Y. L. Zhao y Z. D. Jiang, Effects of temperature on the corrosion behavior of 13Cr martensitic stainless steel during exposure to CO₂ and Cl⁻ environment, *Materials Letters*, 59 (2005) 3370-3374.
- [43] Juan Bisquert, Germá Garcia-Belmonte, Francisco Fabregat-Santiago y Paulo R. Bueno, Theoretical models for ac impedance of finite diffusion layers exhibiting low frequency dispersion, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 475 (1999) 152-163.
- [44] F. Mansfeld, L. T. Han, C. C. Lee y G. Zhang, Evaluation of corrosion protection by polymer coatings using electrochemical impedance spectroscopy and noise analysis, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 2933-2945.

- [45] Z. Grubac y M. Metikos-Hukovic, EIS study of solid-state transformations in the passivation process of bismuth in sulfide solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 565 (2004) 85-94.
- [46] R. Fuchs-Godec y Miomir G. Pavlovic, Synergistic effect between non-ionic surfactant and halide ions in the forms of inorganic or organic salts for the corrosion inhibition of stainless-steel X4Cr13 in sulphuric acid, *Corrosion Science*, 58 (2012) 192-201.
- [47] M. Keddam, O. R. Mattos y H. Takenouti, Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance. Experimental results and reaction model, *Journal of the Electrochemical Society*, 128 (1981) 257-266.
- [48] Digby D. Macdonald, Review of mechanistic analysis by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 1509-1525.
- [49] J. B. Bessone, D. R. Salinas, C. E. Mayer, M. Ebert y W. J. Lorenz, An EIS study of aluminium barrier-type oxide films formed in different media, *Electrochimica Acta*, 37 (1992) 2283-2290.
- [50] O. R. Brown y J. S. Whitley, Electrochemical behaviour of aluminium in aqueous caustic solutions, *Electrochimica Acta*, 32 (1987) 545-556.
- [51] Digby D. Macdonald y Adan Sun, An electrochemical impedance spectroscopic study of the passive state on Alloy-22, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 1767-1779.
- [52] M. V. Cardoso, S. T. Amaral y E. M. A. Martini, Temperature effect in the corrosion resistance of Ni-Fe-Cr alloy in chloride medium, *Corrosion Science*, 50 (2008) 2429-2436.
- [53] Juan Gao, Yiming Jiang, Bo Deng, Wei Zhang, Cheng Zhong y Jin Li, Investigation of selective corrosion resistance of aged lean duplex stainless steel 2101 by non-destructive electrochemical techniques, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 5830-5835.

CAPÍTULO V

Técnicas de caracterización semiconductor
y química de películas pasivas

1. INTRODUCCIÓN

La importancia de conocer exactamente la naturaleza semiconductor de las películas pasivas formadas sobre metales y aleaciones radica en el hecho que sus propiedades eléctricas afectan fuertemente a la resistencia a la corrosión [1-4]. Por ese motivo, el **Capítulo V** de la presente Tesis Doctoral se ha dedicado a estudiar el comportamiento semiconductor de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31, cuyo comportamiento eléctrico ya ha sido estudiado en el **Capítulo IV**.

En este sentido, dependiendo del tipo de defectos que predominen sobre las películas pasivas se puede observar bien un comportamiento semiconductor de *tipo n* o bien de *tipo p*. Las películas pasivas de óxidos con deficiencia en iones metálicos o exceso de vacantes catiónicas se comportan generalmente como semiconductores de *tipo p*. Mientras que películas pasivas con exceso de cationes en sitios intersticiales o vacantes aniónicas se comportan como semiconductores de *tipo n*.

1.1. TÉCNICA DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA: ANÁLISIS MOTT-SCHOTTKY

Como ya se apuntó en el **Capítulo I**, el análisis Mott-Schottky ha resultado ser un método electroquímico in-situ muy utilizado en la investigación de las propiedades semiconductoras de películas pasivas [5-8].

Con frecuencia se ha aceptado el hecho de que el comportamiento semiconductor de los aceros inoxidable austeníticos y aleaciones Fe-Cr refleja una estructura dúplex de las películas pasivas. La mayoría de los autores [5, 9-11] consideran que la película de barrera más interna consiste, principalmente en óxido de cromo (III), el cual se comporta como semiconductor de *tipo p*; mientras que, la región más externa de la película pasiva se compone de óxido de hierro (III), el cual tiene un comportamiento de *tipo n* [4, 12].

1.2. TÉCNICA DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA: ESPECTROSCOPÍA DE FOTOEMISIÓN DE RAYOS X

Así pues, como consecuencia de que la composición química de las películas pasivas es, en parte, la responsable del comportamiento semiconductor de la misma, también resulta de interés poder conocer la composición de la superficie. Por este motivo, se ha utilizado como técnica de caracterización química de las películas pasivas, la espectroscopía de fotoemisión de rayos X.

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, conocida por las siglas en inglés XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) o ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), implica la irradiación en alto vacío de un sólido con rayos X blandos, monoenergéticos y el análisis de la energía de los electrones emitidos.

El espectro, el cual representa la estructura electrónica del material, se obtiene como una representación del número de electrones detectados por intervalo de energía frente a su energía cinética. Cada elemento atómico tiene un espectro único. El espectro de una mezcla de elementos es, aproximadamente, la suma de los picos de los constituyentes elementales. Como el recorrido libre medio para los electrones en el sólido es muy pequeño, del orden de las decenas de Å, los electrones detectados proceden de unas pocas capas atómicas externas, convirtiendo el XPS en una técnica superficial única para el análisis químico. Los datos cuantitativos se pueden obtener a partir de las alturas o de las áreas de los picos, y la identificación de los estados químicos puede realizarse a partir de medidas precisas de las separaciones y de las posiciones de los picos.

1.2.1. Principios básicos de la técnica

Generalmente se usa radiación X de Mg K_{α} (1253.6 eV) o Al K_{α} (1486.6 eV). Los fotones tienen un poder penetrante limitado en un sólido del orden de 1 a 10 μm . Las interacciones de los fotones con átomos en la región superficial producen electrones que son emitidos debido al efecto fotoeléctrico (**Figura V. 1**).

Los electrones emitidos tienen una energía cinética que viene dada por la ecuación:

$$KE = h\nu - BE - \phi \quad (V.1)$$

donde $h\nu$ es la energía de los fotones, BE , la energía de ligadura de los orbitales atómicos donde se originan los electrones y, ϕ , es la función de trabajo del espectrómetro. La energía de ligadura corresponde a la diferencia de energía entre los estados inicial y final después de que el fotoelectrón abandone el átomo.

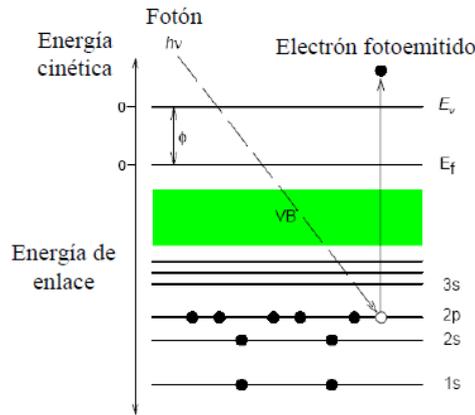


Figura V. 1. Efecto fotoeléctrico en la emisión XPS de un sólido.

Como cada elemento tiene un conjunto único de energías de ligadura, el XPS puede usarse para identificar y determinar la concentración de los elementos en la superficie. Las variaciones en las energías de ligadura elementales (los desplazamientos químicos) provienen de las diferencias en el potencial químico y en la polarizabilidad de los compuestos. Estos desplazamientos químicos pueden utilizarse para identificar el estado químico de los materiales analizados. En este sentido, existen varias bases de datos [13] donde están tabulados los espectros de los elementos, las energías asociadas a los picos más importantes y sus desplazamientos.

1.2.2. Procedimiento de análisis e interpretación de los espectros

Para un análisis por XPS típico, donde se desconoce la composición de la superficie, se debe obtener inicialmente un espectro panorámico para identificar los elementos presentes. Una vez determinada la composición elemental se realizan barridos más

estrechos de los picos seleccionados para conocer de forma más precisa la composición química y el estado químico de los elementos. La mayoría de los elementos tienen picos fotoelectrónicos por debajo de 1100 eV y normalmente se hace un barrido desde 1100 a 0 eV, que es suficiente para detectar todos los elementos.

Para hacer barridos panorámicos se recomienda un paso de energía y una apertura adecuada en el analizador con el objetivo de obtener una buena resolución para una identificación elemental y así poder producir señales de muy alta intensidad, minimizando el tiempo de adquisición de datos y maximizando la detectabilidad elemental. Los barridos detallados deben ser lo suficientemente anchos como para que se observe claramente el fondo a ambos lados del registro de interés y con el tamaño de paso adecuado para la determinación exacta de la posición del pico. Se harán todos los barridos necesarios dentro del tiempo de análisis, registrando primero los picos de especies más sensibles a la radiación. No hay una indicación clara acerca de la duración de la toma de datos de cualquier muestra. Debe reconocerse, sin embargo, que los estados químicos presentan un grado de variación muy amplio frente a la radiación y que para cualquier conjunto de condiciones de irradiación existen, para muchas muestras, condiciones que hacen impracticable la realización del espectro.

Por otro lado, es posible cambiar el ángulo entre el plano de la superficie de la muestra y la entrada del analizador. A 90° con respecto a la superficie del plano, la señal del volumen de la muestra es maximizada en relación a la capa superficial. A ángulos menores, la señal proveniente de la superficie aumenta en gran proporción en relación con la del volumen de la muestra. La localización de un elemento dentro de la muestra puede así deducirse notando como cambia la magnitud de sus picos espectrales con la orientación de la muestra en relación a la de otros elementos.

En la presente tesis doctoral, se han identificado los elementos que aparecen en la superficie de la lámina pasivada a partir de espectros generales, realizados con poco tiempo de acumulación. Estos espectros han sido tomados a un ángulo de inclinación de los electrones emitidos con respecto al detector de 90°. A continuación se procedió a tomar los espectros multirregión, con mayor resolución en energía que los espectros generales, de las líneas de fotoemisión más intensas de cada elemento. De esta forma se ha podido deducir las concentraciones atómicas en % de cada pico de fotoemisión detectado. A través del

análisis de descomposición de cada uno de los picos de fotoemisión detectados se puede determinar sus contribuciones. La técnica permite conocer no sólo la concentración de cada una de las contribuciones al pico sino también la naturaleza química de las mismas comparando los valores obtenidos de las energías de enlace con los datos reflejados en la bibliografía. En la descomposición de los picos en varias contribuciones se han utilizado datos de la forma y de la anchura del pico correspondiente a cada contribución proveniente de las referencias bibliográficas.

Sin embargo, antes de proceder a la descomposición de los picos individuales de cada elemento, los espectros obtenidos se calibraron aplicando la corrección del desplazamiento detectado en el espectro C 1s.

El desplazamiento de los espectros respecto al pico de C 1s permite compensar los efectos de carga que se puedan haber generado en la superficie de la muestra durante el bombardeo de los electrones sobre la misma. En este sentido, lo que ocurre es que, como durante el proceso de fotoemisión la muestra pierde electrones, ésta puede quedar cargada positivamente si no hay un flujo de electrones desde el espectrómetro que compense esa pérdida de carga en la muestra (**Figura V. 2**). En otras palabras, el nivel de Fermi de la muestra y del espectrómetro ha de ser el mismo en todo momento y, esto solamente se cumple en materiales conductores. Sin embargo, en el caso de películas de óxido formadas sobre materiales metálicos, éstas pueden transformar un material conductor en una superficie aislante y, en su caso es necesaria la compensación de carga. Esta es, precisamente, la situación de las muestras analizadas, las cuales se han considerado como semiconductores y, por tanto el comportamiento de su superficie puede verse ligeramente modificado [14].

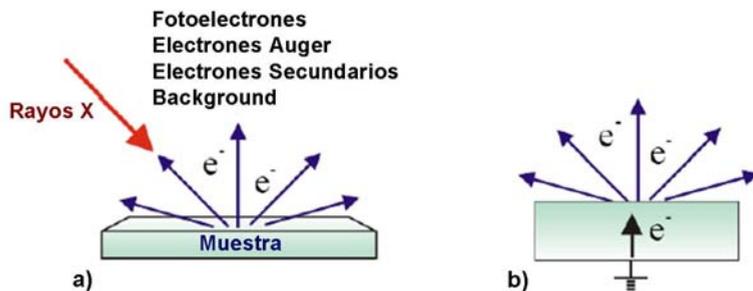


Figura V. 2. Esquema de la a) fotoemisión de los electrones emitidos en una muestra analizada por rayos X y b) la compensación de carga que ocurre en muestras metálicas.

En la mayoría de los casos, se llega a un equilibrio estático de carga positiva, ya que dentro de la cámara de vacío existen electrones de baja energía que inciden sobre la muestra y compensan la carga positiva dejada por los electrones emitidos. La existencia de estas cargas produce el desplazamiento habitual observado en las líneas espectrales, observándose energías de enlace ligeramente mayores. Por este motivo, es necesario tomar precauciones, tanto para la toma de medidas en el propio instrumento, como para calibrar la escala de energía una vez obtenidos los resultados. En este caso, el método utilizado para calibrar los espectros de rayos X obtenidos, consistió en tomar la línea de espectro de C 1s como referencia, la cual debe observarse en la energía de enlace de los 285 eV (**Figura V. 3**).

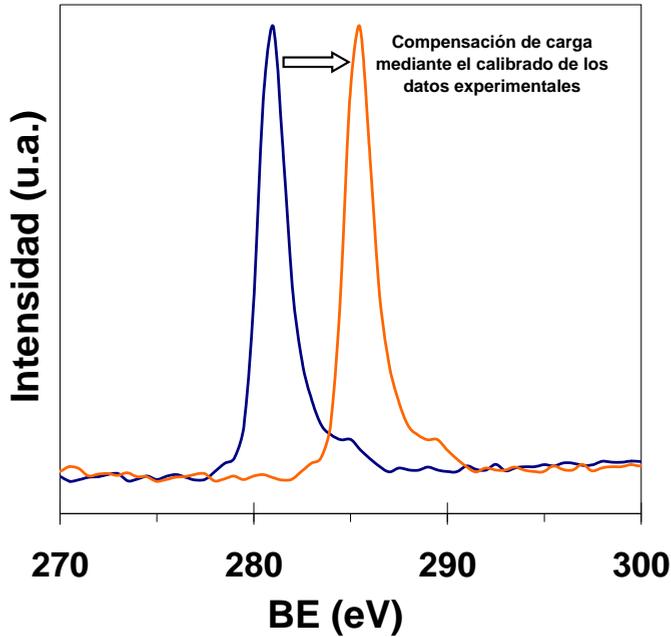


Figura V. 3. Calibración de los datos experimentales del espectro de C 1s hasta el nivel de energía de los 285 eV.

De ese modo, tras el calibrado de cada uno de los datos experimentales obtenidos y de acuerdo con las energías de enlace a las cuales aparecen los compuestos detectados, se ha realizado la descomposición de cada espectro multirregión, mediante el software *CasaXPS*.

2. OBJETIVO

El objetivo principal del presente capítulo es el de determinar la naturaleza semiconductor de las películas pasivas formadas sobre el material fresco de Alloy 31. De ese modo, se completa el estudio de sus propiedades eléctricas, las cuales se detallaron en el Capítulo IV de la presente Tesis Doctoral. Por último, la determinación química de los componentes presentes sobre la superficie del Alloy 31, mediante espectroscopía de electrones emitidos por rayos X (XPS), revelará la composición exacta. Así pues, permitirá completar el estudio de las propiedades semiconductoras del sistema Alloy 31-ácido fosfórico contaminado en dos de las disoluciones de trabajo.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAL Y PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS

El material utilizado en esta parte de la presente Tesis Doctoral ha sido la misma aleación empleada en los capítulos anteriores, el UNS N08031 (Alloy 31), cuya composición química está detallada en el **Apartado 3.1 del Capítulo II**.

Antes de cada ensayo electroquímico, la superficie de los electrodos de trabajo se preparó mediante un esmerilado húmedo con diferentes lijas de SiC, desde 500 a 4000 con el fin de obtener una superficie de tipo espejo, tal como se explicó en el mismo apartado del **Capítulo II**. Finalmente, la superficie de la probeta de trabajo fue lavada con agua destilada y secada con aire antes de introducirla en la celda electroquímica.

Los electrodos que se analizaron por espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS), fueron además limpiados ultrasónicamente en un baño de acetona durante unos 5 minutos. Posteriormente, se lavaron con agua destilada y se secaron con aire antes de proceder a su tratamiento electroquímico.

3.2. DISOLUCIONES Y CONDICIONES DE TRABAJO

3.2.1. Ensayos Mott-Schottky

Las disoluciones utilizadas para el estudio de las propiedades semiconductoras de las películas pasivas mediante los análisis Mott-Schottky, fueron las mismas que se han utilizado durante todo el desarrollo de esta Tesis Doctoral. Las concentraciones de las disoluciones de ácido fosfórico están resumidas en la **Tabla II** del **Capítulo II**.

Respecto a las condiciones de trabajo utilizadas en esta parte del estudio, fueron las mismas que las impuestas en los ensayos descritos en los **Capítulos III** y **IV**. Esto es, potenciales para la formación de las películas pasivas de 0.3, 0.5, 0.8 y 1 $V_{Ag/AgCl}$ en las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl y 0.5, 0.8 y 1 $V_{Ag/AgCl}$ en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF. Las temperaturas de trabajo fueron 20, 40, 60 y 80 °C.

3.2.2. Análisis XPS

Para el análisis químico de las superficies del Alloy 31 mediante XPS, los electrodos de trabajo fueron tratados a 40 °C y tras 1 hora de estabilización de las películas pasivas bajo el potencial de 0.8 $V_{Ag/AgCl}$. Las disoluciones de trabajo utilizadas fueron dos: disolución 0.06% KCl y disolución 0.06% KCl + 0.6% HF.

3.3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Tanto los ensayos realizados para el estudio semiconductor de las películas pasivas, como los realizados para la preparación de las películas pasivas y su posterior análisis mediante XPS, se realizaron en una celda de tipo vertical, como la descrita en el **Apartado 3.3.2** del **Capítulo II**. El esquema de la celda, así como la disposición de los electrodos utilizados fueron como los mostrados en la **Figura II.6** del **Capítulo II**.

El registro de los datos analíticos obtenidos mediante el procedimiento Mott-Schottky y la preparación de las películas pasivas se realizó mediante el mismo potencióstato utilizado en los ensayos anteriores, este es el Autolab PGSTAT302N.

Por otra parte, la composición química superficial de los electrodos de trabajo de Alloy 31 fue estudiada mediante XPS con el equipo *Kratos Axis Ultra* (**Figura V. 4**).



Figura V. 4. Espectrofotómetro de fotoemisión de rayos X utilizado para el análisis de las muestras.

En el análisis se ha utilizado un haz de rayos X monocromática de Al K_{α} de 12 keV a 10 mA. Los escaneos generales se adquirieron con una energía de paso de 80 eV, mientras que los escaneos a alta resolución se realizaron a 20 eV. La presión en la cámara fue de unos $7 \cdot 10^{-9}$ mbar durante los ensayos. El equipo XPS contaba con un filamento neutralizador de carga lineal, el cual se utilizó con una corriente de 0.18 A, 3 V bias del filamento y 2.9 V para el balance de carga.

Para el análisis de las muestras, éstas fueron colocadas en un soporte, como el mostrado en la **Figura V. 5 (a)**, de manera que, la superficie analizada fue de 700 x 300 μm en cada una de las muestras. Las probetas preparadas para el análisis químico fueron pegadas mediante cinta adhesiva de doble cara a la base del soporte metálico (**Figura V. 5 (b)**).



(a)



(b)

Figura V. 5. (a) Soporte utilizado para la colocación de las muestras y (b) soporte con las muestras colocadas en el interior de la cámara del XPS.

Las energías de enlace (BE), correspondientes a electrones en niveles atómicos determinados para los distintos elementos de las superficies bombardeadas se han referido al pico 1s del C a 285 eV correspondiente al carbono adventicio. Esto significa que los espectros fueron procesados por el software *CasaXPS* tras el calibrado de los mismos al pico 1s del C.

Hay que apuntar que, en los resultados mostrados en esta Tesis Doctoral, se ha optado por traducir la expresión *binding energy* (BE), que corresponde estrictamente a la energía del pico asociado al nivel electrónico, por el término energía de enlace, aunque en algunos casos la llamen energía de ligadura. El rango de energías de enlace de cada elemento registrado mediante XPS en alta resolución, son los que se resumen en la **Tabla V. 1.**

Tabla V. 1. Rango de las energías de enlace utilizadas para los registros de los espectros multirregión de cada uno de los componentes.

Elemento	Rango de energía de enlace (eV)
Ni 2p	890 – 840
Fe 2p	700 – 740
Cr 2p	570 – 600
O 1s	516 – 540
C 1s	270 – 300
Mo 3d	220 – 250
P 2p	120 – 145

3.4. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Siguiendo el mismo procedimiento que el detallado en el **Apartado 3.4** del **Capítulo III**, los ensayos electroquímicos de estabilización de la película pasiva consistieron en una serie de métodos potencioestáticos. Es decir, una primera etapa de reducción de la película pasiva aplicando un potencial de $-0.4 V_{Ag/AgCl}$, seguido del potencial anódico escogido durante 1h para conseguir el crecimiento de la película pasiva sobre la superficie fresca del Alloy 31.

Una vez la película pasiva fue estabilizada, se realizó el análisis por el método Mott-Schottky, consistente en el registro de la parte imaginaria de la impedancia (Z''), a una frecuencia constante de 3 kHz, en función del potencial utilizando una señal de corriente alterna de 10 mV (rms) y a una velocidad de 25 mV/s en la dirección catódica. Esta elevada velocidad de barrido de potenciales se utiliza para evitar así, la electroreducción de la película de oxido que ha sido previamente formada y de que se produzcan cambios en el espesor de las películas durante el registro de estas medidas [6].

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ANÁLISIS MOTT-SCHOTTKY

El análisis Mott-Schottky ha sido utilizado para la determinación de las propiedades eléctricas de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en cada una de las disoluciones y bajo diferentes condiciones de trabajo. Debido a que las medidas registradas durante los ensayos MS corresponden a la parte imaginaria de la impedancia (Z''), y los sistemas eléctricos obtenidos para estos sistemas (**Capítulo IV**) son no ideales; es necesario convertir este parámetro en capacitancia [6].

Para ello, a partir de (Z'') medida y conociendo los exponentes α , correspondientes a los CPE obtenidos en el **Capítulo IV**, es posible obtener el valor de la impedancia de cada sistema Z_{CPE} mediante la **expresión (V.2)**:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q \cdot (j\omega)^\alpha} \quad (\text{V.2})$$

y a continuación, se calcula la capacitancia utilizando la **expresión (V.3)**:

$$C = \frac{(Z_{CPE} \cdot R)^{1/\alpha}}{R} \quad (\text{V.3})$$

De esta manera, la representación de los datos experimentales en la forma C^2 versus E , representa el diagrama de Mott-Schottky, a partir del cual se extrae información acerca de las propiedades semiconductoras de las películas pasivas (**sección 8.3 del Capítulo I**).

Por otra parte, las medidas de capacitancia suelen ser dependientes de la frecuencia [2, 11, 15, 16] y por lo tanto, es necesario determinar esta dependencia de la frecuencia en el sistema de trabajo. Se han propuesto diferentes causas en la dependencia de la capacitancia medida con la frecuencia, entre ellos están:

- una distribución no uniforme de los defectos puntuales a través de la película pasiva [2, 16, 17]

- la contribución de los estados de la superficie a la respuesta de la capacitancia (adsorción de aniones, como pueden ser cloruros y otras especies) [2, 16]
- baja movilidad iónica de la parte iónica de la película de la carga espacial que da una contribución solamente a bajas frecuencias, particularmente, en materiales altamente dopados en los que la región de carga espacial es muy fina (las películas pasivas generalmente satisfacen esta condición) [2]
- fenómeno de relajación dieléctrica que ocurre a través de toda la capa de carga espacial y de la de Helmholtz [2, 4, 15, 16]
- una naturaleza semiconductor fuertemente desordenada y amorfa de las películas pasivas, caracterizada por una alta densidad de estados localizados entre las bandas de valencia y de conducción, y cuyas cargas conduzcan a un comportamiento capacitivo fuertemente dependiente de la frecuencia [2, 11, 17]
- y la presencia de estados donantes más profundos [2, 15]

Así pues, con el objetivo de determinar la dependencia de la frecuencia en el sistema Alloy 31-ácido fosfórico contaminado se realizaron medidas de MS a diferentes frecuencias, concretamente entre 1 y 5 kHz, siguiendo el mismo procedimiento experimental que fue utilizado en todas las muestras. A modo de ejemplo se muestra en la **Figura V. 6**, la evolución de las curvas M-S con el potencial para las condiciones de 20 °C y 0.5 $V_{Ag/AgCl}$ en la disolución 0.06% KCl. Para la obtención de estas curvas se realizó un tratamiento electroquímico de la muestra aplicando un potencial anódico de 0.5 $V_{Ag/AgCl}$ durante 1 hora, justo después de una limpieza catódica de la superficie a un potencial de -0.4 $V_{Ag/AgCl}$, siguiendo el procedimiento experimental para la preparación de la superficie pasivada de las muestras.

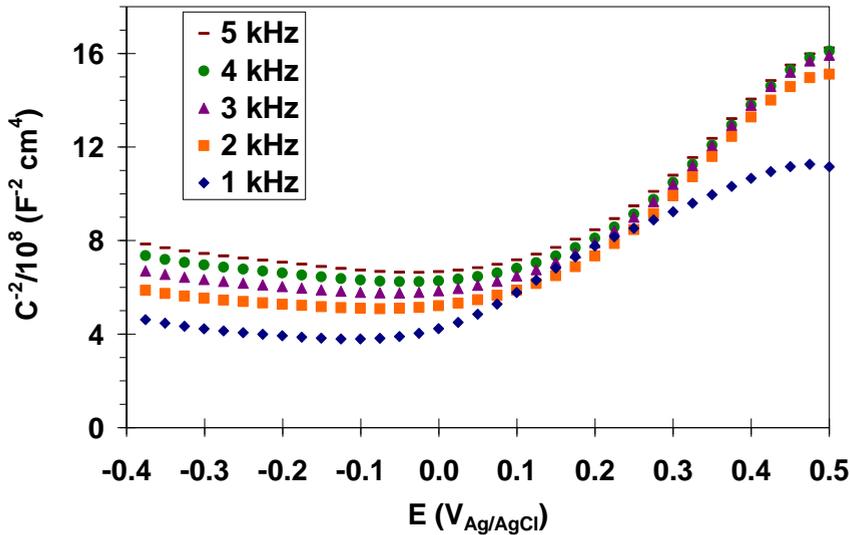


Figura V. 6. Curvas de capacitancia vs. potencial obtenidas para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl a diferentes frecuencias, tras el tratamiento de la muestra a 20 °C y 0.5 $V_{Ag/AgCl}$.

Según la representación de la **Figura V. 6**, los parámetros que se obtienen de dicho gráfico son prácticamente constantes cuando la frecuencia aplicada es mayor de 2 kHz, ya que las pendientes de las curvas no se modifican. De ese modo, de acuerdo con estos ensayos previos y con los resultados publicados por otros autores en condiciones similares [5, 18], la frecuencia aplicada para el registro de los ensayos M-S fue de 3 kHz.

De acuerdo con la teoría de Mott-Schottky, las características semiconductoras de las películas pasivas se pueden estudiar mediante la medida de la capacitancia interfacial que se da en la película pasiva y la capa de Helmholtz, como una función del potencial aplicado sobre el electrodo de trabajo [2]. La capacitancia medida se describe, según esta teoría mediante la **expresión (V.4)**:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (\text{V.4})$$

donde C_{SC} y C_H representan la capacitancia de la carga espacial y la de Helmholtz, respectivamente. Sin embargo, puesto que la capacitancia correspondiente a la película de

carga espacial es muy pequeña en comparación con la de la película de Helmholtz, en ese caso, la capacitancia interfacial medida puede referirse de manera aproximada con la de la película de la carga espacial, sobretodo en los casos en los que las perturbaciones de potencial se apliquen bajo frecuencias lo suficientemente elevadas [5].

Así pues, basándose en estos aspectos de la teoría de M-S, *Degryse* [18] y *Gerischer* [19] obtuvieron las siguientes relaciones entre la capacitancia total y la diferencia de potencial para películas pasivas sobre hierro y aceros inoxidable. De ese modo, la capacitancia de la carga espacial de un semiconductor de *tipo p* y de *tipo n* está representada por las **expresiones (V.5)** y **(V.6)** respectivamente.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{SC}^2} + \frac{1}{C_H^2} - \frac{2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot q \cdot N_A} \left(E - E_{FB} - \frac{k \cdot T}{q} \right) \quad (\text{V.5})$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{SC}^2} + \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot q \cdot N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{k \cdot T}{q} \right) \quad (\text{V.6})$$

donde N_A y N_D son las densidades de aceptores y donantes en la película pasiva, respectivamente. E es el potencial aplicado, E_{FB} es el potencial de banda plana, k la constante de Boltzman ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K), T es la temperatura absoluta y q la carga del electrón ($1.6 \cdot 10^{-19}$ C). ε y ε_0 representan la constante dieléctrica de la película y la permeabilidad del vacío ($8.85 \cdot 10^{-14}$ F/cm), respectivamente.

Por lo tanto, la validez del análisis de Mott-Schottky se basa, principalmente, en la suposición de que la capacitancia de la carga espacial es mucho más pequeña que la correspondiente a la de la capa de Helmholtz [20] y así, los puntos experimentales de la representación $1/C_{SC}^2$ versus E pueden describir el comportamiento semiconductor de la región de agotamiento. En ese caso, N_A y N_D se determinan directamente a partir de la pendiente de los datos experimentales, según se deduce de las **expresiones (V.5)** y **(V.6)** [21].

4.1.1. Disolución 0.06% KCl

La **Figura V. 7** presenta los diagramas Mott-Schottky para las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 a 20, 40, 60 y 80 °C y los diferentes potenciales de formación aplicados para la disolución 0.06% KCl de ácido fosfórico contaminado.

