

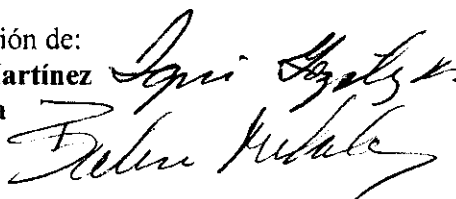
**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

**DESCRIPCIÓN DE LOS FENÓMENOS ASOCIADOS A LA
PASIVIDAD DE LAS PELÍCULAS DE PRODUCTOS DE
CORROSIÓN FORMADOS SOBRE SUPERFICIES
METÁLICAS**

Tesis que presenta el
M. C. Román Cabrera Sierra.

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Bajo la asesoría y dirección de:
Dr. Ignacio González Martínez
Dr. Nikola Batina



México, D. F. Mayo del 2005.

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

**DESCRIPCIÓN DE LOS FENÓMENOS ASOCIADOS A LA
PASIVIDAD DE LAS PELÍCULAS DE PRODUCTOS DE
CORROSIÓN FORMADOS SOBRE SUPERFICIES
METÁLICAS**

Tesis que presenta el
M. C. Román Cabrera Sierra.

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Bajo la asesoría y dirección de:
Dr. Ignacio González Martínez
Dr. Nikola Batina

México, D. F. Mayo del 2005.

AGRADECIMIENTOS

Al

Dr. Ignacio González Martínez

Por su infinita paciencia, comprensión, motivación y trabajo que invirtieron en mi persona y en esta tesis.

Agradecimiento especial al

Dr. Nikola Batina

A los miembros del jurado

Dr. Antonio Campero Celis

Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán

Dra. Margarita Rivera Hernández

Dr. Leonardo R. Salgado Juárez

Dra. Mirna Urquidi-Macdonald

Por sus valiosas contribuciones y aportaciones que enriquecieron este trabajo de tesis.

Agradecimientos especiales:

Dra. Rosa María Luna Sánchez

Dr. Jesús Marín Cruz

Gracias por su apoyo y amistad incondicional que me brindaron en el laboratorio de electroquímica.

Dr. Máximo Antonio Pech Canul

Gracias por el gran apoyo y las discusiones mantenidas para llevar a cabo gran parte de este trabajo doctoral.

AGRADECIMIENTOS

A mis Padres y Familiares:

María Luisa Sierra Navarrete y Fernando Cabrera Basurto, mis hermanos Serafín e Ivette y a toda la familia Cabrera – Sierra.

A la memoria de Edu

Por soportarme en las buenas y en las malas y dedicarme parte de su tiempo cuando más lo necesité.

A mis compañeros:

Marcela Nora Gómez, Isaura García, Luis Manuel Quek, Irma Cisneros, Margarita Miranda, Martín Gómez, Juan Carlos Maya, Bayardo Murillo, Carlos Frontana, Yara del Carmen Márquez, Dora Patricia Nava, Jorge Ávalos, Víctor Manuel Ugalde, Policarpo Galicia, José Luis Nava, María Luisa Lozano, Alicia Vicenteño, Minerva Ramírez, Edgar Joe y Arturo.

Por brindarme su amistad y ayuda en todo momento.

y a todos y cada uno de mis compañeros con los que conviví durante este trabajo y que omití su nombre.

Este trabajo se desarrolló con el apoyo del programa de BECAS-CRÉDITO de CONACYT y COTEPABE – IPN

ÍNDICE

Resumen	vi
Abstract	viii
Publicaciones	ix
Lista de figuras y tablas	x
Introducción	1
1. ANTECEDENTES	4
1.1. Ubicación del trabajo doctoral dentro del proyecto general de investigación relacionado al estudio de la corrosión en medios amargos que se lleva a cabo en el área de Electroquímica de la UAM-Iztapalapa.	4
1.1.1 Mecanismo del proceso de corrosión del acero en medio alcalino amargo, utilizando el tiempo de inmersión y una composición química similar a la encontrada en los condensados de las plantas catalíticas de la refinería de Tula, Hidalgo.	6
1.1.2 Influencia que presentan las diferentes especies corrosivas en el medio ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, HS^- , CN^-), sobre el proceso de corrosión del acero en medio alcalino amargo.	7
1.1.3 Mecanismo del proceso de corrosión, considerando la influencia del estado superficial (daño acelerado vía electroquímica), del acero en medio alcalino amargo.	7
1.2. Generalidades sobre el mecanismo de conducción a través de películas de productos de corrosión.	9
1.2.1. Descripción fenomenológica del mecanismo de pasividad, informado en la literatura.	11
1.2.1.a. <i>Modelo de campo alto (Mott-Cabrera).</i>	12
1.2.1.b. <i>Modelo de intercambio de lugar (Sato-Cohen).</i>	13
1.2.1.c. <i>Modelo de Vetter.</i>	15
1.2.1.d. <i>Modelo de defectos puntuales (PDM).</i>	18

1.2.2. Consideraciones para cada tipo de transporte.	22
1.2.3.a. <i>Caracterización de películas pasivas por espectroscopía de impedancia electroquímica, a partir del modelo de defectos puntuales.</i>	25
1.2.3.b. <i>Limitaciones en la aplicación del PDM en el estudio de EIS de películas de óxidos metálicos (sólo una película barrera).</i>	26
1.3. Características superficiales del acero al carbono.	28
1.4. Generalidades sobre la caracterización espectroscópica de los productos de corrosión formados sobre superficies metálicas.	31
1.5. Generalidades para llevar a cabo estudios <i>in situ</i> de procesos de corrosión, utilizando la técnica de Microscopía de efecto túnel electroquímico (ECSTM).	33
1.5.1. Estrategias experimentales, informadas en la literatura, en la utilización de técnicas espectroscópicas de sonda (AFM y STM) en estudios de corrosión.	33
1.6. Justificación e Hipótesis del trabajo de investigación.	37
 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	 38
 2.1. Descripción del diseño experimental utilizado fuera del microscopio.	 38
2.2. Preparación de los especímenes de prueba.	38

2.3. Preparación del medio de trabajo.	39
2.4. Caracterización voltamperométrica de la interfase acero al carbono 1018 en medio de boratos.	39
2.5. Caracterización por la técnica de impedancia de diferentes películas pasivas, formadas electroquímicamente, en diferentes sustratos metálicos.	40
2.5.1. Película pasiva crecida electroquímicamente en acero al carbono 1018 en medio amargo.	40
2.5.2. Película pasiva crecida electroquímicamente en un sustrato de níquel en un medio acuoso de boratos pH = 8.4.	40
2.5.3. Película pasiva crecida electroquímicamente en un sustrato de titanio en un medio acuoso de boratos pH = 9.0.	41
2.6. Caracterización del proceso de oxidación, en etapas iniciales por las microscopías de fuerza atómica y túnelaje (sea ex situ o in situ), de una superficie de acero al carbono 1018 en medio de boratos.	41
2.6.1. Preparación del electrodo sensor.	41
2.6.2. Preparación del electrodo de pseudoreferencia.	42
2.6.3. Equipo utilizado	42
3.1 Desarrollo de un modelo físico, que permite considerar la influencia del hidrógeno (ampollamiento) en la pasividad de diferentes interfases metal – medio acuoso neutro, utilizando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.	44
3.1.1 Función de transferencia propuesta en el modelo de defectos puntuales.	45
3.1.1.a. Consideraciones iniciales del PDM.	46
3.1.1.b. Ecuaciones de Transporte Unidimensionales	48
3.1.1.c. Análisis por impedancia	48
3.1.2. La función de transferencia obtenida por el modelo de defectos puntuales en la descripción de los diagramas de EIS correspondientes.	52
3.1.3. Simulación experimental de diagramas de impedancia obtenidos para una película pasiva (crecida electroquímicamente), en contacto con el medio amargo, a partir del PDM.	53
3.1.4. Antecedentes de la literatura, que permiten justificar las propuestas	57

adicionales al PDM, para considerar la influencia de hidrógeno en la pasividad de películas de óxidos metálicos.	
3.1.5. Hipótesis base del modelo propuesto en este trabajo, para describir la pasividad.	59
3.1.6. Propuesta de una estrategia para considerar la presencia de hidrógeno en el estudio de la pasividad de óxidos metálicos.	60
3.1.6.1. Antecedentes que permiten apoyar la hipótesis principal.	60
3.1.6.2. Mecanismo de incorporación de hidrógeno en la película pasiva.	62
3.1.7. Nueva descripción mecanística del proceso de pasividad.	66
3.1.7.1. Consideraciones iniciales.	66
3.1.7.2. Descripción gráfica del modelo propuesto.	67
3.1.7.3. Función de transferencia construida a partir del nuevo modelo, para describir el comportamiento de EIS.	69
3.1.8. Análisis de sensibilidad.	71
3.1.8.1. Diagramas de impedancia típicos para películas pasivas con propiedades semiconductoras tipo p.	73
3.1.8.2. Diagramas de impedancia típicos para películas pasivas con propiedades semiconductoras tipo n.	80
3.1.9. Capacidad del modelo para describir diagramas experimentales de EIS	86
3.2. Caracterización electroquímica de la interfase acero al carbono 1018 en medio acuoso neutro de boratos.	90
3.3. Caracterización electroquímica de las etapas iniciales en el proceso de corrosión del acero al carbono 1018 en un medio de boratos utilizando las microscopías de fuerza atómica (AFM) y tunelaje con celda electroquímica in situ (ECSTM).	93
3.3.1. Caracterización superficial por la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM), de una superficie de Acero al Carbono 1018.	94
3.3.2. Estrategia experimental utilizada, para llevar a cabo la caracterización electroquímica por la técnica de Microscopía Electroquímica de Tunelaje (ECSTM).	95
3.3.3. Caracterización electroquímica <i>in-situ</i> por la técnica de Microscopía Electroquímica de Tunelaje (ECSTM).	98

3.3.3.1. Mecanismo de oxidación de las diferentes fases que componen el acero al carbono 1018 utilizando como variante el tiempo de caracterización.	98
a) Identificación de la fase de ferrita.	
b) Identificación de la fase de perlita.	
3.3.3.2. Mecanismo de Oxidación de las Fases constituyentes del Acero al Carbono 1018 en medio de boratos, utilizando la técnica de ECSTM e imponiendo potenciales de oxidación.	110
3.3.3.2. a. Identificación de la fase de ferrita.	110
Influencia del potencial de oxidación.	
3.3.3.2. b. Identificación de la fase de perlita.	127
Influencia del potencial de oxidación.	
III.3.3.3. Mecanismo de Oxidación propuesto para la interfase de acero al carbono 1018 en un medio de boratos.	141
Ferrita	
Perlita	
4. CONCLUSIONES	146
5. REFERENCIAS	149

“DESCRIPCIÓN DE LOS FENÓMENOS ASOCIADOS A LA PASIVIDAD DE PELÍCULAS DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN FORMADAS SOBRE SUPERFICIES METÁLICAS”

Tesis que presenta el M. en C. Román Cabrera Sierra para obtener el grado de Doctor en Ciencias el Viernes 20 de mayo del 2005 a las 10:30 A.M, en la UAM-Iztapalapa. Auditorio Manuel Sandoval Vallarta (Edificio E, planta baja)

RESUMEN

En esta investigación, se presenta una estrategia teórico-experimental que permite establecer las bases necesarias para abordar el estudio de mecanismos de corrosión altamente complejos, como el obtenido en medios amargos en donde el proceso de ampollamiento, por formación de hidrógeno molecular ha sido caracterizado. Inicialmente, se consideró utilizar la aproximación sugerida por el modelo de defectos puntuales (PDM), para describir el proceso de pasividad de películas de productos de corrosión que se presentan en el acero al carbono en medios amargos. Desafortunadamente, este modelo no describe adecuadamente la pasividad de este tipo de películas, particularmente en el caso de la caracterización por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), ya que no considera la influencia del hidrógeno. En este trabajo se presenta una modificación al PDM en el que se considera la presencia de hidrógeno molecular. Se estableció una función de transferencia basada en este nuevo modelo, que describe adecuadamente los diagramas de EIS típicos de diferentes tipos de películas pasivas, con propiedades semiconductoras *tipo p* y *n*. De esta manera, el ajuste de los espectros de impedancia con esta función de transferencia permite tener acceso a parámetros como constantes de velocidad de transferencia de carga y coeficientes de difusión, sea de vacancias catiónicas o aniónicas. La descripción adecuada de la caracterización por EIS de la pasividad de películas de óxidos de níquel y titanio permitieron mostrar los alcances de este modelo. La utilización de este modelo requiere de la caracterización de las etapas iniciales en la oxidación de un sustrato metálico. De forma complementaria, en este trabajo se propone la utilización de la técnica de microscopía de efecto túnel, para llevar a cabo por un lado, la caracterización del proceso de corrosión en etapas iniciales del acero al carbono en medio de boratos *in situ* (ECSTM). Por primera vez, fue posible identificar las microestructuras de ferrita (Fe- α) y perlita (cementita, Fe₃C, y Ferrita) presentes en un acero al carbono, en presencia de

un medio de boratos; así como la evolución del proceso de oxidación de cada una de las fases, por la técnica de ECSTM. De esta manera, las aportaciones teórico-experimentales informadas de esta tesis, están encaminadas a establecer las bases necesarias para llevar a cabo estudios mecanísticos del fenómeno de pasividad de manera cualitativa y cuantitativa, de una interfase metal – electrolito. De manera particular esta metodología de trabajo podría ser utilizada para abordar con otra perspectiva, el mecanismo de corrosión del acero en medios amargos de refinería.

ABSTRACT

The aim of this work is to present a theoretic and experimental strategy to study the complex corrosion mechanism of carbon steel in sour media, such as the surface blistering provoked by the molecular hydrogen formation. Initially, the point defect model (PDM) was suggested to describe the passivity of corrosion products film usually formed on carbon steel when submerged in sour media. However, the PDM model does not represent properly the passivity of those films, particularly when Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) was used to characterize the surface state, due to the fact that hydrogen formation was not considered in this model. This thesis proposes a modification to the PDM considering that molecular hydrogen could be formed inside the passive film. A transfer function based on the new model was proposed to describe the EIS diagrams of several passive films with semiconductor properties (*p and n*). Thus the fitting of EIS spectra with mentioned transfer function show the way to obtain kinetic parameters as charge transfer rate constant and diffusion coefficients of cationic and anionic vacancies. The proper description of EIS spectra used to characterize nickel and titanium oxides passivity showed the capacities of the modified PDM. To apply correctly this model, a suitable characterization of the early oxidation stages of metallic surfaces is required. For this reason a complementary study of the oxidation early stages of carbon steel submerged in borate medium was done using the *in-situ* Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy (ECSTM). By the first time, the microstructure of ferrite (Fe- α) and perlite (cementite, Fe₃C, and Ferrite) on carbon steel submerged in borate medium were identified, as well as the evolution of the oxidation process on each phase. In summary, the theoretical-experimental contributions of this thesis are directed to establish the basis of mechanistic studies dealing with passivity phenomena of metal – electrolyte interfase, in a qualitative and quantitative way. In particular this methodology of work could be used to approach with another perspective, the mechanism of corrosion of steel in sour refinery environment.

PUBLICACIONES

Los resultados contenidos en esta tesis han sido publicados o sometidos a consideración, para su publicación en revistas internacionales con arbitraje:

R. Cabrera-Sierra, E. Sosa, M.T. Oropeza, I. González “Electrochemical study on carbon steel corrosion process in alkaline sour media”

Electrochimica Acta, Vol. 47., No. 13-14, (mayo) pp 2149-2158 (2002)

E. Sosa, R. Cabrera-Sierra, M.T. Oropeza, F. Hernández, N. Casillas, R. Tremont, C. Cabrera, I. González “Electrochemically grown passive films on carbon steel (SAE 1018) in alkaline sour medium”

Electrochimica Acta, Vol. 48, No. 12, (mayo) pp 1665-1674 (2003).

R. Cabrera-Sierra, E. Sosa, M. Pech-Canul, I. González “The impedance characteristics of protective corrosion films on carbon steel in an alkaline sour medium”

Electrochimica Acta, aceptado.

R. Cabrera-Sierra, N. Batina, I. González “Surface characterization of 1018 carbon steel in borate medium by in-situ electrochemical scanning tunneling microscopy”

Materials Chemistry & Physics, enviado a consideración

R. Cabrera-Sierra, N. Batina, I. González “Electrochemical characterization of pearlite phase oxidation at the interface of 1018 carbon steel in a borate medium using ECSTM technique”

Journal of the Electrochemical Society, enviado a consideración.

R. Cabrera-Sierra, M. A. Pech-Canul and I. González “The role of hydrogen in the electrochemical impedance response of passive films in corrosion environments”

Journal of the Electrochemical Society, enviado a consideración.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Estrategias de investigación, para llevar a cabo el estudio del proceso de corrosión, del acero al carbono 1018 en medios alcalinos amargos (0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 10 ppm de CN^-).	5
Figura 2. Representación física del proceso de crecimiento de película, por un mecanismo de intercambio de lugar, en el cual M y O representan los átomos metálicos y de oxígeno, respectivamente.	14
Figura 3. Representación física del mecanismo de crecimiento de película, propuesto por Vetter, en el cual M^{z+} y O^{2-} representan los iones metálicos y oxígeno, respectivamente.	16
Figura 4. Representación física del modelo de defectos puntuales (PDM), del proceso de corrosión de una interfase metal – medio acuoso, propuesto por Macdonald y col [16,37].	
Figura 5. Caracterización electroquímica por la técnica de impedancia, de películas de óxido crecidas potencioestáticamente, en superficies de a) Níquel y b) Zirconio, respectivamente. Estas figuras, son tomadas de las referencias [29,44], como ejemplo de dicha caracterización.	27
Figura 6. Diagrama de fases representativo en la formación de aceros de bajo carbono [47].	29
Figura 7. Imagen de SEM, de una estructura de perlita, la cual fue desarrollada al atacar previamente con un ácido, una superficie de acero al carbono [48].	31
Figura 8. Vista superior y frontal del dispositivo experimental utilizado en los estudios de corrosión del microscopio electroquímico de tunelaje.	43
Figura 9. Representación física del modelo de defectos puntuales (PDM), del proceso de corrosión de una interfase metal – medio acuoso, propuesto por Macdonald y col [6,37].	46
Figura 10. Simulación experimental, de los diagramas de impedancia, obtenidos para una película crecida electroquímicamente a 1 min [58], utilizando el modelo de defectos puntuales y considerando un proceso difusional por vacancias catiónicas. a) Nyquist y b) Bode. Los marcadores (■,*) representan los datos experimentales.	56

- Figura 11. Representación esquemática del proceso de picadura, de acuerdo con la teoría del modelo de defectos puntuales (PDM) [15,45]. 64
- Figura 12. Nueva propuesta en la representación física del mecanismo de oxidación, para una interfase metálica en contacto con un medio corrosivo, a partir del modelo de defectos puntuales. 68
- Figura 13. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos utilizando la correspondiente función de transferencia para un semiconductor *tipo p* (ecuación 3.25a). Los valores de constantes cinéticas en esta figura son: $k_1 = 1 \times 10^{-1}$, a) $k_{-3b} = 5 \times 10^{-3}$ y b) $k_{-3b} = 5 \times 10^{-4}$. El valor de D_{VM^-} , utilizado fue de $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. 74
- Figura 14. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos utilizando la correspondiente función de transferencia para un semiconductor *tipo p* (ecuación 3.25a). Los valores de constantes cinéticas en esta figura son: $k_1 = 1 \times 10^{-1}$, a) $k_{-3b} = 1 \times 10^{-4}$ y b) $k_{-3b} = 1 \times 10^{-5}$. El valor de D_{VM^-} , utilizado fue de $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. 76
- Figura 15. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos utilizando la correspondiente función de transferencia para un semiconductor *tipo p* (ecuación 3.25a). Los valores de constantes cinéticas en esta figura son: $k_1 = 1 \times 10^{-3}$, a) $k_{-3b} = 5 \times 10^{-3}$ y b) $k_{-3b} = 5 \times 10^{-4}$. El valor de D_{VM^-} , utilizado fue de $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. 77
- Figura 16. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos utilizando la correspondiente función de transferencia para un semiconductor *tipo p* (ecuación 3.25a). Los valores de constantes cinéticas en esta figura son: $k_1 = 1 \times 10^{-3}$, a) $k_{-3b} = 1 \times 10^{-4}$ y b) $k_{-3b} = 1 \times 10^{-5}$. El valor de D_{VM^-} , utilizado fue de $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. 79
- Figura 17. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos utilizando la correspondiente función de transferencia para un semiconductor *tipo n* (ecuación 3.25b). Los valores de constantes cinéticas en esta figura son: $k_{-3a} = 1 \times 10^{-1}$, a) $k_{-3b} = 5 \times 10^{-3}$ y b) $k_{-3b} = 5 \times 10^{-4}$. El valor de D_{VO^-} , utilizado fue de $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. 81
- Figura 18. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos utilizando la correspondiente función de transferencia para un semiconductor *tipo n* 82

(ecuación 3.25b). Los valores de constantes cinéticas en esta figura son: $k_{-3a} = 1 \times 10^{-1}$, a) $k_{-3b} = 1 \times 10^{-4}$ y b) $k_{-3b} = 1 \times 10^{-5}$. El valor de D_{VO^-} , utilizado fue de $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Figura 19. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos utilizando la correspondiente función de transferencia para un semiconductor *tipo n* (ecuación 3.25b). Los valores de constantes cinéticas en esta figura son: $k_{-3a} = 1 \times 10^{-3}$, a) $k_{-3b} = 5 \times 10^{-3}$ y b) $k_{-3b} = 5 \times 10^{-4}$. El valor de D_{VO^-} , utilizado fue de $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. 84

Figura 20. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos utilizando la correspondiente función de transferencia para un semiconductor *tipo n* (ecuación 3.25b). Los valores de constantes cinéticas en esta figura son: $k_{-3a} = 1 \times 10^{-3}$, a) $k_{-3b} = 1 \times 10^{-4}$ y b) $k_{-3b} = 1 \times 10^{-5}$. El valor de D_{VO^-} , utilizado fue de $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. 85

Figura 21. Simulación de diagramas de impedancia obtenidos experimentalmente (\diamond) para películas de óxidos de níquel (semiconductor *tipo p*) y titanio (semiconductor *tipo n*), con las ecuaciones 3.25a y 3.25b, respectivamente. Los marcadores en rojo, representan el ajuste obtenido. 87

Figura 22.- Caracterización voltamperométrica, de una interfase acero al carbono 1018 en un medio acuoso de boratos, pH = 7.8 a una velocidad de barrido de 20 mV / seg. Las curvas fueron obtenidas en dirección negativa y positiva en un intervalo de -1.4 a 0.90 V vs SSE. 91

Figura 23. Imágenes de una superficie de acero recién pulido, obtenidas por AFM en modo contacto, de forma *ex situ*. 95

Figura 24. Imágenes topográficas de ECSTM, obtenidas en el proceso de corrosión de un acero al carbono 1018, en un medio de Boratos con pH = 7.8. Estas imágenes, son representativas del mecanismo de oxidación que ocurre, en las diferentes fases del acero. a) Ferrita (α -Fe) y b) Perlita (Mezcla alternada de ferrita (α -Fe) y cementita (Fe_3C)). 97