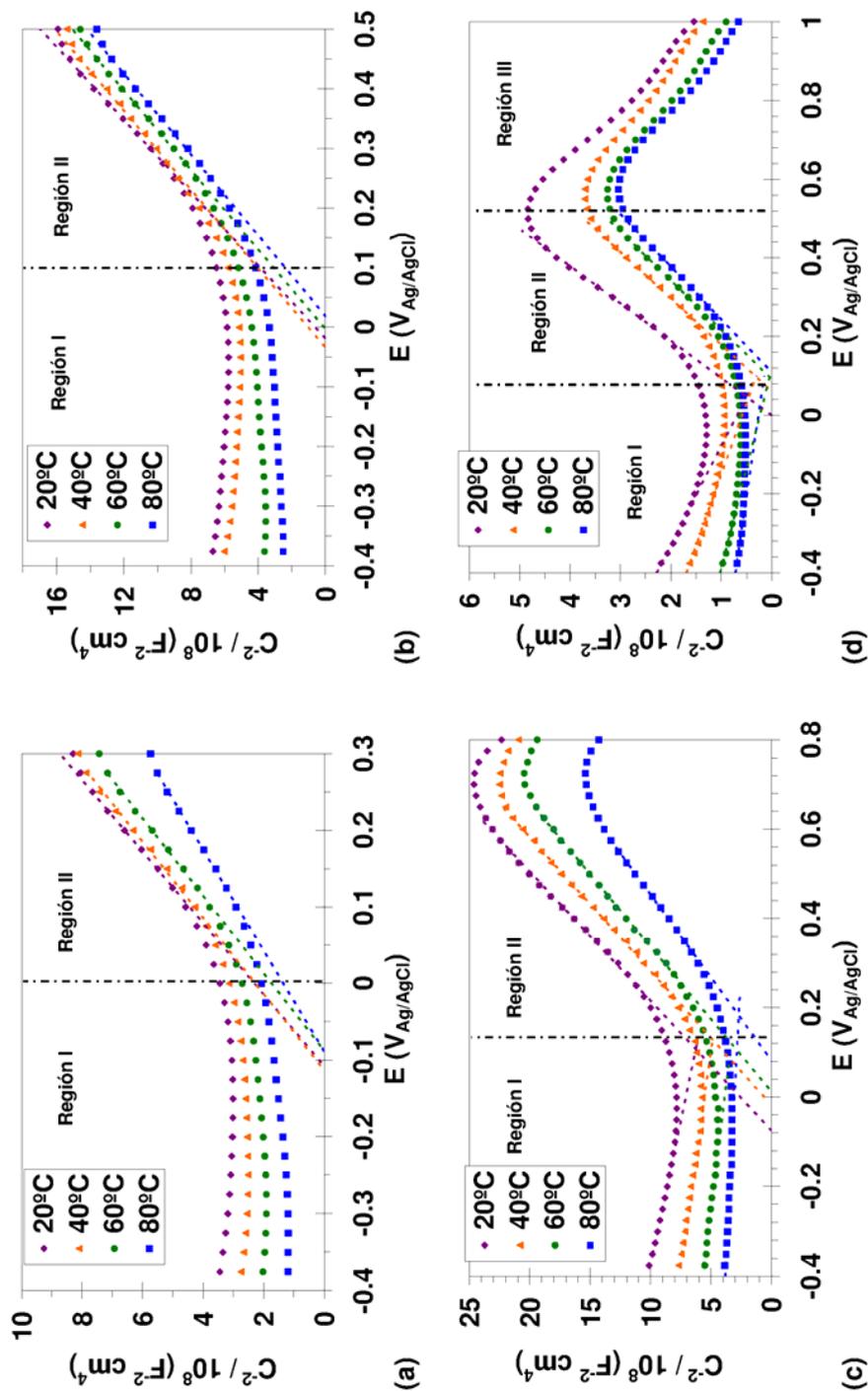


Figura V. 7. Diagramas Mott-Schottky de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 a diferentes temperaturas y después del proceso anódico durante 1h a 0.3 (a), 0.5 (b), 0.8 (c) y 1 $V_{Ag/AgCl}$ (d) en la disolución 0.06% KCl.

El primer aspecto a destacar de los diagramas representados en la **Figura V. 7** es que, a todos los potenciales de formación, las capacitancias aumentan claramente con la temperatura. Notar que, las representaciones de los diagramas M-S corresponden a la inversa del cuadrado de la capacitancia (C^{-2}). Esta tendencia está en relación con los resultados obtenidos en las medidas EIS (**Capítulo IV**) en los que los valores de las capacitancias aumentaban ligeramente con la temperatura, aunque el aumento más apreciable se observó con el potencial de pasivación de $1 V_{Ag/AgCl}$.

En segundo lugar, los diagramas obtenidos tras los potenciales de tratamiento de 0.3, 0.5 y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$ (**Figura V. 7 (a), (b) y (c)**) muestran dos regiones claramente diferenciadas, en las que se observan las correlaciones lineales entre C^{-2} y E , características de este tipo de representaciones. En la región I, la pendiente de los diagramas M-S a 0.3 y 0.5 $V_{Ag/AgCl}$ es prácticamente cero y a 0.8 $V_{Ag/AgCl}$ la pendiente es ligeramente negativa; mientras que en la región II todas las representaciones muestran pendientes positivas, revelando un comportamiento semiconductor de *tipo n* de las películas pasivas formadas bajo estas condiciones.

De acuerdo con *Hakiki* [4], la estructura electrónica de las películas pasivas formadas sobre aceros inoxidable puede describirse como un modelo de bicapas, las cuales se componen de una región externa de *tipo n*, atribuida a la presencia de óxido de hierro (Fe_2O_3) e hidróxidos cerca de la disolución y otra región interna de *tipo p*, compuesta por óxidos de cromo (Cr_2O_3) más cercanos al metal. De la misma manera, *Tsuchiya* [22] utilizó el modelo de bicapa para describir el comportamiento semiconductor en aleaciones de Fe-Cr en disoluciones de ácido sulfúrico, asumiendo que estas películas estaban compuestas por una capa externa de hidróxidos ($Cr(OH)_3$), los cuales le confieren el comportamiento de *tipo n*, y otra capa interna de óxidos de cromo (Cr_2O_3) de *tipo p*. Sin embargo, se ha demostrado [12, 23-28] que, la estructura de las películas pasivas formadas sobre aceros inoxidable es mucho más compleja y que, en la mayoría de los casos, requiere de otro tipo de análisis adicional para conocer exactamente su composición y estructura.

En algunos de estos casos referenciados [28] la región interna da un comportamiento de *tipo p* y está constituida por una mezcla anhidra de óxidos Fe-Cr, probablemente con estructura de espinela, como por ejemplo $FeCr_2O_4$ (cromita). Esta espinela debería enriquecerse en Cr, con los sitios octaédricos ocupados preferencialmente por Cr(III) y

Fe(II) [12, 23], o incluso por Fe(III) [28], de modo que, la estructura de esta espinela podría representarse más exactamente con la fórmula $Fe(II)[Cr(III)_X Fe(III)_{(1-X)}]_2 O_4$ donde $0 < X \leq 1$ [28]. Además, en algunos casos se ha visto que el níquel también podría reemplazar al hierro y el cromo en la espinela [23].

Según los resultados de los diagramas M-S (**Figura V. 7**) y de acuerdo con la bibliografía comentada, el responsable de proporcionar el comportamiento de *tipo n* a las películas pasivas se atribuye al óxido de hierro (III). Éste es uno de los compuestos encontrados habitualmente sobre la superficie de las aleaciones y presenta este tipo de comportamiento eléctrico [29-31]. Aunque en este sentido, el MoO₃ también confiere el mismo comportamiento eléctrico [30, 31], y debido a que el Alloy 31 posee un alto contenido en molibdeno (6.6 wt.%), la presencia del Mo junto con las extremas condiciones de acidez que presenta el electrolito (pH \approx 0.4) conducen a la formación de este óxido de molibdeno insoluble (MoO₃) [32], el cual actúa como un semiconductor de *tipo n* [30, 31].

Respecto al papel que desempeña el molibdeno sobre la superficie de las aleaciones, *Montemor* [33] se basó en análisis Auger para llegar a la conclusión de que este elemento no tiene un efecto muy significativo sobre el espesor de las películas pasivas. Sin embargo, la presencia de Mo como elemento de la aleación en aceros inoxidable conduce a un contenido en cromo más elevado en la película de óxidos más interna, la cual es en parte, la que le confiere una mayor resistencia frente a la corrosión. Estos resultados también fueron encontrados en otros estudios [34, 35] y, por lo tanto, esto sugiere un enriquecimiento en cromo de la capa más interna de óxido, la cual confiere el comportamiento de *tipo n* a la superficie de las aleaciones.

Además, *Tsuchiya* [22] en su estudio concluyó que la película pasiva sobre Cr y aleaciones de Fe-Cr puede presentar en medio ácido ambos comportamientos, tanto de *tipo p* como de *tipo n*, debido a la estructura de doble capa que presenta la película. Por lo que, el comportamiento semiconductor observado en los diagramas de la **Figura V. 7** para el Alloy 31, puede ser principalmente atribuido al enriquecimiento en cromo de la capa más interna que forma la película pasiva [21], la cual confiere un comportamiento semiconductor de *tipo n* en el Alloy 31.

Por otra parte, el diagrama de M-S presentado en la **Figura V. 7 (d)** representa las propiedades semiconductoras de las películas formadas a $1 V_{Ag/AgCl}$ y a diferentes temperaturas, en el que se han diferenciado tres zonas. La pendiente negativa en la región I representa el comportamiento de *tipo p*, probablemente debido a la presencia de diferentes óxidos como pueden ser el Cr_2O_3 , FeO y el NiO sobre la superficie [29]. Este comportamiento se observa a todas las temperaturas analizadas cuando el potencial de formación fue de $1 V_{Ag/AgCl}$. La región II presenta pendientes positivas, describiendo el mismo comportamiento semiconductor de *tipo n* que el observado en los diagramas de las **Figura V. 7 (a), (b) y (c)**.

Sin embargo, la diferencia en este diagrama (**Figura V. 7 (d)**) es la presencia de una tercera región (Región III), la cual aparece a todas las temperaturas a partir del potencial de $0.8 V_{Ag/AgCl}$. Con frecuencia, este aspecto ha sido explicado en términos de una fuerte dependencia de la corriente faradaica sobre el potencial, sobretodo en la región transpasiva [21]. En este sentido, el comportamiento observado para la capacitancia a potenciales elevados y cerca de la zona transpasiva, se ha atribuido a la aparición de una capa de inversión como resultado de un aumento de concentración en la banda de valencia. Bajo estas condiciones, la película pasiva se convierte en conductora y/o más fina, como consecuencia de la transpasivación [21]. Este fenómeno es consistente con los resultados obtenidos en el apartado de las medidas EIS (**Capítulo IV**) y está de acuerdo también con las curvas potenciodinámicas (**Capítulo II**) en las que, la zona transpasiva se observó cerca del potencial de $1 V_{Ag/AgCl}$.

De acuerdo con la **expresión (V.6)**, las densidades de donantes N_D pueden determinarse a partir de la pendiente, m de los datos experimentales C^{-2} versus E (**expresión V.7**):

$$N_D = \frac{2}{m \varepsilon \varepsilon_0 q} \quad (\text{V.7})$$

En este punto, cabe señalar que la determinación de este parámetro (N_D) ha estado sujeta a determinadas controversias, como consecuencia de diferentes factores que pueden afectar a dicha medida, algunos de los cuales se citan a continuación [36]:

- la contribución de los estados superficiales a la respuesta de la capacitancia [2]
- distribución no uniforme de los portadores de carga [2]
- la presencia de especies donantes más profundas [37]
- y el fenómeno de relajación dieléctrica [2]

Pero además de estos factores hay que apuntar que, elevados valores para la densidad de donantes, en el orden de $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, implica que pueden causar en mayor o menor grado, un cambio en la composición de la película Fe_2O_3 [36]. Sin embargo, el trabajo publicado por *Schmuki* [38] sobre las películas pasivas formadas sobre hierro y cromo mostró una excelente correlación entre las densidades de donantes medidas por análisis químico y las determinadas a partir de las pendientes de los diagramas Mott-Schottky [36]. Así pues, esto sostiene la validez de las densidades de donantes obtenidas mediante esta metodología, la cual es la que se ha utilizado para el tratamiento de los resultados de este estudio.

Las expresiones obtenidas a partir de las correlaciones lineales realizadas a los tramos rectos de los diagramas en la **Figura V. 7**, se muestran en la siguiente tabla (**Tabla V. 2**).

Tabla V. 2. Regresiones lineales obtenidas para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl a partir de los diagramas M-S de la **Figura V. 7.**

T (°C)	Región II	
E_{Pasivación} 0.3 V_{Ag/AgCl}		
20	$C^{-2} = 21.44 E + 2.30$	$R^2 = 0.999$
40	$C^{-2} = 20.10 E + 2.27$	$R^2 = 0.994$
60	$C^{-2} = 19.77 E + 1.73$	$R^2 = 0.997$
80	$C^{-2} = 15.19 E + 1.34$	$R^2 = 0.997$
E_{Pasivación} 0.5 V_{Ag/AgCl}		
20	$C^{-2} = 32.72 E + 0.61$	$R^2 = 0.998$
40	$C^{-2} = 30.17 E + 1.03$	$R^2 = 0.998$
60	$C^{-2} = 29.96 E + 0.09$	$R^2 = 0.999$
80	$C^{-2} = 29.49 E - 0.55$	$R^2 = 0.999$

T (°C)	Región I		Región II	
E_{Pasivación} 0.8 V_{Ag/AgCl}				
20	$C^{-2} = -7.76 E + 7.09$	$R^2 = 0.997$	$C^{-2} = 34.44 E + 2.57$	$R^2 = 0.995$
40	$C^{-2} = -5.38 E + 5.56$	$R^2 = 0.995$	$C^{-2} = 33.29 E + 0.59$	$R^2 = 0.998$
60	$C^{-2} = -4.61 E + 3.86$	$R^2 = 0.992$	$C^{-2} = 30.76 E - 0.36$	$R^2 = 0.999$
80	$C^{-2} = -1.94 E + 3.05$	$R^2 = 0.980$	$C^{-2} = 26.89 E - 2.21$	$R^2 = 0.999$
E_{Pasivación} 1 V_{Ag/AgCl}				
20	$C^{-2} = -3.98 E + 0.69$	$R^2 = 0.986$	$C^{-2} = 10.55 E + 0.01$	$R^2 = 0.995$
40	$C^{-2} = -2.77 E + 0.58$	$R^2 = 0.983$	$C^{-2} = 8.49 E - 0.52$	$R^2 = 0.999$
60	$C^{-2} = -1.97 E + 0.23$	$R^2 = 0.973$	$C^{-2} = 7.98 E - 0.73$	$R^2 = 0.999$
80	$C^{-2} = -1.14 E + 0.26$	$R^2 = 0.938$	$C^{-2} = 7.46 E - 0.81$	$R^2 = 0.999$

Puesto que la pendiente es inversamente proporcional a la densidad de donantes (**expresión V.7**), la disminución de la pendiente con el aumento de la temperatura indica que, la concentración de las especies donantes en la película pasiva aumenta con la temperatura [12]. Este aspecto implica que densidades de donantes elevadas conduzcan a altos valores de densidad de corriente en la región pasiva, de acuerdo con los resultados de las curvas de polarización (**Capítulo II**).

Los resultados de N_D obtenidos para las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31, en la disolución 0.06% KCl bajo diferentes condiciones de trabajo, se resumen en la **Tabla**

V. 3. En esta tabla se muestran también los valores correspondientes a los potenciales de banda plana, E_{FB} .

La obtención de E_{FB} a partir de los datos experimentales, debería calcularse a partir de la extrapolación a cero de las dos líneas rectas en las representaciones C^{-2} vs. E , aunque como consecuencia de que la intersección de estas dos líneas son diferentes, en algunos casos [39] se ha utilizado la media de ambas rectas para obtener E_{FB} . Sin embargo, en el caso que se estudia, debido a que en la mayoría de los diagramas solamente se describen pendientes positivas, entonces se ha utilizado la extrapolación de dicha recta a $C^{-2} = 0$ con el fin de calcular los parámetros E_{FB} en cada situación y, de acuerdo también con la metodología empleada en otros estudios [33].

Tabla V. 3. Densidades de donantes y aceptores (N_D/N_A) de las películas de óxido formadas sobre el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl a diferentes potenciales de formación y temperaturas de trabajo.

T (°C)	$N_D/10^{21}$ (cm ⁻³)	E_{FB} (V _{Ag/AgCl})
$E_{Pasivación}$ 0.3 V_{Ag/AgCl}		
20	4.22	-0.107
40	4.50	-0.113
60	4.58	-0.088
80	5.96	-0.088
$E_{Pasivación}$ 0.5 V_{Ag/AgCl}		
20	2.77	-0.019
40	3.00	-0.034
60	3.02	-0.003
80	3.07	-0.019
$E_{Pasivación}$ 0.8 V_{Ag/AgCl}		
20	2.63	-0.067
40	2.72	-0.018
60	2.94	0.012
80	3.37	0.082

Cont. **Tabla V. 3.** Densidades de donantes y aceptores (ND/NA) de las películas de óxido formadas sobre el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl a diferentes potenciales de formación y temperaturas de trabajo.

T (°C)	$N_D/10^{21}$ (cm ⁻³)	$N_A/10^{21}$ (cm ⁻³)	E_{FB} (V _{Ag/AgCl})
$E_{Pasivación} = 1 \text{ V}_{Ag/AgCl}$			
20	8.58	22.76	-0.001
40	10.66	32.72	0.061
60	11.34	45.98	0.091
80	12.14	79.62	0.109

A la vista de los valores de N_D en la **Tabla V. 3**, hay que señalar que, todos los valores obtenidos para las densidades de donantes son del orden de 10^{21} cm⁻³, y por tanto están de acuerdo con los valores publicados para aceros inoxidable austeníticos [2, 6, 9, 40].

Tal como se observa en los valores numéricos de la **Tabla V. 3**, las densidades de donantes aumentan con la temperatura en todos los potenciales de tratamiento. Este aumento con la temperatura indica que la película pasiva sobre el Alloy 31 tiene una densidad electrónica mayor y, por tanto las impedancias son más bajas. Este comportamiento está en concordancia con las representaciones de Nyquist (**Capítulo IV**) y con los resultados numéricos de los parámetros eléctricos obtenidos a partir de los ajustes al circuito eléctrico equivalente.

Para observar más claramente la evolución del parámetro N_D en función de la temperatura y del potencial aplicado para la formación de las películas pasivas se ha realizado la representación gráfica mostrada en la **Figura V. 8**.

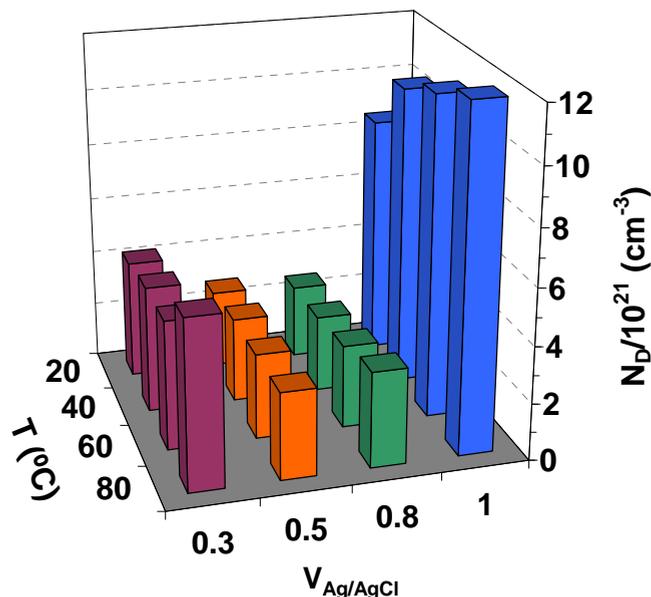


Figura V. 8. Evolución de la densidad de donantes, N_D , en las películas pasivas del Alloy 31 formadas en la disolución 0.06% KCl en función del potencial y de la temperatura de trabajo.

Para las cuatro temperaturas estudiadas, la densidad de donantes disminuye cuando el potencial de formación aumenta desde los 0.3 hasta los 0.8 $V_{Ag/AgCl}$, mientras que se observa un claro aumento de las densidades de defectos cuando el potencial de tratamiento anódico es de 1 $V_{Ag/AgCl}$ probablemente como consecuencia de la cercanía a la zona transpasiva, lo que se traduce en la pérdida de pasividad en el Alloy 31.

Esta disminución en las densidades de defectos con el potencial de formación también fue observada por otros estudios [36, 41-43], y está en parte justificada por el hecho de que la polarización anódica de la superficie del material, dentro del rango de potenciales 0.3 – 0.8 $V_{Ag/AgCl}$, tiene un efecto de recocido, el cual elimina algunos de los defectos sobre la película pasiva [44]. De ese modo, las películas pasivas formadas bajo potenciales de pasivación más bajos, forman películas pasivas más desordenadas sobre la superficie del Alloy 31 en medio ácido fosfórico contaminado, hasta el límite de los 0.8 $V_{Ag/AgCl}$, ya que a potenciales mayores la superficie se convierte de nuevo en muy desordenada, como consecuencia de la disolución transpasiva.

Sikora y Macdonald [7] publicaron la misma tendencia que la observada en este estudio, esto es la disminución de N_D con el aumento del potencial. Estos autores publicaron que la relación entre N_D y el potencial de formación puede predecirse sobre la base del modelo de defectos puntuales (PDM), asumiendo que las vacantes de oxígeno son donantes de electrones. Esta relación mediante la utilización del PDM también fue utilizada por otros autores en sus estudios [36, 43].

Por último, la densidad de aceptores, N_A obtenida en la región I de los diagramas M-S a 1 $V_{Ag/AgCl}$ (**Figura V. 7 (d)**) fueron calculadas a partir de las pendientes negativas en estas zonas, según la **expresión (V.5)**. Estos valores también están resumidos en la **Tabla V. 3** y se aprecia un aumento de éstos con la temperatura. Así, basándose en los valores de la **Tabla V. 3**, se puede concluir que la película pasiva sobre el Alloy 31 está desordenada y esto se aprecia más claramente a elevadas temperaturas, como es de esperar, ya que los valores de N_A son mucho mayores.

Los donantes o aceptores en películas pasivas semiconductoras son defectos, incluyendo vacantes catiónicas, vacantes aniónicas e intersticios catiónicos. Estas vacantes actúan como dopantes, esto es vacantes de oxígeno e intersticios catiónicos confiriendo unas propiedades de *tipo n* y las vacantes catiónicas dando un carácter de *tipo p*. La presencia de estos dopantes previene la migración de cationes desde el substrato metálico y de las aleaciones, así como la penetración de aniones dañinos, como pueden ser Cl^- y SO_4^{2-} , desde el electrolito. De ese modo, este mecanismo mejora la resistencia a la corrosión de las aleaciones [4, 5, 45].

Por tanto, los resultados obtenidos a cerca de las propiedades semiconductoras del Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl de ácido fosfórico, son consistentes tanto con las curvas de polarización como con las medidas EIS obtenidas bajo las mismas condiciones, en los **Capítulos II y IV**, respectivamente. De ese modo, se concluye que el aumento de la temperatura conduce a la formación de una película pasiva más desordenada, pero sin embargo, a pesar de las condiciones extremas de temperatura y potencial de formación aplicados, se puede decir que el Alloy 31 aún conserva buena resistencia a la corrosión.

Los valores de E_{FB} (**Tabla V. 3**) para los potenciales de formación 0.3, 0.5 y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$ son muy similares en todos los casos, asumiéndose un valor medio de 0.04 ± 0.05

$V_{Ag/AgCl}$; mientras que cuando el potencial de formación es el de $1 V_{Ag/AgCl}$ es de $-0.05 \pm 0.05 V_{Ag/AgCl}$. Estos resultados están de acuerdo con las representaciones de la **Figura V. 7**, en las que el mínimo en los diagramas se observa en todos los casos alrededor de los $0 V_{Ag/AgCl}$. También concuerdan con los publicados por otros autores para aceros inoxidable en disoluciones ácidas [2, 6] en comparación con los valores numéricos determinados para aceros inoxidable 304L, 316L y 254 SMO en disoluciones neutras o ligeramente alcalinas [1, 10, 11, 20, 26]. Los valores obtenidos en este estudio están ligeramente desplazados hacia potenciales más anódicos, alrededor de los 59 mV por cada unidad de pH, tal como publicó *Metikos* [6].

4.1.2. Disolución 0.42% KCl

La **Figura V. 9** muestra los diagramas Mott-Schottky obtenidos a partir de las respuestas de impedancia para el Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl.

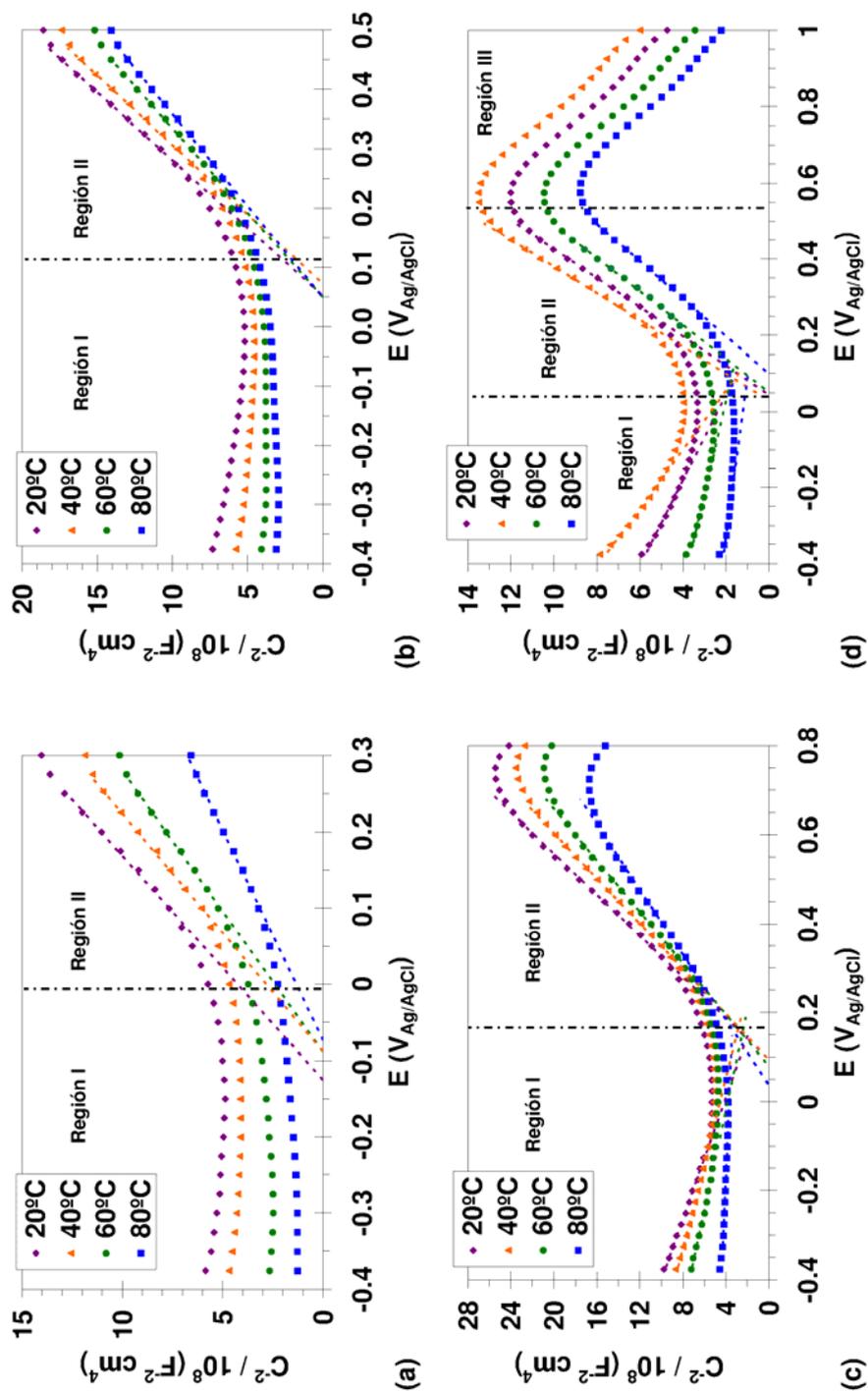


Figura V. 9. Diagramas Mott-Schottky de las películas pasivas formadas el Alloy 31 a diferentes temperaturas y después del proceso anódico durante 1h a 0.3 (a), 0.5 (b), 0.8 (c) y 1 $V_{Ag/AgCl}$ (d) en la disolución 0.42% KCl.

La primera característica de los diagramas presentados (**Figura V. 9**) es que C^{-2} disminuye con el aumento de la temperatura de trabajo, o lo que es lo mismo, el valor de la capacitancia disminuye con la temperatura, de acuerdo con los resultados obtenidos en el apartado del **Capítulo IV** para esta disolución.

La segunda característica apreciable, es la presencia de diferentes regiones en los diagramas Mott-Schottky, separadas por un mínimo en el valor de C^{-2} , el cual representa el potencial de banda plana, E_{FB} . Las diferentes regiones revelan líneas rectas, las cuales predicen el comportamiento semiconductor de la película pasiva en cada una de las regiones de potencial. En este sentido, en los diagramas obtenidos para los potenciales de tratamiento de 0.3, 0.5 y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$, se distinguen dos regiones con estas características; mientras que, en el diagrama obtenido a 1 $V_{Ag/AgCl}$ se observan tres regiones.

En la región I de los diagramas obtenidos a 0.3 y 0.5 $V_{Ag/AgCl}$ (**Figura V. 9 (a) y (b)**), la pendiente observada es prácticamente cero; mientras que la misma región en el diagrama M-S de la **Figura V. 9 (c)** se distingue un ligero aumento de la pendiente, sobretodo a 20, 40 y 60 °C. Así pues, las pendientes negativas en este último caso, revelan el comportamiento típico de los semiconductores de *tipo p*.

La región II de dichos diagramas M-S (**Figura V. 9 (a), (b) y (c)**) muestra claramente una zona lineal en los datos experimentales de C^{-2} vs E , cuyas pendientes son positivas e indican un comportamiento semiconductor de *tipo n* de las películas pasivas formadas bajo los potenciales de 0.3, 0.5 y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$ a cada una de las temperaturas de trabajo.

Por otro lado, de las tres zonas diferenciadas en el diagrama M-S obtenido a 1 $V_{Ag/AgCl}$ (**Figura V. 9 (d)**), las regiones I y II coinciden con la descripción dada para los diagramas anteriores. Sin embargo, la presencia de la región III confirma la cercanía del potencial de tratamiento a la zona transpasiva, de la misma manera que se comentó en los resultados para la disolución 0.06% KCl. En esta situación, se produce un aumento de concentración en la banda de valencia y la película pasiva formada es, por tanto, más conductora y fina, debido principalmente al fenómeno de transpasivación [21]. Este aspecto es consistente, tanto con los resultados obtenidos en las medidas EIS (**Capítulo IV**) como con las curvas

de polarización descritas en el **Capítulo II**, en las que el potencial de transpasivación fue observado en las cercanías de $1 V_{\text{Ag/AgCl}}$.

Tal como ya se apuntó en el **apartado 4.1.1**, el comportamiento semiconductor de *tipo p* en el Alloy 31 se atribuye, principalmente a la presencia de óxidos de Fe, Cr y/o Ni (Cr_2O_3 , FeO y NiO) sobre la superficie de la aleación. Mientras que el comportamiento de *tipo n* es atribuido a la región externa como consecuencia del enriquecimiento en especies de Fe^{3+} , tales como Fe_2O_3 , así como de óxidos de Mo (MoO_3). Por otra parte, como consecuencia de la estructura de doble capa formada sobre el Alloy 31, es de esperar que se exhiban ambos comportamientos [22] y, además, debido a la elevada resistencia a la corrosión observada en este material se predice también un enriquecimiento en Cr de la capa más interna [21].

A continuación, los tramos lineales en los diagramas de la **Figura V. 9** se ajustan con el fin de obtener las densidades de aceptores y de donantes, N_A y N_D respectivamente, según se detalló anteriormente mediante el modelo de ecuaciones de M-S. En la **Tabla V. 4** se muestran las regresiones lineales obtenidas en cada caso, así como el coeficiente de correlación lineal, R^2 , el cual indica un buen ajuste en todos los casos, con valores mayores a 0.99.

Tabla V. 4. Regresiones lineales obtenidas para el Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl a partir de los diagramas M-S de la **Figura V. 9.**

T (°C)	Región II	
E_{Pasivación} 0.3 V_{Ag/AgCl}		
20	$C^{-2} = 33.99 E + 4.27$	$R^2 = 0.995$
40	$C^{-2} = 32.02 E + 2.84$	$R^2 = 0.999$
60	$C^{-2} = 27.06 E + 2.41$	$R^2 = 0.998$
80	$C^{-2} = 18.12 E + 1.34$	$R^2 = 0.998$
E_{Pasivación} 0.5 V_{Ag/AgCl}		
20	$C^{-2} = 43.64 E - 2.26$	$R^2 = 0.999$
40	$C^{-2} = 42.64 E - 3.08$	$R^2 = 0.999$
60	$C^{-2} = 35.10 E - 1.74$	$R^2 = 0.998$
80	$C^{-2} = 32.26 E - 1.57$	$R^2 = 0.999$

T (°C)	Región I		Región II	
E_{Pasivación} 0.8 V_{Ag/AgCl}				
20	$C^{-2} = -14.60 E + 4.13$	$R^2 = 0.998$	$C^{-2} = 43.22 E - 4.13$	$R^2 = 0.998$
40	$C^{-2} = -10.45 E + 4.54$	$R^2 = 0.997$	$C^{-2} = 39.30 E - 3.75$	$R^2 = 0.999$
60	$C^{-2} = -8.89 E + 3.82$	$R^2 = 0.991$	$C^{-2} = 34.59 E - 2.79$	$R^2 = 0.998$
80	$C^{-2} = -1.73 E + 3.69$	$R^2 = 0.996$	$C^{-2} = 27.30 E - 1.04$	$R^2 = 0.996$
E_{Pasivación} 1 V_{Ag/AgCl}				
20	$C^{-2} = -12.94 E + 2.70$	$R^2 = 0.992$	$C^{-2} = 28.47 E - 0.83$	$R^2 = 0.999$
40	$C^{-2} = -8.86 E + 2.39$	$R^2 = 0.993$	$C^{-2} = 26.13 E - 1.15$	$R^2 = 0.999$
60	$C^{-2} = -4.07 E + 2.12$	$R^2 = 0.992$	$C^{-2} = 22.75 E - 1.16$	$R^2 = 0.997$
80	$C^{-2} = -2.22 E + 1.24$	$R^2 = 0.982$	$C^{-2} = 20.32 E - 2.01$	$R^2 = 0.997$

Las ecuaciones de las regresiones lineales en la **Tabla V. 4** muestran claramente una disminución de la pendiente con el aumento de la temperatura. Este comportamiento sugiere que la concentración de especies donantes o aceptores aumentan con la temperatura, ya que, de acuerdo con la **expresión (V.6)**, N_D y N_A son inversamente proporcionales al valor de la pendiente. Para aceros inoxidables, las especies aceptores que predominan en películas de *tipo p* suelen ser las vacantes de cromo, V_{Cr}^{3+} , mientras que las especies donantes en las películas de *tipo n* son las vacantes de oxígeno, $V_O^{\cdot\cdot}$ y/o intersticios catiónicos [5, 6]. Así pues, a partir de dicha expresión y, de la misma manera que se realizó

para la disolución 0.06 KCl, es posible determinar las densidades N_D y N_A , cuyos valores se resumen en la **Tabla V. 5**.

Tabla V. 5. Densidades de donantes y aceptores (N_D y N_A) de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl a diferentes potenciales de formación y temperaturas de trabajo.

T (°C)	$N_D/10^{21}$ (cm ⁻³)	E_{FB} (V _{Ag/AgCl})
$E_{Pasivación}$ 0.3 V_{Ag/AgCl}		
20	2.66	-0.126
40	2.83	-0.089
60	3.35	-0.089
80	5.00	-0.074
$E_{Pasivación}$ 0.5 V_{Ag/AgCl}		
20	2.07	-0.052
40	2.12	-0.072
60	2.58	-0.050
80	2.81	-0.049

T (°C)	$N_D/10^{21}$ (cm ⁻³)	$N_A/10^{21}$ (cm ⁻³)	E_{FB} (V _{Ag/AgCl})
$E_{Pasivación}$ 0.8 V_{Ag/AgCl}			
20	2.10	6.20	-0.096
40	2.30	8.67	-0.095
60	2.62	10.18	-0.081
80	3.32	52.30	-0.038
$E_{Pasivación}$ 1 V_{Ag/AgCl}			
20	3.18	2.81	-0.029
40	3.47	3.62	-0.044
60	3.98	9.47	-0.051
80	4.45	14.91	-0.099

El primer aspecto a destacar sobre los valores detallados en la **Tabla V. 5** es que, son del mismo orden de magnitud que los obtenidos para la disolución 0.06% KCl. Además, valores de N_D y N_A del orden de 10^{21} cm⁻³ están de acuerdo con los publicados por otros autores para aceros inoxidable austeníticos en medios ácidos [2, 6, 9, 40].

En segundo lugar, los resultados de la **Tabla V. 5** muestran el mismo comportamiento para N_D y N_A en función de la temperatura, que el comentado en el **apartado 4.1.1** para la disolución 0.06% KCl. Aunque para poder apreciar, de manera visual y más claramente, la evolución de N_D con la temperatura y el potencial aplicado, se ha construido la representación de la **Figura V. 10**.

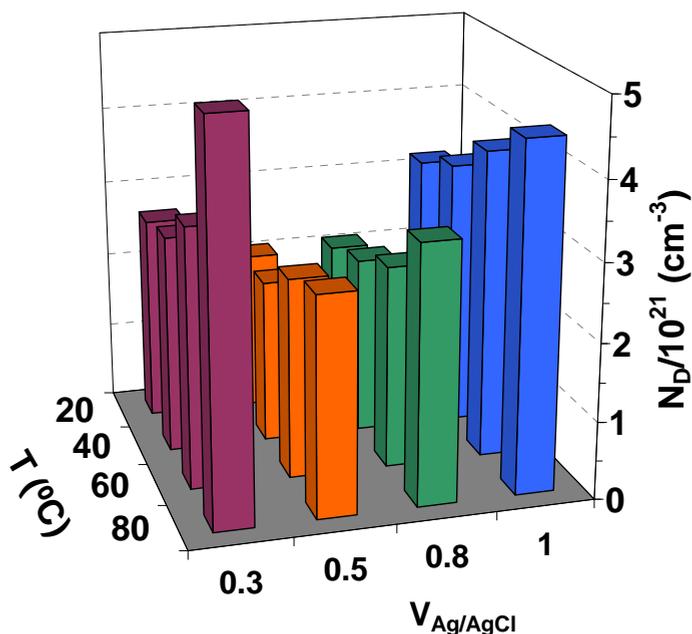


Figura V. 10. Evolución de la densidad de donantes, N_D en las películas pasivas del Alloy 31 formadas en la disolución 0.42% KCl, en función del potencial y de la temperatura de trabajo.

En todos los casos se observa un aumento de N_D con la temperatura, indicando unas densidades electrónicas mayores sobre la película pasiva. Este comportamiento ya se predijo con los resultados obtenidos a partir de los espectros de impedancia (**Capítulo IV**) en los que se describieron unos arcos capacitivos más pequeños con el aumento de la temperatura y, por lo tanto, se confirma la consistencia de estos resultados.

Por otro lado, el efecto de aumentar el potencial de pasivación para la formación de la película pasiva, muestra dos tendencias (**Figura V. 10**): la primera es una disminución de N_D con el aumento del potencial en el rango de 0.3 a 0.8 $V_{Ag/AgCl}$ y la segunda tendencia muestra un aumento de este parámetro a partir en 1 $V_{Ag/AgCl}$. Aunque, hay que resaltar que

los valores obtenidos bajo los potenciales intermedios de 0.5 y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$ son muy similares, probablemente, como consecuencia de que estos potenciales se encuentren en la zona central de la región pasiva (tal como se determinó en el **Capítulo II**). Mientras que el potencial de 1 $V_{Ag/AgCl}$, el cual está cerca de la zona transpasiva, muestra valores de N_D mayores.

Los resultados obtenidos en este apartado, coinciden con los obtenidos en el **Capítulo IV** para esta misma disolución. Esto es, que la presencia del elemento de Warburg, tanto a 1 $V_{Ag/AgCl}$ como a 0.8 $V_{Ag/AgCl}$ revelaron una disminución en el coeficiente de Warburg, σ_W . En este sentido, dicho parámetro es inversamente proporcional a la densidad de vacantes a través de la película pasiva y, como consecuencia, es de esperar un ligero aumento de N_D a partir del potencial de 0.8 $V_{Ag/AgCl}$. Por lo tanto, estos resultados confirman la explicación dada en el **Capítulo IV**, respecto a la disminución de σ_W con el aumento de potencial desde 0.8 a 1 $V_{Ag/AgCl}$.

Por otra parte, los elevados valores de N_D obtenidos bajo el potencial de 0.3 $V_{Ag/AgCl}$ indican el desorden de la película pasiva. Probablemente, debido a que bajo este potencial de tratamiento la película que se forma no es tan estable y, como consecuencia, no se eliminan los defectos que puedan existir, a diferencia de lo que ocurre con el aumento del potencial a 0.5 y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$. Además, la cercanía de 0.3 $V_{Ag/AgCl}$ al potencial de corrosión (de acuerdo con los resultados del **Capítulo II**) también influye sobre las propiedades protectoras de la película pasiva. En este sentido, los resultados de los espectros de impedancia (**Capítulo IV**) ya revelaron que las películas pasivas formadas bajo este potencial (0.3 $V_{Ag/AgCl}$) poseen peores propiedades protectoras que aquellas formadas a 0.5 o 0.8 $V_{Ag/AgCl}$.

Respecto a los potenciales de banda plana, E_{FB} , obtenidos a partir de las rectas a $C^{-2} = 0$, en todos los casos se encuentran entre 0.05 y 0.1 $V_{Ag/AgCl}$. De acuerdo con lo comentado para la disolución 0.06% KCl, estos valores están dentro de los publicados por otros autores para aceros inoxidables en medio ácido [2, 6].

4.1.3. Disolución 0.06% KCl + 0.6% HF

Siguiendo el mismo procedimiento que el descrito para las disoluciones anteriores, se han obtenido las representaciones Mott-Schottky (Figura V. 11) para determinar el comportamiento semiconductor de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF.

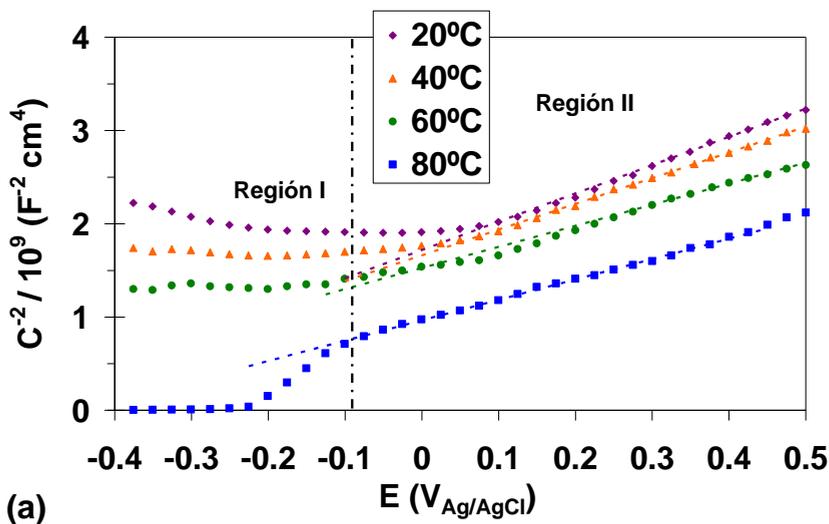
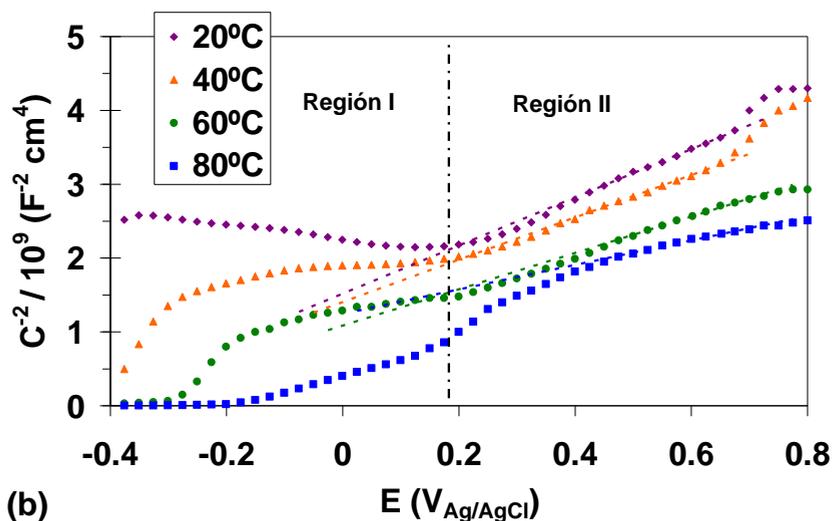
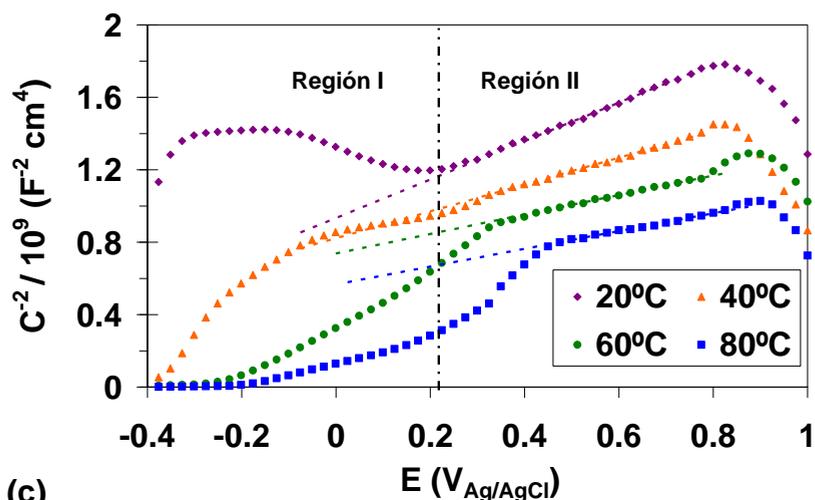


Figura V. 11. Diagramas Mott-Schottky de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 a diferentes temperaturas y después del proceso anódico durante 1h a $0.5 \text{ V}_{Ag/AgCl}$ (a) en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF.



(b)



(c)

Cont. **Figura V. 11.** Diagramas Mott-Schottky de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 a diferentes temperaturas y después del proceso anódico durante 1h a 0.8 (b) y 1 $V_{Ag/AgCl}$ (c) en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF.

De acuerdo con las representaciones, el factor C^{-2} disminuye con el aumento de la temperatura, lo que se traduce con un aumento en los valores de la capacitancia con la temperatura, de la misma manera que se señaló para las disoluciones 0.06 y 0.42% KCl. Además, de manera similar a como se hizo para estos resultados (secciones 4.1.1 y 4.1.2), los diagramas presentados en la **Figura V. 11** se han dividido en dos regiones, aunque en

este caso se observan ciertas diferencias respecto al comportamiento observado concretamente en la región I, mientras que, la región II presenta líneas rectas con pendientes positivas. A partir de esta última región se deduce el comportamiento semiconductor de *tipo n*, el cual se ha descrito como el característico para el Alloy 31 en las disoluciones de ácido fosfórico contaminado (apartados 4.1.1 y 4.1.2).

La separación de cada una de las regiones en la **Figura V. 11** se ha realizado atendiendo a un cambio en las pendientes de las curvas C^{-2} vs E . En este sentido, la región I de las curvas obtenidas especialmente a 20 y 40 °C, se caracteriza por poseer pendientes de prácticamente cero. Mientras que, con el aumento de la temperatura se observa un cambio de pendiente positiva desde la región I a la región II. Así pues, en estos últimos casos, la región I representa el comportamiento capacitivo de un semiconductor de *tipo n*, típico de óxidos de hierro en contacto con un electrolito [46, 47]. En este contexto, se asume que, la respuesta capacitiva corresponde a la interfase de un semiconductor/electrolito con un nivel de donantes completamente ionizado en la zona del potencial de banda plana; mientras que en la región II, el ligero cambio en la pendiente (la cual sigue siendo positiva) se ha atribuido, en la mayoría de los casos, a la presencia de un segundo nivel de donantes [47, 48]. De ese modo, la representación obtenida en los diagramas de la **Figura V. 11** se explica en términos de la existencia de dos tipos de donantes, uno de ellos muy cerca de la banda de conducción y el otro por debajo de la banda de conducción [49].

A partir de los diagramas presentados en la **Figura V. 11** se han realizado los ajustes lineales de los datos experimentales cuyas expresiones se resumen en la **Tabla V. 6**, así como los coeficientes de correlación obtenidos a partir de dichos ajustes.

Tabla V. 6. Regresiones lineales obtenidas para el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF a partir de los diagramas M-S de la **Figura V. 11**.

T (°C)	Región II	
E_{Pasivación} 0.5 V_{Ag/AgCl}		
20	$C^{-2} = 3.03 E + 1.72$	$R^2 = 0.998$
40	$C^{-2} = 2.76 E + 1.66$	$R^2 = 0.998$
60	$C^{-2} = 2.26 E + 1.52$	$R^2 = 0.996$
80	$C^{-2} = 2.26 E + 1.53$	$R^2 = 0.996$
E_{Pasivación} 0.8 V_{Ag/AgCl}		
20	$C^{-2} = 3.26 E + 1.52$	$R^2 = 0.998$
40	$C^{-2} = 2.86 E + 1.41$	$R^2 = 0.995$
60	$C^{-2} = 2.46 E + 1.08$	$R^2 = 0.995$
80	$C^{-2} = 1.66 E + 1.25$	$R^2 = 0.992$
E_{Pasivación} 1 V_{Ag/AgCl}		
20	$C^{-2} = 1.06 E + 0.93$	$R^2 = 0.997$
40	$C^{-2} = 0.74 E + 0.82$	$R^2 = 0.996$
60	$C^{-2} = 0.54 E + 0.74$	$R^2 = 0.996$
80	$C^{-2} = 0.49 E + 0.56$	$R^2 = 0.992$

A la vista de los valores de las pendientes en la **Tabla V. 6**, se confirma la tendencia comentada anteriormente, esto es la disminución de la misma con el aumento de la temperatura. Esta disminución se asocia directamente con un aumento en la concentración de las especies donantes en la película pasiva. Este comportamiento está en relación con lo esperado cuando se aumenta la temperatura, ya que esta variable afecta a la movilidad de las especies sobre la superficie y, en consecuencia, la densidad de donantes esperadas aumenta. Además, hay que destacar que los coeficientes de correlación muestran un buen ajuste de los datos experimentales a la regresión lineal. Así pues, a partir de estas expresiones se determinan las densidades de donantes a partir de la **expresión (V.7)**, utilizando la pendiente de las rectas en la región II. Los valores obtenidos se muestran en la **Tabla V. 7**.

Tabla V. 7. Densidades de donantes (N_D) de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF a diferentes potenciales de formación y temperaturas de trabajo.

T (°C)	$N_D/10^{21}$ (cm ⁻³)	E_{FB} (V _{Ag/AgCl})
$E_{Pasivación}$ 0.5 V_{Ag/AgCl}		
20	2.98	-0.566
40	3.28	-0.602
60	4.01	-0.676
80	4.14	-0.441
$E_{Pasivación}$ 0.8 V_{Ag/AgCl}		
20	2.77	-0.465
40	3.16	-0.491
60	3.68	-0.441
80	5.46	-0.751
$E_{Pasivación}$ 1 V_{Ag/AgCl}		
20	8.53	-0.880
40	12.23	-1.111
60	17.04	-1.400
80	18.45	-1.155

En la **Figura V. 12** se muestra la evolución de N_D con el potencial para cada una de las temperaturas de trabajo.

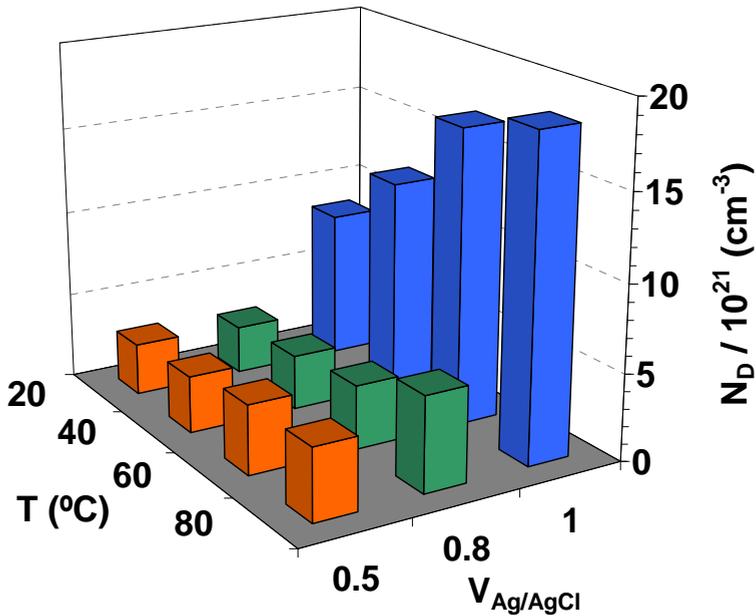


Figura V. 12. Evolución de las densidades de donantes, N_D en función de la temperatura y el potencial aplicado para las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF.

La evolución observada para N_D es la misma, tanto con el aumento del potencial como con la temperatura, es decir que, la densidad de donantes aumenta. Este comportamiento contrasta ligeramente con el observado en la disolución 0.06% KCl, en el que es a partir del potencial de 0.8 $V_{Ag/AgCl}$ en el que se observa el aumento claro de este parámetro. Los resultados reflejados en la **Figura V. 12** están en correlación con los obtenidos en las curvas de polarización (**Capítulo II**) y en los espectros EIS (**Capítulo IV**). En este sentido, mayores valores de N_D indican una mayor concentración de especies donantes sobre las películas pasivas, con el correspondiente aumento de la densidad de corriente bajo estas condiciones de trabajo. Al mismo tiempo, tanto el aumento de la temperatura como del potencial aplicado revelaron menores valores de impedancias (**Capítulo IV**).

4.1.4. Estructura electrónica de las películas pasivas

Tal como se ha comentado en los apartados anteriores, la estructura de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en cada una de las disoluciones es similar a una transición heterogénea p-n. Esta transición está constituida por una región externa de tipo n, atribuida a la presencia de MoO_3 y otros compuestos como son Fe_2O_3 , y la región interna con un carácter semiconductor tipo p, el cual se ha asociado más bien al Cr_2O_3 , FeO y el NiO . Como se apuntó en el **apartado 4.1.1**, el enriquecimiento de Cr en la película pasiva podría ser, en parte, el responsable del comportamiento de *tipo n*. Este tipo de estructura bicapa ha sido observado en otros estudios [6, 22] para aceros inoxidable y aleaciones Fe-Cr en medios ácidos.

Al nivel de la estructura de bandas electrónicas, lo que ocurre cuando un electrodo se sumerge en una disolución redox y bajo condiciones de potencial libre es que el nivel Fermi del semiconductor está controlado por el potencial electroquímico del sistema redox, en cuyo caso la flexión de bandas tiene lugar en el semiconductor. Sin embargo, cuando al semiconductor se le aplica un potencial, el nivel Fermi del semiconductor está controlado por el potencial aplicado. De este modo, teniendo en cuenta las características deducidas en el sistema ácido fosfórico contaminado/Alloy 31, el modelo de bandas de energía se ha esquematizado de la siguiente manera (**Figura V. 13**).

A partir de los resultados obtenidos en los diagramas Mott-Schottky y, teniendo en cuenta además el modelo propuesto (el cual se describió en el **Capítulo IV** de la presente Tesis Doctoral), el sistema se puede dividir en tres interfases, las cuales son fácilmente distinguibles como: (1) Alloy 31/película interna, (2) película interna/película externa y (3) película externa/electrolito. De este modo, en la **Figura V. 13** se ha esquematizado el modelo correspondiente a la estructura de bandas de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31.

Cuando el potencial aplicado es mayor que el correspondiente al de banda plana, E_{FB} , la banda externa del semiconductor se curva hacia abajo y la película de carga espacial en la interfase (3) película externa/electrolito se convierte en una región de agotamiento (**Figura V. 13.a**). Debido al curvado hacia debajo de las bandas en la interfase (1), la migración de los electrones y los aniones hacia el interior, y la migración hacia el exterior de

los cationes metálicos, se facilitan en la interfase (3) película externa/electrolito. Por lo que, este mecanismo sugiere que, bajo estas condiciones la película pasiva tiende a crecer en espesor, pero al mismo tiempo, es más fácil que los iones perjudiciales, como son SO_4^{2-} , Cl^- y F^- penetren la película externa semiconductora de *tipo n*, dando lugar a corrosión localizada [50]. Sin embargo, estos iones perjudiciales se encontrarían con una barrera Schottky (la transición heterogénea de *tipo n* a *tipo p*) y esto dificultaría su penetración hacia la película del semiconductor p.

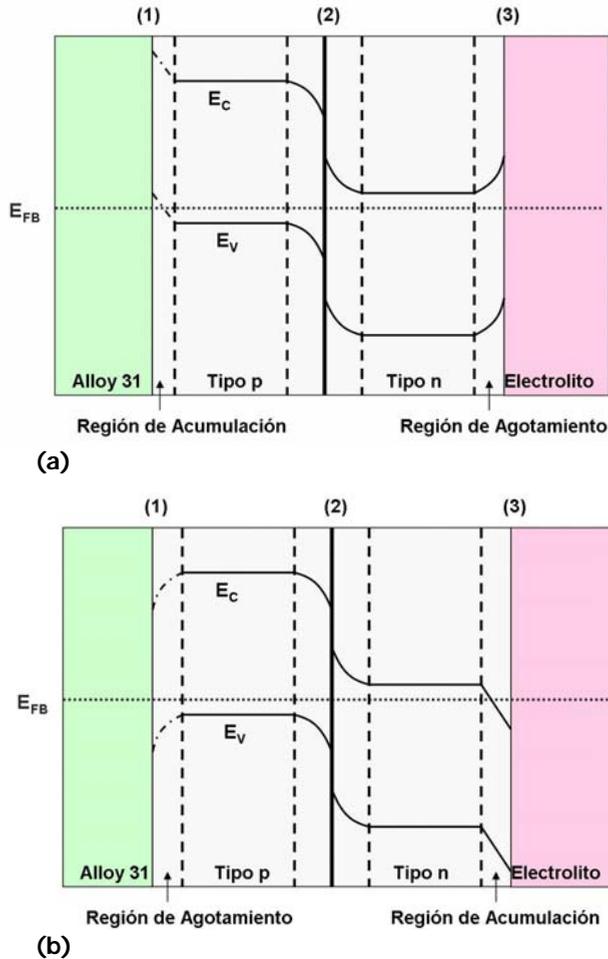


Figura V. 13. Esquema del modelo de estructura de bandas de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en las diferentes disoluciones de ácido fosfórico contaminado. E_F : nivel Fermi, E_C : margen de la banda de conducción y E_V : margen de la banda de valencia. (a) Potencial aplicado mayor que el de banda plana; (b) potencial aplicado más bajo que el de banda plana.

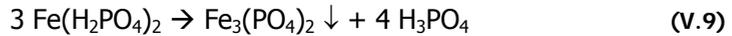
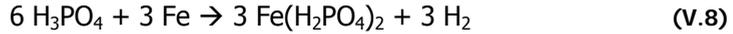
En la otra situación, en la que el potencial aplicado es menor que el de banda plana (**Figura V. 13.b**); la banda en la interfase (1) se curva hacia arriba y la capa de carga espacial en la interfase (3) película externa/electrolito se convierte en una región de acumulación. Esta región de acumulación forma una barrera de energía contra la migración de cationes metálicos hacia el exterior y dificulta, además, el crecimiento de la película pasiva. Como resultado de esto, una película pasiva con esta estructura electrónica es débil para proteger el sustrato de la aleación [50] contra el medio corrosivo.

Así pues, a partir de la explicación del modelo de bandas (**Figura V. 13**), cuando el potencial de banda plana, E_{FB} es más bajo que el aplicado, la resistencia a la corrosión es mayor debido a que se favorece el crecimiento de la película pasiva. Pero al mismo tiempo es más fácil que penetren los iones agresivos presentes en la disolución (SO_4^{2-} , Cl^- y F^-) desde la capa semiconductor externa de *tipo n*, dando lugar a fenómenos de corrosión localizada. Aunque, basándose en los resultados obtenidos en los anteriores capítulos, las imágenes de la superficie de los electrodos, tomadas mediante microscopía óptica después de los tratamientos en las curvas de polarización, apenas mostraron corrosión localizada (**Capítulo II**) en las disoluciones que solamente contenían iones Cl^- y SO_4^{2-} . Este aspecto confirma, en parte el hecho de que esta barrera Schottky formada en la transición *p-n* es capaz de impedir la penetración de los iones agresivos. Sin embargo, los fenómenos de corrosión localizados se observaron de una manera más severa en los electrodos tratados con la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF (**Capítulo II**).

Además, los resultados de las capacitancias han mostrado que, el potencial de banda plana E_{FB} en el Alloy 31, es menor con la disolución que contiene iones fluoruro, de manera que, el doblado de bandas en la interfase (3) aumenta, bajo las mismas condiciones de potencial aplicado a los electrodos de Alloy 31. Por lo tanto, la resistencia a la corrosión localizada en el Alloy 31 disminuye con una mayor concentración de estos iones agresivos. Sin embargo, no se ha observado el mismo comportamiento con la adición de una mayor cantidad de Cl^- , aspecto que se discute más adelante.

Por otra parte, para justificar el comportamiento observado para la densidad de donantes en las disoluciones que solamente contienen KCl (disolución 0.06% KCl y disolución 0.42% KCl), se va a comentar brevemente el modelo propuesto para este proceso.

En primer lugar, tal como se apuntó en el **Capítulo II** hay que tener en cuenta la inserción de los iones fosfato sobre la superficie de la aleación. En este sentido, en medio ácido fosfórico se favorece la formación de fosfatos de hierro [51], los cuales precipitan sobre la superficie como ortofosfato de hierro (II) ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$). Esta precipitación de fosfatos de hierro tiene lugar en la interfase [52], donde se dan las siguientes reacciones:



En disoluciones de ácido fosfórico, debido a la baja capacidad oxidativa de la superficie que se forma sobre los aceros inoxidables [53], se produce, mayoritariamente, la formación del compuesto de fosfato soluble $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, el cual es el responsable de que se dé la **reacción (V.9)** sobre la superficie del Alloy 31 dando lugar a la formación de una película externa porosa compuesta principalmente por un precipitado de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$.

En segundo lugar, existe una interacción entre los aniones que provienen del H_2SO_4 (como $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$) y los átomos metálicos. En este caso, algunos estudios [54-56] han revelado que la presencia de estos iones puede acelerar la disolución del metal por procesos diferentes, como consecuencia de la formación de complejos con cationes [54] o la adsorción de complejos sobre la superficie [55] produciendo un aumento de la velocidad de corrosión. El proceso de disolución por la interacción de estas especies, normalmente implica una etapa de disociación (**Ecs. (V.10)** y **(V.11)**), una etapa química (**Ec. (V.12)**) y otra etapa electroquímica (**Ecs. (V.13)**) [56].





En algunos casos, se ha encontrado que los iones SO_4^{2-} poseen una baja tendencia a la adsorción [57], por lo que, si la concentración de estos iones no es suficiente para formar una cantidad adecuada de complejos intermedios, entonces la velocidad de corrosión debido a la presencia de estos iones no es elevada [56]. Por el contrario, el aumento en la concentración de SO_4^{2-} en disoluciones de H_2SO_4 ha resultado en un aumento en la adsorción de estos iones y, por lo tanto, en una disolución del metal [56, 58]. A este respecto, en el sistema Alloy 31/ácido fosfórico contaminado, la concentración de H_2SO_4 se mantiene constante en un 2% en peso en las tres disoluciones estudiadas, por lo que no es posible conocer la corrosión debida únicamente a estos iones. Sin embargo, y tal como se confirma en la siguiente sección, es posible que se formen algunos compuestos con los iones SO_4^{2-} ($Fe_2(SO_4)_3$).

Además, hay que tener en cuenta que el ataque al Alloy 31 en el medio ácido fosfórico contaminado, en principio tiene lugar a través de la disolución de óxidos, especialmente de las especies con mayor valencia de Fe, Cr y Mo; ya que, como consecuencia de su estructura amorfa es poco probable que la disolución se lleve a cabo a través de ataques preferenciales en diferentes regiones.

La **Figura V. 14** muestra de forma esquemática, los procesos de adsorción de los iones y la estructura de la película pasiva sobre el Alloy 31 para las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl.

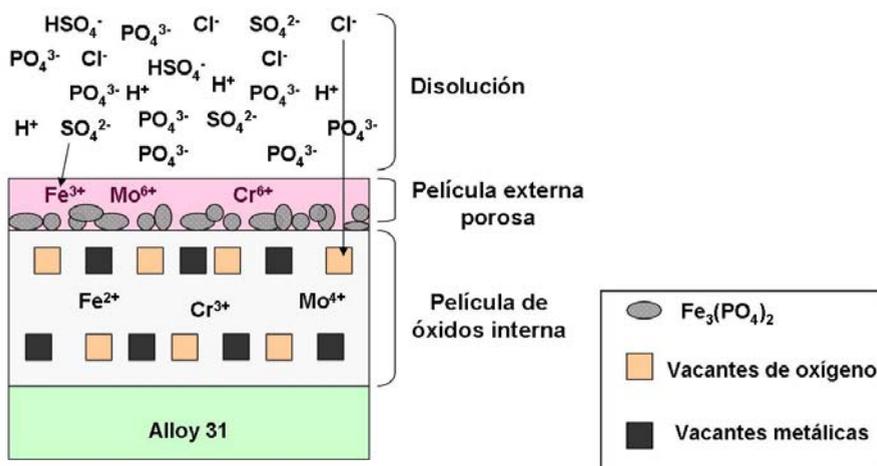


Figura V. 14. Diagrama esquemático del mecanismo de adsorción de aniones y características de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en las disoluciones 0.06% KCl y 0.4% KCl.