Figuras 25 y 26. Imágenes topográficas del proceso de corrosión de una región del acero en un medio de Boratos con pH = 7.8, obtenidas por ECSTM, para tiempos de caracterización de 13 y 23 min. Escala de Z: a) 0 - 650 y b) 0 - 200 Å. 99

Figuras 27 y 28. Imágenes topográficas del proceso de corrosión de una región del acero en un medio de Boratos con pH = 7.8, obtenidas por ECSTM, para tiempos de caracterización de 36 y 56 min. Escala de Z: a) 0 - 225 y b) 0 - 250 Å.	100
Figura 29. Ejemplos de análisis de sección transversal obtenidos para 2 tiempos de inmersión del acero en el medio de boratos. a) la primera, obtenido para un tiempo de 20.5 min, b) mientras que la última para un tiempo de 56 min. El marcador 1, representa el punto mínimo y el marcador 2 el punto máximo, de las zonas seleccionadas para llevar a cabo el análisis.	101
Figura 30. Variaciones en altura respecto al punto mínimo (\diamond) y al punto máximo (\square) seleccionados en la línea de referencia utilizada para hacer el análisis de rugosidad de las imágenes de ECSTM.	102
Figuras 31 y 32. Imágenes topográficas del proceso de corrosión, de una región del acero en un medio de Boratos con pH = 7.8, obtenidas por ECSTM, para tiempos de caracterización de 11.5 y 35 min. Escala de Z: 0-400 Å.	104
Figuras 33 y 34. Imágenes topográficas del proceso de corrosión, de una región del acero en un medio de Boratos con pH = 7.8, obtenidas por ECSTM para tiempos de caracterización de 47 y 84 min. Escala de Z: 0-400 Å	105
Figura 35. Ejemplos de análisis de sección transversal obtenidos para 2 tiempos de inmersión del acero en el medio de boratos. a) la primera, obtenido para un tiempo de 11.5 min, b) mientras que la última para un tiempo de 84 min. El marcador 1, representa el punto mínimo y el marcador 2 el punto máximo, de las zonas seleccionadas para llevar a cabo el análisis.	106
Figura 36. Variaciones, en altura respecto al punto mínimo (\diamond) y al punto máximo (\square) en la línea de referencia utilizada para hacer el análisis de rugosidad de las imágenes de ECSTM.	107
Figura 37. Imágenes topográficas obtenidas durante la caracterización del acero en un medio de boratos con pH = 7.8, por ECSTM. Escala de Z: 0-225 Å.	111
Figura 38. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el tratamiento electroquímico, imponiendo un potencial de reducción de -0.875 SSE por un tiempo de 4500 segundos a la imagen mostrada en la figura 37b. Escala de Z: a) y b) 0-325 Å.	112

- Figura 39. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el 114
tratamiento electroquímico imponiendo un potencial de oxidación de -0.590 V
vs SSE por un tiempo de 500 segundos a la imagen mostrada en 38b. Las
imágenes fueron obtenidas: a) al inicio (200 s, Escala de Z: 0 - 270 Å) y b) al
final del tratamiento (500 s, Escala de Z: 0 - 270 Å).
- Figura 40. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el 116
tratamiento electroquímico imponiendo un potencial de oxidación de -0.580 V
vs SSE por un tiempo de 1000 segundos a la imagen obtenida después
remover los óxidos de hierro mostrados en la figura 39 b. Las imágenes fueron
obtenidas: a) al inicio (200 s, Escala de Z: 0 - 300 Å) y b) al final del
tratamiento (1000 s, Escala de Z: 0 - 300 Å).
- Figura 41. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el 117
tratamiento electroquímico imponiendo un potencial de oxidación de -0.570 V
vs SSE por un tiempo de 1900 segundos a la imagen obtenida después
remover los óxidos de hierro mostrados en la figura 40b. Las imágenes fueron
obtenidas: a) al inicio (200 s, Escala de Z: 0 - 450 Å), b) en un tiempo
intermedio (1000 s, Escala de Z: 0 - 450 Å) y c) al final del tratamiento (1900
s, Escala de Z: 0 - 450 Å).
- Figura 42. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el 120
tratamiento electroquímico imponiendo un potencial de oxidación de -0.560 V
vs SSE por un tiempo de 1500 segundos a la imagen obtenida después
remover los óxidos de hierro mostrados en la figura 41b. Las imágenes fueron
obtenidas: a) al inicio (200 s, Escala de Z: 0 - 450 Å), b) en un tiempo
intermedio (900 s, Escala de Z: 0 - 450 Å) y c) al final del tratamiento (1500 s,
Escala de Z: 0 - 450 Å).
- Figura 43. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el 122
tratamiento electroquímico imponiendo los potenciales de oxidación de -0.550
y -0.540 V a la imagen obtenida después remover los óxidos de hierro
mostrado en la figura 42b. Ambas imágenes fueron obtenidas al final del
tratamiento: a) 1900 s, Escala de Z: 0 - 470 Å y b) 6000 s, Escala de Z: 0 - 470
Å.
- Figura 44. Análisis de sección transversal obtenidas a diferentes potenciales de 123
oxidación de las imágenes mostradas en las figuras 39 a 43. a) y b) -0.590, c) y

d) -0.580, e) y f) -0.570, g) y h) -0.560, i) -0.550 y j) -0.540 V vs SSE.

Figura 45. Imágenes topográficas obtenidas durante la caracterización del acero en un medio de boratos con pH = 7.8, por ECSTM. Escala de Z: a) y b) 0-180 Å. 128

Figura 46. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el tratamiento electroquímico imponiendo un potencial de oxidación de -0.730 V vs SSE por un tiempo de 2000 segundos a la imagen mostrada en la figura 45b. Las imágenes fueron obtenidas: a) al inicio (200 s, Escala de Z: 0 - 295 Å) y b) al final del tratamiento (2000 s, Escala de Z: 0 - 295 Å). 129

Figura 47. Análisis de sección transversal obtenidas a diferentes potenciales de oxidación de las imágenes mostradas en las figuras 46, 48 a 50. a) y b) -0.73, c) y d) -0.71, e) y f) -0.70, g) y h) -0.69 e i) y j) -0.67 V vs SSE. 131

Figura 48. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el tratamiento electroquímico imponiendo un potencial de oxidación de -0.710 V vs SSE por un tiempo de 700 segundos a la imagen mostrada en la figura 46b. Las imágenes fueron obtenidas: a) al inicio (200 s, Escala de Z: 0 - 305 Å) y b) al final del tratamiento (700 s, Escala de Z: 0 - 305 Å). 134

Figura 49. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el tratamiento electroquímico imponiendo un potencial de oxidación de -0.700 V vs SSE por un tiempo de 1000 segundos a la imagen mostrada en la figura 48b. Las imágenes fueron obtenidas: a) al inicio (200 s, Escala de Z: 0 - 275 Å), en un tiempo intermedio (600 s, Escala de Z: 0 - 275 Å) y c) al final del tratamiento (1000 s, Escala de Z: 0 - 275 Å). 135

Figura 50. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el tratamiento electroquímico imponiendo un potencial de oxidación de -0.690 V vs SSE por un tiempo de 600 segundos a la imagen mostrada en la figura 49c. Las imágenes fueron obtenidas: a) al inicio (200 s, Escala de Z: 0 - 275 Å) y b) al final del tratamiento (600 s, Escala de Z: 0 - 275 Å). 136

Figura 51. Imágenes obtenidas por ECSTM, durante el tratamiento electroquímico, imponiendo un potencial de oxidación de -0.670 V vs SSE por un tiempo de 600 segundos a la imagen mostrada en la figura 50b. Las imágenes fueron obtenidas: a) al inicio (200 s, Escala de Z: 0 - 500 Å) y b) al final del tratamiento (600 s, Escala de Z: 0 - 500 Å). 137

Figura 52. Representación esquemática del mecanismo de oxidación de la fase de ferrita, en un acero al carbono 1018 en un medio de boratos.	142
Figura 53. Representación esquemática del mecanismo de oxidación de la fase de perlita, en un acero al carbono 1018 en un medio de boratos.	144

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Nomenclatura utilizada para describir el modelo de defectos puntuales.	21 y 46
Tabla 2. Criterios diagnósticos para predecir cual es el mecanismo de difusión a través de películas de productos de corrosión [16,37].	24
Tabla 3. Serie de parámetros considerados en la simulación de diagramas de impedancia (Nyquist), representativos de películas pasivas, para semiconductores <i>tipo p y n</i> .	72
Tabla 4. Análisis de rugosidad de las imágenes mostradas en las figuras 39 a 43, para una superficie de ferrita al imponer diferentes potenciales de oxidación.	126
Tabla 5. Análisis de rugosidad de las imágenes mostradas en las figuras 46, 48 a 50, para una superficie de perlita al imponer diferentes potenciales de oxidación.	140

INTRODUCCIÓN

La corrosión del acero al carbono, en plantas de refinación de petróleo, es un problema grave que ocasiona grandes pérdidas materiales, económicas y en algunos casos, pérdidas humanas. La industria petrolera mexicana no es la excepción, ya que los diferentes tipos de crudo, así como las diferentes etapas en su proceso de refinación, se promueven la generación de diferentes medios amargos cuya composición química provoca que el proceso de corrosión en estas interfases sea complejo. Para abordar esta investigación, se han realizado diversos estudios enfocados a discernir el mecanismo de corrosión del acero al carbono en medios amargos, considerando desde superficies limpias, hasta cuando el daño superficial es acelerado. De estos trabajos, fue posible observar que dependiendo de la composición química de las películas formadas, las propiedades de pasividad son modificadas. Por ejemplo, para una película crecida electroquímicamente en un medio amargo altamente concentrado, se observaron grandes propiedades de pasividad durante su caracterización utilizando las técnicas de microscopía electroquímica de barrido (SECM) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Estos hechos mostraron la necesidad de estudiar el mecanismo de pasividad (corrosión), que ocurre en etapas iniciales y, establecer su composición química, ya que fue posible evidenciar, la mutua relación existente en estos aspectos. Tomando en consideración lo antes mencionado, inicialmente este proyecto de investigación fue estructurado y enfocado para estudiar y describir el mecanismo de pasividad observado en medios amargos, utilizando nuevas estrategias teórico-experimentales.

En la literatura, se ha propuesto una descripción física (modelo), que permite estudiar el mecanismo de pasividad, de diferentes óxidos metálicos formados en diferentes interfases metal – electrolito. Este modelo, mejor conocido como defectos puntuales (PDM), ha sido ampliamente utilizado, para describir los procesos difusionales que pueden ocurrir a través de las películas pasivas. A partir de este modelo, como una primera aproximación, una parte de este trabajo se avocó a describir el mecanismo de pasividad obtenido para una película crecida electroquímicamente en medios amargos. Los resultados

así obtenidos, no fueron del todo satisfactorios, ya que se obtuvieron ciertas desviaciones en el ajuste de los diagramas de impedancia experimentales. Estos hechos sirvieron como punto de partida, para modificar los planteamientos considerados inicialmente, en este trabajo de investigación.

Para inferir los problemas observados en la descripción del fenómeno de pasividad de películas de productos de corrosión formadas en medio amargo, fue necesario revisar el desarrollo matemático del modelo de defectos puntuales (el cual no ha sido descrito ampliamente en la literatura). De este primer análisis, se exploraron y estudiaron otros mecanismos de corrosión, para complementar el mecanismo de pasividad sugerido en el PDM. Tomando en consideración lo anterior, se modificó el modelo del PDM con el fin de considerar la presencia de hidrógeno gaseoso en el interior de las películas pasivas. A partir de este nuevo modelo, se describe la caracterización por EIS de la pasividad de películas pasivas con propiedades semiconductoras *tipo p* y *n*, en el que se presenta el fenómeno de ampollamiento.

La descripción fenomenológica del proceso de corrosión, requiere de una descripción lo más adecuada de las etapas iniciales del proceso de oxidación. Para tener información confiable es necesario de una caracterización *in situ*, de la interfases metal – solución. Esto representa un reto científico y tecnológico sobre todo para superficies poli metálicas y poli cristalinas como el caso del acero al carbono.

Por otra parte en este trabajo se propone la utilización de la microscopía de tunelaje *in situ* (ECSTM), para llevar a cabo el estudio del proceso de corrosión, de una interfase de acero al carbono en medio de boratos. El estudio de esta interfase electroquímica fue seleccionado para sentar las bases del estudio de procesos de corrosión en tiempo real y en etapas iniciales del proceso de corrosión; ya que esta técnica sólo ha sido propuesta para estudiar el mecanismo de oxidación de interfases monometálicas en forma mono y policristalina. Inicialmente, se había considerado estudiar la interfase de acero en medio amargo; sin embargo, dada la gran variedad de productos de oxidación que se pueden

formar en medio amargo y, considerando que la caracterización de un acero comercial, por ECSTM no ha sido llevada a cabo, se modificaron estos planteamientos originales.

1. ANTECEDENTES.

1.1. Ubicación del trabajo doctoral dentro del proyecto general de investigación relacionado al estudio de la corrosión en medios amargos que se lleva a cabo en el área de Electroquímica de la UAM-Iztapalapa.

El proyecto aquí considerado está encaminado para abordar el estudio del proceso de corrosión del acero al carbono en medios amargos, utilizando una concentración muy similar a la encontrada en las plantas catalíticas de Tula, Hidalgo (0.1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 10 ppm de CN^- , pH=9.2). Este proyecto de investigación, se ha estructurado de tal manera que pueda proporcionar alternativas para la medición y control de la corrosión en campo. Este hecho ha motivado, el estudio del fenómeno de corrosión, en condiciones que se asemejen a la realidad. Para esto se ha propuesto inicialmente, estudiar superficies de acero al carbono, sea libres de productos de corrosión o bien con daños acelerados, induciéndolos por técnicas electroquímicas y utilizando un medio amargo más concentrado (1M de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 500 ppm de CN^-) [1-13]; simulando por una parte, tiempos de inmersión mayores y, por otra, el daño superficial que presentan los ductos en refinería, por tiempos largos de exposición. Por ello se ha considerado trabajar con una gran diversidad de composiciones químicas del medio (variando desde condiciones de concentración de las especies agresivas, hasta la variación del pH del medio), y trabajar además, principalmente con el medio amargo similar al que se encuentra en los condensados de las plantas catalíticas de la Refinería de Tula, Hidalgo [1-14].

Los estudios planteados dentro de este proyecto de investigación, están enfocados a establecer las posibles etapas que se llevan a cabo de manera simultánea, en el proceso de corrosión del acero al carbono en medios amargos y, de una manera cuantitativa, estudiar los tiempos de relajación de las mismas. El conocimiento de dicho mecanismo, permitirá proponer cuál es la etapa que controla las medidas de velocidad de corrosión obtenidas por las técnicas electroquímicas (polarización lineal, ruido electroquímico) [1]. Posteriormente, estos resultados se utilizarán con el fin de establecer una correlación general del proceso de

corrosión aquí estudiado, con el llevado a cabo en campo. Por tal motivo, este proyecto está estructurado de la siguiente manera, y esquematizado en la siguiente figura:

Esquema Planteado en el Estudio del Mecanismo del Proceso de Corrosión del Acero al Carbono 1018 en Medios Alcalinos Amargos (0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 10 ppm de CN^-).

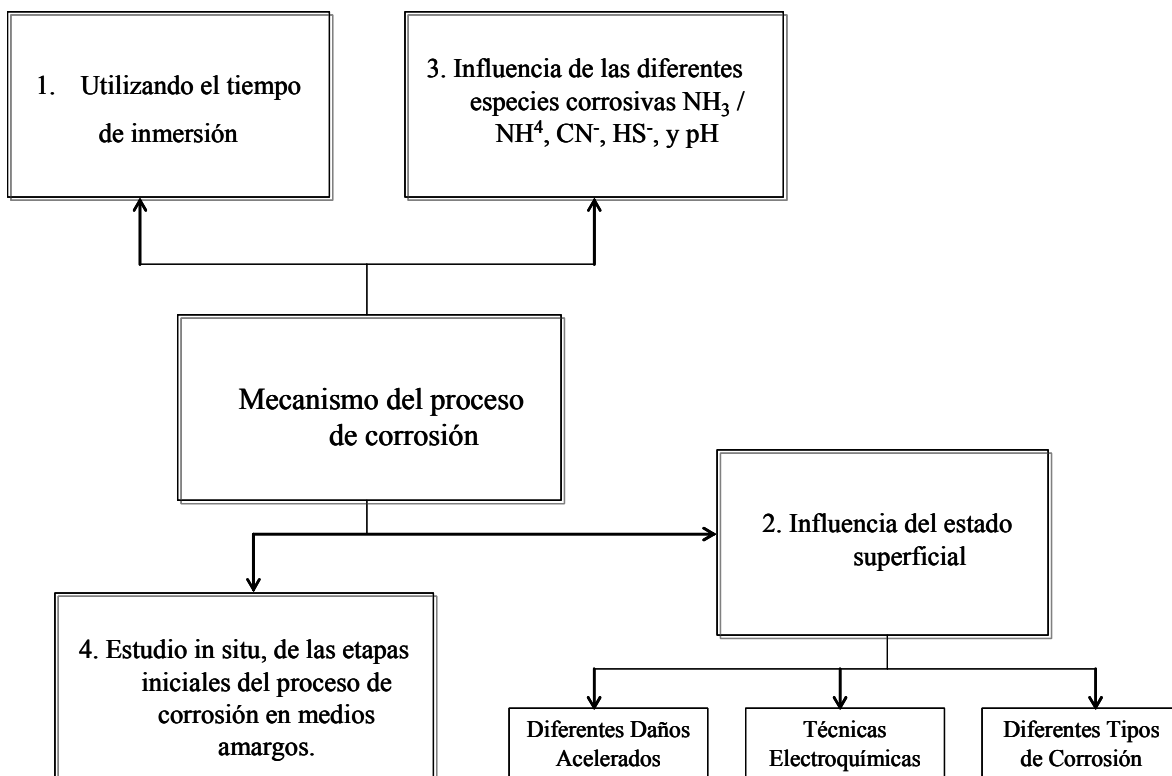


Figura 1. Estrategias de investigación, para llevar a cabo el estudio del proceso de corrosión, del acero al carbono 1018 en medios alcalinos amargos (0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 10 ppm de CN^-).

Como se observa en el esquema anterior, el estudio del proceso de corrosión de esta interfase ha sido planteado, a partir de los diferentes puntos de vista y diferentes criterios que a continuación se mencionan:

RESULTADOS OBTENIDOS (MECANISMOS DEL PROCESO DE CORROSIÓN EN MEDIOS AMARGOS).

1.1.1 Mecanismo del proceso de corrosión del acero en medio alcalino amargo, utilizando el tiempo de inmersión y una composición química similar a la encontrada en los condensados de las plantas catalíticas de la refinería de Tula, Hidalgo.

De manera resumida se encontró que a tiempos de inmersión cortos, en un medio amargo característico de la refinería de Tula, Hidalgo, se forma una película de productos de corrosión con máximo espesor para un tiempo de 7 h de inmersión. Posteriormente, se presenta un equilibrio, entre el crecimiento de la película y su disolución, para tiempos de inmersión mayores de 50 h [2,4,6]. Con el fin de encontrar películas similares a las obtenidas usando el tiempo de inmersión, se estableció una estrategia experimental para crecer diferentes sulfuros. Esta metodología utiliza la técnica de voltamperometría lineal, con barridos de potencial en dirección positiva, iniciando del potencial de corrosión hasta diferentes potenciales de inversión ($E_{\lambda+}$) y finalizando en este mismo potencial [2,5]. Con esta metodología se llevó a cabo la formación de diferentes productos de corrosión, similares a los obtenidos utilizando el tiempo de inmersión del acero en el medio amargo. Las propiedades fisicoquímicas de los diferentes productos de corrosión inducidos en la superficie del substrato, se estudiaron por las técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y Microscopía Electrónica de Barrido. Se encontró que se presenta la formación inicial de una película de productos de corrosión, con propiedades pasivas, la que, además es muy compacta [2,5,6]. Después, esta primera película pasiva, es oxidada formando una película porosa con propiedades no pasivas, promovida por el oxígeno presente en el medio amargo [2]. Posteriormente, cuando la película no pasiva está formada, el oxígeno y la película no pasiva actúan como otros pares redox presentes en el sistema, y la evolución de estos procesos se ve manifestada, para tiempos de inmersión mayores ó, en su caso, por daños acelerados sobre el acero en el medio amargo [2].

1.1.2 Influencia que presentan las diferentes especies corrosivas en el medio ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, HS^- , CN^-), sobre el proceso de corrosión del acero en medio alcalino amargo.

Para este trabajo [14], se consideró, por un lado, la utilización de un medio amargo 10 veces menos concentrado al encontrado en la refinería de Tula, Hidalgo y, por otro, la influencia del pH. Los resultados así obtenidos, permitieron encontrar que variaciones en la concentración de las especies en el medio amargo, además del pH de la solución, modifican de manera importante las propiedades protectoras de los productos de corrosión formados en la superficie del acero. En este estudio se estableció que, controlando las condiciones del medio (y las especies corrosivas), es posible manipular la composición química de las películas formadas, que promueven una pasividad del material a valores de pH 11, respecto a las obtenidas a un pH de 9 [14]. Estas modificaciones logradas sobre la composición química, son obtenidas por la formación en mayor proporción sea de sulfuros de hierro, o bien óxidos de hierro en la superficie del acero. Además, en este trabajo se discute la influencia que pueden presentar otras especies corrosivas, además de los iones bisulfuro (HS^-) y cianuro (CN^-), en el proceso de corrosión del acero en medios de refinería

I.1.3 Mecanismo del proceso de corrosión, considerando la influencia del estado superficial (daño acelerado vía electroquímica), del acero en medio alcalino amargo.

Se producen diferentes daños superficiales, utilizando varios tipos de corrosión inducidos, así como metodologías para formar diferentes sulfuros de hierro, los cuales son formados electroquímicamente, en soluciones con una composición química más concentrada (simulando problemas de contingencia del proceso de refinación) [3,7-13]. En este apartado, además de llevar a cabo la caracterización interfacial por la técnica de EIS, se realizó una caracterización *ex situ*, utilizando las técnicas de SECM y XPS, con el fin de obtener información acerca de las propiedades conductoras y homogeneidad de los estados superficiales, así como de la composición química de éstas [3,11-13].

La preparación de otros sulfuros de una forma acelerada y reproducible en un medio más concentrado (utilizando técnicas electroquímicas) permite poner de manifiesto que, dependiendo de las propiedades superficiales y masivas de los sulfuros, la cinética y el mecanismo del proceso de corrosión será modificado [3,7-13]. Por otro lado, estos estudios han permitido una mayor comprensión de la formación y la evolución de los sulfuros de diferente estequiometría, de la naturaleza de los mismos, el espesor y las propiedades químicas de estas películas. Este hecho permitió finalmente, predecir la evolución de los sulfuros formados inicialmente (ver estudios anteriores), y de alguna forma, simular el proceso de corrosión del acero en medio amargo después de un tiempo de inmersión largo, como es el caso de los ductos en las diferentes plantas de refinación.