En primer lugar, se produce la formación de los fosfatos de hierro a través de las reacciones V.8 y V.9, los cuales son los responsables, en parte, de la formación de la película externa porosa. En segundo lugar, se genera la disolución selectiva de las especies de valencias más elevadas Cr(III) (principalmente Cr_2O_3) y especies de Mo(VI) (principalmente MoO_3) en la película pasiva, las cuales estabilizan la película pasiva contra el ataque corrosivo. Además, puesto que los óxidos de Cr en la película barrera son los principales responsables de la pasivación, la incorporación de SO_4^{2-} y de CrO_4^{2-} polariza la película pasiva y, de ese modo, favorece el proceso de desprotonación, conduciendo al crecimiento de la capa límite [56, 59]. De acuerdo con esta teoría, y según revelaron los resultados del índice de pasivación, n , (Capítulo III) con valores cercanos a la unidad, las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 tienen un efecto protector, como consecuencia de la relativamente elevada compactibilidad [56].

Respecto al mecanismo de penetración de los iones cloruros, se ha observado que dicho mecanismo está sujeto principalmente a la estructura de la película pasiva [24]. Estos iones juegan un papel crucial en la corrosión localizada, así como en los procesos de disolución anódica. Se ha propuesto que la interacción de los iones Cl^- con la película de óxidos se da preferentemente a través de sitios específicos [60]. Tal como se ha comentado anteriormente, los donantes en la película pasiva del Alloy 31 son, principalmente, vacantes

de oxígeno generadas en la interfase Alloy31/película de óxido interna. Los iones Cl^- pueden penetrar en la película pasiva ocupando estas posiciones de los O^{2-} . La sustitución de los iones O^{2-} por los Cl^- puede disminuir la carga negativa de las posiciones originales O^{2-} y entonces aumenta el número de vacantes de oxígeno como consecuencia del tamaño de los iones Cl^- , los cuales poseen un radio mayor y de esta manera se consigue la neutralidad de la carga en la película pasiva [36]. Este proceso puede conducir a un incremento en la densidad de donantes de la película pasiva, ya que los iones Cl^- pueden migrar y reaccionar en la interfase metal-óxido [61].

En este sentido, el Cr sería el principal componente capaz de formar un enlace químico con el Cl^- [62]. La formación de un cloruro metálico sólido (MCl_x) podría causar una expansión en el volumen de la película de óxido y, consecuentemente una rotura mecánica de forma brusca [63]. Este fenómeno resulta en una rápida penetración de la picadura hacia el interior del sustrato metálico y conduce a la corrosión localizada. Según *Wang* [56] el comportamiento de los iones Cl^- en disoluciones ácidas está catalizada por los iones H^+ de la siguiente manera:



En este caso, la segunda **etapa (V.15)** es la etapa controlante del proceso, de manera que la adsorción de Langmuir, seguida por las especies intermedias adsorbidas, se puede expresar mediante la siguiente expresión:

$$i_a = k c_{Cl^-} c_{H^+} \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) \quad (V.18)$$

donde c_{Cl^-} y c_{H^+} son las concentraciones de los iones Cl^- y H^+ respectivamente. Según este mecanismo, se deduce que la cinética de disolución del metal en medio ácido y en presencia de iones Cl^- es fuertemente dependiente de la concentración de ambos, Cl^- y H^+ .

Respecto a la influencia de los iones cloruro sobre el comportamiento de las películas pasivas, hay que decir en primer lugar que, según el mecanismo descrito solamente se modifica la c_{Cl^-} , ya que la c_{H^+} es constante en ambas disoluciones (disolución 0.06% KCl y disolución 0.42% KCl). Los resultados relativos al índice de pasivación del Alloy 31 en la disolución 0.42% KCl mostraron valores mayores que los correspondientes en la disolución 0.06% KCl, lo cual se atribuyó en su momento (**Capítulo III**) a una competencia entre los iones cloruro y los fosfato presentes en la disolución [64], de modo que los Cl^- dificultan la incorporación de fosfatos a su superficie. Esta menor compactibilidad de los películas pasivas junto con los mayores valores de N_p obtenidos en la disolución menos concentrada de cloruros (disolución 0.06% KCl) son los factores clave que influyen en las propiedades protectoras de estas películas pasivas y, por lo tanto pueden conducir a un deterioro en su habilidad protectora [56].

En cambio, el diagrama esquemático del mecanismo de adsorción de iones en la **Figura V. 15** muestra que, la adición de iones fluoruro como HF provoca un aumento de las especies aceptores H^+ [16], las cuales se absorben en la interfase película externa/electrolito y reaccionan con el oxígeno presente en la película pasiva, generando de ese modo vacantes aniónicas de oxígeno [16]. Por lo tanto, el hecho de que las películas pasivas formadas en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF estén más dopadas (con valores de densidades de donantes mayores respecto a la disolución 0.06% KCl) revela una mayor sensibilidad a que esta película pasiva sea dañada, probablemente por corrosión localizada, la cual se relaciona con una incorporación de los iones Cl^- y/o F^- sobre las vacantes de oxígeno presentes sobre la película más interna.

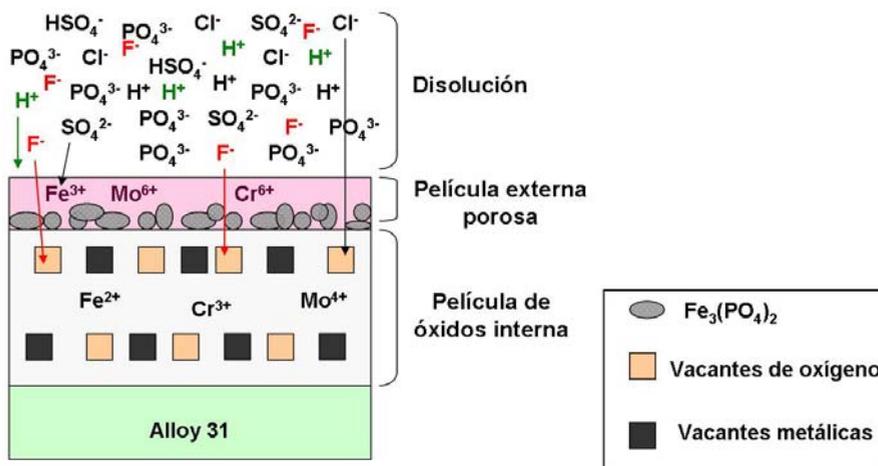


Figura V. 15. Diagrama esquemático del mecanismo de adsorción de aniones y características de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF.

A pesar de que los mecanismos de penetración de estos iones muestran su agresividad frente a las películas pasivas formadas, los resultados obtenidos para el Alloy 31 en esta Tesis Doctoral muestran, en general, una elevada resistencia a la corrosión. En este sentido, tanto las imágenes tomadas sobre la superficie de los electrodos, tras los tratamientos electroquímicos, como las medidas de impedancias electroquímicas, mostraron buenos resultados, aunque bien es cierto que estas propiedades protectoras se veían deterioradas, principalmente por la temperatura.

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS PASIVAS MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA DE FOTOEMISIÓN DE RAYOS X (XPS)

La composición química superficial de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 se realiza mediante la técnica de espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS). Con este estudio se obtiene información cualitativa sobre la composición química de la superficie de la capa formada y de los estados de oxidación de los componentes, para poder así, comparar los espectros obtenidos de muestras preparadas con distintas disoluciones de trabajo.

En el estudio de XPS se han realizado espectros de barrido general y espectros multiregión a las dos muestras analizadas. El primer análisis se realiza con poco tiempo de acumulación y analizando la zona de espectro correspondiente a los picos de los compuestos que en principio se encuentran en la muestra. En este caso, el análisis se realizó entre 0 y 1100 eV, de manera que se evita, en la medida de lo posible, la reducción de la muestra a fin de obtener datos reales sobre el estado de oxidación de los óxidos formados durante los procesos de pasivación, sin la influencia del bombardeo de fotones en el análisis de XPS. La **Figura V. 16** muestra los espectros generales obtenidos mediante XPS para las películas pasivas formada sobre el Alloy 31 en las dos disoluciones de trabajo utilizadas (disolución 0.06% KCl y disolución 0.06% KCl + 0.6% HF) a 40 °C y tras 1 hora de pasivación de las muestras al potencial constante de 0.8 V_{Ag/AgCl}.

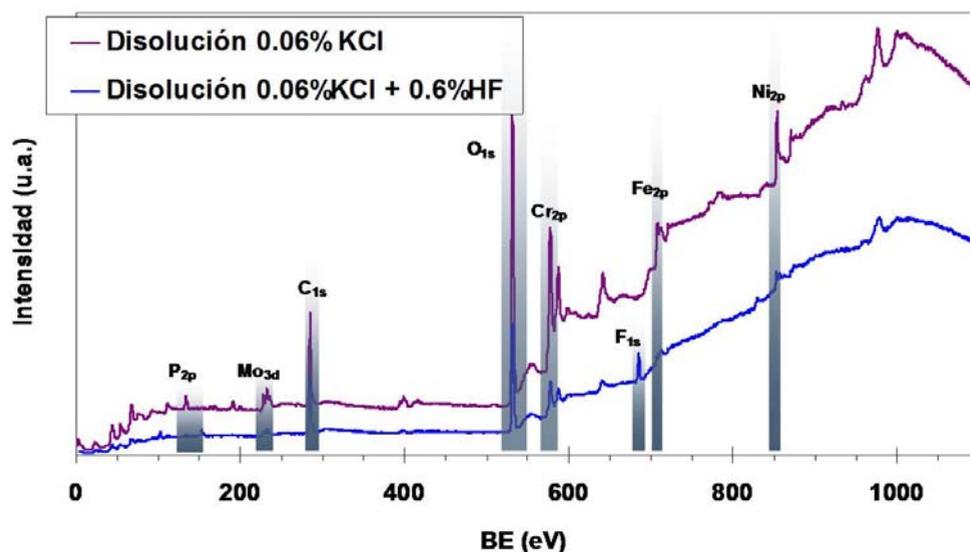


Figura V. 16. Espectro de fotoemisión de rayos X de barrido general de las muestras preparadas en las diferentes disoluciones a 40 °C tras 1 hora de estabilización de la película pasiva a 0.8 V_{Ag/AgCl}.

A partir del espectro general de la **Figura V. 16** teniendo en cuenta la composición química de la aleación (resumida en la **Tabla II.1** del **Capítulo II**) y la composición de las disoluciones utilizadas, se identificaron los picos de los elementos presentes en la superficie de la muestra. Así, los espectros generales revelaron la presencia de Ni, Fe, Cr, O, C, Mo, P

y F cuyas regiones se encuentran marcadas en la **Figura V. 16** que corresponden a los intervalos de energías resumidos en la **Tabla V. 1**. Es evidente el hecho de que la presencia de F solamente se identificó en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF. De acuerdo con la intensidad de los picos detectados, a priori se puede decir que, los componentes que predominan en la composición de la superficie son O y C.

Es importante notar que, debido a que la formación de enlaces atómicos perturba la energía de los niveles electrónicos de los átomos, es frecuente observar en los espectros XPS algunos picos deformados o simplemente desplazados ligeramente en energía. Lo primero es una consecuencia de la superposición de señales de electrones provenientes de una línea de igual denominación, perturbada por enlaces con otros átomos configurando estados químicos diferentes. Es decir que, su separación permite, en principio, establecer la proporción de átomos del elemento de uno u otro estado químico, dando así información respecto de la composición del material. En el presente trabajo se han desglosado cada uno de los espectros multiregión, con el fin de conocer los diferentes estados de oxidación de cada uno de los elementos y observar si existen diferencias entre cada una de las muestras preparadas.

Estos análisis multiregión se han obtenido para cada uno de los componentes observados en el espectro de la **Figura V. 16**, utilizando un tiempo de acumulación más pequeño. Dichos diagramas permiten una mejor estadística de los datos, ya que se utiliza una mayor resolución en energía que la obtenida con los espectros generales. Hay que resaltar que, las líneas de fotoemisión obtenidas mediante este segundo registro fueron aquellas de mayor intensidad, motivo por el cual el diagrama correspondiente al Cl_{2p} no se analizó. Esto no significa que los iones Cl^- no estuvieran presentes en la superficie de la aleación.

Las líneas estudiadas mediante este segundo análisis fueron: Ni 2p, Fe 2p, Cr 2p, O 1s, C 1s, Mo 3d, P 2p y F 1s. Así, la comparación de los valores obtenidos de las energías de enlace (BE) con los datos bibliográficos, resumidos en la **Tabla V. 8**, permiten obtener información aproximada acerca de la naturaleza química de los productos formados sobre la superficie del Alloy 31 que le corresponde a cada una de las contribuciones observadas en los espectros.

Tabla V. 8. Energías de enlace (eV) de los elementos primarios observados en los espectros XPS.

Elemento	Pico	Especie	BE (eV)	Referencia
Ni	2p _{3/2}	Ni _(met)	852.7 – 853	[13]
		NiO	853.5 – 854.6	[13]
		Ni ₂ O ₃ / Ni(OH) ₂	855.7 – 856.4	[13], [65]
Fe	2p _{3/2}	Fe _(met)	706.9 – 707.7	[13, 65, 66]
		Fe ₃ O ₄	708.3 – 715.7	[13, 66, 67]
		FeO / Fe ²⁺ / Fe ₂ O ₃	708.5 – 710.7	[13, 65-67]
		Fe ₂ (SO ₄) ₃	712.1 – 713.1	[13]
Cr	2p _{3/2}	Cr _(met)	574.0 – 574.7	[13, 65, 67]
		Cr ₂ O ₃ / Cr ³⁺	576.7 – 577.2	[13, 67]
		CrO ₃	577.8 – 578.6	[13]
O	1s	O ²⁻	530.4 – 530.8	[26, 68]
		P=O / OH ⁻	531.7 – 531.9	[13, 69]
		H ₂ O / SO ₄ ²⁻ / PO ₄ ³⁻	532.2 – 533.5	[66, 68, 70]
C	1s	C adventicio	185	[71]
Mo	3d _{5/2}	Mo _(met)	227.7 – 228.4	[66, 72]
		Mo ⁴⁺	230.9 – 231.5	
		Mo ⁶⁺	231.5 – 232.9	
	3d _{3/2}	Mo _(met)	228.9 – 229.6	[66, 72]
		Mo ⁴⁺	231 – 234.3	
		Mo ⁶⁺	234.7 – 236.1	
P	2p	Especies fosfóricas	133 – 134	[68]
F	1s	F ⁻	685	[73, 74]

Para el análisis de los espectros de fotoemisión XPS, se ha utilizado el software *CasaXPS Ltd*, el cual permite la simulación de los picos correspondientes a cada estado de oxidación, mediante ajustes a combinaciones gaussianas-lorentzianas. Hay que recordar que, tal como se apuntó en la **sección 1.2.2** del presente capítulo, los espectros obtenidos en cada muestra se corrigieron en energía según el desplazamiento detectado en el

espectro de C 1s. Los ajustes conseguidos con los datos experimentales, mediante la utilización de este software fueron aceptables en la mayor parte de los casos, obteniendo desviaciones relativas estándares menores a 1. Además, hay que mencionar que, el error observado entre la energía de enlace al cual aparecen los picos experimentales y el publicado en las referencias bibliográficas ha sido de entre ± 0.1 y ± 0.5 eV.

En las secciones siguientes se describen los espectros de descomposición de los elementos individuales analizados para cada una de las muestras de Alloy 31 tratadas con las disoluciones 0.06% KCl y con la de 0.06% KCl + 0.6% HF bajo las mismas condiciones de temperatura (40 °C) y potencial aplicado ($0.8 V_{Ag/AgCl}$).

4.2.1. Espectro de descomposición del Ni 2p

La descomposición de los picos de Ni 2p de las dos muestras de Alloy 31 analizadas, se muestran en la **Figura V. 17**.

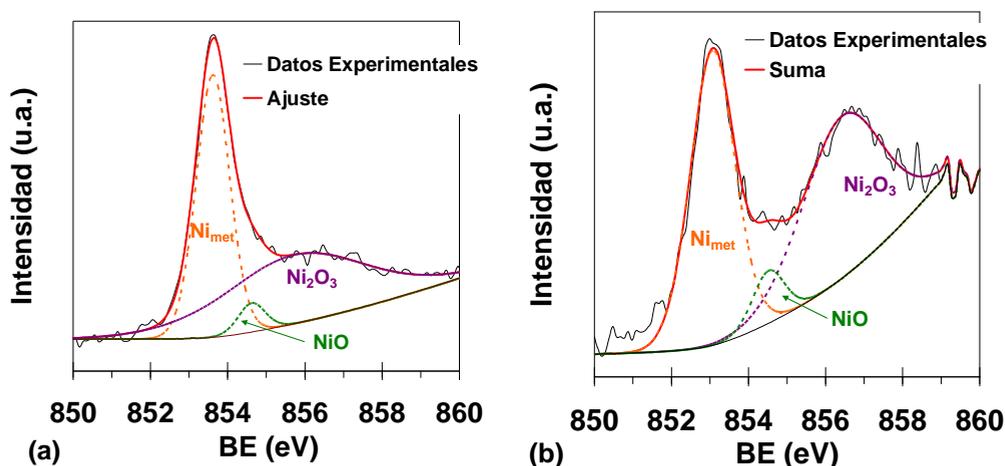


Figura V. 17. Espectros de descomposición de los picos de fotoemisión del Ni $2p_{3/2}$ de las muestras de Alloy 31 preparadas a 40 °C y $0.8 V_{Ag/AgCl}$ en la disolución 0.06% KCl (a) y la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF (b).

Ambos diagramas presentan una forma de espectro muy similar, en la que se revelan la presencia de tres de los picos constituyentes para el Ni dentro del rango de energías de enlace 850 – 860 eV. Estos tres picos son los representados por la especie metálica en

estado de oxidación cero, Ni_{met} , y por los óxidos NiO y Ni_2O_3 , tal como se indica en los espectros representados en la **Figura V. 17**.

Hay que destacar que el pico correspondiente a la energía de enlace de 855.7 eV, en algunos casos también ha sido identificado como el hidróxido de Ni^{2+} ($Ni(OH)_2$) [13, 65]. *Taveira* [65] en su estudio de las películas pasivas formadas sobre AISI 304L en medio ácido ($pH \approx 1$) afirmó que el Ni está siempre presente como Ni^{2+} y, probablemente, como $Ni(OH)_2$. Sin embargo, debido a la acidez del medio de la disolución, y en especial de la utilizada en este trabajo ($pH \approx 0.4$), sería aceptable tomar el pico de intensidad en los 855.7 eV como el correspondiente al Ni_2O_3 [13].

En ambos casos (**Figura V. 17(a)** y **(b)**), la intensidad del Ni_{met} es ligeramente mayor que la correspondiente a los óxidos de Ni. Aunque la amplitud del área del pico correspondiente al Ni_2O_3 sugiere que este óxido se encuentra presente también en cantidades significativas sobre la superficie pasivada del Alloy 31 en cada una de las disoluciones. Por otra parte, la presencia de NiO justificaría en parte, el comportamiento semiconductor de tipo p observado en el análisis Mott-Schottky descrito en la **sección 4.1**.

4.2.2. Espectro de descomposición del Fe 2p

El diagrama de descomposición de los picos de fotoemisión del Fe $2p_{3/2}$ se muestra en la **Figura V. 18**, correspondiente a las muestras de Alloy 31 preparadas en cada una de las disoluciones de ácido fosfórico contaminado, a 40 °C tras 1h de estabilización de la película pasiva a 0.8 $V_{Ag/AgCl}$. Los espectros se han dividido en cuatro picos, cuya suma se ajusta a los espectros de los datos experimentales presentando valores de desviación estándar residual inferiores a 0.9 en ambos casos.

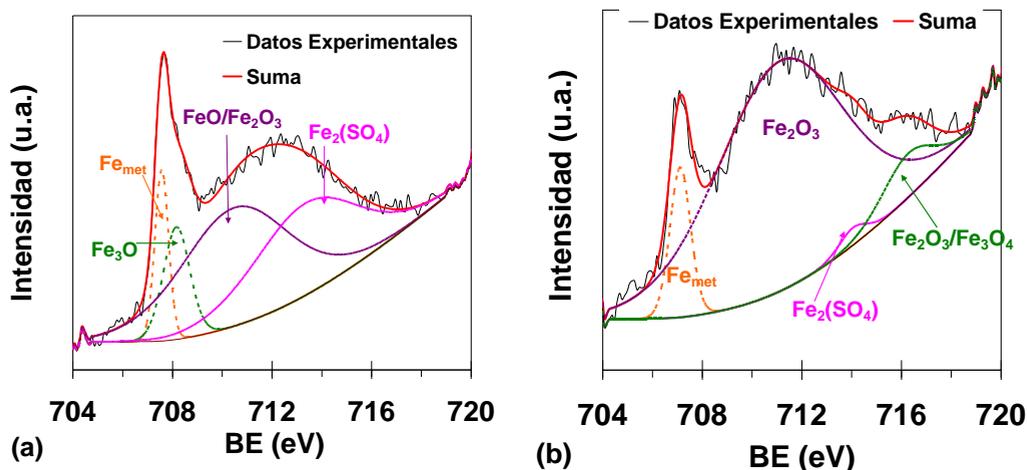


Figura V. 18. Espectros de descomposición de los picos de fotoemisión del Fe 2p de las muestras de Alloy 31 preparadas en la disolución 0.06% KCl (a) y la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF (b) a 40 °C y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$.

El análisis de los espectros en la región del Fe 2p indicó la presencia de diferentes óxidos de hierro (II) y (III), así como la presencia de hierro en estado metálico y de sulfato de hierro (III). De acuerdo con los espectros representados (**Figura V. 18**) se observa una ligera diferencia en la localización de los picos correspondientes a los elementos detectados, en cada una de las muestras analizadas. En este sentido, en la muestra tratada con la disolución 0.06% KCl, las mayores contribuciones a los picos de Fe 2p son los correspondientes a los óxidos FeO y Fe_2O_3 y al $Fe_2(SO_4)_3$, encontrándose el hierro metálico y el Fe_3O_4 en menores proporciones. Mientras que, la presencia de óxido de Fe (III) es, prácticamente, el componente principal detectado sobre la muestra preparada en la disolución 0.06% KCl + 06% HF.

La presencia del óxido de hierro (Fe_2O_3) como elemento principal, justificaría el hecho de que en los diagramas de Mott-Schottky descritos anteriormente (**sección 4.1.**), el comportamiento semiconductor observado en las muestras fuera de tipo n, ya que estos compuestos son responsables de conferir dicha propiedad a la película pasiva formada [29-31].

4.2.3. Espectro de descomposición del Cr 2p

La **Figura V. 19** presenta los espectros de descomposición para el pico Cr 2p_{3/2} correspondiente a las dos muestras de Alloy 31 preparadas a 40 °C tras 1 h de pasivación a 0.8 V_{Ag/AgCl}.

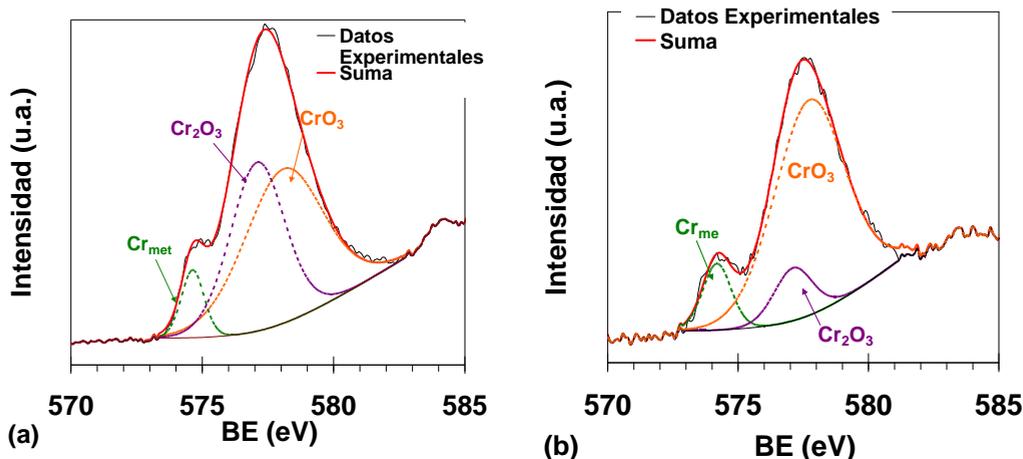


Figura V. 19. Espectro de descomposición del pico de fotoemisión del Cr 2p de las muestras de Alloy 31 preparadas a 40 °C y 0.8 V_{Ag/AgCl} en la disolución 0.06% KCl **(a)** y la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF **(b)**.

La forma de ambos diagramas es prácticamente idéntica y en ellos se han identificado tres picos, cuya suma se ajusta perfectamente al espectro de los datos experimentales. De acuerdo con la energía de enlace de cada uno de los picos detectados (**Tabla V. 8**) se han identificado los distintos compuestos presentes en la película pasiva, detallados en la **Figura V. 19**. El pico detectado a la menor energía de enlace corresponde al Cr en estado de oxidación cero, mientras que los picos a mayores energías de enlace se han identificado como los óxidos de Cr (III y VI).

La mayor contribución a los picos del espectro Cr 2p es la de los óxidos de cromo (Cr₂O₃ y CrO₃), tanto en la muestra tratada con la disolución 0.06% KCl (**Figura V. 19.a**) como en la tratada con la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF (**Figura V. 19.b**). Hay que destacar que, la contribución de los óxidos de Cr detectados en el espectro de la **Figura V. 19.a**, es prácticamente idéntica, indicando que las cantidades de Cr₂O₃ y CrO₃ serán muy

similares. La presencia de Cr_2O_3 es mucho mayor en las muestras tratadas con la disolución 0.06% KCl y es posiblemente el responsable del comportamiento semiconductor de tipo p observado en los diagramas de Mott-Schottky de la **Figura V. 7**, en los que se han identificado dos regiones bien diferenciadas, con una ligera pendiente negativa en la región I a partir del potencial de pasivación de $0.8 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

4.2.4. Espectro de descomposición del O 1s

Los espectros de descomposición para el pico del O 1s se muestran en la **Figura V. 20**. La suma de cada uno de los espectros obtenidos experimentalmente, se ha ajustado a la presencia de tres picos a distintas energías de enlace.

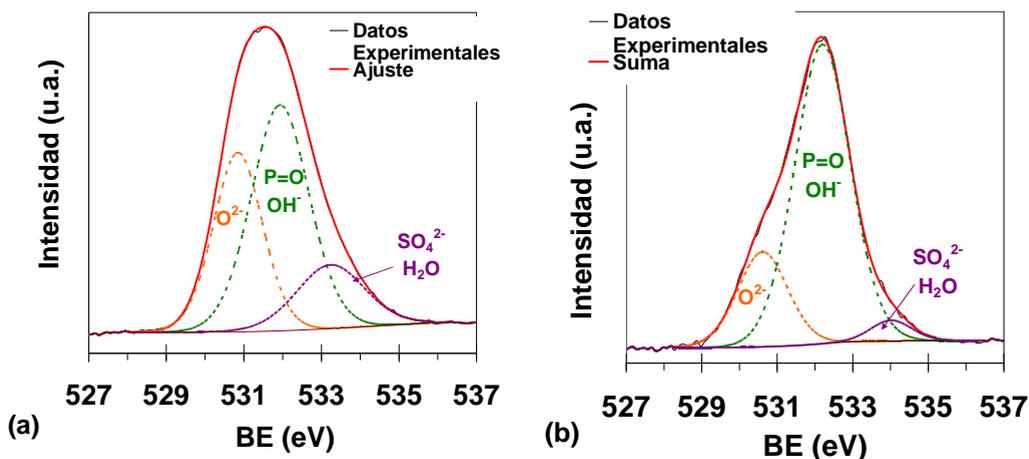


Figura V. 20. Espectros de descomposición de los picos de fotoemisión del O 1s de las muestras de Alloy 31 preparadas a $40\text{ }^\circ\text{C}$ y $0.8 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en la disolución 0.06% KCl (a) y la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF (b).

Tal como se indica en la **Figura V. 20**, el primer pico que aparece a la energía de enlace más baja ($530.4 - 530.8\text{ eV}$) corresponde a los iones O^{2-} y representa los enlaces de oxígeno en los óxidos [26, 68], el segundo pico con energía de enlace de $531.7 - 531.9\text{ eV}$ se ha identificado, en los casos en los que hay compuestos de hidróxidos en la estructura de la película pasiva [26, 66] como OH^- . Sin embargo en las muestras analizadas de Alloy 31 en este estudio, este pico se asocia más a los dobles enlaces de los fosfatos presentes en la disolución ($\text{P}=\text{O}$) [13, 69], ya que, las disoluciones de trabajo con las que se han tratado las

muestras contienen un 40 % en peso de H_3PO_4 . Y el tercer pico a una energía de enlace más elevada (533 – 533.5 eV) está originado por la adsorción del agua [68], así como también a la presencia de los iones SO_4^{2-} procedentes de la disolución [70]. Además, *Benzakour* [68] atribuyó el pico alrededor de los 533 eV al oxígeno en el $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ incorporado en el precipitado de fosfatos que se forma.

Así pues, la descomposición de los espectros de fotoemisión obtenidos por XPS del O 1s revela que, tanto los fosfatos como los sulfatos presentes en la disolución, son incorporados a la superficie pasivada del Alloy 31.

4.2.5. Espectro de descomposición del Mo 3d

Por último, la **Figura V. 21** muestra la descomposición del pico de fotoemisión del Mo 3d para las muestras tratadas en cada una de las disoluciones (disolución 0.06% KCl y disolución 0.06% KCl + 0.6% HF).

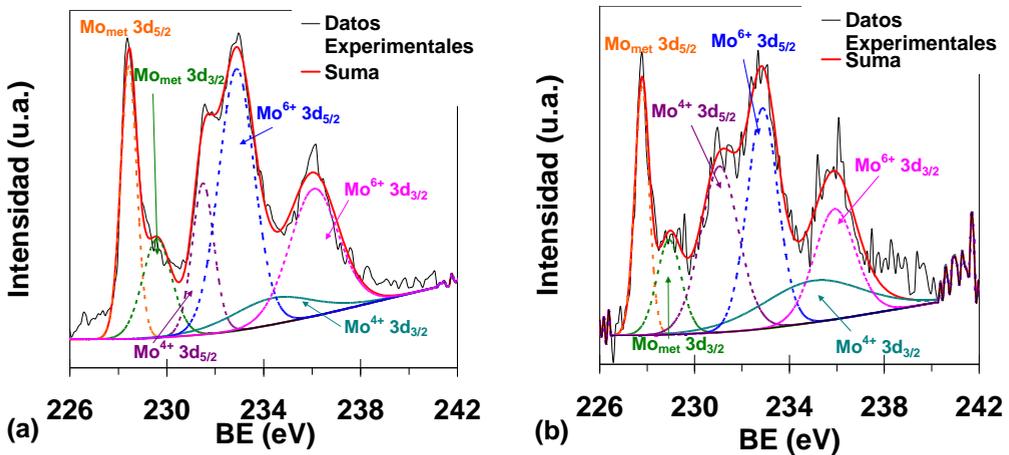


Figura V. 21. Espectros de descomposición del pico de fotoemisión del Mo 3d en las muestras de Alloy 31 preparadas a 40 °C y 0.8 $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en la disolución 0.06% KCl (a) y la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF (b).

Ambos espectros son prácticamente idénticos y corresponden a los niveles de energía Mo $3d_{3/2}$ y Mo $3d_{5/2}$, observándose la superposición de los distintos componentes identificados en el espectro.