El análisis por la técnica de XPS, de estas películas de sulfuros de hierro formadas electroquímicamente, mostró la presencia de otros productos de corrosión como son: el S⁰ en la parte exterior de la película, óxidos e hidróxidos, además de agua [12,13]. Esta diversidad en composición química, está asociada a las diferentes propiedades de óxido-reducción de estas películas, durante su formación y exposición al medio amargo. Así mismo se encontró, por un análisis de profundidad por XPS, que existen distintos entornos químicos del hierro a través de los productos de corrosión, desde una zona rica en hierro (interfase substrato-película), hasta una zona menos rica en hierro (interfase película-medio amargo). Se confirmó, que existe un transporte iónico, a través de la película de productos de corrosión, asociado a una difusión química, como tempranamente se había propuesto utilizando la técnica de impedancia [3,7-10]. Además, los estudios realizados por la técnica de SECM, ponen de manifiesto que además de la conducción iónica, a través de la película, la conducción electrónica juega otro papel muy importante en el mecanismo de corrosión [11-13].

De manera general, los estudios antes mencionados permitieron establecer que una de las formas de enfrentar los problemas de corrosión en estas superficies de acero, es el de caracterizar las etapas iniciales de corrosión, para identificar en qué condiciones ocurre la formación de películas pasivas. La conducción a través de este tipo de películas, puede

llevarse a cabo a través de una conducción mezclada, iónica y electrónica; la contribución de cada una de éstas, será definida por la composición química de la película. El estudio del proceso de corrosión, del acero al carbono en medios amargos en tiempos ventana cortos, ha mostrado que, al parecer, los procesos de difusión electrónico e iónico son muy lentos; justificando los valores bajos de corriente durante las pruebas de SECM y los valores grandes de impedancia obtenidos durante su caracterización [11-13].

Tomando en cuenta las contribuciones arriba descritas, es necesario abordar el estudio de estas interfases en etapas iniciales, a partir de dos puntos de vista diferentes; por un lado, estudiar los procesos de conducción, a través de las películas de productos de corrosión (sulfuro y/o óxido de hierro) y, por otro, establecer con gran confiabilidad, la composición química de los productos de corrosión formados en la superficie del acero. La consideración de estos aspectos es de gran importancia, debido a que en la literatura se ha establecido que ambos están directamente relacionados, lo que permite describir cualitativa y cuantitativamente, la pasividad de estas películas.

De esta forma, a continuación se mencionan las dos estrategias experimentales propuestas en este trabajo, las que pueden ser utilizadas para llevar a cabo la caracterización de películas pasivas, formadas en diferentes interfases metálicas en medios acuosos neutros. Los planteamientos sugeridos en el presente trabajo, están encaminados para proponer herramientas complementarias, que puedan ser utilizadas, además de las informadas en la literatura, para definir la relación entre la conducción iónica y electrónica y la composición química de películas pasivas.

1.2. Generalidades sobre el mecanismo de conducción a través de películas de productos de corrosión.

Durante el proceso de oxidación de un substrato metálico, en contacto con un medio acuoso, es de gran importancia establecer la composición química de los productos de corrosión formados, ya que las propiedades de conducción a través de las películas, son influenciadas por la naturaleza de éstas. En este caso y con fines de interés práctico, es

necesario entender el mecanismo de pasividad, que es observado no sólo en materiales válvula sino también en materiales como el hierro, el acero, entre otros. En la literatura, ha sido bien establecido que el fenómeno de pasividad, está directamente relacionado con las propiedades semiconductoras de las películas pasivas, formadas durante la oxidación de un sustrato metálico [15-32]. En este sentido, se ha informado que las propiedades de estas películas pasivas formadas electroquímicamente, pueden presentar propiedades semiconductoras *tipo p* ó *n*, según el caso. Para el primero, se ha propuesto a la interfase Ni – NiO [15-20]; mientras que para el segundo, cualquiera de las siguientes interfases: W/WO₃ [21,22], Ti/TiO₂ [23-26], Sn/SnO₂ [27,28], Zr/ZrO₂ [22,29], Ta/Ta₂O₅ [22,30], Fe/Fe₃O₄ [31,32], entre otros.

A pesar de la cercana relación que existe entre el fenómeno de pasividad y las propiedades semiconductoras de las películas formadas (oxidación metálica), se puede proponer que el estudio de ambas propiedades debe ser complementario. Por ejemplo, desde el punto de vista de semiconductores, la caracterización de este tipo de materiales puede llevarse a cabo, sea utilizando técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y diagramas de Mott-Schottky, o bien difracción de rayos X (XRD), estudios de fotocorriente, microscopía fotoelectroquímica de barrido (SPECM), entre otros. Este tipo de caracterizaciones, permiten obtener parámetros importantes que describen la semiconductoridad de las películas formadas, como: el potencial de banda plana (E_{FB}), el número de donadores o portadores (N), entre otros. Sin embargo, el estudio de las propiedades semiconductoras utilizando las técnicas mencionadas, se lleva a cabo principalmente cuando los materiales a caracterizar han sido preparados previamente y depositados en un sustrato conductor; además de que durante su caracterización, la estructura del material no sufre modificaciones importantes en composición, durante su caracterización en el medio acuoso.

Este tipo de determinaciones también pueden ser utilizadas, para describir las propiedades semiconductoras de películas pasivas formadas en diferentes superficies metálicas. Sin embargo, para estas últimas, este tipo de estudios sólo serán representativos de las condiciones interfaciales presentes en el momento de su caracterización, mientras

que estos sistemas electroquímicos evolucionan con el tiempo al estar en contacto con el medio de caracterización. Así mismo, cabe señalar que además de las propiedades semiconductoras de las películas, el fenómeno de pasividad, es el responsable de mantener la integridad de la película. Por tal motivo, resulta indispensable entender la fenomenología involucrada, durante el mecanismo de pasividad que se presenta en una interfase dinámica. Este último, representa un hecho de gran importancia, que debe de ser tomado en consideración.

1.2.1. Descripción fenomenológica del mecanismo de pasividad, informado en la literatura.

La pasividad es un tema que ha sido ampliamente discutido en la literatura en décadas anteriores, resaltando principalmente los trabajos de Mott-Cabrera [33], Sato y col. (1974) [34,35], Vetter (1971) [36], Macdonald y col. [15,16,37], entre otros. Para abordar este fenómeno, se ha tratado de dar una descripción física de los procesos difusionales que podrían ocurrir a través de las películas (óxidos metálicos) formados en la superficie metálica.

La descripción mecanística de este proceso se ha ido modificando a través del tiempo, lo que ha permitido establecer hasta el momento, mejores modelos que proporcionan información relevante acerca de este fenómeno. Entre ellos se pueden mencionar los trabajos más aceptados en la literatura, como son: el propuesto por Macdonald y col. [15,16,37], Castro (1994) [38], Bojinov y col. (2000) [39], entre otros. De estos modelos, los dos primeros proponen un mecanismo similar, mientras que el tercero, propone un mecanismo de pasividad poco consistente para llevar a cabo este tipo de estudios. No obstante, el modelo propuesto por Castro (1994), únicamente considera la presencia de un solo tipo de difusión a través de la película de óxido (difusión de vacancias catiónicas), limitando su aplicación en otras interfases; en ellas, el proceso de difusión predominante puede ser la difusión de vacancias aniónicas o bien iones metálicos intersticiales.

El modelo de defectos puntuales ha permitido discutir y describir el fenómeno de pasividad de diferentes interfases metal – electrolito, originando que este modelo sea el más aceptado en la literatura. Es importante mencionar, que la descripción mecánica propuesta por Macdonald y col [15,16,37], en el planteamiento del modelo de defectos puntuales, presenta una fenomenología de gran importancia y bastante consistente. Por tal motivo, a continuación se propone discutir los aspectos relevantes de cada uno de los modelos, que han sido sugeridos en la literatura, que permitirán entender más adelante la fenomenología utilizada en el modelo de defectos puntuales (PDM). Además, se discutirán otros aspectos que permiten realzar la contribución del PDM, al derivar expresiones matemáticas consistentes a las informadas en otros modelos. Para este último, es importante mencionar que las ecuaciones así obtenidas involucran la consideración de parámetros cinéticos. En cada caso se utilizará la nomenclatura, utilizada por los autores de cada modelo. Desafortunadamente, esta nomenclatura no es consistente entre un modelo y otro, por lo que en cada caso se definirá cada parámetro utilizado.

1.2.1.a. Modelo de campo alto (Mott-Cabrera).

El modelo de alto campo, fue uno de los primeros modelos informados en la literatura, y propuesto por Mott-Cabrera [33]. Este modelo, permite describir el crecimiento cinético de películas pasivas, en el cual se consideran diversos aspectos de gran interés, como: 1) El transporte a través de la película es debido a los cationes metálicos hasta alcanzar la interfase película – solución; 2) la incorporación de los cationes a través de la película, es asistida por una fuerza de campo eléctrico grande, la cual se considera que existe dentro del óxido (fuerza del campo $\varepsilon = -d\phi/dx$, donde ϕ , es la caída de potencial eléctrico y x es la distancia); 3) la fuerza del campo es constante a través del óxido, por ejemplo, $\varepsilon = -\phi_f/L$, donde ϕ_f , es la caída de potencial total a través de la película de óxido, con espesor L ; 4) ϕ_f es una constante que es independiente del espesor de la película; 5) la etapa limitante en la velocidad de crecimiento de la película es la expulsión de cationes desde el metal al interior de la película en esta interfase (metal – película). Bajo estas

suposiciones, se obtiene la siguiente ley de velocidad para el crecimiento del grosor de la película (L), en función del tiempo t:

$$\frac{dL}{dt} = N \Omega \nu \exp \left[\frac{\left(-W + \frac{q a \phi_f}{2 L} \right)}{k t} \right] \quad (1.1)$$

Donde N es el número de moles de iones móviles por unidad de área de superficie, Ω es el volumen molecular por catión, ν es la frecuencia vibracional, W es la energía de activación para la etapa limitante de velocidad, q es la carga que acarrea el catión, a es la distancia de brinco y kT es la energía térmica. Una solución aproximada a la ecuación anterior, puede ser obtenida al integrar ambas partes, despreciando los términos mayores que $2LkT/qa\phi_f$. Esta aproximación produce una ley de velocidad de tipo logarítmica inversa:

$$\frac{1}{L} = C - D \ln t \quad (1.2)$$

en donde las constantes C y D, están definidas por:

$$C = \frac{2}{q a \phi_f} \left\{ W - kT \ln \left[\frac{2 (W - 39 kT)^2 N \Omega \nu}{\phi_f a q k T} \right] \right\} \quad (1.3)$$

$$D = \frac{2kT}{q a \phi_f} \quad (1.4)$$

1.2.1. b. Modelo de intercambio de lugar (Sato-Cohen).

A partir del estudio del hierro en una solución buffer de boratos (pH = 8.4) [34], Sato y Cohen encontraron que la relación entre la corriente externa i , el potencial aplicado

V_{app} , y la carga acumulada en el crecimiento de la película de óxido, Q_T , puede ser expresada por la siguiente ecuación empírica:

$$i = k' \exp\left(m V_{app} - \frac{Q_T}{n}\right) \quad (1.5)$$

donde k' , m y n son parámetros definidos por las ecuaciones 1.6, 1.7 y 1.8. Entonces, los autores usan el mecanismo así llamado “intercambio de lugar”, para explicar sus resultados (ver figura 2). De acuerdo con este modelo, una película de oxígeno es adsorbida sobre la superficie (etapa 2), en la cual ocurre el intercambio de lugar (probablemente por rotación), con los átomos metálicos internos (etapa 3). Posteriormente, una segunda película de oxígeno es entonces adsorbida (etapa 4) y los 2 pares metal (M) – oxígeno (O), rotan simultáneamente (etapa 5). Este proceso se repite, resultando en un adelgazamiento de la película. De este modelo mecanístico, Sato y Cohen obtuvieron expresiones analíticas para los parámetros, de la ecuación anterior:

$$k' = \frac{2FkT}{h} \sqrt{N_s^{qv} (N_{Fe})^{2/v}} \exp\left[\frac{qE_o F}{2\nu RT} - \frac{W_M - W_O + 0.5qW_s}{\nu RT}\right] \quad (1.6)$$

$$m = \frac{qF}{2\nu RT} \quad (1.7)$$

$$n^{-1} = l^2 W_O / 4qRT \quad (1.8)$$

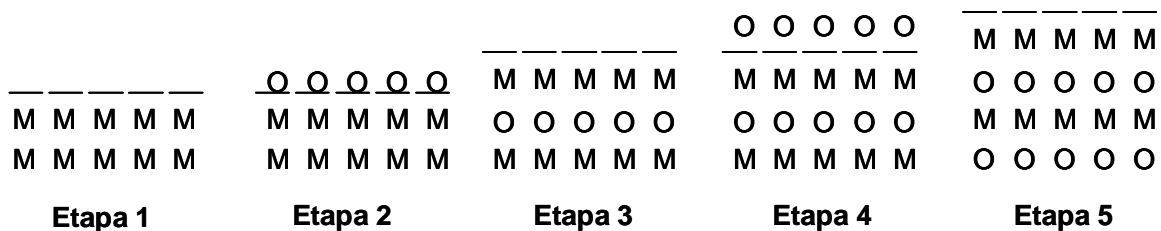


Figura 2. Representación física del proceso de crecimiento de película, por un mecanismo de intercambio de lugar, en el cual M y O representan los átomos metálicos y de oxígeno, respectivamente.

donde F , es la constante de Faraday, h es la constante de Planck, ν es definido como el número de veces que una etapa controlante de la velocidad ocurre, cuando la reacción total se lleva a cabo; N_s es el número total de sitios de adsorción y ${}_oN_{Fe}$ es el número de iones hierro por unidad de área de óxido en la superficie del metal, y E_o es una constante. W_M es la energía de activación química para la formación de la primera película del óxido, W_o , es la energía de activación química de subsecuentes películas, y W_S es la energía de actividad química para la incorporación de oxígeno adsorbido durante el crecimiento de la película. Los parámetros R , T y q , mantienen sus significados usuales. Sato y Notoya (1967) [35] señalaron que bajo condiciones potencioestáticas, la integración de la ecuación (1.5), resulta en la siguiente ley logarítmica:

$$L = A + B \ln (t + t_o) \quad (1.9)$$

con

$$A = \frac{l_v RT}{W_o} \left[\ln \frac{W_o \beta T}{l_v RT} + \frac{\sigma}{T} \right] + \frac{l_v F V_{app}}{2W_o} \quad (1.10)$$

$$B = \frac{l_v RT}{W_o} \quad (1.11)$$

1.2.1.c. Modelo de Vetter.

A diferencia de los modelos antes mencionados, la descripción sugerida en este modelo, permite hacer una reflexión más contundente, desde el punto de vista fenomenológico, de cómo el fenómeno de pasividad podría llevarse a cabo [36]. En este modelo se considera que la formación de una película pasiva en un metal, inmerso en el electrolito, empieza con la electroquimisorción de iones oxígeno o hidróxilo, obteniéndose la formación de una monocapa de óxido, en la cual los iones metálicos serán transferidos al interior de esta película por el intercambio de iones oxígeno y sitios metálicos iónicos. La formación de esta monocapa, es suficiente para causar la pasividad de metales nobles, por ejemplo: paladio [40] y platino [41], mientras que por otro, para metales como hierro,

níquel, cromo, y especialmente, aluminio, titanio y tantalio, la formación de películas pasivas alcanza espesores en un intervalo de 2 a 10 nm, o más. Los aspectos fundamentales de este modelo, consideran que existe un equilibrio termodinámico, entre el metal y el óxido pasivo en la interfase metal – óxido (ver figura 3). Este hecho significa que ambos, los iones metálicos M^{z+} y los electrones e^- , están en equilibrio en esta interfase. Posteriormente, el óxido es saturado por iones metálicos ($M^{z+} + ze^-$).

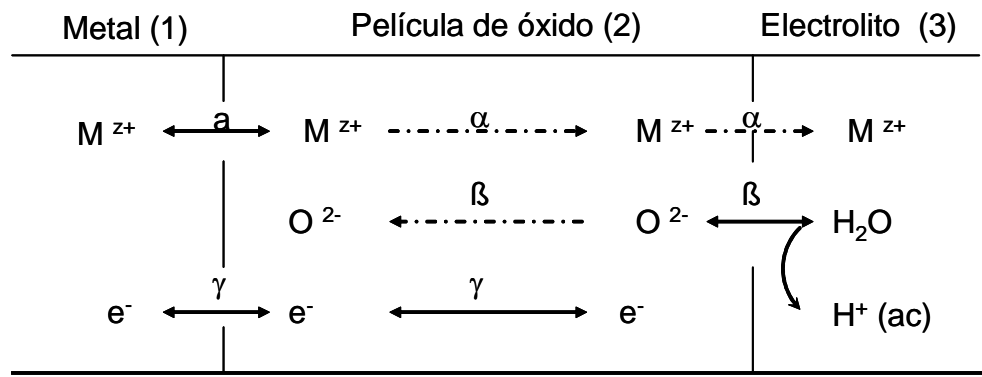


Figura 3. Representación física del mecanismo de crecimiento de película, propuesto por Vetter, en el cual M^{z+} y O^{2-} representan los iones metálicos y oxígeno, respectivamente.

El óxido en equilibrio, presenta una estequiometría definida MO_{n_0} , donde n_0 depende de la temperatura. Para el caso del hierro, a temperatura ambiente, el valor de n_0 es cercano a 4/3 (Fe_3O_4). Para este equilibrio, la distribución de potencial ${}_o\varepsilon_{1,2}$, en la interfase metal – óxido, es definida ${}_o\varepsilon_{1,2} = \phi_1 - \phi_2$. Este término es determinado por los potenciales químicos μ_j en las fases 1 y 2,

$${}_o\varepsilon_{1,2} = \left({}_2\mu_{M^+} - {}_1\mu_{M^+} \right) / zF = - \left({}_2\mu_{e^-} - {}_1\mu_{e^-} \right) / F \quad (1.12)$$

Para la interfase óxido metálico – medio acuoso, se considera que el óxido usualmente, presenta otra composición química MO_n ($n \neq n_0$). En este caso, la distribución de potencial $\varepsilon_{2,3}$ en la frontera de esta interfase, es regulada por la reacción química:



Esta es la reacción total, en la interfase película – solución, por la cual los iones oxígenos son depositados (anódicamente) o removidos (catódicamente). El potencial de equilibrio ${}_o\varepsilon_{2,3} = \phi_2 - \phi_3$ está determinado por los potenciales químicos μ_j de las especies involucradas en la fase 2,

$${}_o\varepsilon_{2,3} = \frac{1}{2F} - (\mu_{O^{2-}} + 2\mu_{H^+} - \mu_{H_2O}) \quad (1.14)$$

La ecuación 1.14, indica que los potenciales químicos de los iones oxígenos es la única característica que puede influenciar, la diferencia de potencial en equilibrio óxido (2) – solución (3).

La diferencia del potencial en equilibrio, ${}_o\varepsilon_{2,3}$, no depende de la reacción $M^{z+}_{(ox)} \rightarrow M^{z+}_{(ac)}$ (figure 3), la cual podría ocurrir de forma adicional en la frontera de la interfase óxido – solución. Si esta reacción, también está en equilibrio, el producto de solubilidad del óxido en la solución debe ser establecido. En otros casos de pasividad, esta condición no es totalmente encontrada. Entonces la reacción de disolución:



toma lugar y su velocidad, es dependiente de su constante de velocidad. Sin embargo, esta reacción de disolución no puede influenciar el equilibrio (reacción 1.13), ni la distribución de potencial de ${}_o\varepsilon_{2,3}$.

De lo anterior, Vetter sugiere la existencia de una corriente iónica a través de la película de óxido, en la cual se argumenta, es difícil distinguir entre la migración sea de cationes y aniones a través de ésta. Sin embargo, la presencia de estas difusiones contribuye

al crecimiento y disolución de la película. Además, se propone que existe la presencia de una fuerza del campo entre 10^6 y 10^7 V/cm.

1.2.1.d. Modelo de defectos puntuales (PDM).

Antes de discutir la fenomenología propuesta en este modelo, es importante destacar, algunos de los aspectos más importantes que permiten proponer a este modelo con gran confiabilidad en la literatura. Partiendo de la discusión del fenómeno de pasividad, sugerido en los modelos arriba mencionados, se proponen dos aspectos de gran importancia para describirlo. El primero se ocupa, por un lado, de describir y discutir el mecanismo que mantiene la pasividad de la película, durante su formación y crecimiento, mientras que por otro, de proponer una ecuación que permita correlacionar el crecimiento de la película obtenida, sea con el potencial o con la corriente de oxidación utilizados. Para esto último, normalmente el crecimiento de la película es representado por una ecuación logarítmica, que sea más adecuada a la interfase en estudio. En estos trabajos, se correlaciona la ecuación obtenida por el desarrollo matemático (según el modelo), con la ecuación logarítmica obtenida para representar el crecimiento de las películas de óxidos metálicos consideradas. La validación en este tipo de análisis utilizado, por los autores de los modelos antes mencionado, no es del todo contundente para establecer la confiabilidad del modelo, ya que en estos casos, la descripción y el desarrollo matemático, siempre se trata de adaptar a la ecuación de crecimiento obtenida (en forma logarítmica). Además, como será mostrado más adelante, para describir la pasividad de diferentes películas, con propiedades semiconductoras diferentes, es necesario proponer una fenomenología más exigente, que permita entender las diferentes propiedades de conducción en este tipo de películas (*tipo p* o *n*). Otro punto de gran relevancia, en la discusión del siguiente modelo, es que los autores proponen desde un inicio, el probable mecanismo de conducción que pueda existir a través de la película pasiva y, a partir de estas suposiciones se efectúa un desarrollo matemático. Una vez obtenida la ecuación cinética que describe el crecimiento de películas pasivas, y considerando algunas suposiciones pertinentes, los autores logran reproducir por un lado, las ecuaciones cinéticas de crecimiento (de forma logarítmica) informadas en la literatura en trabajos anteriores, mientras que por otro, los valores de las constantes involucradas en

las ecuaciones de crecimiento de tipo logarítmico, son sustituidas por parámetros electroquímicos de gran importancia que describen el proceso mecanístico planteado en el modelo de defectos puntuales.

Por otro lado, la validación de este modelo ha sido mostrada por describir, el mecanismo de pasividad informado en estudios anteriores y ser consistente para diferentes sistemas electroquímicos considerados. Además, como será discutido a continuación, la fenomenología considerada en este modelo, es bastante convincente y bien fundamentada.

El modelo de defectos puntuales (PDM) [15,16,37], propone una descripción física a nivel microscópico, del proceso de corrosión de un sustrato en un medio corrosivo (acuoso neutro). La descripción mecanística de este modelo ha sido desarrollada para estudios de pasividad, en los cuales generalmente existe la formación de una película barrera en la superficie del metal. Para algunas interfaces se ha propuesto la formación externa de otra película por precipitación [20,31,32,34,35]. La formación de esta última no participa en las consideraciones realizadas para discutir el mecanismo de pasividad de la película barrera. Otra aplicación del PDM, es que se ha utilizado para describir el comportamiento electroquímico obtenido por la técnica de impedancia, de una interfase de litio en contacto con un medio acuoso [42,43]. Para esta interfase electroquímica, a diferencia del caso anterior, se considera la influencia de la película formada externamente (hidróxido de litio), en la respuesta obtenida por impedancia. Por los objetivos que se persiguen en este trabajo, únicamente se enfocará a discutir y estudiar en mayor detalle la aplicación del PDM para el caso de una película barrera. En la figura 4, se muestra de forma general la representación física que describe el proceso de corrosión de un metal en medio acuoso, considerando el mecanismo de corrosión propuesto por el PDM [15,16,37]. Algunas consideraciones sugeridas en este modelo se discuten a continuación:

a) la película contiene altas concentraciones de defectos puntuales (en este caso: vacancias catiónicas metálicas $V_M^{z'}$, vacancias aniónicas de oxígeno $V_O^{z''}$, electrones y huecos).