Así pues, según estos espectros de fotoemisión del Mo 3d (**Figura V. 21**) y de acuerdo con la bibliografía (energías de enlace en la **Tabla V. 8**), el pico correspondiente al Mo^{6+} es en general, el que presenta mayor intensidad y una mayor área, tanto en la muestra tratada con la disolución 0.06% KCl como la de la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF. En este sentido pues, se concluye que el Mo^{6+} es la principal especie oxidada del molibdeno presente sobre la superficie del Alloy 31. El enriquecimiento de la película pasiva con Mo^{6+} [66, 70, 72, 75] se ha asociado, en la mayoría de los casos, a la mejora en la resistencia a la corrosión [75] y este sería en parte el responsable de la elevada resistencia a la corrosión observada por este acero inoxidable Alloy 31 (UNS N08031).

Respecto a los posibles compuestos de molibdeno, puesto que la mayor proporción de éste pertenece al hexavalente, hay dos posibles estados para el Mo^{6+} : MoO_3 y MoO_4^{2-} . Sin embargo, debido al alto contenido en Mo que posee el Alloy 31 en su composición, junto con las extremas condiciones ácidas de la disolución de trabajo ($\text{pH} \approx 0.4$) se favorece la formación del óxido insoluble MoO_3 [21, 32]. Este resultado está de acuerdo con lo observado para el comportamiento semiconductor de las películas pasivas, ya que, este compuesto es, en parte, el responsable del comportamiento semiconductor de tipo n [21, 30, 31], el cual ha sido detallado en la **sección 4.1**.

5. CONCLUSIONES

Los diagramas de Mott-Schottky obtenidos para las películas pasivas del Alloy 31 formadas en las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl describieron comportamientos muy similares en ambos casos. Esto es, se distinguieron dos regiones en aquellos diagramas registrados tras el tratamiento a 0.3, 0.5 y 0.8 $V_{Ag/AgCl}$, mientras que los obtenidos tras 1 $V_{Ag/AgCl}$ mostraron tres regiones. Por otro lado, todos los diagramas de la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF fueron divididos en dos regiones.

La región I en los diagramas M-S a 0.3 y 0.5 $V_{Ag/AgCl}$ en las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl se caracterizaron por poseer pendientes de prácticamente cero, y a 0.8 $V_{Ag/AgCl}$ las pendientes obtenidas fueron ligeramente negativas; mientras que, las regiones II revelaron en todos los casos un comportamiento semiconductor de *tipo n* con pendientes positivas, el cual se atribuyó a la presencia de MoO_3 , Fe_2O_3 así como al enriquecimiento en Cr como consecuencia de la película de óxidos más interna (Cr_2O_3). Mientras que, los diagramas correspondientes a 1 $V_{Ag/AgCl}$ revelaron dos características de estas películas pasivas. En primer lugar, la región I con pendientes negativas mostró un comportamiento típico de semiconductores de *tipo p* y, en segundo lugar, la tercera zona observada confirma el crecimiento de una capa de inversión como consecuencia de la proximidad de este potencial a la región transpasiva.

Respecto a los diagramas de la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF, la separación de las dos regiones se realizó atendiendo a un cambio en la pendiente de las representaciones. En los casos en los que se observó el cambio de pendiente positiva de una región a otra, se atribuyó a la presencia de un segundo nivel de donantes, de manera que, uno de ellos se encontraría muy cerca de la banda de conducción y el siguiente estaría por debajo de ésta.

Los ajustes de los tramos lineales obtenidos a partir de los datos experimentales, permitieron obtener la densidad de donantes en cada uno de los casos. En general, todas las disoluciones de trabajo mostraron la misma evolución de N_D con la temperatura y con el potencial. En las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl, en primer lugar el aumento de la temperatura provoca una mayor densidad de donantes como consecuencia de una mayor movilidad de los electrones sobre la película pasiva. En segundo lugar, el aumento del potencial de pasivación en general mostró dos tendencias; una disminución muy ligera de

N_D en los tramos de 0.3 a 0.8 $V_{Ag/AgCl}$, seguido de un aumento mucho más notable a 1 $V_{Ag/AgCl}$. Esta última situación justifica la aparición de la zona de inversión debido a la disolución transpasiva parcial. Mientras que en la disolución que contenía fluoruros (disolución 0.06% KCl + 0.6% HF), el aumento de N_D fue prácticamente observado, tanto con el potencial como con la temperatura, revelando así, unas mayores densidades de corriente sobre las películas pasivas.

Finalmente, el análisis de las composiciones de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31 mediante XPS, mostraron en general la presencia de Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MoO_3 y de óxidos de níquel (NiO y Ni_2O_3). Además, los resultados revelaron que los componentes de la disolución, especialmente fosfatos y sulfatos, están presentes en las películas pasivas analizadas, los cuales se han encontrado en la forma $Fe_2(SO_4)_3$. El espectro de descomposición del O 1s reveló los picos correspondientes a los dobles enlaces P=O de los fosfatos presentes, así como de los iones SO_4^{2-} . Finalmente, las muestras tratadas en la disolución 0.06% KCl + 0.6% HF han mostrado que, los iones fluoruro estaban presentes en la superficie.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Babic y M. Metikos-Hukovic, Semiconducting properties of passive films on AISI 304 and 316 stainless steels, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 358 (1993) 143-160.
- [2] Agatino Di Paola, Semiconducting properties of passive films on stainless steels, *Electrochimica Acta*, 34 (1989) 203-210.
- [3] Agatino Di Paola, Deepak Shukla y Ulrich Stimming, Photoelectrochemical study of passive films on stainless steel in neutral solutions, *Electrochimica Acta*, 36 (1991) 345-352.
- [4] N. B. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot y M. Cunha Belo, The electronic structure of passive films formed on stainless steels, *Corrosion Science*, 37 (1995) 1809-1822.
- [5] Y. X. Qiao, Y. G. Zheng, W. Ke y P. C. Okafor, Electrochemical behaviour of high nitrogen stainless steel in acidic solutions, *Corrosion Science*, 51 (2009) 979-986.
- [6] M. Metikos-Hukovic, R. Babic, Z. Grubac, Z. Petrovic y N. Lajci, High corrosion resistance of austenitic stainless steel alloyed with nitrogen in an acid solution, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2176-2183.
- [7] Elzbieta Sikora y Digby D. Macdonald, Defining the passive state, *Solid State Ionics*, 94 (1997) 141-150.
- [8] Janusz Sikora, Elzbieta Sikora y Digby D. Macdonald, The electronic structure of the passive film on tungsten, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 1875-1883.
- [9] F. Gaben, B. Vuillemin y R. Oltra, Influence of the chemical composition and electronic structure of passive films grown on 316L SS on their transient electrochemical behavior, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (2004) B595-B604.
- [10] HeonYoung Ha, HeeJin Jang, HyukSang Kwon y SungJoon Kim, Effects of nitrogen on the passivity of Fe-20Cr alloy, *Corrosion Science*, 51 (2009) 48-53.

- [11] T. L. Sudesh, S. Wijesinghe y Daniel J. Blackwood, Photocurrent and capacitance investigations into the nature of the passive films on austenitic stainless steels, *Corrosion Science*, 50 (2008) 23-34.
- [12] M. J. Carmezim, A. M. Simoes, M. F. Montemor y M. D. Cunha Belo, Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel, *Corrosion Science*, 47 (2005) 581-591.
- [13] Base de datos de XPS *Thermofisher Scientific*, <http://www.lasurface.com>, (2012).
- [14] J. F. Marco, Espectroscopías de electrones para análisis de superficies, CSIC, 2012.
- [15] W. P. Gomes y D. Vanmaekelbergh, Impedance spectroscopy at semiconductor electrodes: Review and recent developments, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 967-973.
- [16] J. Amri, T. Souier, B. Malki y B. Baroux, Effect of the final annealing of cold rolled stainless steels sheets on the electronic properties and pit nucleation resistance of passive films, *Corrosion Science*, 50 (2008) 431-435.
- [17] D. G. Li, J. D. Wang y D. R. Chen, Influence of potentiostatic aging, temperature and pH on the diffusivity of a point defect in the passive film on Nb in an HCl solution, *Electrochimica Acta*, 60 (2012) 134-146.
- [18] R. Degryse, W. P. Gomes, F. Cardon y J. Vennik, Interpretation of Mott-Schottky Plots Determined at Semiconductor-Electrolyte Systems, *Journal of the Electrochemical Society*, 122 (1975) 711-712.
- [19] B. Pettinge, HR. Schoppel, T. Yokoyama y H. Gerische, Tunnelling processes at highly doped ZnO-electrodes in aqueous electrolytes. 2. Electron exchange with valence band, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft Physical Chemistry Chemical Physics*, 78 (1974) 1024-1030.
- [20] N. E. Hakiki, M. D. Belo, A. M. P. Simoes y M. G. S. Ferreira, Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels - Influence of the alloying elements, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 3821-3829.

- [21] C. Escrivà-Cerdán, E. Blasco-Tamarit, D. García-García, J. García-Antón y A. Guenbour, Effect of potential formation on the electrochemical behaviour of a highly alloyed austenitic stainless steel in contaminated phosphoric acid at different temperatures, *Electrochimica Acta*, 80 (2012) 248-256.
- [22] Hiroaki Tsuchiya, Shinji Fujimoto, Osamu Chihara y Toshio Shibata, Semiconductive behavior of passive films formed on pure Cr and Fe–Cr alloys in sulfuric acid solution, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 4357-4366.
- [23] L. Freire, M. J. Carmezim, M. G. S. Ferreira y M. F. Montemor, The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 6174-6181.
- [24] C. O. A. Olsson y D. Landolt, Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1093-1104.
- [25] Zhicao Feng, Xuequn Cheng, Chaofang Dong, Lin Xu y Xiaogang Li, Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott-Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3646-3653.
- [26] S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, V. K. Mittal y H. S. Khatak, Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels, *Corrosion Science*, 49 (2007) 481-496.
- [27] G. Lothongkum, S. Chaikittisilp y A. W. Lothongkum, XPS investigation of surface films on high Cr-Ni ferritic and austenitic stainless steels, *Applied Surface Science*, 218 (2003) 203-210.
- [28] T. L. S. Wijesinghe y D. J. Blackwood, Characterisation of passive films on 300 series stainless steels, *Applied Surface Science*, 253 (2006) 1006-1009.
- [29] Xuequn Cheng, Xiaogang Li y CuiWei DU, Properties of passive film formed on 316L / 2205 stainless steel by Mott-Schottky theory and constant current polarization method, *Chinese Science Bulletin*, 54 (2009) 2239-246.

- [30] C. Sunseri, S. Piazza y F. Di Quarto, Photocurrent spectroscopy investigations of passive films on chromium, *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (1990) 2411-2417.
- [31] M. H. Dean y U. Stimming, The electronic properties of disordered passive films, *Corrosion Science*, 29 (1989) 199-211.
- [32] A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal y E. Matykina, Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behaviour of AISI 304 and 316 stainless steels in H₂SO₄, *Corrosion Science*, 50 (2008) 780-794.
- [33] M. F. Montemor, A. M. Simoes, M. G. S. Ferreira y M. D. C. Belo, The role of Mo in the chemical composition and semiconductive behaviour of oxide films formed on stainless steels, *Corrosion Science*, 41 (1999) 17-34.
- [34] H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami y K. Hashimoto, The corrosion behavior of amorphous Fe-Cr-Mo-P-C and Fe-Cr-W-P-C alloys in 6 M HCl solution, *Corrosion Science*, 33 (1992) 225-236.
- [35] M. W. Tan, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami y K. Hashimoto, The effect of air exposure on the corrosion behavior of amorphous Fe-8Cr-Mo-13P-7C alloys in 1 M HCl, *Corrosion Science*, 37 (1995) 1289-1301.
- [36] Se J. Ahn y Hyuk S. Kwon, Effects of solution temperature on electronic properties of passive film formed on Fe in pH 8.5 borate buffer solution, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3347-3353.
- [37] Mary H. Dean y Ulrich Stimming, Capacity of semiconductor electrodes with multiple bulk electronic states Part I. Model and calculations for discrete states, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 228 (1987) 135-151.
- [38] P. Schmuki, M. Beuchler, H. Boehni, R. Miller y L. J. Gauckler, Oxide Films on Metals and Alloys VII, *186th Meeting of Electrochemical Society, Miami Beach* (1994).

- [39] L. A. S. Ries, M. da Cunha Belo, M. G. S. Ferreira y I. L. Muller, Chemical composition and electronic structure of passive films formed on Alloy 600 in acidic solution, *Corrosion Science*, 50 (2008) 676-686.
- [40] K. S. Raja y D. A. Jones, Effects of dissolved oxygen on passive behavior of stainless alloys, *Corrosion Science*, 48 (2006) 1623-1638.
- [41] A. Fattah-alhosseini, M. A. Golozar, A. Saatchi y K. Raeissi, Effect of solution concentration on semiconducting properties of passive films formed on austenitic stainless steels, *Corrosion Science*, 52 (2010) 205-209.
- [42] A. Fattah-alhosseini, F. Soltani, F. Shirsalimi, B. Ezadi y N. Attarzadeh, The semiconducting properties of passive films formed on AISI 316 L and AISI 321 stainless steels: A test of the point defect model (PDM), *Corrosion Science*, 53 (2011) 3186-3192.
- [43] Elzbieta Sikora, Janusz Sikora y Digby D. Macdonald, A new method for estimating the diffusivities of vacancies in passive films, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 783-789.
- [44] Zhonglin Jiang, Xin Dai y Hugh Middleton, Investigation on passivity of titanium under steady-state conditions in acidic solutions, *Materials Chemistry and Physics*, 126 (2011) 859-865.
- [45] EunAe Cho, HyukSang Kwon y Digby D. Macdonald, Photoelectrochemical analysis on the passive film formed on Fe-20Cr in pH 8.5 buffer solution, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 1661-1668.
- [46] U. Stimming y J. W. Schultze, Capacity of passivated iron electrodes and band-structure of passive layer, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft Physical Chemistry Chemical Physics*, 80 (1976) 1297-1302.
- [47] N. E. Hakiki y M. D. Cunha Belo, Electronic structure of passive films formed on molybdenum-containing ferritic stainless steels, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 3088-394.

- [48] M. G. S. Ferreira, N. E. Hakiki, G. Goodlet, S. Faty, A. M. P. Simoes y M. Cunha Belo, Influence of the temperature of film formation on the electronic structure of oxide films formed on 304 stainless steel, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 3767-3776.
- [49] J. H. Kennedy y K. W. Freses, Flatband potentials and donor densities of polycrystalline alpha-Fe₂O₃ determined from Mott-Schottky plots, *Journal of the Electrochemical Society*, 125 (1978) 723-726.
- [50] Ying Yang, Liejin Guo y Hongtan Liu, Influence of fluoride ions on corrosion performance of 316L stainless steel as bipolar plate material in simulated PEMFC anode environments, *International Journal of Hydrogen Energy* (2011).
- [51] M. Reffass, R. Sabot, M. Jeannin, C. Berziou y Ph Refait, Effects of phosphate species on localised corrosion of steel in NaHCO₃+NaCl electrolytes, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 4389-4396.
- [52] E. Almeida, D. Pereira, M. O. Figueiredo, V. M. M. Lobo y M. Morcillo, The influence of the interfacial conditions on rust conversion by phosphoric acid, *Corrosion Science*, 39 (1997) 1561-1570.
- [53] Sandra R. Moraes, Domingo Huerta-Vilca y Artur J. Motheo, Corrosion protection of stainless steel by polyaniline electrosynthesized from phosphate buffer solutions, *Progress in Organic Coatings*, 48 (2003) 28-33.
- [54] R. L. Jones y J. Stewart, The kinetics of corrosion of e-glass fibres in sulphuric acid, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (2010) 2433-2436.
- [55] A. A. Hermas y M. S. Morad, A comparative study on the corrosion behaviour of 304 austenitic stainless steel in sulfamic and sulfuric acid solutions, *Corrosion Science*, 50 (2008) 2710-2717.
- [56] Y. Wang, S. L. Jiang, Y. G. Zheng, W. Ke, W. H. Sun y J. Q. Wang, Electrochemical behaviour of Fe-based metallic glasses in acidic and neutral solutions, *Corrosion Science*, 63 (2012) 159-173.

- [57] S. A. A. El-Maksoud, The effect of hexadecyl pyridinium bromide and hexadecyl trimethyl ammonium bromide on the behaviour of iron and copper in acidic solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 565 (2004) 321-328.
- [58] M. A. Ameer, A. M. Fekry y F. E.-T. Heakal, Electrochemical behaviour of passive films on molybdenum-containing austenitic stainless steels in aqueous solutions, *Electrochimica Acta*, 50 (2004) 43-49.
- [59] S. J. Pang, T. Zhang, K. Asami y A. Inoue, Bulk glassy Fe-Cr-Mo-C-B alloys with high corrosion resistance, *Corrosion Science*, 44 (2002) 1847-1856.
- [60] Michael Pagitsas, Aggeliki Diamantopoulou y Dimitra Sazou¹, General and pitting corrosion deduced from current oscillations in the passive-active transition state of the Fe/H₂SO₄ electrochemical system, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 4163-4179.
- [61] G. T. Burstein y R. M. Souto, Observations of localised instability of passive titanium in chloride solution, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 1881-1888.
- [62] Li Liu, Ying Li y Fuhui Wang, Influence of grain size on the corrosion behavior of a Ni-based superalloy nanocrystalline coating in NaCl acidic solution, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 2453-2462.
- [63] P. C. Pistorius y G. T. Burstein, Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate, *Corrosion Science*, 33 (1992) 1885-1897.
- [64] B. Hammouti, K. Bekkouche y S. Kertit, Corrosion of steel in isoacidic 5.5 M H₃PO₄ solutions, *Bulletin of Electrochemistry*, 14 (1998) 49-51.
- [65] L. V. Taveira, M. F. Montemor, M. Cunha Belo, M. G. Ferreira y L. F. P. Dick, Influence of incorporated Mo and Nb on the Mott-Schottky behaviour of anodic films formed on AISI 304L, *Corrosion Science*, 52 (2010) 2813-2818.
- [66] H. Luo, C. F. Dong, K. Xiao y X. G. Li, Characterization of passive film on 2205 duplex stainless steel in sodium thiosulphate solution, *Applied Surface Science*, 258 (2011) 631-639.

- [67] K. Varga, P. Baradlai, W. O. Barnard, G. Myburg, P. Halmos y J. H. Potgieter, Comparative study of surface properties of austenitic stainless steels in sulfuric and hydrochloric acid solutions, *Electrochimica Acta*, 42 (1997) 25-35.
- [68] Jaouad Benzakour y Ahmed Derja, Characterisation of the passive film on iron in phosphate medium by voltammetry and XPS measurements, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 437 (1997) 119-124.
- [69] G. D. Khattak, M. A. Salim, A. S. Al-Harhi, David J. Thompson y L. E. Wenger, Structure of molybdenum-phosphate glasses by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), *Journal of Non-Crystalline Solids*, 212 (1997) 180-191.
- [70] Ray Monali y V.B.Singh, Effect of sulfuric acid on corrosion and passivation of 316 SS in organic solution, *Journal of the Electrochemical Society*, 158 (2011) C359-C368.
- [71] Neal Fairley, CasaXPS Manual. 2.3.15 Introduction to XPS and AES. En: Casa Software Ltd (ed), 2009.
- [72] E. De Vito y P. Marcus, XPS Study of Passive Films Formed on Molybdenum-implanted Austenitic Stainless Steels, *Surface and Interface Analysis*, 19 (1992) 403-408.
- [73] I. Sekine, H. Usui, S. Kitagawa, M. Yuasa y L. Silao, The effect of fluoride ions on the corrosion of steel materials in H₂SO₄ and CH₃COOH solutions, *Corrosion Science*, 36 (1994) 1411-1424.
- [74] Wendy Fredriksson y Kristina Edström, XPS study of duplex stainless steel as a possible current collector in a Li-ion battery, *Electrochimica Acta*, 79 (2012) 82-94.
- [75] W. Y. Lai, W. Z. Zhao, Z. F. Yin y J. Zhang, Electrochemical and XPS studies on corrosion behaviours of AISI 304 and AISI 316 stainless steel under plastic deformation in sulphuric acid solution, *Surface and Interface Analysis*, 44 (2011) 505-512.

CAPÍTULO VI

Caracterización del cordón de soldadura
mediante técnicas micro-electroquímicas

1. INTRODUCCIÓN

Las microceldas de base capilar son herramientas muy convincentes para la investigación electroquímica de superficies en el rango de micras. Estas herramientas pueden aplicarse en el ámbito de las técnicas electroquímicas comúnmente utilizadas, como son medidas de potencial, control potencioestático, barridos de potencial y espectroscopía de impedancia electroquímica [1].

Una de las diferencias más importantes entre los sistemas a escala micro y macro es que, el transporte de masa en los sistemas micro es mayor. De este modo, la disminución del área superficial en los sistemas micro provoca una reducción en la capacitancia de la doble capa y obviamente, se reduce la magnitud de la corriente que pasa a través de la superficie del electrodo [2], por lo que se pueden medir corrientes pequeñas en el rango de unos pocos nA e incluso pA.

Los sistemas a micro-escala permiten el estudio microscópico de áreas superficiales y la evaluación directa de los mecanismos de iniciación de la corrosión localizada. Además, si la microcelda se modifica, puede llegar a evaluarse y a monitorizar parámetros adicionales, como son el pH, la temperatura, el estrés mecánico y la velocidad de circulación del electrolito [3]. A pesar de las numerosas posibilidades que ofrecen estas técnicas de micro-capilaridad, existen ciertos inconvenientes [4], por lo que en algunas ocasiones puede hacer que su aplicación sea dificultosa [1, 5]. Algunas de las limitaciones más importantes [4, 5] son: la resolución del potencioestado, la resistencia óhmica, especialmente en disoluciones de baja conductividad y concentraciones, derrames y bloqueo del capilar debido a la oxidación o reducción de productos, tales como oxígeno y protones.

La corrosión localizada de soldaduras en aceros inoxidable puede ser un serio problema, el cual debe tenerse muy en cuenta, y en ese sentido, se han publicado numerosos estudios enfocados a esta problemática [6-9]. El problema más frecuentemente encontrado con las soldaduras de los aceros inoxidable es el relacionado con la sensibilización de la microestructura en la zona afectada por el calor (*HAZ* por sus siglas en inglés "heat affected zone"), la cual conduce a una corrosión intergranular (*IGC*) [6]. La corrosión intergranular es un fenómeno bien conocido, que se encuentra como resultado de la precipitación de carburos y otras fases intermetálicas en los límites de grano durante el

calentamiento de las muestras, dentro del rango de temperaturas de sensibilización, típicamente entre 400 y 900 °C [6]. Sin embargo, el uso de la técnica de difusión de soldadura en un acero inoxidable austenítico reveló que no precipitaron carburos de cromo en los límites de grano en las juntas de soldadura de difusión (*DBJ* por las siglas de "Diffusion Bounding Joints") [7]. Así pues, estos resultados indicaron que estas juntas tienen una mayor resistencia a la corrosión intergranular que la correspondiente del material base. Esto es, principalmente debido al hecho de que esta técnica de soldadura por difusión puede favorecer la aparición de límites en los que hay una baja coincidencia de sitios reticulares, de este modo las muestras tratadas con esta técnica juegan un papel muy importante en la resistencia a la corrosión intergranular [7]. Además del fenómeno asociado con el HAZ, la estructura en bruto de la zona metálica soldada también posee problemas adicionales relacionados con el comportamiento a la corrosión. En este sentido, la micro-segregación de Cr-Mo y el alto contenido en ferrita de las líneas de difusión y la subzona, en la que el metal ha sido fundido pero no ha sido mezclado correctamente con el metal de relleno, también modifica el comportamiento corrosivo [8, 9].

Como resultado de las soldaduras en los aceros inoxidables, además de los anteriormente citados, también se pueden inducir otros tipos de mecanismos como son: corrosión interdendrítica, por picadura y galvánica [8-12]. Todos estos mecanismos de corrosión han sido principalmente estudiados mediante la utilización de experimentos a escala macro, en los que los electrodos de trabajo están en el rango de los $\text{mm}^2 - \text{cm}^2$ [13, 14]. Sin embargo, todos estos procesos tienen lugar como consecuencia de procesos que se dan a escala mucho más pequeña, motivo por el cual es de gran ventaja poder desarrollar equipos experimentales que permitan realizar experimentos a escala micro, los cuales requieran áreas de trabajo mucho más pequeñas [6]. En este contexto, los métodos micro-electroquímicos son técnicas potentes en el estudio de procesos localizados sobre pequeñas áreas de materiales pasivos, celdas microgalvánicas, etc. [15-21].

En el desarrollo de la presente Tesis Doctoral se han utilizado dos técnicas distintas para evaluar el comportamiento electroquímico a escala micro, de muestras de acero inoxidable austenítico soldado, éstas fueron la *Scanning Droplet Cell (SDC)* y el *Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)*.

1.1. SCANNING DROPLET CELL (SDC)

El sistema de *SDC* es una técnica que limita un líquido en contacto con la superficie de la muestra, para medir las reacciones electroquímicas y de corrosión sobre una región limitada de la muestra. Dentro de esta región, la gota es en efecto, la que realiza el contacto con la muestra ofreciendo la capacidad de determinar en esta área la actividad electroquímica y limitando el estudio micro-electroquímico, exclusivamente a esta área de la muestra.

La técnica *SDC* permite posicionar una pequeña gota de electrolito sobre la superficie de la muestra, a través del capilar automático, el cual se encuentra en un cabezal de PTFE como se muestra en la **Figura VI. 1**. De ese modo, la gota depositada sobre la superficie es la responsable del contacto eléctrico de los electrodos auxiliar y trabajo a través del electrolito.

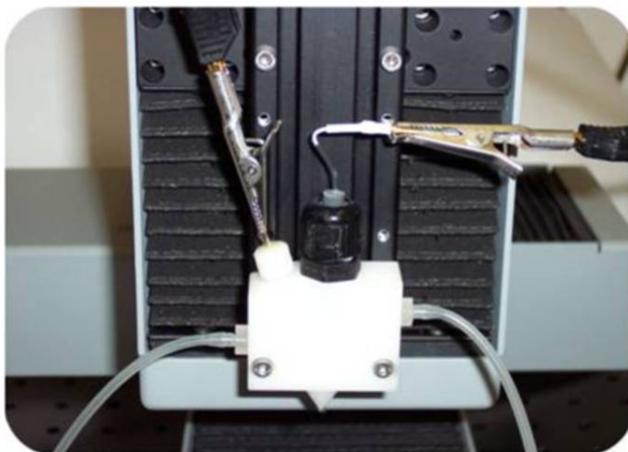


Figura VI. 1. Imagen del cabezal de PTFE de la *Scanning Droplet Cell*.

Esta técnica de estudio electroquímico de barrido permite realizar métodos de investigación in-situ, mediante la utilización de técnicas electroquímicas típicas, como son líneas de escaneo, mapeo de áreas, pulsos potencioestáticos en etapas, así como medidas a circuito abierto.

Además, una característica adicional de este sistema *SDC* es que posee un sistema de bombeo de fluido, el cual se puede controlar mediante una bomba peristáltica con el fin de modificar la velocidad de circulación del electrolito sobre la superficie de la muestra. Esto permite realizar medidas estándar en función de la velocidad de circulación del fluido y, de ese modo se añade la capacidad de poder eliminar cualquier producto de reacción en la superficie de la muestra, consiguiendo así un aporte constante de disolución nueva en la microcelda.

1.2. SCANNING ELECTROCHEMICAL MICROSCOPY (SECM)

La microscopía electroquímica de barrido (*SECM*), basada en el uso de microelectrodos como sensores locales, ofrece una poderosa herramienta para caracterizar la transferencia de carga y materia a través de distintas interfaces [22-25]. Esta técnica muestra una gran resolución espacial, pudiendo ser aplicable a superficies aislantes [26-29] o conductoras [30] cuando se utiliza en el modo feedback. Para ello se emplean ultramicroelectrodos (UME) con un diámetro que se encuentra normalmente entre las 50 micras y unos pocos nanómetros como micropuntas en modo amperométrico o potenciométrico para escanear la superficie a estudiar. La microscopía electroquímica de barrido supone, por tanto, una herramienta extremadamente útil a la hora de detectar actividad electroquímica localizada, diferencias en la actividad electroquímica entre distintas zonas de una misma muestra o cambios en la topografía de la misma.

Existen diversos modos de operación para la microscopía electroquímica de barrido, pero el más útil y empleado es el modo feedback. En este modo se mide la corriente en la punta del microelectrodo, corriente causada por la conversión de una especie redox presente en la disolución, a la cual se le denomina intermedio o mediador. Dicha corriente se produce cuando la micropunta se mantiene a un potencial constante. A partir de esta señal y con el escaneo de la micropunta sobre la superficie se genera una imagen de la misma. De manera general cuando el microelectrodo se encuentra en el seno de la disolución y lo suficientemente alejado del sustrato, es la difusión hemisférica del mediador a la superficie del disco del microelectrodo quien controla la corriente en la prueba. La corriente límite se determina en estado estacionario en el seno de la disolución. Cuando el microelectrodo se aproxima a la superficie objeto del estudio, la cercanía y las propiedades de la superficie comienzan a afectar de manera notable al comportamiento electroquímico

de la prueba. Generalmente si la superficie es no conductora se produce un efecto de feedback negativo (**Figura VI. 2.a**) como consecuencia del bloqueo por parte de la superficie de la difusión de la especie redox a la superficie del microelectrodo. En este caso se produce un descenso en la lectura de la corriente de la prueba. Sin embargo, cuando la superficie es conductora pueden suceder dos cosas: o bien que la superficie facilite la regeneración de la especie redox de modo que se incremente la presencia de dicha especie en la superficie del microelectrodo y la corriente medida se incremente (feedback positivo, **Figura VI. 2.b**), o bien que la superficie estudiada participe de la misma reacción que el microelectrodo provocando un feedback negativo mucho mas rápido que en la superficie no conductora.

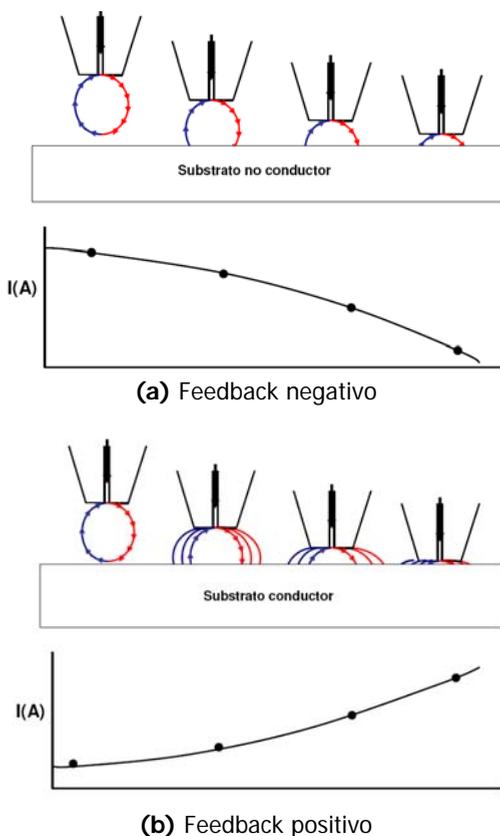


Figura VI. 2. Esquema representativo de los efectos de feedback **(a)** negativo o **(b)** positivo cuando el ultramicroelectrodo se acerca a una superficie aislante o a una superficie conductora, respectivamente.

Los efectos de feedback positivo o negativo son fuertemente dependientes de la distancia a la superficie de la muestra a estudiar; motivo por el cual es importante establecer la distancia de trabajo más adecuada, mediante la realización de curvas de aproximación. En las curvas de aproximación, el microelectrodo se va acercando a la superficie a estudiar mientras se registra la corriente. De manera general, la distancia a la cual se produce una caída de la corriente registrada del 75 % se considera como distancia de trabajo. En otros casos cuando se desea ver la diferencia entre dos materiales se selecciona la distancia de trabajo como aquella en que en las curvas de aproximación se produce la máxima diferencia entre los mismos.