- b) el transporte de vacancias es descrito por un proceso de difusión - migración cuyas ecuaciones están dadas por un flujo de vacancias por la teoría de solución diluida.
- c) el campo eléctrico es constante e independiente del espesor de película.
- d) la señal sinusoidal de perturbación no afecta el espesor del óxido.

El esquema mostrado en esta figura, considera el crecimiento de una película protectora (película barrera), el cual se encuentra en estado estacionario. Es decir la formación de la película y su proceso de disolución se llevan a cabo a las mismas velocidades.

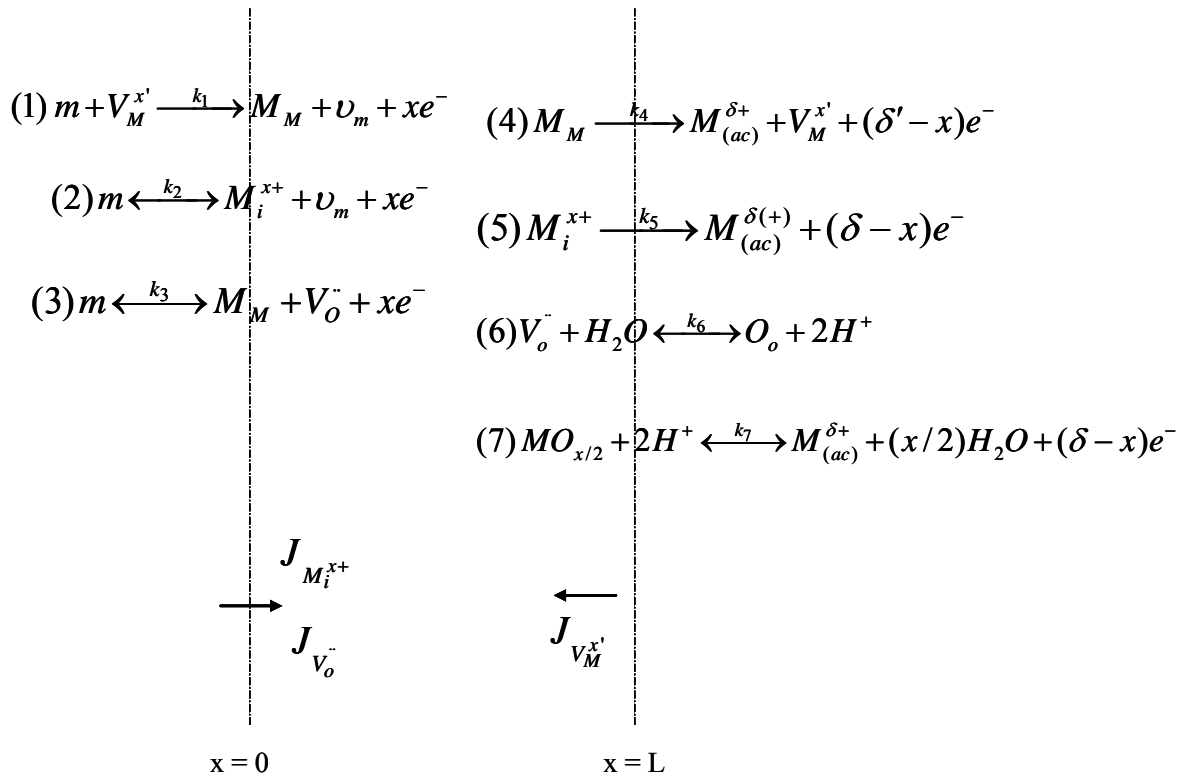


Figura 4. Representación física del modelo de defectos puntuales (PDM), del proceso de corrosión de una interfase metal – medio acuoso, propuesto por Macdonald y col [16,37].

Esta figura será utilizada para discutir el mecanismo de pasividad sugerida en el modelo de defectos puntuales. En la tabla 1, se indica el significado de la nomenclatura Kroger-Vink involucrada.

Tabla 1 Nomenclatura utilizada para describir el modelo de defectos puntuales.

Símbolo	Definición	Localización	Generación	Aniquilación
V_m	Vacancia metálica	Metal	Interfase metal - película	Metal
$V_M^{z'}$	Vacancia catiónica	Película	Interfase película - solución	Interfase metal - película
M_i^{z+}	Catión intersticial	Película	Interfase metal - película	Interfase película - solución
$V_o^{..}$	Vacancia aniónica	Película	Interfase metal - película	Interfase película - solución

Otra simbología adicional utilizada es la siguiente:

m.- Representa el seno del metal.

M_M .- Representa un ión metálico incorporado en una vacancia catiónica, en la estructura del óxido.

O_o .- Representa un ión oxígeno incorporado en una vacancia aniónica, en la estructura del óxido.

$M^{\delta+}$ (ac).- Indica la formación de un ión metálico en el medio acuoso con un estado de oxidación $\delta+$, que puede ser igual a χ .

$MO_{\chi/2}$. Representación general de un óxido metálico.

El modelo de defectos puntuales, considera diversos tipos de transporte que pueden ocurrir a través de la película de óxidos metálicos (película barrera), además de las reacciones correspondientes a un proceso de disolución (reacción 7, figura 4) y crecimiento de la película de productos de corrosión (reacción 3). El tipo de transporte que puede ser encontrado, a través de las películas pasivas durante la evolución de dicho fenómeno, pueden ser: electrones, huecos, vacancias catiónicas, vacancias aniónicas o bien iones metálicos intersticiales. Los dos primeros, se pueden considerar muy rápidos, mientras que en cualquiera de los restantes, un proceso muy lento sería el esperado. La difusión de vacancias catiónicas, aniónicas o bien iones metálicos intersticiales, a través de la película, dependerá de las propiedades fisicoquímicas de los óxidos formados y del comportamiento electroquímico frente al proceso de corrosión de dichos compuestos. A continuación se

discuten brevemente, el mecanismo de pasividad que ocurre en la formación de películas pasivas con diferentes propiedades de conducción.

1.2.2. Consideraciones para cada tipo de transporte.

Difusión de vacancias catiónicas (V_M^{\cdot})

La difusión de vacancias catiónicas (V_M^{\cdot}), se presenta cuando los iones metálicos presentes en vacancias de este tipo dentro del óxido (M_M), pasan a la solución en la interfase película – solución (formación de especies $M^{\delta+}$, reacción 4). Las vacancias formadas en esta interfase (V_M^{\cdot}), difunden al interior del óxido hasta alcanzar la interfase metal – película, en la cual vuelven a ser regeneradas por la incorporación de iones metálicos (reacción 1). Este proceso difusional, es influenciado por la concentración de vacancias metálicas generadas en la interfase película solución (V_M^{\cdot}), promoviendo que este tipo de transporte sea predominante, en comparación con el obtenido para la difusión de vacancias aniónicas. Este proceso de disolución, se lleva a cabo de manera irreversible y un ejemplo de este sistema, se propone a la interfase níquel en medio acuoso neutro o ácido, formación de NiO [15,16,37].

Difusión de vacancias aniónicas ($V_O^{\cdot\cdot}$)

Un mecanismo análogo al mencionado anteriormente, se presenta cuando el mecanismo de difusión predominante está asociado a la difusión de vacancias aniónicas de oxígeno. En este caso, el oxígeno presente en una vacancia aniónica O_O (dentro del óxido), reacciona rápidamente en la interfase metal-película (reacción 3), generando la formación de huecos o vacancias de oxígeno ($V_O^{\cdot\cdot}$). Esta reacción mantiene la estructura del óxido metálico, formado en la superficie del metal. Las vacancias de oxígeno formadas ($V_O^{\cdot\cdot}$), difunden hasta alcanzar la interfase película-solución, en la cual el oxígeno del agua es

incorporado en estas vacancia (reacción 6). Este tipo de transporte, es el que se presentan durante la formación y el crecimiento de la película barrera, para películas con propiedades semiconductoras *tipo n*. Un ejemplo de este tipo, es el obtenido para materiales como el zirconio o tungsteno, cuya composición química de los óxidos formados son el ZrO_2 [22,29] o bien el WO_3 [21,22], promoviendo que la difusión de vacancias de oxígeno, sea el principal móvil a través de la película.

Difusión de iones metálicos intersticiales (M_i^{z+}) y vacancias aniónicas ($V_o^{''}$)

El proceso de difusión de iones metálicos intersticiales (M_i^{z+}) y de vacancias aniónicas ($V_o^{''}$), se presenta cuando la variación de la corriente en estado estacionario es constante, a pesar de que el espesor de la película aumenta con el potencial impuesto. Este último es debido principalmente a la difusión de iones metálicos intersticiales (reacción 2, figura 4), hasta la interfase película solución (reacción 5). Este hecho, ha sido encontrado para la interfase del zinc en un medio acuoso neutro de boratos [45]. Los autores sugieren que este tipo de crecimiento es observado únicamente cuando existe la formación de iones metálicos intersticiales (Zn^{2+}_i) en la interfase metal – película (reacción 2) y un proceso difusional de vacancias aniónicas a través del óxido ($V_o^{''}$, reacción 3). Otro sistema, que ha mostrado un comportamiento similar al observado para el zinc, ha sido propuesto para la interfase de hierro en medio de boratos [31,32]. Por esta razón, el PDM toma en consideración por un lado, una reacción asociada a la formación de iones metálicos intersticiales (reacción 2) y por otro, la disolución de estos mismo iones (reacción 5). Dado que ambos transportes existen, y dada la dificultad de discernir la movilidad de ambas especies, los autores sugieren que la movilidad de los iones intersticiales es la responsable del proceso de difusión que gobierna el proceso de corrosión del zinc o hierro en un medio acuoso neutro de boratos.

La consideración de este tipo de transportes, ha permitido al modelo descrito por Macdonald y col. (1981) [15,16,21,22,29,31,32,45], proponer, validar, justificar y correlacionar las hipótesis planteadas en el mecanismo de pasividad para diversas interfases

metal – electrolito. La validación de este modelo, mejor conocido como defectos puntuales (PDM), ha considerado la caracterización de sustratos como: níquel (Ni), hierro (Fe), tungsteno (W), zinc (Zn), entre otros [15,16,21,22,29,31,32,45], en contacto con un medio acuoso neutro. Para llevar a cabo estas determinaciones, se utiliza la técnica electroquímica de cronoamperometría para crecer las películas de óxido, hasta alcanzar una corriente en estado estacionario (I_{ss}) y el grosor de ésta es identificado como L_{ss} . A partir de un cuadro diagnóstico de predicciones, que involucra la corriente en estado estacionario (I_{ss}), espesor (L_{ss}), pH, potencial aplicado (V) y concentración de iones metálicos en solución (C_M) durante la formación de las películas, se determina el principal tipo de transporte que gobierna la pasividad de la interfase en estudio. En la tabla 2, se presentan las predicciones establecidas por el PDM, que permiten identificar qué tipo de transporte gobierna la interfase de estudio; además, ejemplos de sustratos que presentan los diferentes tipos de transporte a través de la película, son también considerados.

Tabla 2. Criterios diagnósticos para predecir cual es el mecanismo de difusión a través de películas de productos de corrosión [16,37].

Mecanismo de conducción	Defecto electrónico tipo	$(\partial L_{ss}/\partial V)_{pH,CM}$	$(\partial L_{ss}/\partial pH)_{V,CM}$	$(\partial \ln I_{ss}/\partial V)_{pH,CM}$	$(\partial I_{ss}/\partial pH)_{V,CM}$	Ejemplos
Vacancia catiónica	p	Const. > 0	Const. < 0 or > 0	Const. > 0	Const. < 0 or > 0	Ni
Vacancia aniónica	n	Const. > 0	Const. < 0 or > 0	0	Const. < 0 or > 0	W
Iones metálicos intersticiales	n	Const. > 0	Const. < 0 or > 0	0	Const. < 0 or > 0	Zn

I_{ss} es la corriente en estado estacionario, L_{ss} el espesor de la película, pH, V el potencial aplicado y C_M la concentración de iones metálicos en solución.

De lo anterior, el modelo de defectos puntuales se ha utilizado para describir la conducción iónica a través de semiconductores tipo p (difusión de vacancias catiónicas), ó n , (difusión de vacancias aniónicas o iones metálicos intersticiales), formados en la superficie metálica.

1.2.3.a. Caracterización de películas pasivas por espectroscopía de impedancia electroquímica, a partir del modelo de defectos puntuales.

Partiendo de la descripción fenomenológica informada por Macdonald y col [15,16,37,44] y Castro [38], se ha establecido la función de transferencia que permite estudiar el proceso de pasividad de estos materiales, utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Esto con el objeto de obtener, por un lado información mecanística adicional, y por otro, validar las hipótesis planteadas en los diferentes modelos ya mencionados. En la literatura, esta estrategia experimental ha sido llevada a cabo para el hierro en un medio de boratos, y el níquel en un medio de fosfato ácido de sodio, utilizando los modelos de Castro [38] y Macdonald y col. [44], respectivamente. En ambos casos, se obtiene una correlación aceptable, entre los espectros de EIS experimentales y los valores obtenidos después de simular, utilizando la función de transferencia correspondiente, en cada caso. Sin embargo, la descripción mecanística, obtenida por ambos modelos no fue del todo satisfactoria. Para el caso de Macdonald [44], el autor ha sugerido que los valores de los coeficientes de Tafel no fueron satisfactorios en la simulación experimental y que no corresponden con los planteamientos realizados, durante la propuesta del modelo de defectos puntuales. La caracterización de óxidos metálicos por EIS, en estudios más recientes, considera inicialmente el análisis de los diagramas de impedancia correspondientes utilizando circuitos eléctricos equivalentes, para después tratar de relacionar los resultados obtenidos, con la descripción fenomenológica del PDM [46]. En el caso de la descripción de la interfase del litio en electrolitos acuosos alcalinos, se ha propuesto un modelo de dos capas (barrera y externa) para considerar la generación y la aniquilación de defectos puntuales [42,43]. En este caso se desarrolló una función de transferencia que toma en consideración las diferentes reacciones electroquímicas, químicas y difusionales que ocurren en estas interfases. La descripción de los diagramas de impedancia experimentales utilizando la función de transferencia correspondiente fue mucho mejor, que cuando se considera una sola película como en el caso de los óxidos metálicos [42,43]. Como se ha establecido desde el principio de este

manuscrito sólo se considera el caso en la formación de una película barrera para discutir el fenómeno de pasividad.

1.2.3.b. Limitaciones en la aplicación del PDM en el estudio de EIS de películas de óxidos metálicos (sólo una película barrera).

A manera de ejemplo, en la figura 5, se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos en la caracterización de películas pasivas, con propiedades semiconductoras *tipo p* y *n* formadas a diferentes potenciales de oxidación en ambos casos [29,44]. Se selecciona sólo un potencial de formación para el caso del níquel y otro para el caso del zirconio, respectivamente. La figura 5a, muestra el comportamiento observado en la caracterización de un semiconductor *tipo p* (NiO, figura 5a), en el cual, la difusión de vacancias catiónicas es el proceso difusional más importante; mientras que en la figura 5b, se muestra el comportamiento obtenido para un semiconductor *tipo n* (ZrO₂), cuya difusión de vacancias aniónicas es el factor dominante. La caracterización electroquímica de ambas interfaces utilizando la técnica de corriente alterna y en particular los diagramas de Nyquist, permiten observar la formación de un semicírculo definido para el caso del *tipo n* (óxidos de zirconio, figura 5b), mientras que para el semiconductor *tipo p* (óxidos de níquel, figura 5a), nunca se observa la definición del bucle capacitivo. Esta diferencia en particular, podría estar relacionada a que la etapa que ocurre a bajas frecuencias, se lleva a cabo de forma preferencial para un semiconductor *tipo n*; en comparación, con la respuesta obtenida para un semiconductor *tipo p*. El fenómeno asociado, con esta etapa que ocurre a bajas frecuencias, será discutido y analizado a lo largo de este trabajo, para justificar las modificaciones sugeridas al modelo de defectos puntuales (ver abajo), para obtener una mejor descripción mecanística en la respuesta de impedancia con el modelo modificado.

Para el caso del níquel se trató de ajustar los espectros experimentales con la función de transferencia descrita por el PDM; sin embargo, los mismos autores afirman que el ajuste no es adecuado y que particularmente los coeficientes de Tafel obtenidos del ajuste están lejos de tener un significado físico [44]. Hasta donde nosotros sabemos en trabajos posteriores no existen en la literatura trabajos que utilicen la función de transferencia

descritas por el PDM para una película barrera, para analizar la pasividad del óxido metálico con EIS. En este trabajo se propone una etapa adicional a las descritas en el PDM, para evaluar las propiedades pasivas de óxidos metálicos.

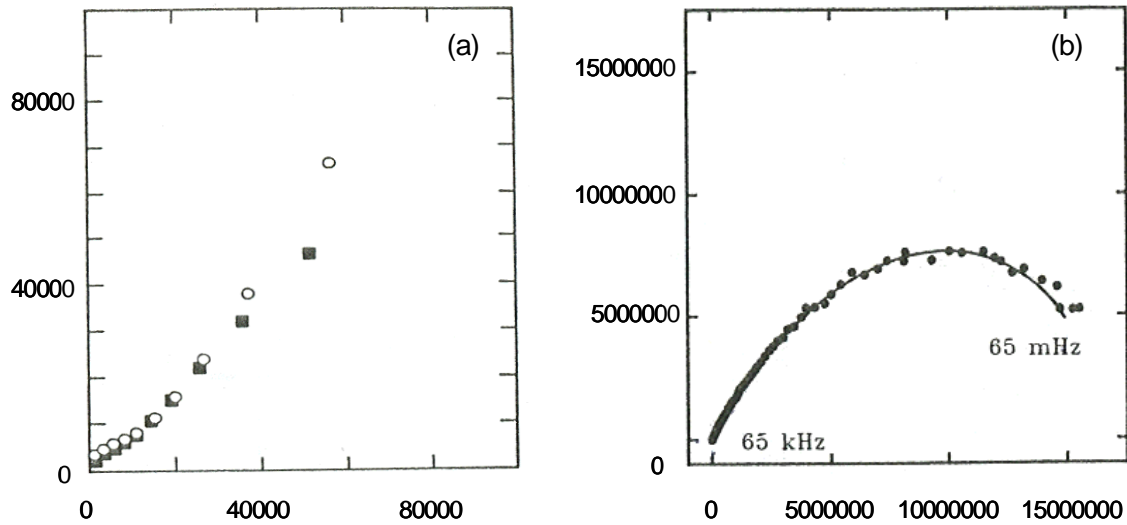


Figura 5. Caracterización electroquímica por la técnica de impedancia, de películas de óxido crecidas potencioestáticamente, en superficies de a) Níquel y b) Zirconio, respectivamente. Estas figuras, son tomadas de las referencias [29,44], como ejemplo de dicha caracterización.

En la literatura los autores del PDM, han mostrado la respuesta electroquímica obtenida por impedancia [29], para el sistema de zirconio – medio acuoso, en el cual se obtiene la formación de una película pasiva con propiedades semiconductoras *tipo n*. Para el caso del zirconio en medio acuoso, la descripción mecanística de esta interfase utilizando la función de transferencia derivada por el PDM, no fue llevada a cabo; sólo se proporciona una discusión a propósito de la pasividad del óxido de zirconio. Este hecho, podría ser debido a que la descripción de este tipo de respuestas (para un semiconductor *tipo n*), no es del todo satisfactoria utilizando la función de transferencia correspondiente.

1.3. Características superficiales del acero al carbono.

Como fue señalado anteriormente, describir el mecanismo de pasividad en películas de óxidos metálicos (en materiales válvula u otros), no ha sido llevado a cabo de manera satisfactoria, utilizando la técnica de impedancia. Este hecho permite resaltar la gran complejidad que existe, para describir cuantitativamente, la conducción sea iónica o electrónica, a través de estos óxidos formados en materiales mono-metálicos en forma policristalina. Así mismo, es importante señalar que para describir la pasividad de estos óxidos (modelo), se parte de conocer la composición química de las películas pasivas, las cuales son determinadas con bastante confiabilidad. Sin embargo, cuando un sustrato real y policristalino como el acero es utilizado, es necesario acotar y definir cual es la composición química de las películas formadas en el medio de estudio (por ejemplo un medio acuoso), ya que como ha sido informado para un sistema acero – medio amargo, existe la formación de una amplia variedad de compuestos, cuya composición química es variable dentro de la película [3,12,13]. Esto último, permite mostrar la complejidad en el estudio de pasividad de aceros comerciales, que permite realzar el reto a enfrentar en este tipo de trabajos, dada la gran aplicación de estos materiales.

La composición química de un acero al carbono, es por demás conocida, dependiendo de la ruta seguida en su proceso de fabricación. En la figura 6 se muestra el diagrama de fases correspondiente al proceso metalúrgico de formación de los aceros de bajo carbono. En este diagrama, se considera la variación en porcentaje, de la cantidad de carbono (% C) que interviene en la obtención del acero. En el diagrama mostrado, se observan la definición de dos zonas diferentes que delimitan la adición de carbono al acero. La primera se localiza en el intervalo de 0 a 0.87 % C, mientras que la segunda para valores entre 0.87 a 1.7 %C. Los aceros formados para el primer caso son conocidos como Hipo-Eutectoides, y los obtenidos para el segundo, como Eutectoides. La diferencia composicional en ambos casos está dada por la presencia de ferrita ($Fe-\alpha$) y perlita (arreglo alternado de $Fe-\alpha$ y cementita Fe_3C), para una cantidad de carbono menor al 0.87 %; o bien de cementita (Fe_3C) y perlita, para el segundo caso. Ambas regiones son delimitadas por una transformación en estado sólido, en un punto llamado eutéctico, por debajo del cual

existe la formación de las fases antes mencionadas. Para el caso particular aquí utilizado, el acero al carbono 1018, presenta en su conformación un porcentaje del 0.14-0.20 % de carbono, por lo que este acero está constituido principalmente por dos microestructuras, cuya composición es diferente. Por un lado, se presenta la fase de ferrita, constituida principalmente por hierro y con una estructura definida BCC ($\text{Fe-}\alpha$); mientras que por otro, una fase de perlita, constituida por un arreglo alternado de ferrita ($\text{Fe-}\alpha$) y cementita (Fe_3C) [47].