2. OBJETIVO

El objetivo de este capítulo es el de estudiar las diferencias que se producen en la reactividad de la superficie del acero inoxidable altamente aleado (UNS N08031) como consecuencia del proceso de soldeo. La actividad sobre la superficie del acero en contacto con el electrolito, se evalúa mediante técnicas electroquímicas de barrido de escala micro de dos tipos: *Scanning Droplet Cell* y *Scanning Electrochemical Microscopy*.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES Y PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO

Los electrodos de trabajo utilizados en esta parte del estudio, han sido obtenidos de dos planchas de acero inoxidable Alloy 31 unidas mediante la técnica de soldadura TIG. El Alloy 31 fue utilizado como material base, mientras que el material de aporte para la soldadura fue una aleación Cr-Ni denominada UNS N06059. En la **Tabla VI. 1** se resumen las composiciones químicas de las dos aleaciones utilizadas para fabricar las probetas utilizadas en esta parte del estudio.

Tabla VI. 1. Composición química (% en peso) de las aleaciones utilizadas para fabricar las probetas utilizadas en esta parte del estudio.

Elemento (%)	UNS N08031 (Alloy 31)	UNS N06059 (Alloy 59)
Cr	26.75	22.65
Ni	31.85	60.58
Mn	1.50	0.15
Si	0.10	0.03
Mo	6.60	15.40
Cu	1.21	-----
Fe	31.43	0.58
S	0.002	0.002
P	0.017	0.003
C	0.005	0.002
N	0.193	-----
Al	-----	0.160
Co	-----	0.04

La **Figura VI. 3.(a)** muestra las dos planchas de Alloy 31, de dimensiones 15 x 11.5 x 0.55 cm, las cuales fueron soldadas con la aleación Cr-Ni mediante el proceso de soldeo TIG. Este método de soldadura utiliza como fuente de energía el arco eléctrico que se establece entre un electrodo no consumible de wolframio (también denominado tungsteno) y la pieza a soldar; mientras que un gas inerte (Ar) protege el baño de fusión [31]. La función principal del gas protector es la de evitar que el metal a altas temperaturas, el baño de fusión y el electrodo se oxiden o contaminen con impurezas.

A partir de esta plancha soldada se obtienen las probetas a ensayar, las cuales se obtuvieron cortando la parte central de la plancha mediante la técnica de chorro de agua (**Figura VI. 3.(b)**). Esta técnica de corte no afecta a la estructura de los materiales, ya que durante el proceso no calienta las muestras ni las deforma.

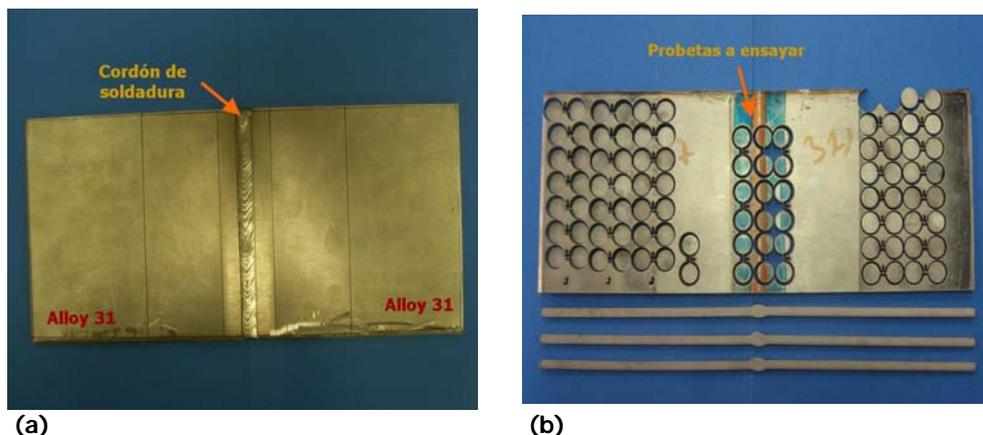


Figura VI. 3. (a) Planchas de Alloy 31 soldadas mediante el proceso de soldadura TIG. (b) Probetas obtenidas tras cortar las planchas con el proceso de corte mediante chorro de agua.

Las probetas que se utilizan para ensayar son chapas macizas de 10 mm de diámetro y 5 mm de espesor, de manera que el área del electrodo expuesta a la disolución es de 0.785 cm^2 . Una vez obtenidas estas probetas del material a ensayar, las chapas se embuten utilizando una resina de tipo fenólico y una prensa hidráulica, donde se somete la resina a la presión y a la temperatura de conformado adecuadas. En la **Figura VI. 4** se presenta un esquema de los electrodos de trabajo utilizados en esta parte del estudio a escala micro.

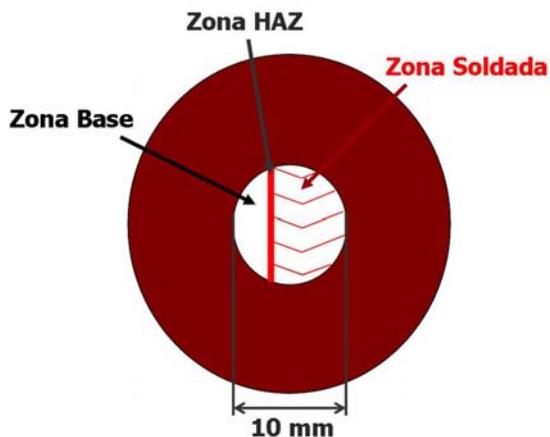


Figura VI. 4. Esquema de una probeta del acero inoxidable Alloy 31 soldado con Alloy 59, embutida con resina fenólica para el estudio electroquímico a escala micro.

En dicho esquema se muestra la parte de la resina en color rojo y en la zona central se encuentra la probeta del acero a ensayar. Sobre la probeta se esquematizan las diferentes zonas: *Zona Base* correspondiente al material base Alloy 31, *Zona Soldada* es el cordón de soldadura, y la *Zona HAZ* corresponde a la zona afectada por el calor durante el proceso de soldeo. Esta es la configuración de los electrodos de trabajo utilizados en los ensayos micro-electroquímicos.

Con las probetas embutidas en la resina, se procede a preparar la superficie de las muestras mediante el proceso de pulido. Para ello se emplean lijas de carburo de silicio de grado 500, 1000, 2400 y 4000, siguiendo el mismo procedimiento que el descrito en el **Capítulo II**. Tras este proceso de desbastado, se procede a pulir las muestras con alúmina en dos pasos: en primer lugar utilizando alúmina de 5 micras y después de 1 micra. Finalmente, las muestras se limpiaron con agua destilada y etanol y secadas con aire caliente.

La colocación de los electrodos de trabajo en ambos dispositivos experimentales utilizados fue muy similar, ya que, en ambos casos tras la colocación de las probetas es necesario nivelar la superficie. Este aspecto es muy importante para el funcionamiento de las técnicas micro-electroquímicas, ya que hay que tener en cuenta una distancia óptima entre la punta de la *SDC*, o bien la punta del microelectrodo en el caso del *SECM*, y la muestra a analizar con el fin de obtener resultados más precisos y de no dañar el microelectrodo o la punta de la *SDC*.

3.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES

Antes de empezar a trabajar con las técnicas micro-electroquímicas, se realizó un análisis de la microestructura de cada uno de los materiales utilizados en este Capítulo. Este estudio previo permitirá conocer la microestructura y la influencia del tratamiento térmico en la microestructura del metal al ser sometido éste a una operación de soldeo. Así pues, el comportamiento micro-electroquímico obtenido en cada caso puede ser relacionando con los cambios microestructurales.

Las etapas seguidas para la caracterización microestructural del material base y del material soldado se distinguieren en:

- **Desbaste:** es el primer paso en la preparación superficial de las muestras. Consiste en eliminar las deformaciones y defectos que se pudieran haber formado en la confección de las probetas metálicas, mediante fricción con material abrasivo. El abrasivo empleado es papel esmeril de carburo de silicio y el equipo utilizado fue una lijadora *Struers Labopol-21*.

El desbaste se realiza sometiendo al material a un lijado con papel SiC de distintos tamaños, desde 1000 hasta 4000. En la última etapa de desbaste, la muestra se pule con pasta de diamante de dos grados distintos 3 y 1 μm utilizando un disco especial para ello. Durante esta última etapa, se utilizó alcohol para humedecer la superficie sobre la lija.

- **Ataque:** comprende los procesos empleados para revelar las características estructurales del material que no son evidentes en estado pulido. Tras el pulido, la superficie puede mostrar aspectos estructurales como grietas, poros, pero la microestructura precisa de un ataque para ser visible.

Respecto a los tipos de ataque (etching), existen distintos tipos, los cuales pueden ser químicos o electrolíticos. La selectividad de los etching electrolíticos es excelente, haciéndolos ideales para metalografías cuantitativas, especialmente si se va a utilizar análisis de imagen. Los etchings electroquímicos producen un ataque uniforme, son fáciles de controlar y proporcionan resultados reproducibles, aunque al mismo tiempo, deben ser cuidadosamente controlados, tanto el tiempo como el voltaje, la densidad de corriente y la composición del reactivo

- **Visualización:** La visualización de la microestructura de los materiales se realizó, tras el ataque, mediante el *Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)* y *Energías Dispersivas de Rayos X (EDX)*.

Siguiendo estas etapas principales se procedió, en primer lugar, a caracterizar la microestructura del material base (Alloy 31). Para ello se realizó un etching electrolítico en

una disolución de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) al 10% en peso. La microestructura fue revelada tras aplicar 5 V durante 75 segundos, a continuación se sumergió en metanol y fue secada con aire caliente.

En la **Figura VI. 5** se muestra la microestructura del Alloy 31 fotografiada mediante el *SEM* con el modo de electrones retrodispersados. En esta imagen se revelan claramente los granos equiaxiales de austenita típicos de este tipo de acero inoxidable. Estos granos austeníticos corresponden a una solución sólida de uno o más elementos de la aleación en una estructura de hierro gamma (variedad alotrópica del hierro que cristaliza en la red cúbica centrada en las caras). La estructura del Alloy 31 presenta una sola fase, ya que los granos que se observan en la **Figura VI. 5** están débilmente diferenciados por su tonalidad y no por la forma y textura, lo cual significa que son granos que corresponden a la misma fase pero con distinta orientación cristalina. Además, esta imagen revela perfectamente el borde de grano, evidenciando la forma poligonal característica de estos granos equiaxiales, aunque también es cierto que, el ataque no consigue revelar todos los bordes de granos por igual debido a las distintas orientaciones cristalinas mencionadas.

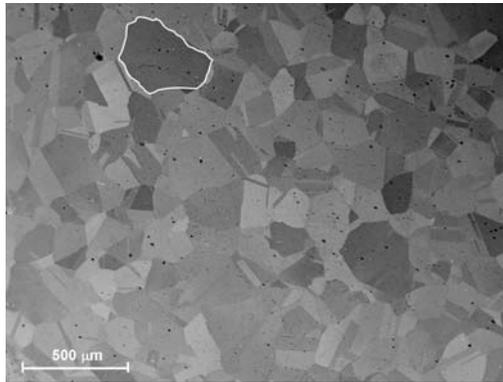


Figura VI. 5. Micrografía del material base (Alloy 31) obtenido mediante *SEM* en el modo de electrones retrodispersados tras el etching electroquímico con ácido oxálico (200X).

En segundo lugar, para revelar la microestructura de la soldadura realizada mediante la técnica de soldeo TIG, se realizó un etching electrolítico en una disolución de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) al 10% en peso. La muestra fue sumergida en la disolución y se le aplicó un potencial de 6 V durante 90 segundos [32, 33]. Tras este tratamiento, la muestra

fue lavada con agua y secada con aire caliente antes de ser observada mediante microscopía óptica y electrónica.

La **Figura VI. 6** muestra las micrografías del material soldado obtenidas mediante microscopía óptica convencional **(a)** y mediante microscopía electrónica de barrido *SEM* **(b)** con el modo de electrones secundarios.

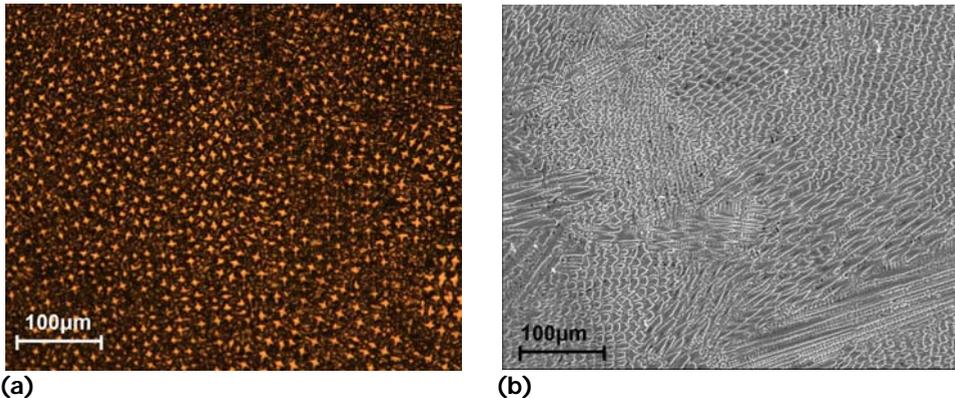


Figura VI. 6. Micrografía de la zona de la soldadura realizada mediante procedimiento TIG atacado con ácido oxálico 10%, 6 V, 90 s. **(a)** Imagen obtenida en el microscopio óptico (100X). **(b)** Imagen obtenida en el *SEM* mediante electrones secundarios (200X).

El Alloy 31 contiene un elevado contenido en Níquel (31.85%), el cual tiene efecto gammágeno, contribuyendo así a estabilizar la austenita. Además, como consecuencia de que este acero inoxidable es soldado con una aleación Cr-Ni con un 60.50% de Ni; la aleación resultante tras el proceso de soldadura, conserva la estructura austenítica a temperatura ambiente. Sin embargo, los granos equiaxiales que se observaban en el Alloy 31 pasan a ser granos dendríticos típicos de la solidificación de los metales, tras el proceso de la soldadura. Tanto en la imagen obtenida mediante el microscopio óptico (**Figura VI. 6.(a)**) como la realizada con el *SEM* (**Figura VI. 6.(b)**) se observan las dendritas típicas del material soldado, aunque en esta última imagen se pueden diferenciar, además las distintas orientaciones que han adquirido los granos tras el proceso de soldeo.

Durante el proceso de soldadura de los materiales, se produce una segregación de elementos, tales como Cr y Mo. Esta segregación de elementos conduce a la formación de

precipitados, los cuales se forman normalmente en los límites de grano del metal. Así pues, con el objetivo de poder observar estos precipitados, se realizó un etching químico a la muestra, el cual consistió en una disolución de ácido nítrico (15 ml HNO_3 + 5 ml CH_3OH + 85 ml H_2O) [32, 33]. Al tratarse de un etching químico, el revelado de los precipitados se realiza por simple inmersión de la muestra en la disolución de ácido nítrico, durante unos 120 segundos. Tras este tratamiento, la muestra es lavada y secada con aire, antes de su observación en el *SEM*.

En la **Figura VI. 7** se muestra la imagen de la microestructura del Alloy 31 soldado mediante el proceso TIG, tras el tratamiento químico, en la que se revelan los límites de grano y se distinguen las zonas en las que se han depositado los precipitados, esto es, en los límites de grano, tal como se ha apuntado anteriormente.

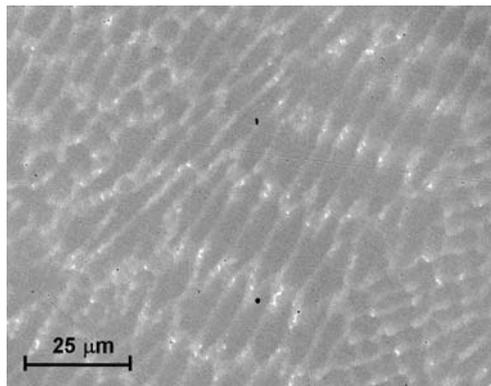


Figura VI. 7. Micrografía de la zona de la soldadura (electrones retrodispersados) de tipo TIG atacada durante 120 s con 15 ml HNO_3 +5 ml CH_3OH +85 ml H_2O (500X).

Además, para analizar los elementos presentes en cada una de las zonas observadas en esta micrografía (**Figura VI. 7**), se realizó un análisis de *Energías Dispersivas por Rayos X (EDX)*. Los resultados de este análisis se resumen en la **Tabla VI. 2**, en la que se comprueba que los bordes de grano (zonas blanquecinas en la **Figura VI. 7**) se han enriquecido en Cr y Mo, mientras que el interior del grano se ha empobrecido en estos elementos.

Tabla VI. 2. Composiciones de Cr y Mo (% en peso) obtenidas a partir del análisis por energías dispersivas de rayos X (*EDX*).

	Cromo (%)	Molibdeno (%)
General	24.02	13.05
Interior grano	23.35	11.43
Borde grano	25.46	26.51

De acuerdo con los resultados mostrados en la **Tabla VI. 2**, el contenido en Cr y Mo es algo inferior dentro del grano que al analizar la superficie general. Sin embargo, el aumento de estos elementos en el borde de grano (precipitados blancos) es significativo sobre todo para el molibdeno, ya que el contenido extra de cromo en los bordes de grano es de un 2.11% y el de molibdeno es de 15.08%.

Así pues, se puede comparar los resultados obtenidos para el material base (**Figura VI. 5**) con el material soldado (**Figura VI. 6**) y se puede concluir que, el tratamiento térmico al que es sometida la aleación durante la soldadura, no sólo produce un cambio en la morfología de sus granos, sino también conlleva la segregación de elementos de aleación en los bordes de grano, tal como lo han revelado los resultados obtenidos por *EDX* (**Tabla VI. 2**).

3.3. DISOLUCIÓN Y CONDICIONES DE TRABAJO

La disolución de trabajo utilizada para los ensayos electroquímicos a escala micro, fue una disolución de NaCl 35 g/l. Esta disolución fue empleada para los ensayos realizados tanto en el *SDC* como en el *SECM* y la elección de esta disolución radica en el hecho de que, se trata de un medio estándar, el cual ha sido ampliamente utilizado en la caracterización del comportamiento electroquímico de diferentes materiales [1, 5, 34].

Las condiciones de trabajo empleadas en los equipos de escaneo micro-electroquímicos (*SDC* y *SECM*) han sido a temperatura ambiente y, las disoluciones no se nitrogenaron ya que los ensayos se hacen con la celda abierta al ambiente y el intermedio seleccionado es el oxígeno disuelto en la disolución. En este sentido, el oxígeno es el

componente que está presente en todas las reacciones de corrosión y que no se produce en ambientes inertes.

3.4. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Los equipos de escaneo micro-electroquímicos utilizados en esta sección de la Tesis fueron, la *Scanning Droplet Cell (SDC)* y el *Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)*, tal como se ha apuntado anteriormente.

3.4.1. Scanning Droplet Cell (SDC)

La celda electroquímica *SDC* utilizada para esta parte del estudio, fue un módulo *SDC* acoplado a una estación electroquímica de barrido de *Uniscan* con un bipotenciostato. En la **Figura VI. 8** se muestra de forma esquemática la disposición de los electrodos y el funcionamiento del cabezal utilizado en este módulo *SDC*.

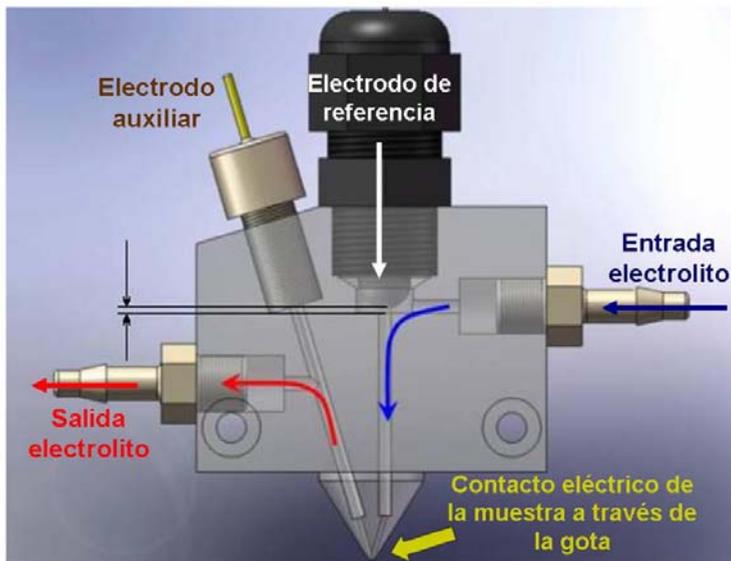


Figura VI. 8. Esquema de circulación del fluido y disposición de los electrodos en el cabezal de PTFE de la *Scanning Droplet Cell*.

Tal como se adelantó en la **sección 1.1**, el área humedecida actúa como electrodo de trabajo y en el interior del cabezal se encuentran los electrodos de referencia y auxiliar,

los cuales se encuentran eléctricamente conectados a la superficie en estudio a través del electrolito que circula a su través y de la gota que moja el área específica de la muestra que va a ser investigada (**Figura VI. 8**). Esta área se determina de forma aproximada a partir del radio del capilar, el cual es de 500 μm y asumiendo que la superficie de contacto de la gota es de unos 1000 μm , el área de contacto del líquido es de aproximadamente 0.7854 mm^2 . Por otra parte, la pequeña distancia entre el electrodo auxiliar y la muestra, permite obtener elevadas densidades de corriente debido a la baja resistencia óhmica que existe entre ellos. La gota del electrolito depositada sobre la muestra es entonces barrida sobre la superficie del material, con el fin de escanear a alta resolución el área que desea analizarse.

El electrodo de referencia utilizado fue un microelectrodo de Ag/AgCl con una disolución 3M KCl, y el electrodo auxiliar fue un microelectrodo de platino. La velocidad de circulación del fluido fue constante para todas experiencias realizadas en este equipo, manteniendo la posición de la bomba en una situación tal que, la circulación del fluido fue de 0.62 ml/min.

3.4.2. Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)

Para la realización de los ensayos en la segunda parte de este capítulo, se utilizó un *SECM SENSOLYTICS* con un bipotenciostato *AUTOLAB*. En la **Figura VI. 9** se presenta una imagen de *SECM* empleado.

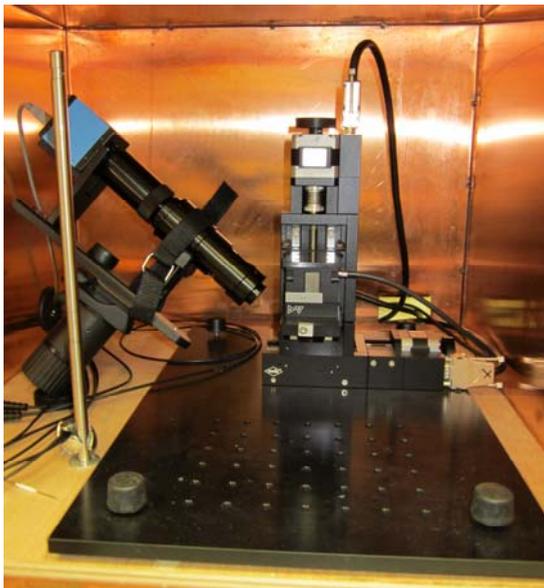


Figura VI. 9. *Scanning Electrochemical Microscopy SENSOLYTICS* empleado para los barridos micro-electroquímicos del Alloy 31 en la disolución 35 g/l de NaCl.

El electrodo de referencia empleado en este equipo, también fue un microelectrodo de Ag/AgCl en disolución 3M KCl y el contraelectrodo fue un electrodo de platino. Además, el microelectrodo empleado para realizar el barrido fue un disco de platino de 15 micras embutido en vidrio y suministrado por *SENSOLYTICS*.

3.5. ENSAYOS MICRO-ELECTROQUÍMICOS

Los ensayos electroquímicos realizados en los equipos de barrido micro-electroquímicos fueron ligeramente distintos en cada uno de ellos. Por este motivo, se han distinguido en dos secciones diferentes.

3.5.1. Ensayos micro-electroquímicos realizados en la SDC

Para realizar el estudio micro-electroquímico localizado en las muestras de trabajo, se realizaron tres tipos de ensayos. El primero de ellos consistió en registrar el potencial a circuito abierto (OCP) a través de la muestra, realizando líneas de barrido desde la zona soldado a la zona base. En segundo lugar, se realizaron también registros de los OCP sobre

un área determinada del electrodo de trabajo. De esta manera, se obtuvo un mapa del área barrida, la cual muestra los diferentes comportamientos electroquímicos en cada zona.

Por último, se registraron curvas potenciodinámicas desde la zona soldada hasta la zona del material base realizando desplazamientos de 2000 μm entre cada una de las curvas, tal como se muestra en el esquema de la **Figura VI. 10**. De esta manera, se registró una curva en cada uno de los puntos marcados sobre la muestra, desde -200 mV respecto el valor de OCP registrado durante los primeros instantes hasta 1.1 $V_{\text{Ag/AgCl}}$, a una velocidad de barrido de 1 mV/segundo.

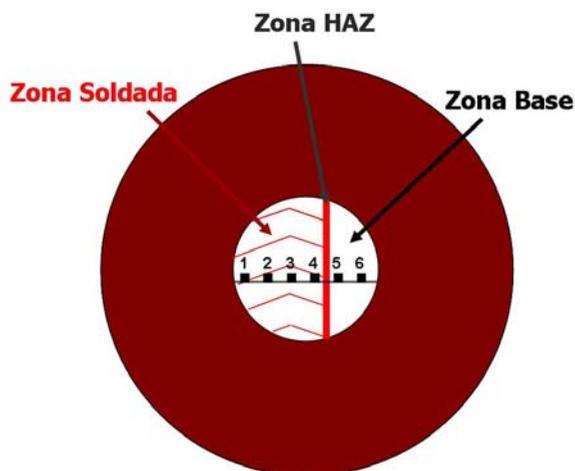


Figura VI. 10. Esquema de la superficie escaneada mediante la *SDC* para la obtención de las curvas potenciodinámicas en cada uno de los puntos seleccionados.

3.5.2. Ensayos micro-electroquímicos realizados en el *SECM*

En los ensayos realizados con el *SECM*, el electrodo de trabajo se mantiene a potencial a circuito abierto durante la medida de la curva de reducción del medio. Así, el primer paso es realizar una voltametría cíclica a partir de la cual se seleccionó el potencial al cual se polariza el microelectrodo de platino. Para asegurar que las influencias que afectan a la corriente que registra el microelectrodo son la reacción del medio en la superficie del microelectrodo y la difusión de la especie oxidante, dicho microelectrodo debe estar alejado de la superficie a estudiar. La reacción que se va a controlar, y que va a servir para

caracterizar la actividad de la superficie de la muestra, es la reacción de reducción del oxígeno presente en la disolución de trabajo.

La voltametría cíclica se realiza desde un potencial de oxidación del medio, V_{ox} ($0 V_{Ag/AgCl}$) hasta un potencial de reducción del medio, V_{red} ($-1.2 V_{Ag/AgCl}$), con una velocidad de barrido de $0.05 V/s$. Cuando se alcanza el potencial de reducción V_{red} , el barrido se invierte hasta alcanzar de nuevo el potencial de oxidación del medio V_{ox} . A partir de la curva obtenida se selecciona el potencial al cual se polariza el microelectrodo, siendo este potencial el que se mantendrá durante el resto del ensayo.

A continuación, se llevan a cabo las curvas de aproximación, que consisten en un registro de la densidad de corriente del microelectrodo polarizado en función de la distancia a la superficie de la muestra. Estas curvas de aproximación se llevan a cabo sobre distintos puntos de la muestra, siendo éstos: resina, zona soldada del electrodo de trabajo y zona material base del electrodo de trabajo. De este modo, se pueden evaluar las diferencias en el comportamiento micro-electroquímico entre las distintas zonas de la muestra.

Una vez obtenidas las curvas de aproximación, es posible seleccionar la altura del microelectrodo a la que se observan las mayores diferencias entre las distintas curvas de aproximación de cada parte de la muestra.

Finalmente, con el potencial de polarización del microelectrodo, el cual se ha seleccionado en la primera parte del procedimiento y conociendo la altura del microelectrodo sobre la muestra, se procede a realizar el escaneo de la muestra en el plano X-Y. Para estos registros se selecciona una distancia de $50 \mu m$ y se escanea la muestra de izquierda a derecha, de modo que el escaneo abarque tanto la zona del material soldado como la del material base.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la presentación de los resultados obtenidos a escala micro se van a comentar, en primer lugar los resultados micro-electroquímicos obtenidos con la *SDC* y, a continuación los obtenidos con el *SECM*.

4.1. RESULTADOS MICRO-ELECTROQUÍMICOS DE LA *SDC*

4.1.1. Registro de los potenciales a circuito abierto (OCP)

El registro de los potenciales a circuito abierto (OCP) de la superficie de las muestras analizadas, se llevó a cabo realizando barridos desde la Zona Soldada a la Zona Base, según se representa en la **Figura VI. 11**.

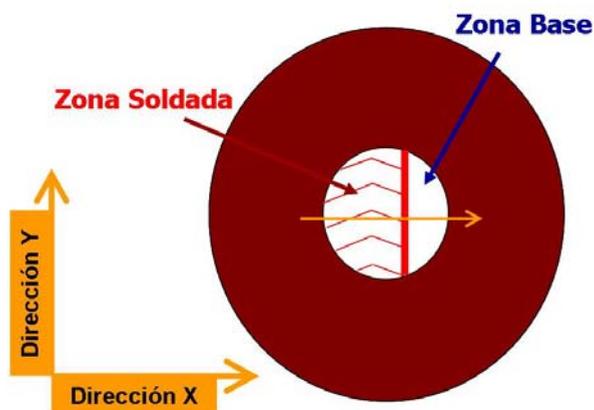


Figura VI. 11. Esquema del barrido realizado en la *SDC* para la muestra de Aluminio 31 soldado en la disolución 35 g/l NaCl a temperatura ambiente.

De ese modo, se realizan varios barridos (siguiendo el sentido en X indicado en la **Figura VI. 11**) a diferentes posiciones de Y. Las líneas de registro de OCP obtenidas se muestran en la **Figura VI. 12**, en la que se representan tres líneas de barrido realizadas en distintas posiciones de Y.

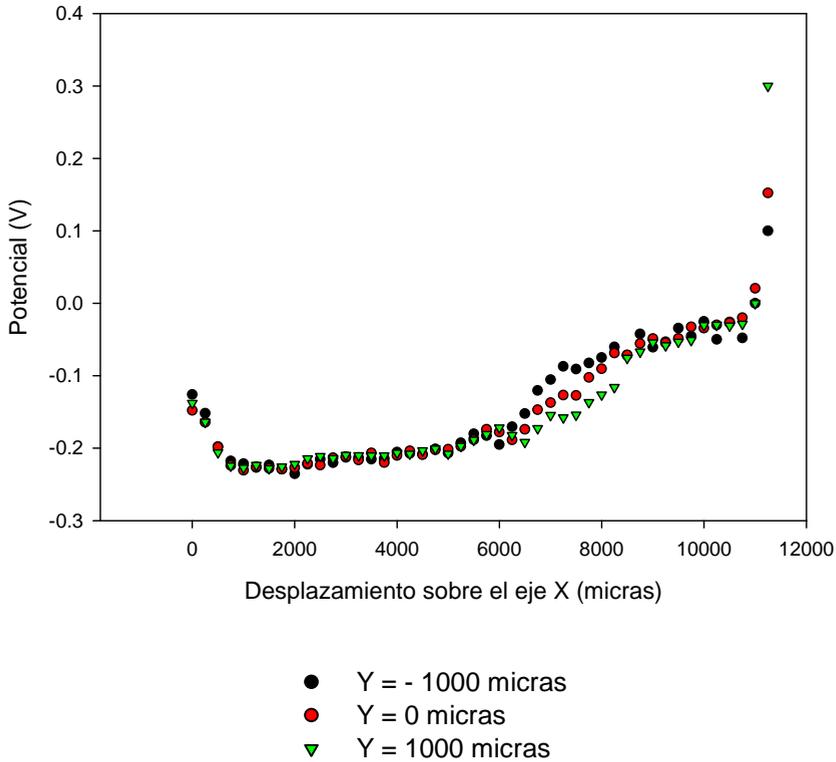


Figura VI. 12. Líneas de barrido del potencial a circuito abierto de la muestra de Alloy 31 soldado en la disolución 35 g/l a temperatura ambiente, realizados mediante la *SDC*.