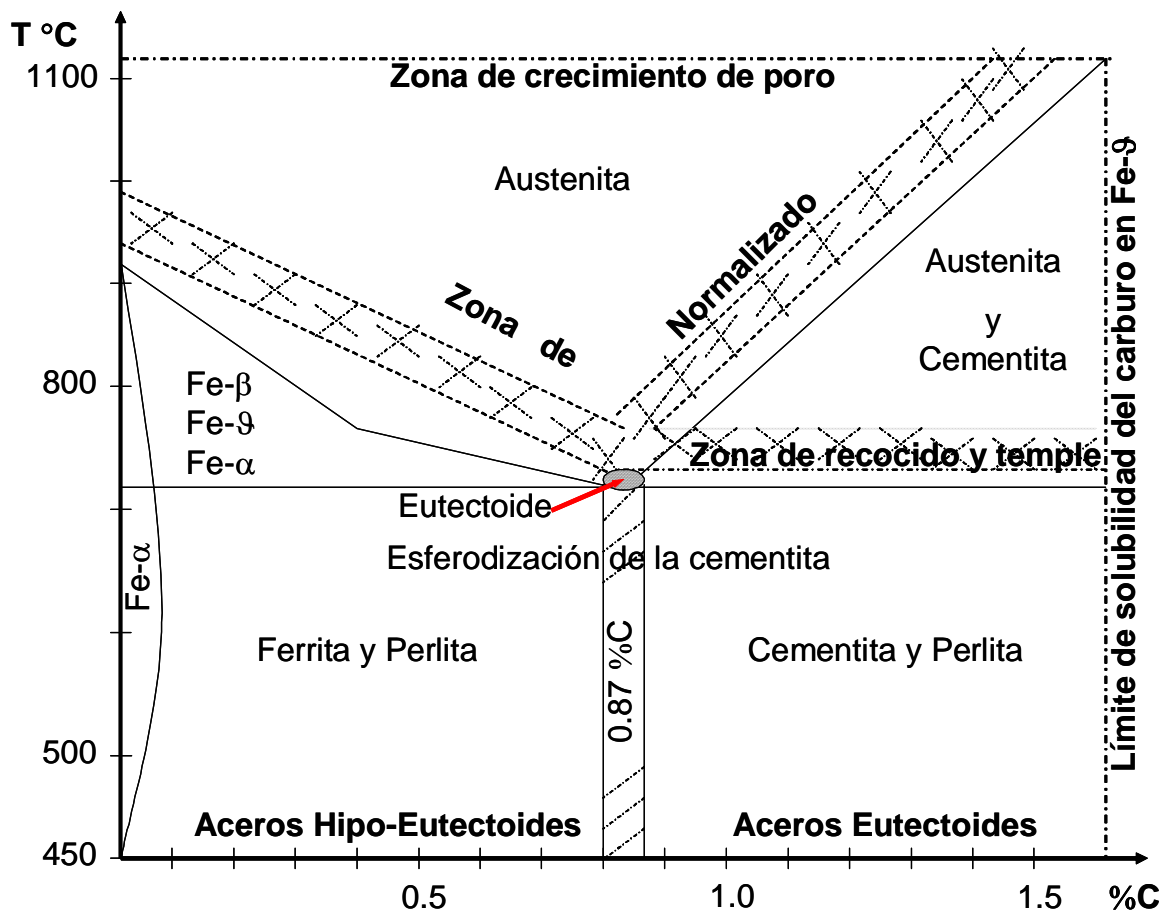


Figura 6. Diagrama de fases representativo en la formación de aceros de bajo carbono [47].

El estudio de la composición de estos materiales es realizado por un método de análisis metalográfico, el cual consiste en revelar una de las microestructuras (fases) presentes en el acero al carbono. Esto se logra por el ataque selectivo e inmediato de la

superficie, utilizando comúnmente un medio ácido, ya que las propiedades de oxidación de cada componente son diferentes [47]. Posteriormente, una caracterización superficial por la técnica de SEM, permite identificar diferentes morfologías superficiales, en la superficie del sustrato. De acuerdo con la composición del acero arriba mencionado, se puede proponer que la fase de ferrita es oxidada por el ácido, dejando descubiertas a las regiones asociadas a la perlita. De esta manera, las imágenes de SEM así obtenidas, permiten identificar las fases y principalmente la estructura de perlita. A manera de ejemplo, en la figura 7, se muestra una imagen de SEM [48], en la cual se muestra un aumento en la escala, que permite observar las características de una fase de perlita. En este trabajo se propone que el arreglo alternado característico de la perlita, muestra una distancia de separación de $0.095 \mu\text{m}$ (95nm).

Tomando en cuenta lo anterior, y como será discutido más adelante, la heterogeneidad en composición química de este tipo de materiales, podría influenciar en gran medida la formación de diferentes películas, cuya composición química sea variable. Es por ello, que deben ser implementadas nuevas estrategias de investigación, que permitan, no sólo estudiar el mecanismo de oxidación superficial en etapas tempranas, sino también proponer estrategias experimentales, que permitan sugerir la composición química de estas películas.

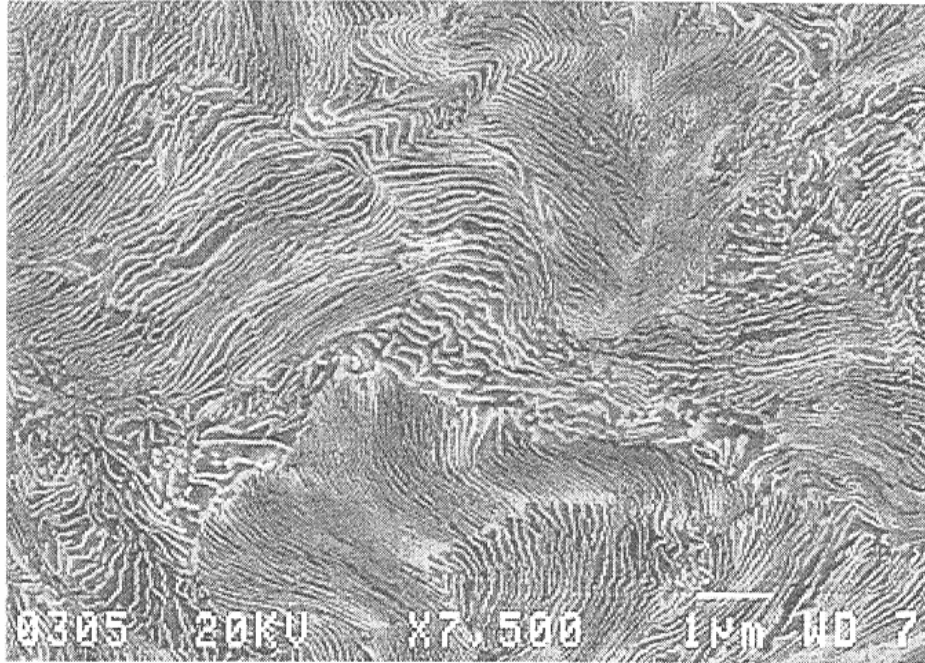


Figura 7. Imagen de SEM, de una estructura de perlita, la cual fue desarrollada al atacar previamente con un ácido, una superficie de acero al carbono [48].

1.4. Generalidades sobre la caracterización espectroscópica de los productos de corrosión formados sobre superficies metálicas.

Para llevar a cabo estudios de composición química, en la literatura se ha propuesto una gran variedad de técnicas, que pueden operar de forma *ex situ* o *in situ*. Para el primer caso, se pueden mencionar las siguientes: la espectroscopias fotoelectrónica de rayos X (XPS) o emisión Auger (AES), la difracción de rayos X (XRD), entre otras; mientras que para el segundo caso, se pueden considerar a las espectroscopias cercanas de absorción de rayos X (XANES), secundaria de masa iónica (SIMS) y el análisis superficial de ionización por láser (SALI), entre otras. Sin embargo, la confiabilidad en la utilización de estas técnicas en diferentes sistemas metal – electrolito, depende de la naturaleza de los substratos metálicos utilizados. Por ejemplo, en la literatura se ha informado con gran aceptación, la estequiometría de las películas formadas principalmente en materiales válvula (W, Zr, Ti, Ta, Nb, entre otros) [21-26,29,30]. Sin embargo, este no es el caso, cuando la naturaleza del material es diferente, por ejemplo un hierro (Fe) o un acero. Así

mismo, la composición del medio corrosivo utilizado puede hacer más compleja la formación de productos de corrosión, como los medios amargos presentes en refinería; en el cual existe, no sólo la formación de óxidos y sulfuros, sino también, azufre, hidróxidos, sulfatos, entre otros [3,12,13].

De lo anterior, es posible considerar que la utilización de una técnica de caracterización de forma *in situ*, sería la más conveniente para llevar a cabo estudios de corrosión en etapas iniciales. El inconveniente a considerar en la aplicación de las técnicas arriba mencionadas (*in situ*), es que la información mecanística obtenida es pobre, cuando se requiere estudiar el proceso de oxidación superficial de un sustrato en etapas iniciales. Además, es importante señalar que los estudios de composición química obtenidos por las técnicas ya mencionadas, son en algunos casos poco satisfactorios, ya que utilizando sustratos como hierro, aluminio, entre otros, se ha observado que existen grandes incongruencias para establecer la composición química de los óxidos formados [49-51]. De esta manera, resulta imprescindible proponer la utilización de otro tipo de técnicas, que permitan obtener no sólo información mecanística *in situ* de un proceso de corrosión; sino también, que permitan al menos, proponer la probable composición química de los productos de corrosión formados superficialmente. Para esto último, será importante correlacionar y sustentar lo obtenido experimentalmente, auxiliándose de lo informado en otros trabajos, referente a estudios de composición química, sea *ex situ* o *in situ* por técnicas espectroscópicas.

Una de las técnicas más importantes, que han sido propuestas en la literatura como alternativas, para describir un proceso de corrosión en tiempo real de una interfase, es la utilización de las microscopías de fuerza atómica (ECAFm) y tunelaje (ECSTM) [49,50,52-58]. La utilización de estas técnicas muestra en algunos casos ventajas y desventajas (principalmente durante su operación), que han restringido su aplicación en estudios de corrosión. Es importante señalar, que la utilización de estas técnicas en estudios de corrosión, sólo ha sido propuesta para materiales mono-metálicos en forma cristalina y policristalina. Sin embargo, dada la gran importancia en la información mecanística que puede ser obtenida por estas técnicas, resulta necesario abordar este tipo de investigaciones

en materiales poli-metálicos, como el acero. Por esta razón, en este proyecto de investigación, se propone como una alternativa, la utilización de las Microscopías de fuerza atómica y de tunelaje, ya sea *ex situ* o *in situ*, para abordar el estudio de este fenómeno, en las etapas iniciales del proceso de corrosión en acero al carbono.

1.5. Generalidades para llevar a cabo estudios *in situ* de procesos de corrosión, utilizando la técnica de Microscopía de efecto túnel electroquímico (ECSTM).

Una vez sugeridas las posibles técnicas por utilizar en este trabajo, es importante señalar la gran complejidad que representa estudiar el mecanismo de corrosión de forma *in situ*, de un acero al carbono. A continuación, se mencionaran las estrategias experimentales utilizadas en la literatura, así como la forma de llevar a cabo los estudios de corrosión. Lo anterior, permitirá situar y evaluar los alcances considerados en este trabajo, para llevar a cabo la caracterización *in situ* de la interfase acero al carbono 1018 – medio acuoso. Así mismo, más adelante se discutirán otras probables metodologías experimentales, para llevar a cabo este tipo de trabajos.

1.5.1. Estrategias experimentales, informadas en la literatura, en la utilización de técnicas espectroscópicas de sonda (AFM y STM) en estudios de corrosión.

El empleo de AFM y STM, en estudios de corrosión se ha llevado a cabo principalmente, realizando una caracterización de forma *in situ* (en su mayoría por ECSTM). En este tipo de trabajos, se han considerado dos formas para abordar la caracterización de la interfase, sea a nivel atómico (ECSTM), o bien a nivel microscópico (ECAFM y ECSTM). Para el primer caso, se han utilizado materiales mono y poli-metálicos en forma cristalina como: Cr (110), Cu (111), Fe-22Cr (110), Fe-18Cr-13Ni (100), Ni (111), entre otros [52-56], y, para el segundo, materiales mono-metálicos en forma policristalina (puro), y principalmente hierro [49,50,57,58]. Este tipo de caracterizaciones se han llevado a cabo induciendo la oxidación electroquímica, utilizando principalmente perturbaciones potencioestáticas a estos materiales, en contacto con diversos medios acuosos neutros.

Los estudios de corrosión ECSTM, realizados en la caracterización de materiales monocristalinos (caracterización a nivel atómico), son utilizados para identificar el arreglo estructural de los óxidos formados superficialmente, vía electroquímica. Los parámetros de red así obtenidos, permiten ser asociados con los diferentes óxidos metálicos esperados, y característicos del sustrato en estudio. En algunos casos, estos trabajos se complementan utilizando la técnica de XPS, para corroborar la composición química propuesta por la microscopía de efecto túnel electroquímico (ECSTM). Esta estrategia experimental, propuesta para estudiar el mecanismo de oxidación de materiales monocristalinos, no es del todo adecuada, debido a que en la literatura se mencionan que durante la oxidación superficial de algunos metales, puede existir la formación de películas pasivas en forma de bicapa [20,31,32,34,35,56]; es decir, una formada internamente y cercana al sustrato, y otra en la parte externa de la interfase, con características porosas. La formación de este tipo de películas en la caracterización de un material monocristalino, puede interferir en la asignación de la composición química probable del óxido formado superficialmente. Por otro lado, si resulta difícil llevar a cabo la caracterización de forma *in situ* de materiales monocristalinos, utilizando este tipo de técnicas, es posible proponer que una caracterización de este tipo no sería la más adecuada, para estudios de corrosión de materiales poli-metálicos y en forma policristalina. En este caso, se opta por llevar a cabo una caracterización de tipo mesoscópico, que permite estudiar la morfología obtenida en la superficie de los materiales en estudio.

En esta dirección, recientemente, se ha iniciado una caracterización *in situ*, a nivel mesoscópico, del mecanismo de corrosión de una superficie policristalina de hierro en medio de boratos (con diferente pH's), utilizando técnicas como: microscopía de efecto túnel electroquímico (ECSTM) y Microscopía de Fuerza Atómica Electroquímico (ECAFM) [49,50,57,58]. En este tipo de trabajos, para discutir y asociar la posible composición química de los productos de corrosión, se utiliza en algunos casos, la información proporcionada en la literatura concerniente a la caracterización por otro tipo de técnicas como XPS. Sin embargo, esta forma de estudiar las superficies metálicas, resulta

en algunos casos, inconveniente para definir la composición química de materiales como hierro, a pesar de que este sistema ha sido ampliamente estudiado en la literatura, utilizando diferentes técnicas de caracterización. Es importante señalar, que los trabajos que utilizan las técnicas de ECAFM o ECSTM, no presentan metodologías experimentales que permitan confirmar las suposiciones realizadas, respecto a la estequiometría de los productos de corrosión formados.

Partiendo de estos antecedentes, se propone como hipótesis de este trabajo, que la información mecanística que puede ser obtenida por ECSTM y ECAFM, es de gran relevancia durante el proceso de oxidación de una interfase metal – electrolito, principalmente, en el proceso de oxidación que ocurre en etapas iniciales de oxidación, ya que esta información es totalmente desconocida. De esta forma, otra de las aportaciones más importantes de este trabajo, está encaminada en establecer una estrategia experimental que permita estudiar el mecanismo de oxidación de un acero comercial de bajo carbono en contacto con un medio acuoso.

Para llevar a cabo este tipo de caracterizaciones, será determinante establecer las bases necesarias para caracterizar al acero al carbono. En este caso, se propone inicialmente estudiar un mecanismo de oxidación no tan severo del acero, que permita de alguna forma identificar sus propiedades estructurales. Además, en este trabajo también se profundizó por primera vez en la correlación de las modificaciones superficiales con la probable composición química de los óxidos formados electroquímicamente. Es importante mencionar, que las estrategias experimentales aquí consideradas, no han sido exploradas en la literatura y mucho menos propuestas para llevar a cabo la caracterización de materiales reales.

De lo anterior, el reto más importante en el que está basada la tesis, es estudiar la interfase acero-medio acuoso desde el punto de vista mesoscópico, con la técnica de STM. Como ya se mencionó anteriormente, en este trabajo de investigación, inicialmente se había considerado estudiar el mecanismo de corrosión en las etapas iniciales de un acero al carbono frente al medio amargo utilizando esta técnica. Sin embargo, dada la complejidad

de estudiar este proceso de corrosión, en el cual se obtiene la formación de óxidos y sulfuros de hierro, se decidió utilizar inicialmente un sistema menos complicado como el obtenido en un medio de boratos.

1.6. Justificación e Hipótesis del trabajo de investigación.

En base a los antecedentes descritos en todas las secciones anteriores la descripción de las primeras etapas en la formación de películas pasivas es de gran interés práctico, porque ayudaría a describir cuantitativamente la pasividad de éstas desde su formación. De esta manera es posible establecer un modelo físico capaz de describir los diferentes tipos de transporte (iónico y electrónico), que ocurren a través de películas pasivas formadas en una interfase metal – electrolito. Este modelo se establecerá, partiendo del modelo de defectos puntuales que ha sido informado en la literatura para describir el fenómeno de pasividad, así como considerando las diferentes evidencias experimentales asociadas a este fenómeno, obtenidas por el equipo de trabajo de la UAM - Iztapalapa. Para validar este modelo, es necesario llevar a cabo una caracterización fisicoquímica y superficial, en la etapa de consolidación de la película, que permita establecer la composición química de los productos de corrosión formados en el proceso de corrosión. Para llevar a cabo esta caracterización, es indispensable utilizar técnicas poderosas, en la cual la información a obtener sea *in situ*, como la obtenida por STM. Con esta información, es posible sentar las bases, para poder estudiar el mecanismo de pasividad de una película de productos de corrosión

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

2.1. Descripción del diseño experimental utilizado fuera del microscopio.

Se utilizó una celda electroquímica típica de 3 electrodos. La celda utilizada fue un recipiente de vidrio con una capacidad de 50 mL, que permite controlar la temperatura. Se utilizó, como electrodo de referencia, un electrodo de sulfatos saturado, SSE, con compartimento separado (capilar de Luggin). Como electrodo auxiliar, una barra de grafito de 6 mm de diámetro y 5 cm de largo, el cual también se encuentra colocado en un compartimiento separado (tubo de vidrio con vidrio poroso en el extremo). Este montaje experimental, fue utilizado para llevar a cabo la caracterización por la técnica de voltamperometría cíclica. Cabe señalar, que para los experimentos llevados a cabo utilizando la técnica de microscopía, se utilizó una celda especial adaptada al microscopio, como será mostrada más adelante.

2.2. Preparación de los especímenes de prueba.

Los especímenes de acero al carbono 1018 se construyeron a partir de una barra de 5/16 con la siguiente composición: 0.14-0.20 %C, 0.60-0.90 % Mn, 0.035 % max S, 0.030 % max P y el resto de Fe. Los electrodos fueron contruidos, a manera de tener contacto únicamente entre la solución, y el área de sección transversal del electrodo. Los especímenes fueron montados en algunos casos, en una base de teflón, donde se realizó un “curado” con una mezcla de resina poliéster con estireno.

a) Experimentos fuera del microscopio.

Para estos experimentos se utilizaron dispositivos de acero con una superficie expuesta de 0.5026 cm^2 y 4 mm de espesor. Antes de realizar cada experimento, los especímenes de acero al carbono se sometieron a una limpieza mecánica, por medio de un

pulido con lija de carburo de silicio de grado 400 y agua, seguido de un acabado con lija de grado 600 hasta obtener una superficie homogénea. Posteriormente, los electrodos se enjuagan en acetona durante 5 minutos en un baño de ultrasonido.

a) Experimentos en el microscopio.

El área del acero utilizado en la operación del microscopio, fue delimitada por la celda del equipo a una superficie expuesta de 0.33 cm^2 . Considerando la sensibilidad del equipo para llevar a cabo los estudios de corrosión utilizando la técnica de microscopía, fue necesario obtener un acabado a espejo en el acero utilizando un paño y alúmina con tamaño de partícula de $0.3 \mu\text{m}$. Finalmente, los electrodos se enjuagan en acetona durante 5 minutos en un baño de ultrasonido, previo a su caracterización.

2.3. Preparación del medio de trabajo.

Los medios electrolitos utilizados en este estudio fueron preparados con agua desionizada ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), usando reactivo de grado analítico marca Merck. La composición química del medio utilizado para este trabajo, fue un medio de boratos con $\text{pH} = 7.8$ (mezclando una solución 0.642 M de H_3BO_3 y 0.1 M hidróxido de sodio).

2.4. Caracterización voltamperométrica de la interfase acero al carbono 1018 en medio de boratos.

Se realizaron barridos de potencial, tanto en dirección positiva como negativa, a partir del potencial de corrosión de una interfase acero al carbono 1018 en medio de boratos. El intervalo de potencial utilizado fue de -1.4 V a 0.9 V vs SSE, con una velocidad de barrido de 20 mV/s . Esta caracterización electroquímica se llevó a cabo utilizando una celda electroquímica diferente a la adaptada al microscopio.

2.5. Caracterización por la técnica de impedancia de diferentes películas pasivas, formadas electroquímicamente, en diferentes sustratos metálicos.

Esta caracterización por la técnica de impedancia, se llevó a cabo inmediatamente después de formada la película por métodos electroquímicos. Los experimentos de impedancia fueron realizados al potencial de circuito abierto, aplicando una señal senoidal de 10 mV de amplitud, en un intervalo de frecuencias comprendido entre 10 kHz hasta 0.01 Hz. A continuación se menciona el procedimiento electroquímico utilizado en la formación de las películas pasivas.

2.5.1. Película pasiva crecida electroquímicamente en acero al carbono 1018 en medio amargo.

La película fue crecida por un programa de pulsos potencioestáticos imponiendo un potencial de oxidación y reducción de ± 200 mV del potencial de corrosión por un tiempo de 1 min, en un medio amargo cuya composición química es 1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 500 ppm de CN^- . Las películas así formadas fueron caracterizadas utilizando la técnica de impedancia, en un medio amargo representativo de plantas catalíticas de Tula, Hidalgo (0.1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 10 ppm de CN^-).

2.5.2. Película pasiva crecida electroquímicamente en un sustrato de níquel en un medio acuoso de boratos pH = 8.4.

La película fue crecida imponiendo un potencial de oxidación de 0 V vs SSE por un tiempo de 24 h en el medio acuoso. Posteriormente se obtiene la caracterización de impedancia. La formación de esta película pasiva se llevó a cabo sobre un sustrato de níquel con una pureza del 99.99% de la compañía Alfa Aesar. La cara final del electrodo tiene una área geométrica de 0.32 cm^2 , que fue pulida con una lija 1200 de carburo de silicio, y limpiada en ultrasonido introduciendo la muestra en una solución de acetona.

2.5.3. Película pasiva crecida electroquímicamente en un sustrato de titanio en un medio acuoso de boratos pH = 9.0.

La película fue crecida imponiendo un potencial de oxidación de -0.9 V vs SSE por un tiempo de 300 segundos en el medio acuoso. Posteriormente se obtiene la caracterización de impedancia. La formación de esta película pasiva se llevó a cabo sobre un sustrato de titanio con una pureza del 99.99% de la compañía Alfa Aesar. La cara final del electrodo tiene una área geométrica de 0.32 cm², que fue pulida con una lija 1200 de carburo de silicio, y limpiada en ultrasonido introduciendo la muestra en una solución de acetona.

2.6. Caracterización del proceso de oxidación, en etapas iniciales por las microscopías de fuerza atómica y túnelaje (sea ex situ o in situ), de una superficie de acero al carbono 1018 en medio de boratos.

Las primeras etapas de este proyecto consistieron en establecer las condiciones de operación para evitar que las vibraciones mecánicas del edificio, donde está ubicada la instalación de los Microscopios en el Laboratorio (área de Electroquímica), influyan en la resolución del equipo. Este montaje se hizo sobre un sistema antivibratorio, utilizando una mesa especial combinada con resortes metálicos. Además, fue necesario prever todas las necesidades en su instalación para lograr la obtención de imágenes por AFM y STM con una resolución aceptable, de macro a micro escala con aumentos de 10 μm a 0.5 μm. Dado que la caracterización mostrada en este trabajo fue realizada utilizando la Microscopía de efecto túnel electroquímico, a continuación se describe brevemente las condiciones experimentales utilizadas. También se pretende seleccionar condiciones de operación como: material del sensor, del electrodo de pseudoreferencia, tipo de barrido de la punta (sensor) y modo de operación del microscopio, para obtención de imágenes con buena calidad.