Tal como muestran los registros de OCP de la **Figura VI. 12**, a partir de la posición en $X = 0$, el potencial a circuito abierto disminuye ligeramente hasta aproximadamente la posición $X = 1000 \mu\text{m}$. Esta disminución inicial, puede ser asociada a la influencia de la resina en la zona inicial del registro, es decir que, en los puntos iniciales la gota se encuentre entre la resina y la superficie de la aleación. A partir de la posición $X = 1000 \mu\text{m}$, el OCP parece estar en valores aproximadamente estables, alrededor de la posición $X = 6000 \mu\text{m}$ es cuando se observa claramente un aumento notable en los valores de OCP registrados. Así pues, este ascenso del OCP indica que la zona correspondiente al material base posee los valores de OCP más nobles. Por lo que, la zona soldada presenta, en principio, un comportamiento electroquímico más activo que el correspondiente a la zona del material base. Este comportamiento está de acuerdo con la microestructura observada en cada una de las zonas de la aleación (**sección 3.2**).

Por otro lado, la segunda parte del procedimiento experimental en la *SDC* consistió en el registro de los valores de OCP sobre la muestra en un área determinada de la misma, de manera que, la punta de la *SDC* realizó un barrido en dirección X (10000 μm , lo cual corresponde al diámetro de la muestra) e Y (4000 μm). Durante el registro de los potenciales a circuito abierto, la velocidad de circulación del fluido se mantuvo constante (0.62 ml/min) de igual modo que se hizo con los registros de las líneas de OCP anteriores.

En la **Figura VI. 13** se ha representado en un diagrama de colores, los valores de OCP en toda la zona escaneada de la muestra. En esta representación se observa claramente el efecto que produce la resina sobre los valores de OCP, registrándose un aumento más significativo en las zonas de la resina, las cuales se distinguen por una tonalidad amarilla en el diagrama. Este comportamiento está en concordancia con el observado en las líneas de OCP registradas en la **Figura VI. 12**.

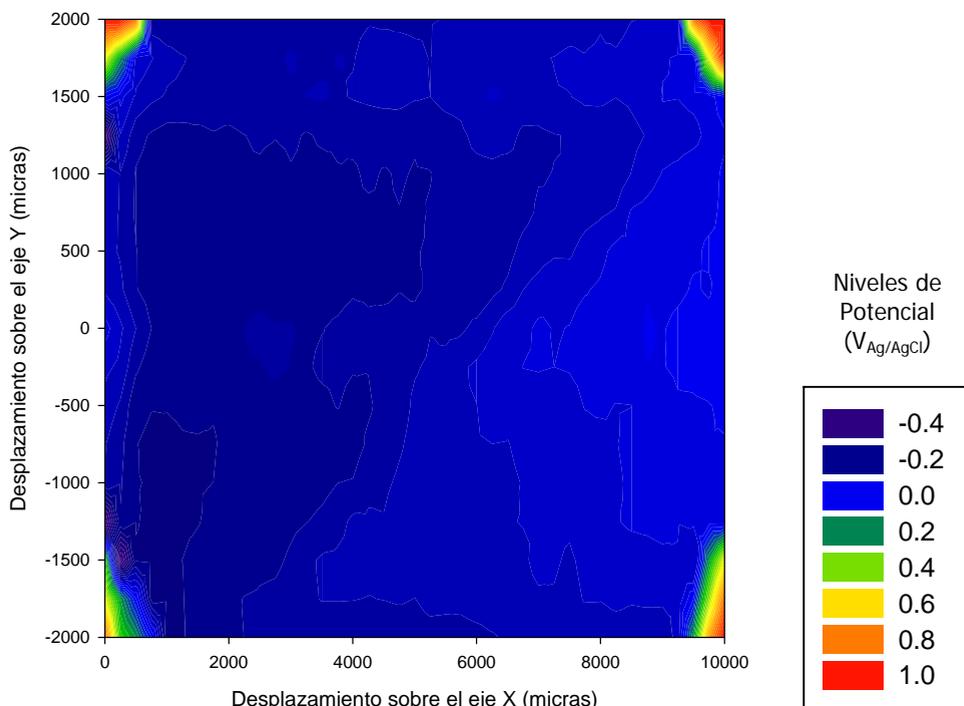


Figura VI. 13. Barrido de los valores de OCP, realizados mediante la *SDC* sobre un área de la muestra soldada de Alloy 31 en la disolución 35 g/l a temperatura ambiente.

Para observar más claramente la influencia de la zona soldada frente a la zona del material base, se ha eliminado la zona de la resina observada en la **Figura VI. 13**. El resultado de ello, se muestra en la **Figura VI. 14** y en la **Figura VI. 15** en forma tridimensional.

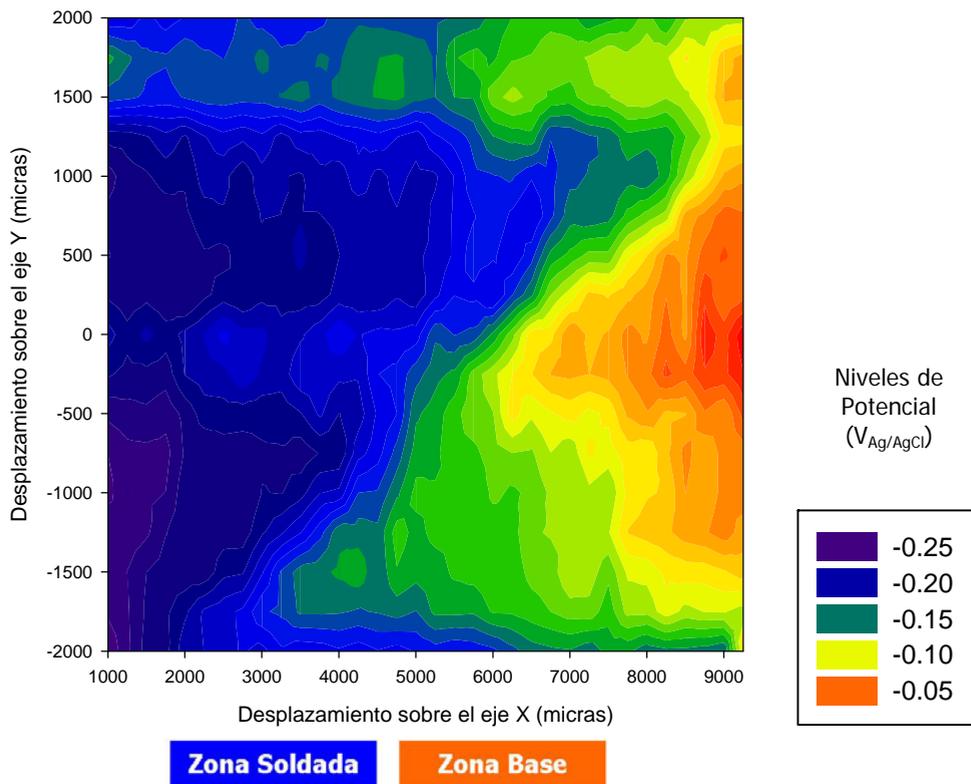


Figura VI. 14. Barrido de los valores de OCP, excluyendo las zonas de la resina, realizados mediante la *SDC* sobre un área de la muestra soldada de Alloyd 31 en la disolución 35 g/l a temperatura ambiente

Tanto la representación de la **Figura VI. 14** como la **Figura VI. 15** muestran claramente la división entre una zona y otra. Esto es, la zona soldada que aparece en tonos azules frente a la zona del material base en tonos amarillos, indicando estos últimos unos valores de OCP ligeramente mayores. Además, en esta imagen se aprecia que, la división entre una zona y otra, se realiza mediante una línea prácticamente diagonal, como consecuencia de que la colocación de la muestra en este caso fue en ese sentido. Lo

importante en estos resultados es que, de nuevo, éstos son consistentes con los obtenidos en la primera parte de esta sección, **Figura VI. 12**; indicando una mayor actividad electroquímica en la zona soldada.

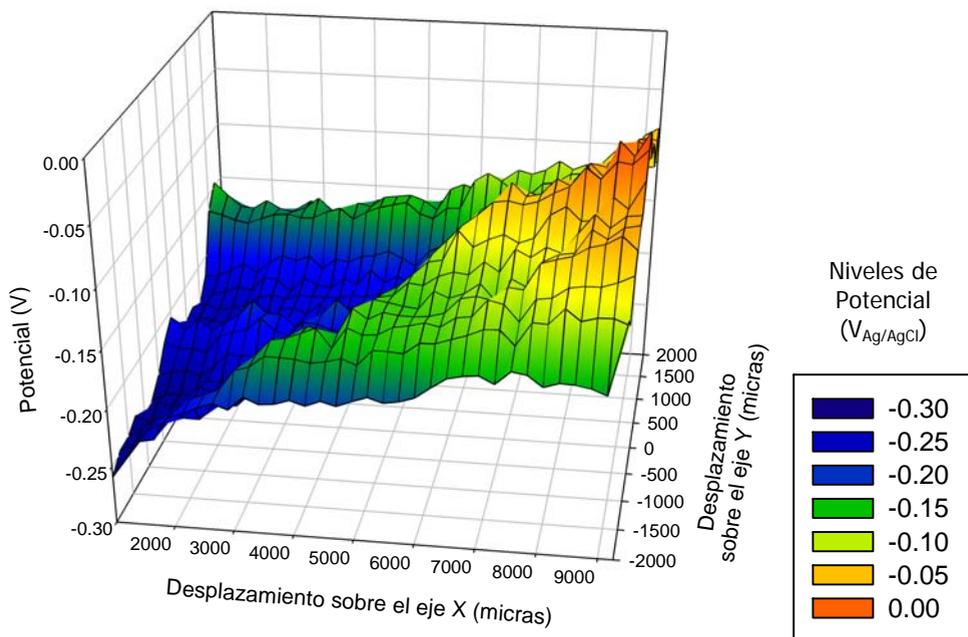


Figura VI. 15. Representación tridimensional del registro de los valores de OCP obtenidos en un área reducida de la muestra de Alloy 31 soldado en la disolución 35 g/l NaCl a temperatura ambiente con la técnica *SDC*.

4.1.2. Curvas de polarización

Las curvas de polarización se registraron en seis puntos diferentes de la superficie del electrodo de trabajo, tal como se describió en la **sección 3.5.1** y del mismo modo que se esquematizó en la **Figura VI. 10**.

En la **Figura VI. 16** se presenta las curvas de polarización registradas en cada uno de las posiciones sobre el electrodo de trabajo, de manera que las posiciones 1, 2 y 3 se encuentran claramente en la zona soldada de la muestra, mientras que la posición 4 se encuentra, prácticamente en una zona intermedia entre la zona soldada y la zona de

material base, la cual se puede caracterizar como la zona HAZ. Por último, las posiciones 5 y 6 están en la zona del material base de Alloy 31, de ahí que su comportamiento electroquímico observado sea ligeramente distinto en cada una de estas zonas.

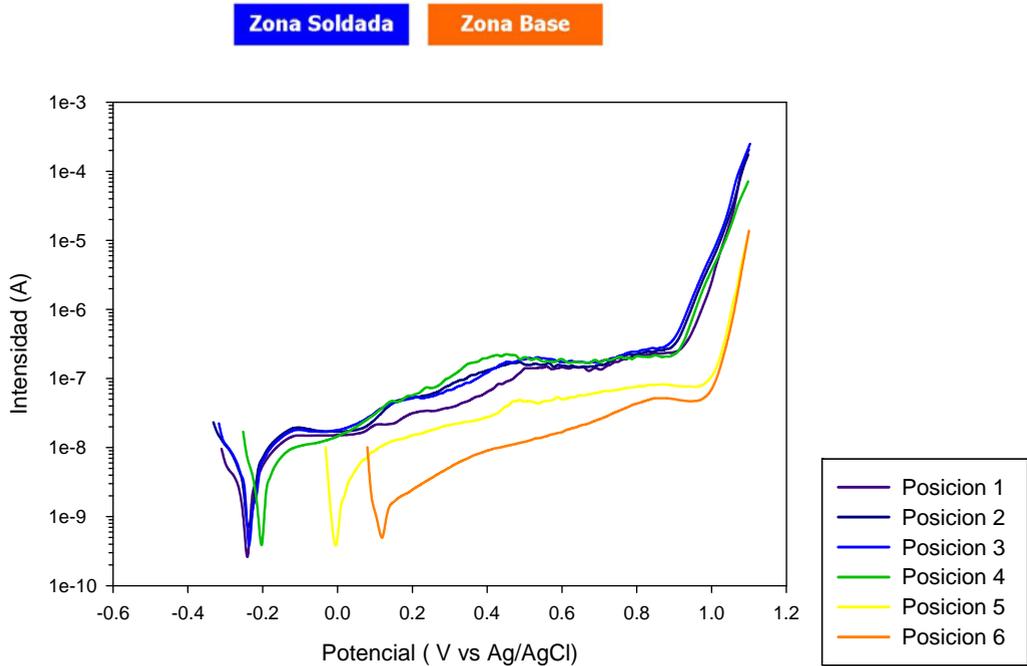


Figura VI. 16. Curvas de polarización registradas mediante la *SDC* en diferentes posiciones de la muestra de Alloy 31 soldada en disolución de 35 g/l NaCl a temperatura ambiente.

La **Figura VI. 16** muestra que la forma de las curvas registradas es la misma en cada una de las posiciones. Esto es, se observa una primera zona catódica en el inicio del registro donde la intensidad registrada disminuye con el aumento del potencial hasta alcanzar el valor del potencial de corrosión, en el que se invierte el sentido de la intensidad registrada. A partir de este momento empieza la zona anódica de la curva, la cual se caracteriza, en primer lugar de un ligero aumento de la intensidad hasta alcanzar un valor aproximadamente constante. Esta zona en la que el registro de intensidades es constante, determina la región de pasividad del material en ese medio y en las condiciones de trabajo. Finalmente, llega un momento en el que un ligero aumento del potencial provoca que la intensidad medida aumente bruscamente, este punto se conoce como el potencial de

transpasivación e indica el comienzo de la zona de disolución transpasiva de la película pasiva, o bien de rotura de la misma. En definitiva, la forma de las curvas lineales registradas en este apartado es equivalente a una curva de polarización típica, cuyas características se indicaron en el **Capítulo II** de la presente Tesis Doctoral.

Según se deduce de las curvas en la **Figura VI. 16**, éstas muestran un desplazamiento hacia valores de potencial más positivos y las intensidades registradas son más bajas a medida que la punta de la *SDC* se desplaza hacia la zona del material base (curvas de las posiciones 5 y 6). Este comportamiento indica que el material soldado posee un comportamiento electroquímico más activo y que, por tanto, es más activo a los procesos corrosivos frente al material base.

En este sentido, la aparición de precipitados en la zona soldada sobre los límites de grano, hace que el contenido de los granos austeníticos se empobrezcan en Cr y Mo. Así, la consecuencia de ello es un material ligeramente más susceptible a la corrosión tras el proceso de soldadura, tal como ya se apuntó en el apartado del análisis microestructural de cada material (**apartado 3.2**).

Por otra parte, la región pasiva de las curvas apenas se modifica de una zona a otra de la muestra. Sin embargo, la diferencia más significativa es el aumento del potencial de transpasivación en la zona del material base. Es decir que, el valor de este parámetro aumenta desde los $0.9 V_{Ag/AgCl}$ aproximadamente para las curvas de las posiciones 1, 2, 3 y 4, hasta poco más de $1 V_{Ag/AgCl}$ en la zona del material base. Este hecho, de nuevo demuestra que el material base posee unas mejores propiedades frente a la corrosión, ya que el potencial al cual se produciría la disolución o rotura de la película pasiva es mayor que el correspondiente al de la zona soldada.

4.2. RESULTADOS MICRO-ELECTROQUÍMICOS DEL SECM

4.2.1. Voltametría cíclica

En la **Figura VI. 17** se presenta una voltametría cíclica obtenida para la punta de platino de 15 micras en la disolución de NaCl de 35 g/l a temperatura ambiente. En esta curva se puede observar la presencia de un plato de difusión entre los potenciales de -0.4

$V_{Ag/AgCl}$ y $-0.8 V_{Ag/AgCl}$, el cual se asocia al plato de difusión del oxígeno. En este intervalo la reducción del oxígeno está completamente controlada por el mecanismo de difusión del oxígeno a la superficie del disco de platino. Esta reacción de reducción del oxígeno en disoluciones acuosas es un proceso que implica procesos heterogéneos de transferencia de carga y reacciones químicas homogéneas [35]. La **ecuación (VI.1)** describe la reacción de reducción del oxígeno en el medio dentro del rango de potenciales descrito en la cual se producen iones hidroxilos [36].

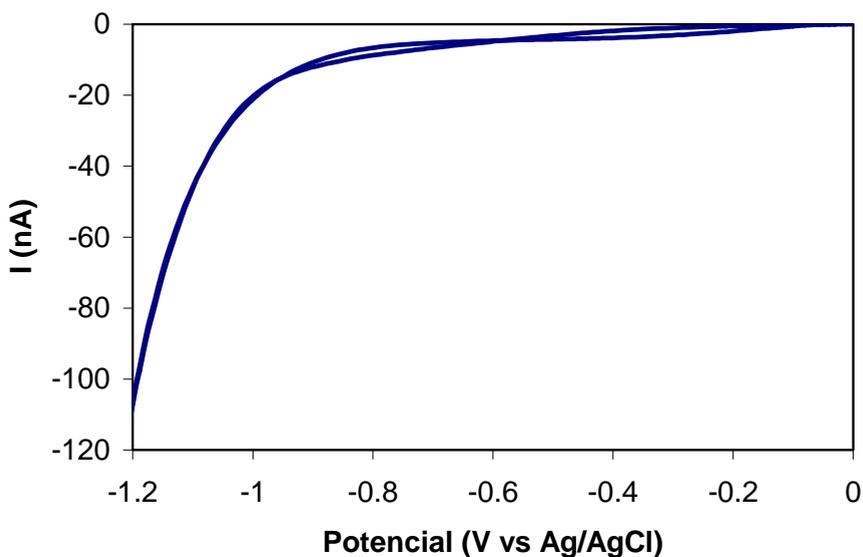


Figura VI. 17. Voltametría cíclica con el disco de platino de 15 micras en la disolución de NaCl de 35 g/l a 25 °C, en presencia de oxígeno.

Así pues, el potencial seleccionado para mantener polarizado el micro-electrodo debe estar dentro de este intervalo de potenciales (-0.4 y $-0.8 V_{Ag/AgCl}$), ya que sólo en ese caso, la corriente medida en el disco de platino estará controlada por la difusión del elemento oxidante a la superficie del mismo. Dicha corriente estará fuertemente influenciada por la separación entre la muestra y el micro-electrodo [30] debido a los efectos de entorpecimiento de la difusión (superficie no conductora) o a reacciones competitivas

(superficies conductoras). Por tanto, el potencial seleccionado para mantener polarizada la muestra fue de $-0.7 V_{Ag/AgCl}$, siendo éste un valor de potencial similar al seleccionado en la literatura para estudios de la corrosión en los cuales se ha utilizado como intermedio el oxígeno [37, 38].

4.2.2. Escaneo electroquímico sobre el Alloy 31 soldado

Tras determinar el potencial de reducción al cual se va a mantener la punta del micro-electrodo ($-0.7 V_{Ag/AgCl}$), se procede a realizar un escaneo electroquímico de la muestra (Alloy 31 soldado con Alloy 59).

La **Figura VI. 18** muestra las posiciones sobre el electrodo de trabajo en las que se han realizado las curvas de aproximación, de manera que se han analizado las distintas zonas de la muestra de Alloy 31.

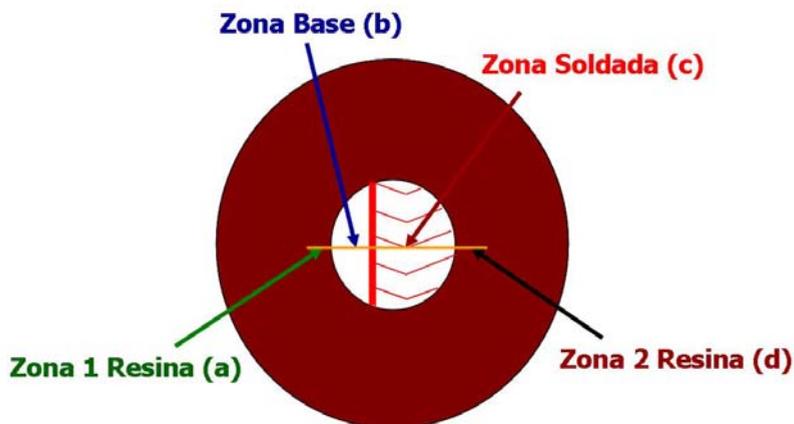


Figura VI. 18. Esquema del electrodo de trabajo (Alloy 31) con las zonas en las que se han realizado las diferentes curvas de aproximación.

La **Figura VI. 19** muestra las líneas de aproximación para cada una de las posiciones representadas en la **Figura VI. 18**. La línea naranja de la **Figura VI. 18** representa el recorrido del micro-electrodo en eje X sobre la superficie de la probeta. El registro de las curvas de aproximación se empezó en la Zona 1 de la resina. A continuación y tras realizar un desplazamiento sobre el eje X para posicionar el microelectrodo sobre la

posición de la Zona Base (punto b), se realizó la curva de aproximación en esta zona. De igual forma, con el correspondiente desplazamiento en eje X, se realiza la curva de aproximación en la Zona Soldada (punto c) y por último se realiza la curva de aproximación en la Zona 2 Resina (punto d). El objetivo de realizar las curvas de aproximación en ambas Zonas de Resina es el de asegurar que la muestra no está inclinada ya que, en ambos puntos las curvas de aproximación deben ser similares. En caso contrario, las diferencias significativas entre las curvas de ambos puntos de la resina serían ocasionadas por la inclinación de la muestra.

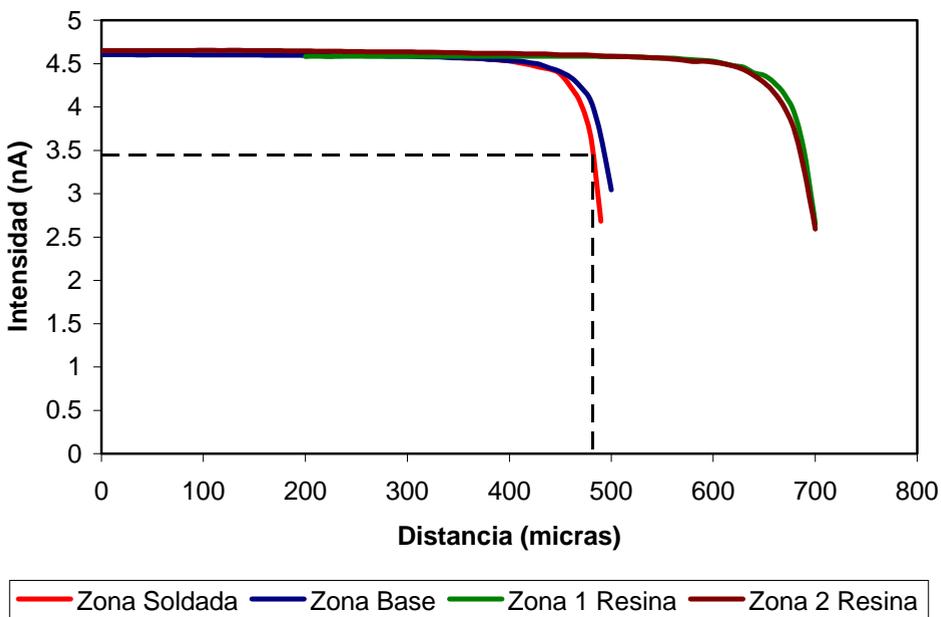


Figura VI. 19. Curvas de aproximación del microelectrodo polarizado a $-0.7 V_{Ag/AgCl}$ en las distintas zonas de la muestra de Alloy 31 en la disolución de NaCl de 35 g/l a 25 °C

En el caso de las curvas de aproximación del micro-electrodo a la resina se observa como, tras un descenso de aproximadamente 650 micras, la densidad de corriente en valor absoluto medida en el disco de platino, desciende rápidamente con el acercamiento del micro-electrodo de platino a la superficie de la muestra. Esto es debido al descenso en la difusión del oxígeno a la superficie del micro-electrodo, como consecuencia de la proximidad de la resina no conductora de la muestra (feedback negativo). Este descenso se repite a la

misma distancia y de forma equivalente en ambas zonas (Zona 1 Resina y Zona 2 Resina) lo que indica que la muestra se encuentra nivelada adecuadamente.

Por otro lado, se observa que cuando se realiza la curva de aproximación sobre la Zona Soldada del Alloy 31 se produce un descenso de la densidad de corriente en el micro-electrodo (feedback negativo) cuando éste se encuentra a una distancia mayor de la muestra que en las curvas de aproximación a la resina. Este mayor feedback negativo sobre la superficie del acero es debido a una relación de competitividad en la reducción del oxígeno, entre el disco de platino del micro-electrodo y la superficie del Alloy 31. Además, se observa que el descenso ocurre un poco después sobre la Zona Base que sobre la Zona Soldada. Por tanto, en la superficie del Alloy 31 a circuito abierto y en ambas zonas se está produciendo la reducción del oxígeno y ese consumo de oxígeno es mayor en la Zona Soldada que en la Zona Base, revelando una mayor actividad electroquímica en la zona que ha sido sometida al proceso de soldadura.

Sobre las curvas de aproximación de la **Figura VI. 19** se ha marcado una línea negra, la cual indica la distancia (posición del micro-electrodo sobre la muestra) a la que se registra una disminución de la intensidad equivalente a un 25% de la registrada en el seno de la disolución. De ese modo, esta distancia corresponde a la altura a la que se va a mantener el micro-electrodo durante todo el escaneo electroquímico de la superficie de la muestra.

En la **Figura VI. 20** se ha representado el escaneo electroquímico de la superficie de la muestra de Alloy 31 partiendo desde un extremo de la probeta donde el micro-electrodo se encuentra situado sobre la zona 1 de la resina (a) hasta el otro extremo de la probeta, recorriendo la zona Base (b) y la zona soldada (c) (correspondientes a los distintos puntos marcados en la **Figura VI. 18**). La **Figura VI. 20** recoge los niveles de intensidad obtenidos durante el escaneo electroquímico en forma tridimensional. Mediante esta representación se puede ver claramente como los niveles de intensidad en valor absoluto son mayores sobre la resina y que, se repiten a ambos extremos del recorrido del electrodo sobre la muestra. La caída en la corriente del micro-electrodo de platino al pasar de la resina a la superficie del acero, ya fue observada por *Terada* [37]. Este descenso se ha asociado a un mecanismo de competitividad en el consumo de oxígeno entre la muestra y la punta del micro-electrodo, tal como se comentó anteriormente.

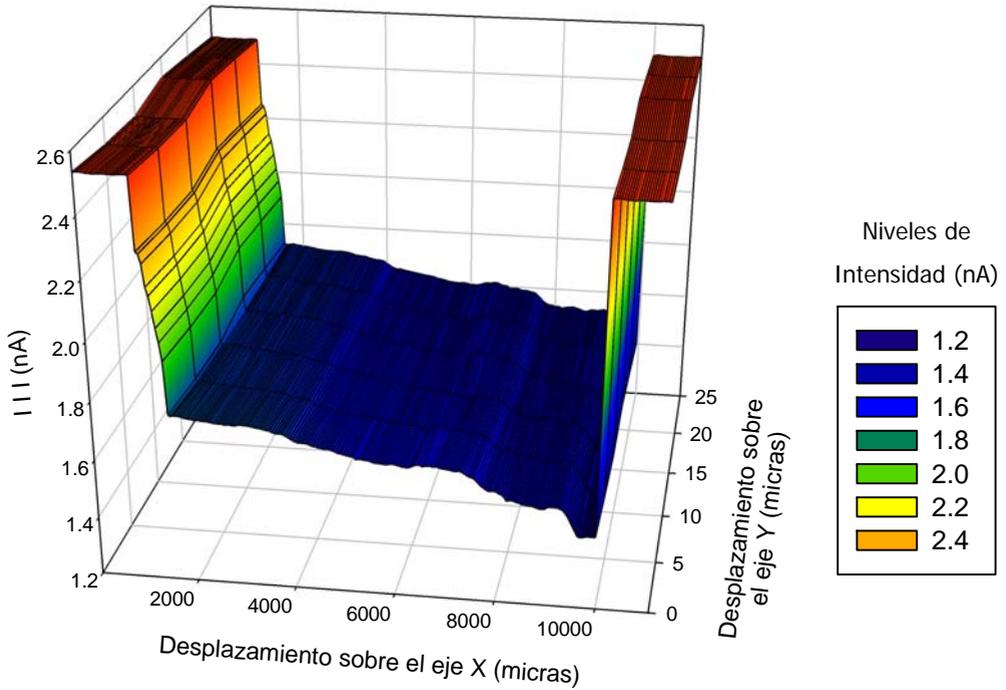
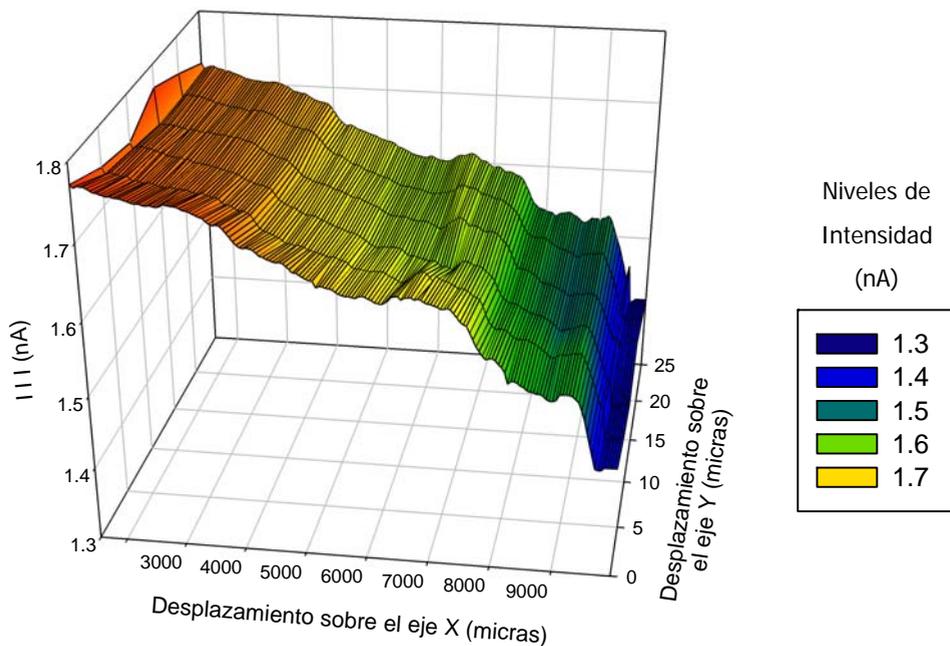


Figura VI. 20. Escaneo electroquímico de la probeta de Alloy 31 soldada en las dimensiones X e Y desde la zona resina (a) hasta la zona soldada (c).