2.6.1. Preparación del electrodo sensor.

Este electrodo fue preparado, por un tratamiento electroquímico imponiendo un potencial de oxidación, entre 9 a 12 V en un medio electrolítico de NaOH concentrado. Las puntas de tungsteno así obtenidas, fueron recubiertas por un esmalte de uñas, para proteger al material expuesto en el medio de boratos [59], debido a que al poner en contacto la punta en el medio, se genera una corriente faradaica del tungsteno, que puede interferir en la obtención de las imágenes. De esta manera, las imágenes fueron obtenidas en la modalidad de corriente constante, con una variación entre 2 a 3 nA.

2.6.2. Preparación del electrodo de pseudoreferencia.

Este material utilizado fue un alambre de cobre, el cual mostró gran estabilidad en el medio de boratos. Este electrodo de referencia (Cu_2O , [53]), mostró una gran estabilidad en el medio de boratos, con un potencial constante de 0.140 V vs NHE.

2.6.3. Equipo utilizado

El equipo es un microscopio de Molecular Imaging, para trabajar *ex-situ* e *in-tu* en las modalidades de fuerza atómica y tunelaje, adaptada a una celda electroquímica (área de 0.33 cm^2) y un Bipotenciostato (Picostat). En la figura 8, se muestra un esquema de la celda electroquímica utilizada en la operación del microscopio. Las condiciones usuales, para la obtención de las imágenes, fue un potencial bias de -0.180 V y una corriente de tunelaje de 2-3 nA. Las imágenes de ECSTM, fueron grabadas, dependiendo de las estrategias experimentales, consideradas en este trabajo; por un lado, por el tiempo de caracterización (inmersión) del substrato en el medio acuoso neutro; mientras que por otro, cuando diferentes potenciales (sea catódicos o anódicos), fueron impuestos a la superficie. Las imágenes fueron obtenidas, manteniendo la corriente de tunelaje constante y observando los cambios en topografía, de la región del electrodo en estudio. Este procedimiento fue repetido varias veces, iniciando siempre con una superficie de acero recién pulido.

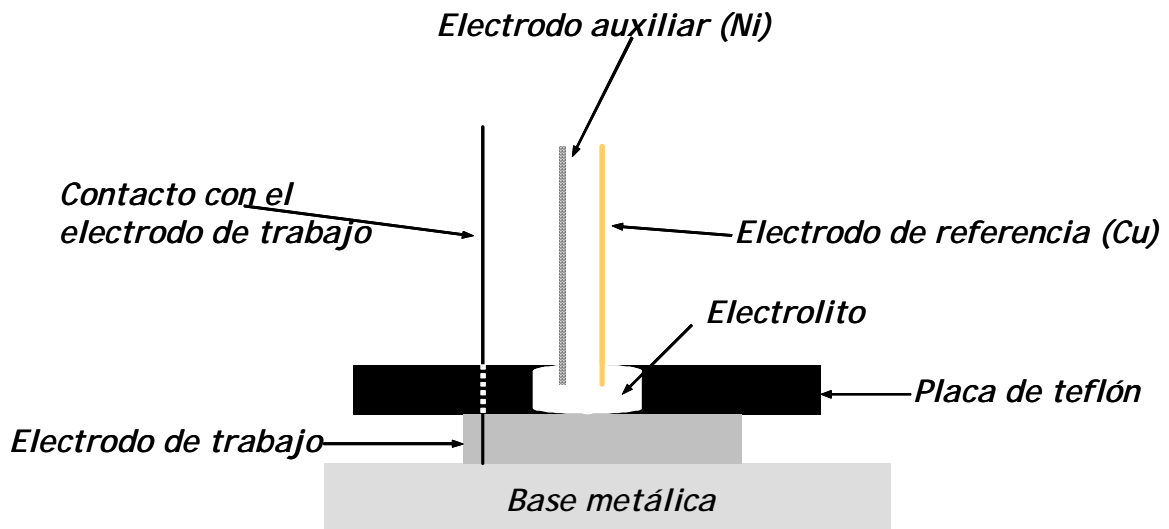
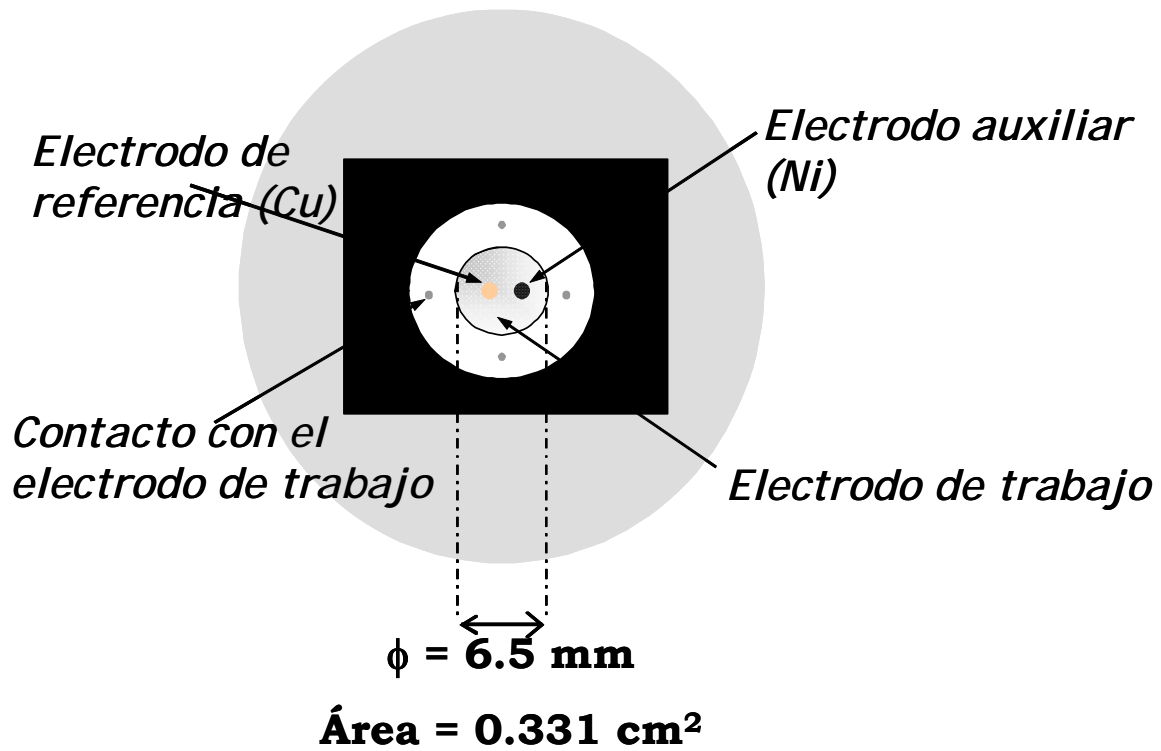


Figura 8. Vista superior y frontal del dispositivo experimental utilizado en los estudios de corrosión del microscopio electroquímico de tunelaje.

3.1. Desarrollo de un modelo físico, que permite considerar la influencia del hidrógeno (ampollamiento) en la pasividad de diferentes interfases metal – medio acuoso neutro, utilizando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Después de un análisis de los diferentes modelos propuestos en la literatura, el más representativo y acorde para describir la pasividad de películas formadas en diferentes sustratos metálicos, es el que ha sido propuesto por Macdonald y col. Este modelo, mejor conocido como defectos puntuales, es el que provee una mejor descripción física en la formación de diferentes películas pasivas, considerando que los mecanismos de difusión más importantes son obtenidos, sea por vacancias catiónicas, aniónicas o bien iones metálicos intersticiales. Es importante señalar, que la viabilidad de este modelo ha sido corroborada por describir la pasividad de diferentes interfases, cuando se utilizan técnicas convencionales de corriente directa. Sin embargo, éste no fue el caso cuando se utiliza EIS para caracterizar películas de óxidos metálicos, formando sólo una película barrera. Esta diferencia probablemente se debe a la influencia del hidrógeno atómico (ampollamiento), en el proceso de pasivación de las películas, este fenómeno no ha sido considerado en el PDM. Considerando la importancia y las grandes aportaciones obtenidas por este modelo, a continuación se pretende discutir y abordar una estrategia que permita enriquecer las propuestas iniciales consideradas en dicho modelo, por considerar la influencia del hidrógeno en el proceso de pasivación, y así describir mejor la respuesta de EIS de películas pasivas.

Partiendo de este mecanismo de pasividad sugerido en el PDM, a continuación se describe brevemente el desarrollo de la función de transferencia, de acuerdo a este modelo. Posteriormente, se discuten las características de los diagramas de EIS que pueden ser obtenidos con esta función de transferencia y se comparan con diagramas de impedancia experimentales. Esta descripción se hará, considerando dos películas pasivas con propiedades semiconductoras diferentes, es decir para el caso de un semiconductor *tipo p* y *n* en la superficie del sustrato. Con la finalidad de explorar los alcances de la función de

transferencia, a partir del modelo de defectos puntuales, en este trabajo, se propone describir el mecanismo de pasividad observado para una película crecida electroquímicamente a 1 min, en una interfase acero al carbono en medio amargo. A partir de este primer análisis y retomando algunas evidencias informadas en la literatura [1-13,60-63], a propósito del ampollamiento (formación de hidrógeno molecular en la interfase metal-película) se propone una etapa adicional a las sugeridas por el PDM, que permite considerar la formación del ampollamiento durante la caracterización de películas pasivas. Esta etapa adicional es sustentada por diferentes fenómenos de corrosión informados en la literatura [1-13,60-68], para diferentes interfases. Después, una nueva alternativa es sugerida partiendo del PDM, considerando un transporte adicional, el cual es tomado en cuenta para obtener una función de transferencia para describir la pasividad en semiconductores *tipo p* y *n* de acuerdo al PDM. Adicionalmente, se muestran los diagramas característicos que pueden ser obtenidos, utilizando esta función de transferencia y se comparan con diagramas de impedancia experimentales informados en la literatura. Finalmente, a manera de ejemplo, se muestra el ajuste obtenido de diagramas de impedancia experimentales, considerando los casos de un semiconductor *tipo p* y *n*, utilizando la función de transferencia sugerida en este trabajo.

3.1.1. Función de transferencia propuesta en el modelo de defectos puntuales.

Las hipótesis planteadas en el PDM, para describir el fenómeno de pasividad observado en la caracterización de películas pasivas, se mencionan a continuación:

- a) la película contiene altas concentraciones de defectos puntuales (en este caso: vacancias catiónicas metálicas $V_M^{\prime\prime}$, vacancias aniónicas de oxígeno $V_O^{\prime\prime}$, electrones y huecos)
- b) el transporte de vacancias es descrito por un proceso de difusión - migración cuyas ecuaciones están dadas por un flujo de vacancias, por la teoría de solución diluida
- c) el campo eléctrico es constante e independiente del espesor de película y
- d) la señal senoidal de perturbación no afecta el espesor del óxido.

3.1.1.a. Consideraciones iniciales del PDM.

Con el fin de identificar más fácilmente, las reacciones y la nomenclatura utilizada en el PDM, en la figura 9 se muestra (que es la misma que la figura 4), gráficamente los fenómenos considerados en este modelo.

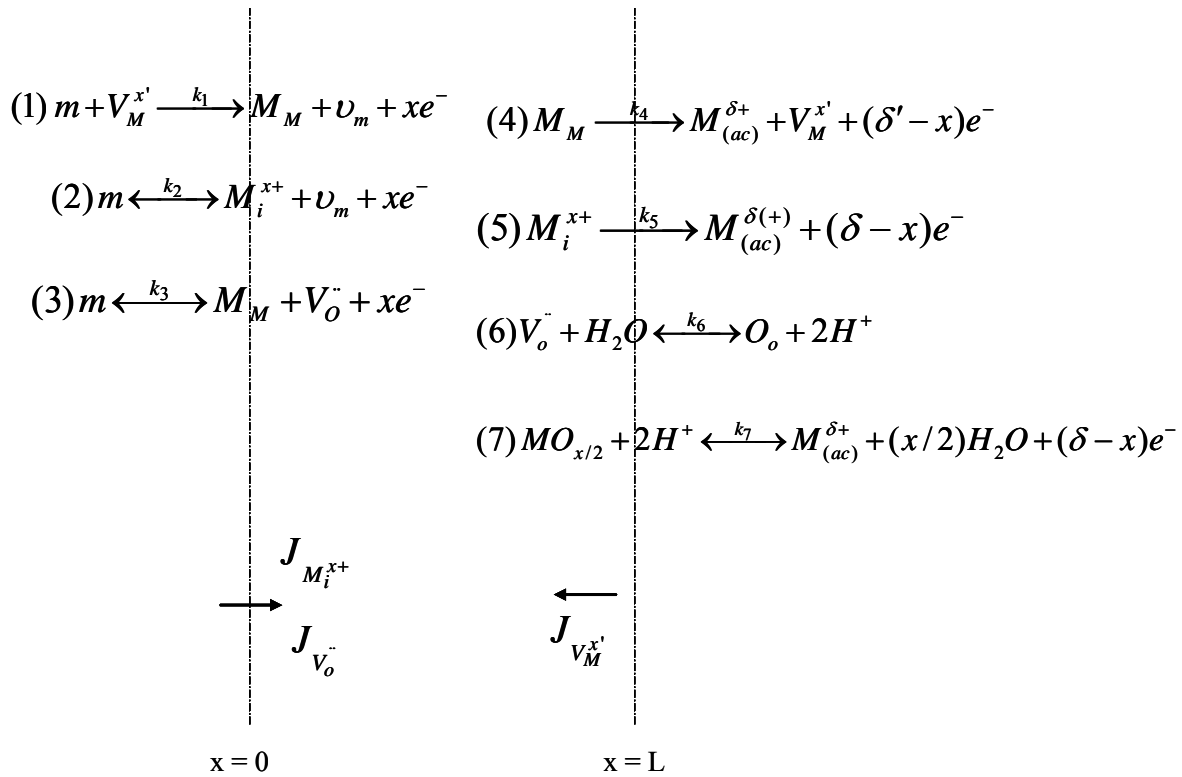


Figura 9. Representación física del modelo de defectos puntuales (PDM), del proceso de corrosión de una interfase metal – medio acuoso, propuesto por Macdonald y col [6,37].

y, de la misma manera que en la sección de antecedentes, se muestra la nomenclatura de esta figura.

Tabla 1 Nomenclatura utilizada para describir el modelo de defectos puntuales.

Símbolo	Definición	Localización	Generación	Aniquilación
V_m	Vacancia metálica	Metal	Interfase metal - película	Metal
$V_M^{\chi'}$	Vacancia catiónica	Película	Interfase película - solución	Interfase metal - película
$M_i^{\chi+}$	Catión intersticial	Película	Interfase metal - película	Interfase película - solución
$V_o^{\cdot\cdot}$	Vacancia aniónica	Película	Interfase metal - película	Interfase película - solución

Otra simbología adicional utilizada es la siguiente:

m.- Representa el seno del metal.

M_M .- Representa un ión metálico incorporado en una vacancia catiónica, en la estructura del óxido.

O_o .- Representa un ión oxígeno incorporado en una vacancia aniónica, en la estructura del óxido.

$M^{\delta+}$ (ac).- Indica la formación de un ión metálico en el medio acuoso con un estado de oxidación $\delta+$, que puede ser igual a χ .

$MO_{\chi/2}$. Representación general de un óxido metálico.

En el desarrollo de la función de transferencia, para cada tipo de transporte, de acuerdo con el PDM, se hacen varias consideraciones: el potencial externo aplicado E es distribuido como sigue: $E - \phi_{ref} = \phi_{mf} + \phi_f + \phi_{fs}$, donde ϕ_{mf} , ϕ_f y ϕ_{fs} son las diferencias de potencial en las interfase metal - película (m/f), la película misma y la interfase película - solución (f/s). ϕ_{ref} es la caída de potencial en el electrodo de referencia. De acuerdo al modelo de Castro [38], se asume que los cambios en las diferencias de potencial en la película, en las interfases metal - película y película - solución son proporcionales a los cambios en el potencial externo: $\delta\phi_{mf} = a_1 \delta E$, $\delta\phi_f = a_2 \delta E$, $\delta\phi_{fs} = a_3 \delta E$, con $a_1 + a_2 + a_3 = 1$, cuando el crecimiento de la película alcanza un estado estacionario, al potencial aplicado.

Las constantes de velocidad de transferencia de carga formal k_1 , k_{-1} , k_3 y k_{-3} (figura 9), son descritas por: $k_i = k_i^0 \exp(b_i \phi_{mf})$ y $k_{-i} = k_{-i}^0 \exp(-b_{-i} \phi_{mf})$, donde k_i^0 son las constantes de velocidad estándar y b_i los coeficientes de Tafel.

3.1.1.b. Ecuaciones de Transporte Unidimensionales

Durante el crecimiento de una película de productos de corrosión, el transporte de vacancias catiónicas y aniónicas a través de la película formada internamente, son descritas por la segunda ley de Fick:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_M}{\partial t} &= D_M \frac{\partial^2 C_M}{\partial x^2} + 2K D_M \frac{\partial C_M}{\partial x} \\ \frac{\partial C_O}{\partial t} &= D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} - 2K D_O \frac{\partial C_O}{\partial x} \end{aligned} \quad (3.1)$$

donde C_M y D_M , representa la concentración y difusión de vacancias catiónicas, mientras que C_O y D_O , las correspondientes al transporte por vacancias aniónicas. $K = \varepsilon (F/RT)$, ε es la fuerza del campo eléctrico, $-d\phi/dx$ (V/cm). F , R y T son las constantes de Faraday, de los gases y la temperatura, respectivamente. Los flujos de vacancias catiónicas y aniónicas, J_M y J_O , están dadas por la ecuación de Nernst-Planck:

$$\begin{aligned} J_M &= -D_M \frac{\partial C_M}{\partial x} - 2K D_M C_M \\ J_O &= -D_O \frac{\partial C_O}{\partial x} + 2K D_O C_O \end{aligned} \quad (3.2)$$

3.1.1.c. Análisis por impedancia

A manera de ejemplo, únicamente se describirá el desarrollo matemático, para el caso de difusión de vacancias catiónicas, debido a que el desarrollo es muy similar para el caso de difusión por vacancias aniónicas. La corriente I_F observada en un conductor externo, es debido al movimiento de vacancias, y está dada por:

$$I_F = -2F(J_M / m/f) \quad (3.3)$$

o, de acuerdo a la reacción 1, figura 9 y para $\chi = 2$,

$$I_F = -2F(-k_1 C_M + k_{-1}) \quad (3.4)$$

de esta ecuación, es evidente que $I_F = I_F(\phi_{mf}, C_M)$.

Si una onda sinusoidal de pequeña amplitud $\delta E = \Delta E e^{j\omega t}$ (con ΔE correspondiente a la amplitud y ω a la frecuencia angular) es aplicada al electrodo, entonces la respuesta de la corriente δI_F puede ser expresada como una expansión de la serie de Taylor, cerca de las condiciones en estado estacionario,

$$\delta I_F = \frac{\partial I_F}{\partial \phi_{mf}} \delta \phi_{mf} + \frac{\partial I_F}{\partial C_M} \delta C_M \quad (3.5)$$

donde: $\delta X = \Delta X e^{j\omega t}$, con $X = f\{I_F, \phi_{mf}, C_M\}$ y ΔX una cantidad compleja la cual contiene una amplitud dX y una fase de defasamiento φ ($\Delta X = dX e^{j\varphi}$). Así, la admitancia faradaica es obtenida dividiendo ambos lados de la ecuación (3.5) por δE

$$1/Z_f = \frac{\delta I_F}{\delta E} = \left(\frac{\partial I_F}{\partial \phi_{mf}} \right) \frac{\Delta \phi_{mf}}{\Delta E} + \left(\frac{\partial I_F}{\partial C_M} \right) \frac{\Delta C_M}{\Delta E} \quad (3.6)$$

Tomando en cuenta la ecuación 3.4 y la relación entre ϕ_{mf} y el potencial externo E,

$$1/Z_f = \frac{1}{R_{1,M^{x+}}} + 2Fk_1 \left(\frac{\Delta C_M}{\Delta E} \right)_{x=0} \quad (3.7)$$

donde:

$$\frac{1}{R_{1,M}^{s+}} = 2F(k_1 b_1 C_M^0 + k_{-1} b_{-1}) a_1 \quad (3.8)$$

siendo C_M^0 , la concentración en estado estacionario de las vacancias catiónicas, suponiendo $C_M = C_M^0 + \Delta C_M e^{j\omega t}$, las partes fluctuantes de las ecuaciones 3.1 y 3.2, podrían ser escritas como siguen, respectivamente:

$$j\omega \Delta C_M = D_M \frac{\partial^2 \Delta C_M}{\partial x^2} + 2K D_M \frac{\partial \Delta C_M}{\partial x} \quad (3.9)$$

y

$$\Delta J_M = -D_M \frac{\partial \Delta C_M}{\partial x} - 2K D_M \Delta C_M \quad (3.10)$$

Resolviéndose la ecuación 3.9, se tiene:

$$\Delta C_M = A \exp[(\gamma - K)x] + B \exp[-(\gamma + K)x] \quad (3.11)$$

donde $\gamma = \sqrt{K^2 + j\omega/D_M}$, A y B son constantes, que deben ser evaluadas utilizando ciertas condiciones de frontera:

en la interfase m/f ($x=0$), considerando la concentración de $C_M \cong 0$ (figura 9), entonces:

$$\left. \frac{\Delta C_M}{\Delta E} \right|_{x=0} = \frac{A}{\Delta E} + \frac{B}{\Delta E} \quad (3.12)$$

y para las ecuaciones 3.3, 3.10 y 3.11:

$$1/Z_f = -2F \left[-(\gamma + K) D_m \frac{A}{\Delta E} + (\gamma - K) D_m \frac{B}{\Delta E} \right] \quad (3.13)$$

En la interfase f/s ($x=L$), se asume que las vacancias catiónicas son principalmente generadas por la reacción 4, figura 9, para que $J_M|_{x=L} = -k_4$. Además, se supone que ϕ_{fs} es cercanamente independiente, del potencial externo aplicado E, así: $\frac{\Delta J_M|_{x=L}}{\Delta E} \approx 0$

$$0 = -(\gamma+K)D_M e^{(\gamma-K)L} \frac{A}{\Delta E} + (\gamma-K)D_M e^{-(\gamma+K)L} \frac{B}{\Delta E} \quad (3.14)$$

A partir de ecuaciones 3.7 y 3.12-3.14:

$$Z_{V_M'} = R_{1,M^{++}} \left[1 + k_1 \frac{e^{\gamma L} (\gamma + K) + e^{-\gamma L} (\gamma - K)}{j\omega (e^{\gamma L} - e^{-\gamma L})} \right] \quad (3.15)$$

Realizando un desarrollo similar, se obtienen las siguientes expresiones, para el caso de difusión de vacancias aniónicas:

$$\frac{1}{R_{1,O^{2-}}} = 2F(b_{3a}k_{3a} + b_{-3a}k_{-3a} C_o^0) a_1 \quad (3.16)$$

$$Z_{V_O^{2-}} = R_{1,O^{2-}} \left[1 + k_{-3a} \frac{e^{-\gamma L} (K + \gamma) - e^{\gamma L} (K - \gamma)}{j\omega (e^{\gamma L} - e^{-\gamma L})} \right] \quad (3.17)$$

Finalmente, sustituyendo las ecuaciones 3.15 y 3.17, en la ecuación general de impedancia mostrada en la ecuación 3.18, se obtiene como primera aproximación la correspondiente función de transferencia de acuerdo al PDM, para un semiconductor *tipo p* y *n*, respectivamente.

La función de transferencia total Z_T , está dada por:

$$(Z_T - R_s)^{-1} = j\omega C_f + Z_f^{-1} \quad (3.18)$$

donde R_s es la resistencia de solución, C_f es la capacitancia interfacial y Z_f es la impedancia faradaica de la interfase metal - solución. En este caso Z_f considera, sea una difusión controlada por vacancias catiónicas (3.15) o bien vacancias aniónicas (3.17), en acuerdo al PDM; o en dado caso, un mecanismo de difusión diferente, como el sugerido en el desarrollo de este trabajo.

3.1.2. La función de transferencia obtenida por el modelo de defectos puntuales en la descripción de los diagramas de EIS correspondientes.

La función de transferencia obtenida en el modelo de defectos puntuales, sea para un semiconductor *tipo p* o para uno *n*, considera la contribución de dos etapas en el mecanismo general. La primera, involucra la contribución capacitiva de la película y un proceso de transferencia de carga representado por los términos $R_{1,M^{x+}}$ y $R_{1,O^{2-}}$, ya que estos parámetros no dependen de la frecuencia utilizada (ecuaciones 3.8 y 3.16). Estos términos están asociados a la aniquilación de vacancias metálicas y la formación de vacancias aniónicas, respectivamente en la interfase metal – película; observándose únicamente una dependencia con el potencial externo aplicado (implícito en las constantes cinéticas). La segunda etapa, considera el segundo término que está relacionado directamente con el proceso de difusión a través de la película de vacancias catiónicas o aniónicas, según la interfase en estudio y que depende de la frecuencia utilizada. De esta manera, es posible proponer que las ecuaciones obtenidas en la función de transferencia para vacancias aniónicas o catiónicas, consideran la presencia de dos constantes de tiempo. Otro punto de gran interés, en las ecuaciones correspondientes para cada tipo de transporte, es que las ecuaciones desarrolladas son muy similares; esto indica que la respuesta por obtener debida a la impedancia, debería presentar una tendencia muy similar, de acuerdo a las ecuaciones arriba mostradas.

En la literatura se ha informado acerca de la caracterización electroquímica obtenida por los autores del PDM, para películas formadas en sustratos de níquel y zirconio,

descritas en las siguientes referencias [29,44]. Las caracterizaciones obtenidas para estas películas, son representativas del comportamiento observado para un semiconductor *tipo p* (NiO) y un semiconductor *tipo n* (ZrO₂). La forma de los espectros para los casos del níquel y zirconio son diferentes (ver figura 5), contrariamente a lo que se predice en la función de transferencia desarrollada en acuerdo con el PDM. Con la finalidad de explorar los alcances de la función de transferencia, a partir del modelo de defectos puntuales, en este trabajo se propone describir el mecanismo de pasividad observado para una película crecida electroquímicamente a 1 min, en una interfase acero al carbono en medio amargo.

3.1.3. Simulación experimental de diagramas de impedancia obtenidos para una película pasiva (crecida electroquímicamente), en contacto con el medio amargo, a partir del PDM.

Para llevar a cabo la simulación experimental de diagramas de impedancia representativos de una película pasiva crecida electroquímicamente en medios amargos, ciertas consideraciones fueron realizadas, además de las sugeridas en el desarrollo de la función de transferencia a partir del PDM. El mecanismo de corrosión, para este tipo de interfases (acero al carbono 1018 en ambientes de refinería), ha sido informado en la literatura [1-13], el cual presenta cierta divergencia al considerado en el planteamiento del modelo de defectos puntuales. Estas diferencias serán discutidas y analizadas más adelante.

A continuación se comentan, las modificaciones propuestas al PDM (figura 9), para llevar a cabo una simulación de los diagramas experimentales, obtenidos para este tipo de películas. Para el caso aquí analizado, se propone que la película pasiva está constituida principalmente por un sulfuro de hierro, como la pirrotita, en la cual se considera que las propiedades semiconductoras predominante son de *tipo p*, como ha sido informado en la literatura [69]:

En la interfase *m/f*, se considera la generación e incorporación de los iones Fe, a la estructura del sulfuro, como Fe²⁺, de acuerdo a la siguiente reacción (ecuación 1, figura 9):

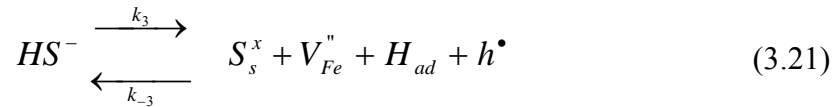


donde: Fe_{Fe}^x corresponde a un Fe^{2+} en una posición normal en la red y V_{Fe}'' es una vacancia de tipo Fe^{2+} en la película de pirrotita. Las constantes de velocidad formal, k_1 y k_{-1} están dadas por: $k_1 = k_1^0 \exp(b_1 \phi_{mf})$ y $k_{-1} = k_{-1}^0 \exp(-b_{-1} \phi_{mf})$, donde k_i^0 es la constante de velocidad estándar, b_i los coeficientes de Tafel.

En la interfase f/s , se presenta el proceso de disolución, provocando la formación de especies de hierro y vacancias catiónicas (ecuación 4, figura 9).



en paralelo, tiene lugar la siguiente reacción, en la cual se presenta la incorporación de iones bisulfuro en la película protectora (reacción adicional a las consideradas en la figura 9)



Esta última reacción, conduce al crecimiento del sulfuro de hierro, generando la formación de vacancias catiónicas de hierro (V_{Fe}''), un hueco (h^\bullet) e hidrógeno adsorbido (H_{ad}), debido que es bien conocido que este hidrógeno puede incorporarse al metal durante su corrosión en medios alcalinos amargos. En este caso, se propone que su incorporación promueve la formación de hidrógeno molecular intersticialmente [57]. Finalmente, como las medidas de impedancia electroquímica fueron llevadas a cabo a condiciones de circuito abierto en una solución aerada, se consideró que la reacción catódica de oxígeno se efectuaba en la interfase f/s . Para el respectivo análisis de impedancia, se consideró una contribución adicional, relacionada con este proceso de

reducción. De esta forma, la función de transferencia total se representa por la siguiente ecuación:

$$(Z_T - R_s)^{-1} = j\omega C_p + Z_f^{-1} + R_c^{-1} \quad (3.22)$$

donde R_s es la resistencia de la solución, C_p es la capacitancia interfacial, Z_f es la impedancia faradaica (ecuación 3.15, antes mencionada), y R_c la resistencia a la transferencia de carga de la reacción de reducción de oxígeno.

De lo anterior, a continuación se muestra el mejor ajuste obtenido de los diagramas de impedancia experimentales, durante la caracterización electroquímica de una película de productos de corrosión formada electroquímicamente a 1 min (en un medio amargo concentrado), tomando en consideración el modelo de defectos puntuales y considerando como principal tipo de transporte, a la difusión de vacancias catiónicas (ecuación 3.22). La ecuación 3.22 es alimentada al programa de MatLab versión 6.5 y los parámetros k_1 , R_c , C_p , $D_{V_{Fe}^+}$ y ε se variaron hasta que el diagrama de Nyquist obtenido fuera similar al experimental.

En la figura 10 se observa, la calidad del ajuste obtenido, como una primera aproximación para describir el mecanismo de corrosión del acero en medios amargos. Los valores de los parámetros que describen las propiedades pasivas de las películas de productos de corrosión formadas en el acero al carbono en medios amargos son: $b_1 = 0.1$ V, $b_{-1} = 0.12$ V, $C_M^0 = 7.2 \times 10^{-3}$ mol cm⁻³, $L = 2 \times 10^{-6}$ cm, $R_c = 33$ k Ω , $C_p = 100$ μ F. Cabe señalar que los parámetros cinéticos obtenidos de este análisis, muestran valores razonables en comparación con los informados en la literatura. Por ejemplo, el valor del coeficiente de difusión de vacancias de iones hierro (1×10^{-17} cm² s⁻¹) y el valor de la fuerza del campo (1×10^{-5} V cm⁻¹), son del mismo orden de magnitud que los obtenidos para otras películas pasivas (níquel); sin embargo la diferencia principal es debida a las diferentes propiedades de pasividad de ambos materiales [71]. Para el caso aquí considerado, se ha propuesto que el mecanismo del proceso de corrosión del acero en medios amargos, involucra la presencia

de tres constantes de tiempo [3,10-12]. Estas constantes de tiempo, son las que permiten discriminar el ajuste obtenido por la función de transferencia del PDM, en este caso, algunas veces se obtenía un buen ajuste sea a frecuencias intermedias o bajas, y con algunas desviaciones en el caso contrario. En este caso, en el correspondiente diagrama de Bode (figura 10b), se muestra un buen ajuste en la región de bajas frecuencias, mientras que en la región de frecuencias intermedias, el ajuste obtenido no fue satisfactorio [71].

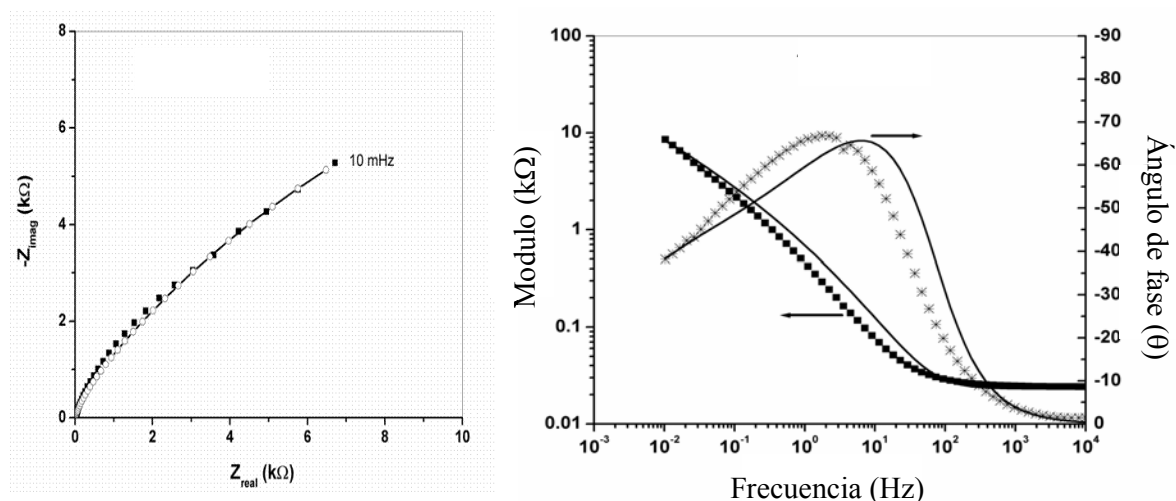


Figura 10. Simulación experimental, de los diagramas de impedancia, obtenidos para una película crecida electroquímicamente a 1 min [58], utilizando el modelo de defectos puntuales y considerando un proceso difusional por vacancias catiónicas. a) Nyquist y b) Bode. Los marcadores (■,*) representan los datos experimentales.

Por otro lado, los autores del PDM han obtenido un buen ajuste en la simulación de los diagramas de impedancia experimentales para el caso del óxido de níquel, utilizando la función de transferencia obtenida por el PDM; sin embargo, los valores de los coeficientes de Tafel así obtenidos, no tienen un significado físico [44,45]. Estas discrepancias confirman por un lado que el PDM que considera sólo la formación de una película barrera, no es aplicable para describir todo el intervalo de frecuencias en la caracterización por EIS y, por el otro, que existe la presencia de otra etapa adicional en el proceso de corrosión (a bajas frecuencias). Esta etapa (ampollamiento), no ha sido considerada durante el planteamiento realizado en el PDM y que utilizando técnicas electroquímicas convencionales de corriente directa, no es posible detectarla.

Estos hechos encontrados, tanto para describir la pasividad sea de una película crecida en medios amargos, así como los informados por Maconald para el caso del níquel, permitieron modificar algunos de los objetivos planteados al inicio de este trabajo. En este caso, fue necesario estudiar, analizar y discutir otros mecanismos de corrosión informados en la literatura, que permitan enriquecer y complementar las etapas consideradas en la fenomenología propuesta por el PDM. De esta manera, a continuación se discuten, posibles fenómenos alternos que deben ser considerados en el PDM, para estructurar un mecanismo que permita considerar el ampollamiento en la descripción de las propiedades de pasividad de películas de productos de corrosión.

3.1.4. Antecedentes de la literatura, que permiten justificar las propuestas adicionales al PDM, para considerar la influencia de hidrógeno en la pasividad de películas de óxidos metálicos.

En otros estudios de corrosión de diferentes interfases, se observa que existe un proceso difusional que se produce a través de los productos de corrosión que es totalmente diferente a los descritos en el PDM [1-14,60-68]. En los estudios de corrosión en medios de refinería (amargos), se da el caso de un proceso de corrosión localizada, conocido como el ampollamiento del material (blistering). Esto se debe a la formación de hidrógeno atómico en la interfase película - medio amargo, y la difusión de éste hacia el interior de los productos de corrosión [1-14]. Lo anterior se debe a que el principal componente que participa en la reacción de reducción es el ión bisulfuro (HS^-) y que al aumentar la concentración de esta especie, el proceso de difusión del H^0 es favorecido [60]. La caracterización electroquímica de este tipo de interfases, utilizando la técnica de impedancia [1-8], ha mostrado que existe la presencia de tres constantes de tiempo (etapas, ver sección 3.1.3.). Además, se ha informado que los diagramas de Nyquist experimentales, son muy similares a los obtenidos para el caso de un semiconductor *tipo n* (zirconio – medio acuoso, figura 5b) antes mencionado. La diferencia en las respuestas de impedancia, considerando los casos del zirconio y el obtenido para el acero en el medio amargo recae en las magnitudes de la impedancia, siendo menores para este último.

Otro hecho de gran importancia es que las películas formadas en medio amargo están compuestas principalmente por sulfuros de hierro, cuyas características corresponden a un semiconductor *tipo n* [62], corroborando las hipótesis planteadas anteriormente para discernir entre un semiconductor *tipo p* y *n*, basándose como primera aproximación, en los diagramas de Nyquist obtenidos durante su caracterización. Esto contrasta con la primera aproximación que se hizo sobre las propiedades eléctricas, de las películas de productos de corrosión formadas en acero al carbono en medios alcalinos amargos en la sección 3.1.3.

Algo importante por destacar, es que en estos estudios previos sobre este proceso, se ha establecido que la etapa que ocurre a bajas frecuencias, corresponde al proceso de difusión de hidrógeno atómico a través de los sulfuros y óxidos de hierro [1-14]. Esta etapa adicional, no ha sido considerada, en el desarrollo del modelo del PDM, ni en la ecuación de transferencia para simular los diagramas de impedancia.

La formación de hidrógeno molecular sea en el interior de un sustrato metálico (o materiales aleados), o bien en el interior de películas pasivas (o productos de corrosión), es un tema que ha sido discutido ampliamente y mencionado en la literatura. En esta dirección, los problemas que puede provocar este fenómeno son conocidos, cuando ocurre la degradación de un sustrato metálico. Sin embargo, hasta el momento no se ha podido explicar como se puede llevar a cabo este mecanismo de difusión. Para ello se han propuesto diferentes aproximaciones para tomar en cuenta la ocurrencia del ampollamiento, entre los cuales se pueden mencionar los siguientes:

- 1) se ha propuesto que puede existir la formación de hidrógeno atómico en la interfase película – solución, el cual por sus características podría difundir intersticialmente hasta la interfase metal – película [70].
- 2) que exista la probable formación de un hidruro metálico, que facilite la difusión de esta especie, como ha sido discutido en sistemas en el cual el sustrato metálico utilizado es el litio (Li) [42,43].

En otros trabajos, se ha propuesto que el proceso de difusión de hidrógeno atómico puede llevarse a cabo por diferentes mecanismos, como puede ser el Tafel-Heyrovsky-Volmer, para una interfase hierro en un medio de sulfato de sodio [63].

3.1.5. Hipótesis base del modelo propuesto en este trabajo, para describir la pasividad.

De esta manera, se podría considerar que la respuesta en los diagramas de impedancia obtenidos para el níquel y zirconio, en medios acuosos neutros y el obtenido en medio amargo para el acero, podría indicar que la etapa observada a bajas frecuencias, está asociada a la difusión de hidrógeno atómico. De lo anterior, es necesario considerar no sólo la reacción de reducción de iones hidrógeno (protones) presentes en el medio, sino también una probable adsorción o bien absorción de estas especies, que puede originar la formación de hidrógeno gaseoso en el interior de los productos de corrosión; originando más tarde un tipo de corrosión localizado, por el ampollamiento del material.

La presencia de este proceso difusional en la interfase película - solución, sólo podría ser observada utilizando una técnica electroquímica muy poderosa, como la espectroscopia de impedancia electroquímica, en comparación con las convencionales de corriente directa. Además, la presencia adicional de esta etapa durante la caracterización electroquímica de las interfases de níquel y zirconio en medios acuosos, podría ser la responsable de obtener valores pobres en la determinación de parámetros cinéticos durante la simulación experimental de los diagramas de impedancia utilizando el PDM.

Por tal motivo, a continuación se presenta una nueva propuesta, para describir el fenómeno de pasividad observado en diversas interfases metal – medio acuoso neutro. Esta primera aproximación, toma en consideración el planteamiento desarrollado por el modelo de defectos puntuales, el cual debe ser modificado ligeramente, para considerar la contribución, de otra especie en el fenómeno de difusión, que podría ocurrir en la corrosión de una estructura metálica.

3.1.6. Propuesta de una estrategia para considerar la presencia de hidrógeno en el estudio de la pasividad de óxidos metálicos.

3.1.6.1. Antecedentes que permiten apoyar la hipótesis principal.

Ahora bien, es necesario proponer el mecanismo probable de difusión del hidrógeno atómico, a través de los productos de corrosión, sugerido para los diferentes sistemas ya mencionados. Este mecanismo de difusión se podría describir de acuerdo a los diferentes mecanismos de reacción propuestos por Pickering y col. [63] o, la otra opción, sería a partir del modelo de defectos puntuales. La diferencia en ambas propuestas es que el PDM, permite tener una visualización más real acerca de cómo este fenómeno está ocurriendo, en comparación con el primero.

Antes de continuar, se podría considerar que la reacción de reducción ocurre de forma rápida, en la interfase película – medio acuoso. Se obtiene, una resistencia de transferencia de carga promedio, sea de oxidación o de reducción, en las diferentes interfases y presentándose esta etapa en altas frecuencias por la formación de un bucle o semicírculo capacitivo. Este tipo de respuesta, está de acuerdo con el obtenido para las diferentes interfases ya mencionadas anteriormente, en el cual se propone una constante de tiempo adicional en altas frecuencias [1-8,15].

Wilhelm y col. [60], encontraron que la absorción de H^0 en el proceso de corrosión de un acero en un medio amargo, aumenta conforme la concentración del bisulfuro es mayor. Este hecho, fortalece la idea de que en medios amargos exista la difusión de H^0 a través de los productos de corrosión, y tal vez al interior de la estructura metálica. Es importante señalar que este fenómeno, probablemente también se vea favorecido por la fuerte adsorción de una especie electronegativa, siendo en este caso el ión bisulfuro. El fenómeno de ampollamiento no sólo se ha observado en medios amargos, sino que este aparece aún en medios acuosos neutros sobre óxidos metálicos muy diversos [72-76].

Por ejemplo, Givens y col [72,73] encontraron que la nucleación de picaduras en aluminio, en soluciones acuosas conteniendo iones cloruro, es precedida por la formación de ampollas; las cuales por supuesto, son áreas locales donde la película es despegada. Las ampollas crecen con el tiempo y en algún momento emiten un gas (sugiriendo la formación de hidrógeno molecular) antes de la ruptura evidente de la película. El potencial en el cual se obtiene el crecimiento de ampollas, coincide con los potenciales de picadura informados por Galvane y DeMicheli [74] y Foroulis y Thubrickar [75], utilizando concentraciones de cloruros en el intervalo de 0.01 M a 1 M. En otro estudio informado por Alwitt, Dyer, y Noble [76], se examinaron películas anódicas de Al_2O_3 utilizando el microscopio electrónico de transmisión (TEM) y por efectos de contraste, fue posible observar la presencia de aberturas (2 – 4 nm en diámetro), cuando estas películas fueron crecidas, en materiales amorfos y cristalinos, utilizando medios en ausencia de cloruros. De lo anterior, es posible proponer que el mecanismo de difusión del hidrógeno atómico se lleva a cabo de forma rápida, con respecto a la difusión de los iones cloruro. El rompimiento de la película pasiva ocurre probablemente por la presencia del hidrógeno gaseoso en ciertas zonas preferenciales, donde la difusión de los iones cloruro se ve favorecida [64-68]. Este fenómeno ocurre de forma rápida cuando ambas especies están presentes; sin embargo, este fenómeno puede ocurrir por la simple formación y difusión del hidrógeno atómico al interior de los productos de corrosión [64-68]. Es importante mencionar que en estos trabajos, también se ha informado que el niobio es otro de los materiales que presenta un mecanismo similar [72,73] al observado para el aluminio.

Así mismo, estudiando las propiedades eléctricas de las diferentes películas de óxidos metálicos (tantalio, titanio, hierro), utilizando la técnica de microscopía electroquímica de barrido (SECM), se ha detectado que se da la formación de diferentes zonas con gran reactividad, localizadas en estas películas pasivas [25,26,36,77]. La formación de estas zonas en particular, no se ha podido explicar en estos trabajos, en las cuales se podría proponer la existencia del rompimiento de la película pasiva por la formación de hidrógeno molecular en la interfase metal - película. Por otro lado, en el caso del tantalio se ha propuesto que el número de sitios activos es mayor (aproximadamente 250), que el obtenido para el titanio (aproximadamente 50); indicando que la formación de

estas zonas depende de la estequiometría del óxido formado. De lo anteriormente descrito es posible establecer que tanto en medio amargo, como en soluciones acuosas neutras, la presencia del proceso de ampollamiento ha sido detectada; sin embargo, la descripción del mecanismo con el que se lleva a cabo el proceso de ampollamiento no ha sido descrita. Un aspecto de gran importancia a considerar para este fin, es establecer cómo el mecanismo de difusión de hidrógeno atómico se podría llevar a cabo a través de la película. A continuación, se proponen diferentes mecanismos por los cuales la incorporación de hidrógeno atómico, podría llevarse a cabo.

3.1.6.2. Mecanismo de incorporación de hidrógeno en la película pasiva.

La difusión de hidrógeno atómico en estas interfases, puede llevarse a cabo por dos rutas; la primera, considera la difusión de hidrógeno atómico como tal, formado en la interfase película – solución; la segunda, sería la incorporación del hidrógeno que está enlazado a una especie iónica (presente en el medio acuoso). Para el primer caso, se considera que la especie de hidrógeno atómico, es una especie sin carga, por lo que su incorporación podría llevarse a cabo sea en una vacancia catiónica o bien aniónica, a partir de la interfase película solución. Un punto de gran interés en este caso, es que dada la gran electronegatividad de las especies O^{2-} o bien S^{2-} (en el caso del medio amargo), es muy difícil que el hidrógeno pueda incorporarse y difundir rápidamente al interior de la película.