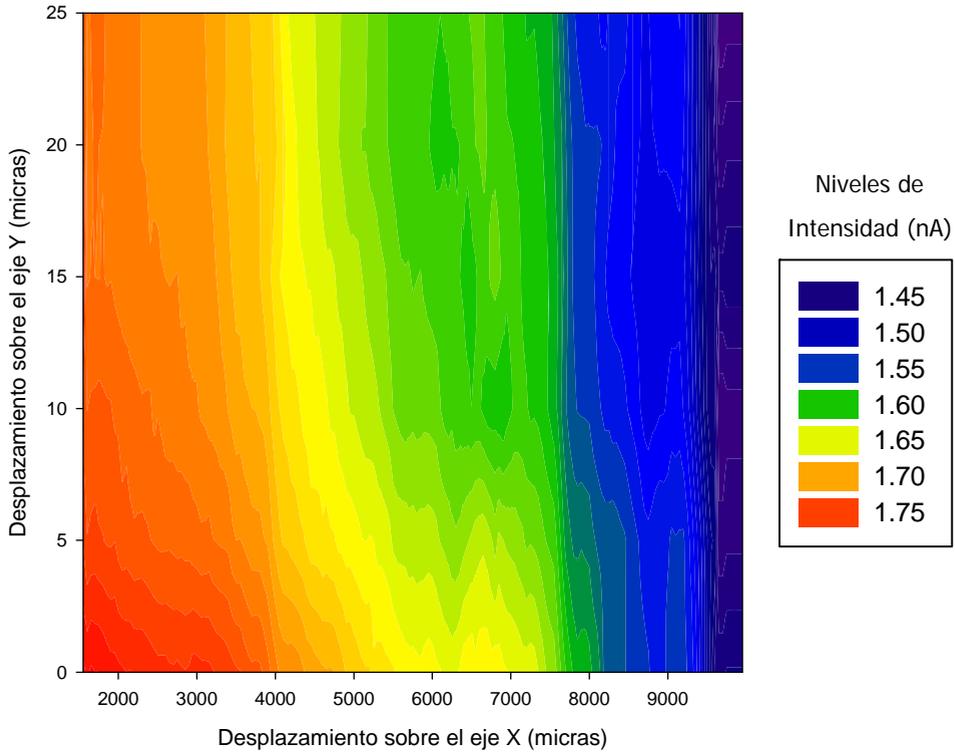
Ampliando las zonas correspondientes a la Zona Base y Zona Soldada (**Figura VI. 21**) se observa claramente como el nivel de intensidad es mayor, en valor absoluto, sobre la Zona Base lo que indica que el consumo de oxígeno es mayor sobre la Zona Soldada. Este comportamiento confirma la tendencia observada en las curvas de aproximación (**Figura VI. 19**). *Gojkovic* [39] comprobó que en una superficie pre-anodizada de un acero inoxidable, el consumo de oxígeno era menor que en una superficie tras una reducción catódica de ese mismo acero. La causa era el menor tráfico de electrones a través de la capa pasiva de ese mismo acero. Por tanto, la diferencia en la capa pasiva de la Zona Base y la Zona Soldada puede provocar un mayor consumo de oxígeno en la Zona Soldada.



(a)



Figura VI. 21. (a) Perfil de intensidades registradas durante el escaneo electroquímico de la muestra entre las zonas de material base y de soldadura.



(b)



Cont. Figura VI. 21. (b) Mapa de intensidades de la corriente obtenida al realizar el escaneo electroquímico desde la zona de material base hasta la zona soldada.

En definitiva, el consumo de oxígeno está relacionado con las reacciones catódicas de los procesos de corrosión y, un mayor consumo de oxígeno indica a su vez, una mayor reactividad de la superficie debido a que la capa pasiva formada sobre la superficie permite un mayor paso de electrones, es decir, que las propiedades protectoras de la película pasiva son más deficientes. Así pues, estos resultados están de acuerdo con el escaneo electroquímico realizado en la **Figura VI. 19**.

5. CONCLUSIONES

Las conclusiones de los escaneos micro-electroquímicos realizados mediante la *Scanning Droplet Cell (SDC)* son las siguientes:

- El registro de los valores de potencial a circuito abierto en las muestras de Alloy 31 soldado mediante la *SDC*, revelaron el aumento de estos valores en la zona del material base. Esta tendencia reveló un comportamiento electroquímico más activo en la zona del material soldado.
- El registro de OCP obtenido en un área de la muestra mediante la *SDC* mostró la misma tendencia, indicando de nuevo una mayor actividad electroquímica en la zona soldada.
- Las curvas de polarización registradas con la *SDC* mostraron diferencias en el comportamiento electroquímico en cada una de las zonas. La zona del material base presentó valores de potenciales de corrosión y transpaso más elevados, así como intensidades ligeramente más bajas que las correspondientes a la zona del material soldado.
- Todos los resultados obtenidos mediante la *SDC* fueron consistentes con el hecho de que la zona soldada presenta una mayor actividad electroquímica y, por tanto, será más susceptible a los fenómenos corrosivos. Al mismo tiempo, este comportamiento se justifica con la morfología de su microestructura en la que se observó una segregación de elementos de aleación en los bordes de grano.

Las conclusiones obtenidas a partir del *Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)* se indican a continuación:

- La caída de corriente registrada en el microelectrodo (sobre el cual tiene lugar la reducción del oxígeno) es mayor cuando éste se encuentra sobre la superficie de la muestra que sobre la resina. Esta mayor caída se debe a una relación competitiva en el consumo de oxígeno, entre la superficie del microelectrodo y la superficie de la muestra.

- La caída de la corriente registrada sucede antes sobre la superficie de la zona soldada que sobre la zona del material base indicando un mayor consumo de oxígeno sobre la superficie del material soldado. Este mayor consumo de oxígeno sobre la zona soldada implica una mayor transferencia de electrones a través de la capa pasiva del material soldado.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Farzin Arjmand y Annemie Adriaens, Investigation of 304L stainless steel in a NaCl solution using a microcapillary electrochemical droplet cell: Comparison with conventional electrochemical techniques, *Electrochimica Acta*, 59 (2012) 222-227.
- [2] N. V. Rees y R. G. Compton, Hydrodynamic microelectrode voltammetry, *Russian Journal of Electrochemistry*, 44 (2006) 368-389.
- [3] T. Suter y H. Böhni, Microelectrodes for corrosion studies in microsystems, *Electrochimica Acta*, 47 (2001) 191-199.
- [4] N. Birbilis, B. N. Padgett y R. G. Buchheit, Limitations in microelectrochemical capillary cell testing and transformation of electrochemical transients for acquisition of microcell impedance data, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 3536-3544.
- [5] H. Krawiec, V. Vignal y R. Akid, Numerical modelling of the electrochemical behaviour of 316L stainless steel based upon static and dynamic experimental microcapillary-based techniques, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 5252-5259.
- [6] C. Garcia, M. P. de Tiedra, Y. Blanco, O. Martin y F. Martin, Intergranular corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical minicell, *Corrosion Science*, 50 (2008) 2390-2397.
- [7] Shu X. Li, Lei Li, Shu R. Yu, R. Akid y Hong B. Xia, Investigation of intergranular corrosion of 316L stainless steel diffusion bonded joint by electrochemical potentiokinetic reactivation, *Corrosion Science*, 53 (2011) 99-104.

- [8] Y. Cui y Carl D. Lundin, Evaluation of initial corrosion location in E316L austenitic stainless steel weld metals, *Materials Letters*, 59 (2005) 1542-1546.
- [9] Y. Cui y Carl D. Lundin, Austenite-preferential corrosion attack in 316 austenitic stainless steel weld metals, *Materials & Design*, 28 (2007) 324-328.
- [10] E. Zumelzu, J. Sepulveda y M. Ibarra, Influence of microstructure on the mechanical behaviour of welded 316 L SS joints, *Journal of Materials Processing Technology*, 94 (1999) 36-40.
- [11] Vladimir Bihal y Rudolf Stefec, On the development of the electrochemical potentiokinetic method, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 3867-3877.
- [12] E. Blasco-Tamarit, A. Igual-Muñoz, J. García Antón y D. García-García, Effect of aqueous LiBr solutions on the corrosion resistance and galvanic corrosion of an austenitic stainless steel in its welded and non-welded condition, *Corrosion Science*, 48 (2006) 863-886.
- [13] ASM Metals Handbook, Corrosion vol. 13, Corrosion of Weldments, *ASM International* (1992) 771-838.
- [14] ASM Specialty Handbook, Stainless Steel, Corrosion of Weldments, *ASM International* (1992) 238-257.
- [15] L. Reclaru, R. Lerf, P. Y. Eschler y J. M. Meyer, Corrosion behavior of a welded stainless-steel orthopedic implant, *Biomaterials*, 22 (2001) 269-279.
- [16] H. Böhni, T. Suter y A. Schreyer, Micro- and nanotechniques to study localized corrosion, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 1361-1368.
- [17] T. Suter y H. Böhni, Microelectrodes for studies of localized corrosion processes, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 2843-2849.
- [18] R. A. Perren, T. A. Suter, P. J. Uggowitzer, L. Weber, R. Magdowski, H. Böhni y M. O. Speidel, Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method: I. Precipitation-free states, *Corrosion Science*, 43 (2001) 707-726.

- [19] R. A. Perren, T. Suter, C. Solenthaler, G. Gullo, P. J. Uggowitzer, H. Böhni y M. O. Speidel, Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method: II. Influence of precipitates, *Corrosion Science*, 43 (2001) 727-745.
- [20] Hans Böhni, T. Suter y F. Assi, Micro-electrochemical techniques for studies of localized processes on metal surfaces in the nanometer range, *Surface and Coatings Technology*, 130 (2000) 80-86.
- [21] J. Wloka, H. Laukant, U. Glatzel y S. Virtanen, Corrosion properties of laser beam joints of aluminium with zinc-coated steel, *Corrosion Science*, 49 (2007) 4243-4258.
- [22] C. E. Royce, Weber Michael, Daniel J. Wunder, Burgess Robert y Sharon Winquist, Measurements within the Diffusion Layer Using a Microelectrode Probe, *Analytical Chemistry*, 58 (1986) 844-848.
- [23] C. E. Royce, Meaney Trevor y Tople Ray, Spatiotemporal Description of the Diffusion Layer with a Microelectrode Probe, *Analytical Chemistry*, 59 (1987) 2005-2010.
- [24] Bard A.J. y M.M.V., Scanning Electrochemical Microscopy. En: Marcel Dekker (ed), New York, 2001.
- [25] Juhyoun Kwak y Allen J. Bard, Scanning Electrochemical Microscopy. Theory of the Feedback Mode, *Analytical Chemistry*, 61 (1989) 1221-1227.
- [26] R. M. Souto, Y. González-García y S. González, Evaluation of the corrosion performance of coil-coated steel sheet as studied by scanning electrochemical microscopy, *Corrosion Science*, 50 (2008) 1637-1643.
- [27] R. M. Souto, Y. González-García, S. González y G. T. Burstein, Damage to paint coatings caused by electrolyte immersion as observed in situ by scanning electrochemical microscopy, *Corrosion Science*, 46 (2004) 2621-2628.
- [28] R. M. Souto, Y. González-García y S. González, Characterization of coating systems by scanning electrochemical microscopy: Surface topology and blistering, *Progress in Organic Coatings*, 65 (2009) 435-439.

- [29] Ricardo M. Souto, Yaiza González-García, Javier Izquierdo y Sergio González, Examination of organic coatings on metallic substrates by scanning electrochemical microscopy in feedback mode: Revealing the early stages of coating breakdown in corrosive environments, *Corrosion Science*, 52 (2010) 748-753.
- [30] J.V. Macpherson, P.R. Unwin, A.J. Bard y M.V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*, New York, 2001.
- [31] G.Hernández Riesgo, J.L.Díaz Ruiz, y B.Pérez Marcos, Manual del Soldador. En: 2002.
- [32] Metallography a. M. American Society for Metals, (1995). ASM International, Metallography and Microstructures.
- [33] G.F.Vander Voort, *Metallography: Principles and Practice*, ASM International (1999).
- [34] Koji Fushimi, Shunsuke Yamamoto, Ryota Ozaki y Hiroki Habazaki, Cross-section corrosion-potential profiles of aluminum-alloy brazing sheets observed by the flowing electrolyte scanning-droplet-cell technique, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 2529-2537.
- [35] Hoare J.P., *The electrochemistry of oxygen*, New York, 1968.
- [36] D.Pletcher y S.Sotiropoulos, Cathodic Reduction of Oxygen in Water and Media of Low Ionic Strength, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91 (1995) 457-462.
- [37] M.Terada, Padilha A.F., Simoes A.M.P., de M. H.G. y I.Costa, Use of SECM to study the electrochemical behaviour of DIN 1.4575 superferritic stainless steel aged at 475 °C, *Materials and Corrosion*, 60 (2009) 889-894.
- [38] R. M. Souto, Y. Gonzalez-García y S. González, In situ monitoring of electroactive species by using the scanning electrochemical microscope. Application to the investigation of degradation processes at defective coated metals, *Corrosion Science*, 47 (2005) 3312-3323.
- [39] S. L.J. Gojkovic, S. K. Zecevic, M. D. Obradovic y D. M. Drazic, Oxygen reduction on a duplex stainless steel, *Corrosion Science*, 40 (1998) 849-860.

CAPÍTULO VII

Conclusiones finales

CONCLUSIONES FINALES

En la presente Tesis Doctoral se ha estudiado el comportamiento frente a la corrosión del acero inoxidable UNS N08031 en medio ácido fosfórico contaminado. En este último capítulo se presentan las principales conclusiones del trabajo realizado.

Las *curvas potenciodinámicas cíclicas* han permitido la **caracterización electroquímica** del Alloy 31 bajo las distintas condiciones de trabajo.

- ✓ Se ha comprobado que *el Alloy 31* en condiciones *a circuito abierto se pasiva espontáneamente* aumentando el espesor de la capa pasiva conforme transcurre el tiempo hasta alcanzar un estado de equilibrio al final de estos ensayos. Esta pasividad no se ve alterada ni modificada por la presencia de iones cloruro o fluoruro en el medio.
- ✓ *El Alloy 31* en disoluciones de ácido fosfórico contaminado *posee un amplio rango de potenciales* en el que el material se encuentra *en estado pasivo*, dado que las densidades de corriente eran prácticamente constantes (densidad de corriente de pasivación, i_p).
- ✓ *El mecanismo de corrosión* del Alloy 31 *es generalizado*. Este hecho se ha confirmado tanto mediante ensayos de tipo electroquímico (curvas de polarización) como mediante la adquisición de imágenes de su superficie tras estos ensayos. Este tipo de mecanismo no se ve alterado al aumentar la concentración de iones cloruro ni con la presencia de iones fluoruro.
- ✓ *El aumento de la temperatura* de trabajo *favorece las reacciones*, tanto las *de oxidación* de la superficie del material como las *de reducción del medio*, con independencia de las disoluciones de trabajo utilizadas. Este aspecto se ha comprobado mediante las curvas de polarización obtenidas en el estudio.

Los *ensayos potencioestáticos* permitieron obtener información acerca de la **cinética de pasivación**.

- ✓ *Las películas pasivas* formadas sobre el Alloy 31 *son en general compactas y protectoras*. Ni la temperatura ni la diferente concentración de iones en el medio ácido fosfórico influyen de forma significativa sobre el parámetro característico de pasivación, n , mientras que el efecto del potencial solamente se observa en la cercanía de la zona transpasiva ($1 V_{Ag/AgCl}$).
- ✓ Una *etapa transitoria previa* al proceso de pasivación es la *responsable de la formación de la capa porosa de fosfatos* sobre el Alloy 31, *seguidamente se forma la capa de óxidos* que protege la aleación. Este mecanismo de formación de la película pasiva se propone de acuerdo con la forma de los diagramas *log i vs log t*.
- ✓ La *disolución transpasiva* o rotura de la película pasiva *se observa claramente* en la disolución que contiene fluoruros (*disolución 0.06% KCl + 0.6% HF*). Este fenómeno se identificó por un incremento de la pendiente en el tramo final del registro *log i vs log t*.

El análisis gráfico de los *diagramas EIS* permitió realizar una predicción del comportamiento de los espectros para la modelización de los datos experimentales mediante **circuitos eléctricos equivalentes**.

- ✓ Los *modelos físicos* de los circuitos eléctricos equivalentes *describieron la estructura bicapa de las películas*, formadas por una capa externa más porosa compuesta mayoritariamente por fosfatos de hierro y una capa interna de óxidos, más fina que la externa y responsable de conferir las propiedades protectoras a la aleación.
- ✓ Al *aumentar la concentración de iones cloruro* se observó un *mecanismo de difusión* de especies a través de las películas pasivas, que se tuvo en cuenta mediante la *incorporación de un elemento de Warburg* en el circuito eléctrico equivalente.

✓ Para la *modelización* de los espectros obtenidos *en presencia de fluoruros* se necesitaron tres circuitos eléctricos equivalentes ligeramente distintos, en los que se tuvieron en cuenta, tanto la *difusión de especies* a través de la película pasiva mediante la *incorporación del elemento de Warburg* como la *disolución parcial de los productos de corrosión con elementos inductivos*.

✓ El efecto de la temperatura y del potencial aplicado sobre las propiedades protectoras de las películas pasivas se evaluaron mediante la resistencia a la polarización, R_p . Los resultados demostraron que *el aumento de la temperatura tiene un efecto perjudicial sobre las propiedades protectoras*, mientras que *el potencial de formación es*, en general *favorable en las disoluciones 0.06% KCl y 0.42% KCl y desfavorable* para las propiedades protectoras de las películas pasivas formadas en la *disolución que contiene iones fluoruro* (disolución 0.06% KCl + 0.6% HF).

El análisis de los *diagramas Mott-Schottky* permitió determinar el tipo de **comportamiento semiconductor** que describen las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31.

✓ El *comportamiento semiconductor* que mostraron las *películas pasivas* formadas sobre el Alloy 31 son típicos de aceros inoxidables, en los que se detectaron tanto comportamiento de *tipo p* como de *tipo n*. El comportamiento semiconductor de tipo p fue asociado a la formación de Cr_2O_3 , FeO y NiO sobre las películas pasivas y el comportamiento de tipo n, como consecuencia de la formación de óxidos como MoO_3 y Fe_2O_3 .

✓ El comportamiento semiconductor de las *películas pasivas* formadas con la *disolución 0.06% KCl + 0.6% HF* fueron de *tipo n*, con un comportamiento asociado a la *presencia de un segundo nivel de donantes*, por la presencia de un cambio en la pendiente positiva.

✓ El *aumento de la temperatura* provoca una mayor movilidad de los electrones sobre las películas pasivas formadas *aumentando la densidad de donantes, N_D* . Mientras que la *disminución de N_D con el potencial* indicó *mejores propiedades*

protectoras de las películas pasivas, en concordancia con los resultados obtenidos mediante EIS.

El comportamiento semiconductor de las **películas pasivas** fue confirmado con el análisis de la **composición química** de las mismas mediante *espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)*:

✓ En el análisis de la *superficie* mediante XPS de la muestra *tratada con la disolución 0.06% KCl* se detectó la presencia de los óxidos responsables del comportamiento semiconductor de tipo p (*NiO*, *Cr₂O₃* y *FeO*), así como de los óxidos *MoO₃* y *Fe₂O₃* atribuidos al comportamiento semiconductor de tipo p. Además se reveló la presencia de *fosfatos e iones sulfato* en la estructura de formación de las películas pasivas.

✓ Las *películas pasivas* formadas en la *disolución 0.06% KCl + 0.6% HF* revelaron, además de los compuestos encontrados con la disolución 0.06% KCl la *incorporación de iones fluoruro* sobre la estructura de las mismas.

Las *técnicas micro-electroquímicas* permitieron la **caracterización de la soldadura de tipo TIG del Alloy 31** en una disolución estándar de 35 g/l NaCl mediante la *Scanning Droplet Cell (SDC)* y el *Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)*.

✓ Los *ensayos* micro-electroquímicos realizados *mediante la SDC* del Alloy 31 soldado, *demonstraron una mayor actividad electroquímica en la zona del material soldado*. Este comportamiento se justificó con la microestructura observada mediante microscopía electrónica de barrido.

✓ *Los resultados* obtenidos *mediante el SECM* mostraron que la caída de corriente, asociada a la relación de competitividad en el consumo de oxígeno, sucede antes sobre la superficie de la zona soldada. Este comportamiento indica un mayor consumo en dicha zona, es decir *una mayor transferencia de electrones a través de la capa pasiva del material soldado*.

- ✓ Los *ensayos micro-electroquímicos* realizados por las dos técnicas utilizadas (SDC y SECM) *confirmaron que la zona soldada del Alloy 31 presenta una actividad electroquímica mayor* que la obtenida en la zona del material base (Alloy 31).

FINAL CONCLUSIONS

This Doctoral Thesis studies the corrosion behaviour of the stainless steel UNS N08031 in contaminated phosphoric acid. In this Final Chapter the main conclusions of the work are presented.

Cyclic potentiodynamic curves have been used to study the **electrochemical characterisation** of Alloy 31 under the different conditions studied.

- ✓ Under the conditions of *open circuit potential* Alloy 31 spontaneously passivates and the passive film thickens until it reaches a steady state at the end of the tests. This passivity did not change in the presence of either chloride or fluoride ions in the medium.
- ✓ In contaminated phosphoric acid solutions Alloy 31 presents a very wide *potential domain* and the stainless steel is *in the passive state*, since the current densities were almost constant (passive current density, i_p).
- ✓ The *corrosion mechanism* taking place in Alloy 31 is *general corrosion*. This fact was confirmed by both the electrochemical tests (polarisation curves) and the optical images of the surface taken after these tests. This corrosion mechanism did not change with the increase in the concentration of either chloride or fluoride ions in the solution.
- ✓ Higher *temperatures* favour the reactions of both *oxidation of the surface material and reduction of the medium*, independently of the solutions used. This feature was observed in the polarisation curves obtained in the study.

The *potentiostatic tests* were used to obtain information about the **kinetics of passivity** of Alloy 31.

- ✓ *Passive films* formed on Alloy 31 are in general *compact and protective*. Neither the temperature nor the different concentration of ions in the phosphoric acid medium have a significant influence on the characteristic parameter of passivation, n ,

while the effect of the potential is only observed near the transpassive zone ($1 V_{Ag/AgCl}$).

✓ A *transitional period* before the passivation process is the *responsible for the formation of the outer porous film* of phosphate on Alloy 31, *afterwards the oxide film which protects the alloy is formed*. This formation mechanism of the passive film depends on the shape of the *log i vs log t* diagrams.

✓ The *transpassive dissolution* or breakdown of the passive film *is clearly observed in the solution containing fluorides* (solution 0.06% KCl + 0.6% HF). This phenomenon was identified by an increase of the slope at the end of the *log i vs log t* register.

The graphical analysis of the *EIS diagrams* was used to predict the **electrical behaviour** of the spectra and to model the experimental data by means of equivalent electric circuits.

✓ The *physical models* of the equivalent electric circuits *described the bilayer structure of the passive films*, which were composed of an *external porous layer of iron phosphates and an internal oxide layer*, thinner than the external one and responsible for the protective properties of the alloy.

✓ When *increasing the concentration of chloride ions* a *diffusion mechanism* of species through the passive films was observed. This mechanism could be analysed by the *incorporation of a Warburg element* in the equivalent electric circuits.

✓ For the *modelling of the spectra obtained in the solution with fluoride* it was necessary to use *three slightly different equivalent electric circuits*, in which both the diffusion of species through the passive film and the partial dissolution of the corrosion products were studied by incorporating a Warburg element and an inductive element to the equivalent circuit, respectively.

✓ *Temperature and applied potential effects* on the protective properties of the passive films *were evaluated by means of the polarisation resistance, R_p* . The results

showed that high temperatures have a detrimental effect on the protective properties of the passive films; by contrast, higher potentials generally favoured their protective properties in the 0.06% KCl and 0.42% KCl solutions, but were unfavourable for the passive films formed in the solution with fluoride ions.

The analysis of the *Mott-Schottky plots* were used to determine the type of **semiconducting behaviour** of the passive films formed on Alloy 31.

- ✓ *The semiconducting properties* of the passive films formed on Alloy 31 were typical in stainless steels, being of *p-type and n-type*. The p-type semiconducting behaviour was associated with the formation of Cr_2O_3 , FeO and NiO in the passive films and the n-type behaviour was due to the formation of MoO_3 and Fe_2O_3 .
- ✓ *The semiconducting behaviour* of the passive films formed in the *0.06% KCl + 0.6% HF solution* was of *n-type*, whose behaviour was *associated with the presence of a second donor level*, as the changes observed in the positive slopes indicate.
- ✓ Higher *temperatures* increase the *mobility of electrons in the passive films increasing the donor density values, N_D* . On the other hand, the decrease in N_D at high potentials indicated better protective properties of the passive films, which is in accordance with the results obtained in the EIS.

The semiconducting behaviour of the passive films was confirmed with the analysis of their **chemical composition** through the *X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) technique*.

- ✓ The XPS surface analysis of the *sample treated in the 0.06% KCl solution* showed the presence of the oxides which are responsible for the *p-type semiconducting behaviour (NiO, Cr_2O_3 y FeO)*, as well as of *MoO_3 and Fe_2O_3* , whose presence was attributed to the *n-type semiconducting behaviour of the material*. Moreover, the analysis revealed the *presence of phosphates and sulphate ions* in the structure of the passive films.

✓ *In addition to the components observed in the 0.06% KCl the passive films formed in the 0.06% KCl + 0.6% HF solution also showed the incorporation of fluoride ions in the chemical structure of these passive films.*

Micro-electrochemical techniques were used for the **characterisation of the TIG weld on Alloy 31** in a 35 g/l NaCl standard solution by means of the *Scanning Droplet Cell (SDC)* and the *Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)* techniques.

✓ *The micro-electrochemical SDC tests conducted on the welded sample of Alloy 31 showed higher electrochemical activity in the weld material zone. This behaviour can be explained by the microstructure observed in the images taken with the Scanning Electron Microscope.*

✓ *The results obtained with SECM showed that the decrease in current, associated with the competitiveness relation in the oxygen consumption, occurred earlier on the weld material surface. This behaviour indicated higher oxygen consumption in this zone, and consequently a greater electron transfer through the passive film of the weld material.*

✓ *Micro-electrochemical tests carried out with two different techniques (SDC and SECM) confirmed that the weld zone of Alloy 31 presents a higher electrochemical activity than that observed in the base material zone (Alloy 31).*

RESUMEN

RESUMEN

La obtención de ácido fosfórico a partir del proceso húmedo constituye aproximadamente un 95% de su producción. Entre las etapas principales de este proceso productivo, hay que mencionar el ataque de la roca fosfórica con ácido sulfúrico concentrado, la filtración y posterior concentración del ácido producido. Esta técnica genera severos problemas de corrosión en los equipos e instalaciones, debido principalmente a la presencia de impurezas en el ácido fosfórico, como son cloruros, fluoruros y sulfatos, aunque también a las elevadas temperaturas y concentración del medio. En este contexto, la presente Tesis Doctoral pretende realizar un estudio exhaustivo de la resistencia frente a la corrosión del acero inoxidable altamente aleado UNS N08031 (Alloy 31) en medio ácido fosfórico contaminado con diferentes impurezas y concentraciones distintas.

Las curvas potenciodinámicas obtenidas a diferentes temperaturas, revelaron un amplio rango de potencial en el que el material se encuentra en estado pasivo. Dentro de este rango de potenciales se realiza el estudio de la cinética de formación de las películas pasivas mediante ensayos potencioestáticos y, se evalúa el comportamiento eléctrico a partir de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y análisis Mott-Schottky.

Los datos experimentales obtenidos mediante EIS permitieron definir el modelo físico de formación y disolución de las películas pasivas. La modelización mediante circuitos eléctricos equivalentes explicó la estructura de doble capa de las películas pasivas, así como los procesos de difusión que tienen lugar bajo las condiciones de trabajo más severas. Los resultados de EIS revelaron el efecto perjudicial, tanto de la temperatura como de los iones fluoruros.

La caracterización semiconductor mediante análisis Mott-Schottky demostró el comportamiento semiconductor de tipo n, asociado a la formación de un compuesto óxido de molibdeno insoluble (MoO_3), así como de otros óxidos Fe_2O_3 . En otros casos también se distinguió el carácter semiconductor de tipo p, revelando la presencia de otros óxidos: Cr_2O_3 , FeO y NiO . La presencia de estos compuestos sobre el Alloy 31 se justificó mediante los análisis de espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS).

Finalmente, se utilizaron técnicas electroquímicas a escala micro, para caracterizar el Alloy 31 y su soldadura en una disolución 35g/l NaCl. En definitiva se dedujo que, la parte del material soldado presentaba una mayor actividad electroquímica y, por tanto será más susceptible a los fenómenos corrosivos. Al mismo tiempo, este comportamiento se justifica con la morfología observada en su microestructura, en la que se observó una segregación de elementos de aleación en los bordes de grano.

RESUM

Aproximadament el 95% del total de l'àcid fosfòric produït s'obté mitjançant el procés humit. Entre les etapes principals d'aquest procés productiu és important mencionar el atacat de la roca fosfòrica amb àcid sulfúric concentrat, la filtració y la posterior concentració de l'àcid obtingut. Aquesta tècnica genera seriosos problemes de corrosió en els equips i instal·lacions degut, principalment, a la presència d'impureses en l'àcid fosfòric com són ions clorurs, fluorurs i sulfats, encara que també com a conseqüència de les elevades temperatures i concentracions del medi. Dins d'aquest context, la present Tesis Doctoral pretén realitzar un estudi exhaustiu de la resistència a la corrosió de l'acer inoxidable altament aleat UNS N08031 (Alloy 31) en medi àcid fosfòric amb diferents impureses i a distintes concentracions.

Les curves potenciodinàmiques obtingudes a diferents temperatures revelaren una ampla zona de potencials en la que el material es trobava en estat passiu. Dins d'aquesta zona de potencials es realitza l'estudi de la cinètica de formació de les pel·lícules passives mitjançant mètodes potencioestàtics, i s'avalua el comportament elèctric a partir de la tècnica d'Espectroscopia d'Impedància Electroquímica (EIS) i anàlisi Mott-Schottky.

Les dades experimentals obtingudes mitjançant EIS van permetre definir el model físic de formació i dissolució de les pel·lícules passives. La modelització mitjançant circuits elèctrics equivalents explicà la estructura de doble capa de les pel·lícules passives, així com els processos de difusió que tenen lloc a les condicions de treball més severes. Els resultats d'EIS revelaren l'efecte perjudicial, tant de la temperatura com dels ions fluorurs.

La caracterització semiconductora per l'anàlisi Mott-Schottky va demostrar el comportament semiconductora de tipus n, associat a la formació d'un compost insoluble d'òxid de molibdè (MoO_3) així com al Fe_2O_3 . En altres casos també es va distingir el caràcter semiconductora de tipus p, revelant la presència de: Cr_2O_3 , FeO i NiO . La presència d'aquestes espècies es va justificar amb l'anàlisi de les superfícies realitzades per espectroscòpia de fotoemissió de raigs X (XPS).

Finalment, s'utilitzaren tècniques electroquímiques a escala micro per a caracteritzar el Alloy 31 i la seua soldadura en una dissolució 35 g/l NaCl. En definitiva es va deduir que

la part del material soldat presentava una major activitat electroquímica, i per tant serà més susceptible als fenòmens corrosius. Al mateix temps, aquest comportament es justificà amb la morfologia observada en la seua microestructura en la que es va apreciar una segregació d'elements de l'aleació a les vores del gra.

ABSTRACT

Ninety-five percent of phosphoric acid is obtained by the wet process. The main stages in this process involve the attack of phosphate ore by concentrated sulphuric acid, filtration and concentration of acid. This technique generates severe corrosion problems due to the presence of impurities such as chlorides, fluorides and sulphides, as well as temperature and their concentration in the solution.

Polarisation curves at different temperatures showed that the material is in the passive state over a wide range of potentials. The kinetics of passive film formation was studied using potentiostatic tests conducted within the passive-range potentials. The electrical behaviour of the passive films formed on Alloy 31 was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Mott-Schottky analysis. Afterwards, the electrical behaviour of the passive films formed on Alloy 31 was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Mott-Schottky analysis.

The experimental data obtained by EIS were used to define the physical modelling of dissolution and passive film formation. The equivalent electric circuits explained the bilayer structure of the passive films formed on the Alloy 31 surface, as well as the diffusion processes, which were observed under the most severe conditions. The EIS results revealed the harmful effects of both, temperature and fluoride ions in the solution.

Mott-Schottky analysis was used to evaluate the semiconducting characteristics of the passive films. The results indicated an n-type semiconducting behaviour of the alloy due to the formation of insoluble Molybdenum oxide (MoO_3) and other oxides, such as Fe_2O_3 . Occasionally, the metal also showed a p-type semiconducting behaviour due to the presence of Cr_2O_3 , FeO and NiO . XPS analysis revealed the presence of these compounds on the Alloy 31 surface.

Finally, micro-electrochemical techniques were used to evaluate the weld of Alloy 31 in a 35 g/l NaCl solution. The results showed that the weld zone had a greater electrochemical activity and, consequently, was more susceptible to corrosion. The microstructural analysis of the alloy showed an increase in the segregation of alloying elements at grain boundaries.