Para el segundo caso, se considera que la incorporación del hidrógeno atómico, sea una consecuencia de los iones aniónicos o catiónicos presentes en solución. Por ejemplo en la formación de óxidos metálicos, se podría considerar a los iones OH^- o H^+ (presentes en el medio acuoso); y en la formación de sulfuros de hierro, a los iones HS^- (presentes en medios amargos). A continuación se exponen, los probables mecanismos que podrían originar la difusión del hidrógeno atómico, a través de los productos de corrosión.

Difusión por incorporación en las vacancias catiónicas

En este caso se podría considerar que el ión H^+ , puede ser incorporado en una vacancia catiónica en la cual la reacción de reducción puede ocurrir, obteniéndose una difusión de H^0 en dicha vacancia, hasta alcanzar la interfase metal - película. Si este mecanismo ocurriera, es de esperarse que se creara, por un lado, una acumulación de iones M^{x+} en esta interfase y, por otro, una zona de condensación del H^0 , además de un adelgazamiento de la película, por la reacción de disolución. En este caso se esperaría que el mecanismo de difusión se llevara a cabo de forma rápida, para una película pasiva, con características de difusión de vacancias catiónicas, como es el caso del níquel; sin embargo la fuerza del campo del campo eléctrico dentro de la película hace difícil la difusión a través de la película de una especie catiónica.

Difusión por incorporación en las vacancias aniónicas

Para este tipo de difusión se podría considerar la incorporación del hidrógeno que está enlazado a una especie aniónica; en medios acuosos, se podría considerar a los iones OH^- y/o, en medios amargos, a los iones bisulfuro (HS^-). Este tipo de mecanismo de difusión, es la ruta más viable, debido a que estas especies participan en el crecimiento de las películas pasivas de productos de corrosión. La incorporación del OH^- o del HS^- a la película en la interfase película – solución, podría llevarse a cabo por un mecanismo similar al propuesto por el PDM en la incorporación de los iones halogenuro que provocan picaduras.

Partiendo de lo anterior, ahora es necesario discutir cómo el proceso de difusión de una especie química, puede ocurrir a través de la película. Para ello, se propone considerar la descripción del proceso de picadura en un material, de acuerdo con el modelo del PDM [15,38]. Los autores del PDM, sugieren que el rompimiento de películas pasivas por picadura se inicia cuando el ión cloruro puede ser incorporado en una vacancia aniónica en la interfase película solución. La discusión del mecanismo de picadura se describe gráficamente en la figura 11. Este proceso altera la cinética de crecimiento de la película

pasiva, de tal manera que cuando este fenómeno ocurre, el ión cloruro difunde hacia la interfase metal – película pasiva; provocando que haya un déficit de O^{2-} que contrarreste y mantenga el crecimiento de la película de óxido. Por otro lado, con el tiempo en este caso, de inducción, se crea una condensación de vacancias catiónicas en esta misma interfase (metal – película), debido a la reacción 3, incrementando su formación. Esta reacción es favorecida por la incorporación del ión Cl^- , en la interfase película – solución, y por un mecanismo Schottky, el ión metálico sale de la estructura del óxido (reacción 8). El adelgazamiento de la película, continúa por la reacción 7, en estas zonas de la superficie. Posteriormente, se alcanza un tiempo crítico (o potencial crítico), para que ocurra el rompimiento de la película pasiva, provocando una disolución preferencial en la superficie del acero.

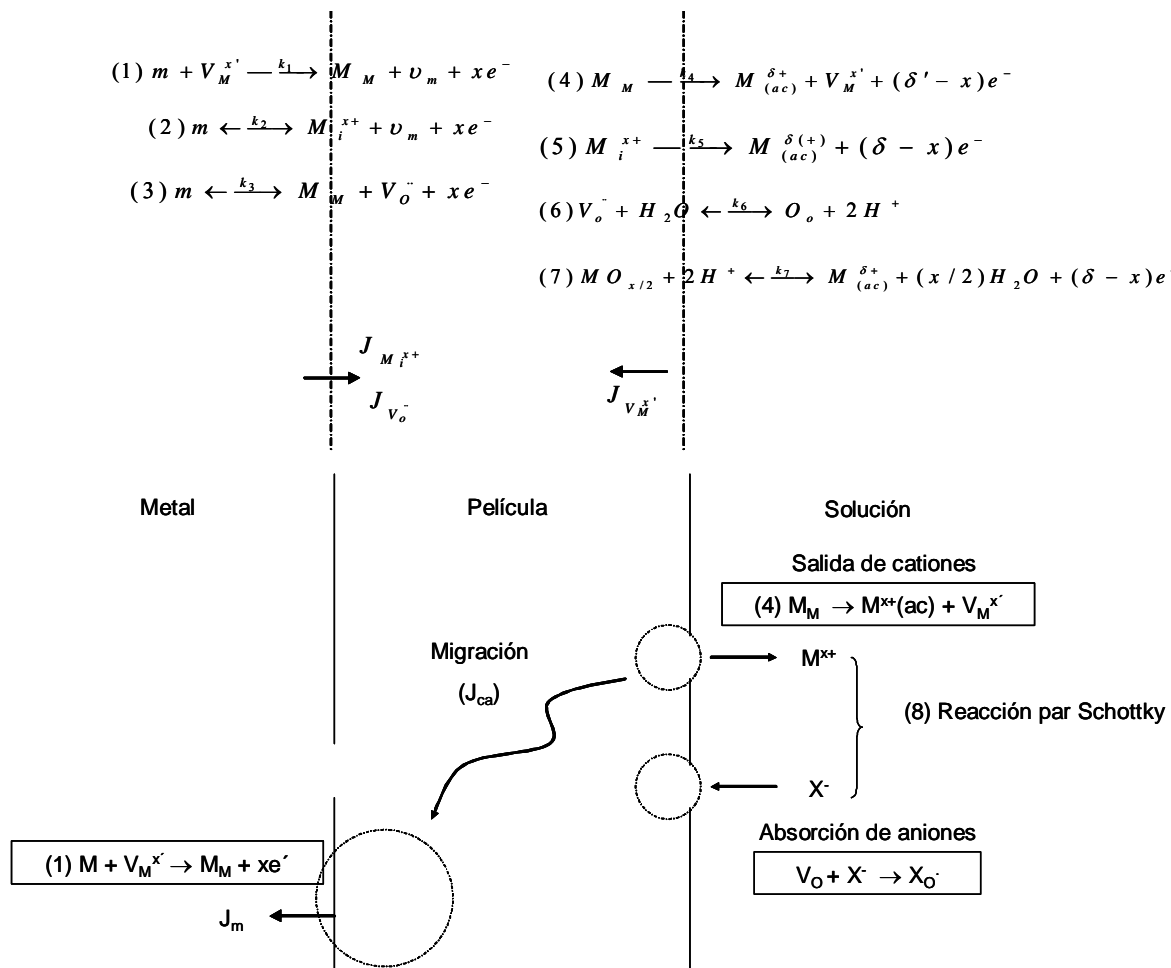


Figura 11. Representación esquemática del proceso de picadura, de acuerdo con la teoría del modelo de defectos puntuales (PDM) [15,45].

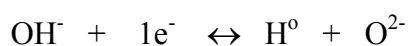
Este proceso sería lógico, debido a que probablemente la adsorción del ión cloruro (Cl⁻) es muy importante. Si esto es cierto, entonces cualquier otro ión podría ser incorporado dentro de una vacancia sea aniónica o catiónica. Como es bien sabido, un proceso de adsorción muy fuerte y similar al del ión cloruro es causado por los iones bisulfuro (HS⁻) presentes en medios amargos, representativos del proceso de corrosión en ambientes de refinería [1-13].

Por ejemplo en el proceso de corrosión del aluminio donde se forma una película pasiva, se estableció que, previo al rompimiento de esta película por los iones cloruro, existe la salida de un gas a gran presión, asociado a la probable formación de hidrógeno molecular. Para este sistema, por la composición química de este óxido de aluminio (Al₂O₃), se podría considerar que la difusión de vacancias aniónicas es el principal proceso de difusión que ocurre a través de la película. Entonces se podría considerar que, para este tipo de difusión de vacancias de oxígeno (O²⁻), la difusión de hidrógeno asociado a una especie química, a través de estos productos de corrosión se ve favorecida y a mayor velocidad que la asociada a los iones cloruro. Estos hechos confirman, por un lado, que la incorporación del O²⁻, lleva consigo la incorporación también de un átomo de hidrógeno y la formación posterior del hidrógeno molecular. De lo anterior, es factible considerar que existe la formación de vacancias aniónicas de tipo hidróxido, además de las vacancias de oxígeno. Lo anterior, debido a que en otros estudios [46,51,78], se sugiere la incorporación de iones hidróxido (OH⁻), a través de películas pasivas de óxidos metálicos, proponiéndose que la incorporación de estas especies se lleva a cabo, hasta la interfase metal – película. En este tipo de estudios, Sato y col [78] sugieren que estos iones migran hacia la región anión selectivo, donde se forma primero un hidróxido y por último un óxido deshidratado. Este mecanismo de deshidratación también ha sido sugerido por Bunker y col [51], pero considerando que la difusión de estas especies es obtenida por su incorporación en vacancias aniónicas (oxígeno), que contribuyen a la transformación del Al₂O₃ a una estructura de AlOOH y Al(OH)₃. Un mecanismo similar, en la incorporación de iones hidróxido en estas vacancias de oxígeno, también ha sido sugerido por Metikos y col [46], para la transformación de un sulfuro a óxido de bismuto.

3.1.7. Nueva descripción mecanística del proceso de pasividad.

3.1.7.1. Consideraciones iniciales.

- 1) Además de las hipótesis del PDM en la sección anterior, lo que se propone es que el hidrógeno que provoca el ampollamiento en la interfase metal – película, se introduce en forma de OH^- en la interfase película – solución, a través de un mecanismo similar al descrito por el PDM, en la incorporación de halogenuros en películas de óxidos metálicos.
- 2) El hidróxido que llega a la interfase metal – película podría ser reducido en la interfase metal película por las reacciones:



- 3) Este proceso de reducción, produce el O^{2-} , que reestablece la estructura del óxido, en un mecanismo similar al descrito en la deshidratación de los hidróxidos de aluminio [51].
- 4) El mecanismo de difusión antes mencionado, podría ser muy similar al encontrado en medios amargos, donde la incorporación de iones aniónicos como el HS^- o el OH^- , pueden llevarse a cabo. Cabe señalar que este proceso de difusión en el medio amargo, se vería más favorecido en comparación con el obtenido en medios acuosos neutros, justificando los valores bajos de impedancia, en comparación con los obtenidos para el sistema de zirconio [2,3,12]. Además, se puede decir que este proceso de difusión, no sólo dependen de especies OH^- y HS^- , sino también de la composición química de los productos de corrosión formados. De esta manera, es importante señalar que este proceso difusivo puede ocurrir sea en un medio acuoso neutro, ácido o bien alcalino. La magnitud de este proceso dependerá de las características superficiales y del medio utilizado.
- 5) Es de esperarse que el proceso de ampollamiento sea favorecido cuando la difusión de vacancias aniónicas sea el proceso más importante, durante la

caracterización de un semiconductor *tipo n*. De lo anterior, para los sistemas de titanio, tantalio, niobio, hierro, el fenómeno de formación de hidrógeno molecular, presenta una gran factibilidad para llevarse a cabo.

- 6) Con el fin de mantener la estructura propuesta por el PDM y facilitar de alguna manera la obtención de la función de transferencia correspondiente a la incorporación de iones OH^- en la interfase película – solución, así como la reacción de reducción de estos iones en la interfase metal – película, se propone por un proceso de oxidación similar a la formación de vacancias aniónicas (reacción 3); así como a la aniquilación de estas vacancias en la interfase película – solución. Para esta representación se propone sólo como un argumento matemático la formación y aniquilación de “vacancias de hidróxido”.

3.1.7.2. Descripción gráfica del modelo propuesto.

La figura 12 describe gráficamente, los procesos que son considerados, en esta propuesta considerando las hipótesis arriba descritas. La discusión que se hará tomará como base la citada figura 12. En este modelo se presentan de forma general, las reacciones que involucran la formación y desaparición de vacancias aniónicas o catiónicas y el transporte promovido por la formación de iones metálicos intersticiales; se considera, en el esquema de la figura 12, la misma nomenclatura utilizada en el PDM. En este caso las reacciones 1 y 4, son referidas a la formación y regeneración, de vacancias catiónicas, mientras que las correspondientes a las vacancias aniónicas son obtenidas por las reacciones 3 y 6. En la reacción 3 se propone una reacción adicional, a la considerada por el PDM, en la formación de vacancias aniónicas debidas al O^{2-} (reacción 3a). En este caso, la reacción 3b, corresponde a la generación de un tipo de vacancias con condiciones energéticas necesarias para incorporar iones hidróxilo (OH^-), en la estructura del óxido. En este caso, se representa como una “vacancia de OH^- ” (V_{OH}^-), que por reacciones electroquímicas (reducción, reacción 8) en el interior, se forma el O^{2-} , necesario para mantener la estructura del óxido formado.

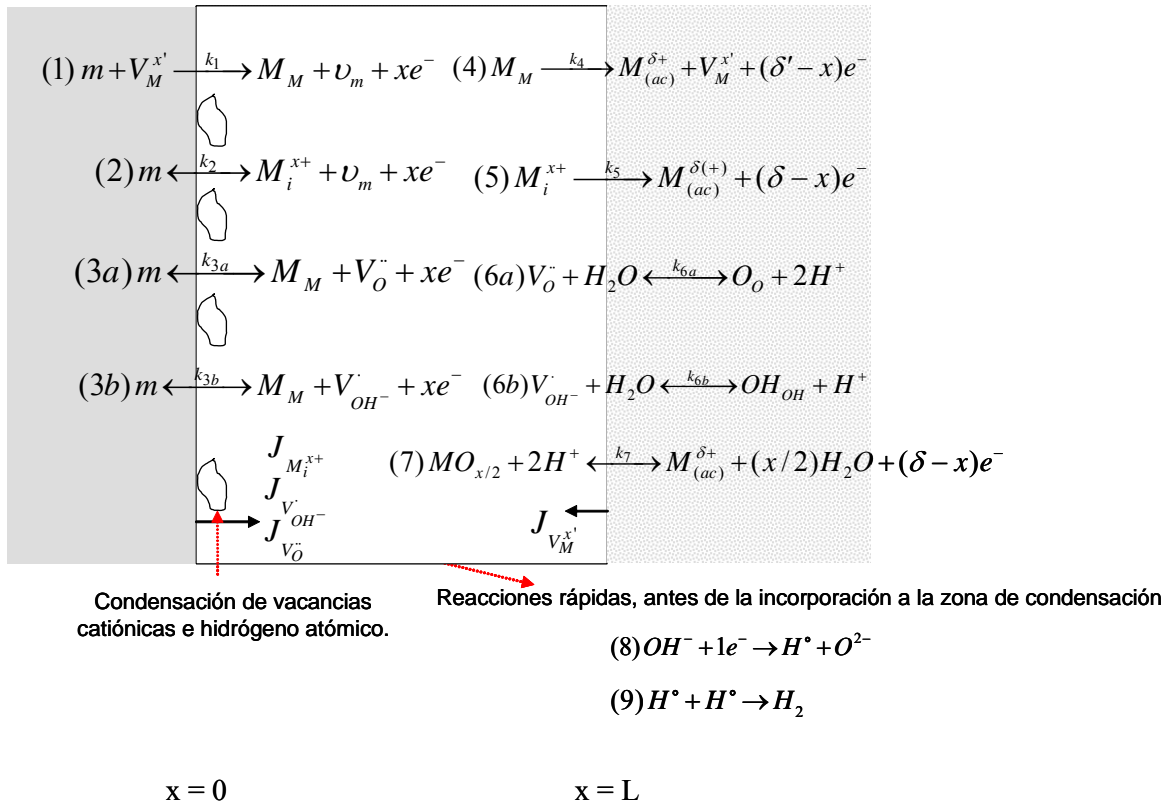


Figura 12. Nueva propuesta en la representación física del mecanismo de oxidación, para una interfase metálica en contacto con un medio corrosivo, a partir del modelo de defectos puntuales.

De lo anterior, además de la difusión del simple O^{2-} , el hidróxido puede ser también incorporado, en la estructura de la película. Los iones hidróxidos son incorporados, hasta alcanzar la interfase metal – película, en la cual se generan zonas llamadas de condensación donde ocurre la formación de hidrógeno molecular (reacciones 8 y 9). Posteriormente, ocurre un proceso de separación entre la película y el sustrato, hasta alcanzar una concentración mayor, obviamente una presión interna mayor, provocando la ruptura de la película y la disolución preferencial del acero en esta zona en particular.

La propuesta de este nuevo modelo, considera las grandes aportaciones sugeridas por el grupo de Macdonald y col en el desarrollo del PDM [15,16,37], así como las observaciones arriba descritas sobre la formación de hidrógeno molecular en la interfase metal - película. De acuerdo con el planteamiento realizado por el PDM, únicamente se

puede considerar la contribución difusional, sea de vacancias catiónicas (semiconductor *tipo p*) o bien vacancias aniónicas y/o iones metálicos intersticiales (semiconductor *tipo n*); dependiendo de las propiedades semiconductoras de las películas formadas en el sustrato. A partir del planteamiento anterior, se considera sólo como artificio matemático, la contribución difusional de vacancias de hidróxidos (V_{OH}), además, de los mecanismos de transporte ya mencionados. La contribución difusional de esta nueva especie, es favorecida cuando existe la formación de un semiconductor *tipo n*, como ya fue discutido en la región de bajas frecuencias de los diagramas de impedancia, mostrados en la figura 5, sección 1.2.3.b. y sólo se ha propuesto para considerar la presencia del ampollamiento en la interfase metal – óxido metálico.

De esta manera, el rompimiento de la película pasiva ocurre probablemente por la presencia del hidrógeno gaseoso en ciertas zonas preferenciales, donde la difusión por iones hidróxilo es mayor. Estas regiones en particular, pueden ser consideradas como áreas catódicas, mientras que las regiones donde existe la incorporación del O^{2-} , son debidas a la presencia de áreas anódicas. En forma global, ambas regiones están presentes, durante el proceso de corrosión de una superficie metálica en contacto con un medio corrosivo.

3.1.7.3. Función de transferencia construida a partir del nuevo modelo, para describir el comportamiento de EIS.

Finalmente, realizando un desarrollo matemático muy similar al considerado para el mecanismo de difusión de vacancias catiónicas o aniónicas (ver sección 3.1.1.b.), la contribución debida a la difusión de vacancias de hidróxilo, se muestra a continuación:

$$\frac{1}{R_{1,OH^{1-}}} = F(b_{3b}k_{3b} + b_{-3b}k_{-3b}C_{OH}^0)a_1 \quad (3.23)$$

$$Z_{VOH} = R_{1,OH^{1-}} \left[1 + k_{-3b} \frac{e^{-\gamma_h L/2} (K + \gamma_h) - e^{\gamma_h L/2} (K - \gamma_h)}{2j\omega (e^{\gamma_h L/2} - e^{-\gamma_h L/2})} \right] \quad (3.24)$$

donde $\gamma_h = \sqrt{K^2 + 4j\omega/D_{OH}}$, C_{OH} y D_{OH} , representa la concentración ($C_{V_{OH}}$) y difusión de “vacancias aniónicas tipo hidróxido” ($D_{V_{OH}}$). Hasta este momento no existe un significado físico, asociado a C_{OH} y D_{OH} , los valores de este parámetro relacionados de alguna manera a la formación de hidrógeno atómico en la interfase metal – película, se está trabajando en encontrar esta relación. La consideración de este tipo de difusión (ecuación 3.24), es incorporada a la función de transferencia propuesta en la ecuación 3.18, como otro tipo de transporte a través de la película. De esta manera, la impedancia faradaica considera, sea el transporte por vacancias catiónicas (ecuación 3.15) y de hidróxido (ecuación 3.24) o bien la difusión de vacancias aniónicas (ecuación 3.17) y la correspondiente al hidróxido (ecuación 3.24).

De esta manera, la ecuación de difusión final correspondiente para cada caso (considerando las interfases de un semiconductor *tipo p o n*), es representada de la siguiente manera:

para un semiconductor *tipo p*,

$$Z_F = Z_{VM^{2+}} + Z_{VOH} = R_{1,M^{2+}} \left[1 + k_1 \frac{e^{\gamma L}(\gamma + K) + e^{-\gamma L}(\gamma - K)}{j\omega(e^{\gamma L} - e^{-\gamma L})} \right] + R_{1,OH^+} \left[1 + k_{-3b} \frac{e^{-\gamma_h L/2}(K + \gamma_h) - e^{\gamma_h L/2}(K - \gamma_h)}{2j\omega(e^{\gamma_h L/2} - e^{-\gamma_h L/2})} \right] \quad (3.25a)$$

y para un semiconductor *tipo n*

$$Z_T = Z_{VO^*} + Z_{VOH} = R_{1,O^2-} \left[1 + k_{-3a} \frac{e^{-\gamma L}(K + \gamma) + e^{\gamma L}(K - \gamma)}{j\omega(e^{\gamma L} - e^{-\gamma L})} \right] + R_{1,OH^+} \left[1 + k_{-3b} \frac{e^{-\gamma_h L/2}(K + \gamma_h) - e^{\gamma_h L/2}(K - \gamma_h)}{2j\omega(e^{\gamma_h L/2} - e^{-\gamma_h L/2})} \right] \quad (3.25b)$$

Finalmente, la función de transferencia global propuesta para estas interfases, es obtenida por sustituir para cada caso, la ecuación 3.25a o 3.25b, en la correspondiente ecuación 3.18 para obtener la impedancia total del sistema. A partir de esta función de transferencia, se construyeron diagramas de Nyquist, característicos en la utilización de estas ecuaciones; y de esta manera, se lleva a cabo un estudio de sensibilidad de la función de transferencia descrita por la ecuación 3.18.

3.1.8. Análisis de sensibilidad.

En las ecuaciones 3.25a y 3.25b, es posible observar que los términos dentro de los corchetes (para los diferentes casos), son afectados por un término adicional, que engloba principalmente las constantes cinéticas asociadas a las vacancias catiónicas ($R_{1,M^{x+}}$), aniónicas ($R_{1,O^{2-}}$) y las vacancias del tipo OH⁻ (R_{1,OH^-}). Al desarrollar ambas ecuaciones (25a y 25b), para un semiconductor *tipo p* o *n*, se obtienen dos términos resistivos que involucran las constantes cinéticas, asociadas, sea a la aniquilación de vacancias catiónicas o bien la formación de vacancias aniónicas de oxígeno, además de la correspondiente a la formación de vacancias de hidróxido. La suma de ambas contribuciones para cada caso, pueden ser asociadas con una resistencia de transferencia de carga global, en la interfase metal – película. Este hecho puede simplificar el análisis de este modelo, ya que agrupando estos elementos resistivos con el correspondiente capacitor de la película, se puede obtener la formación de un semicírculo, en la región de altas frecuencias. Esta afirmación se ha confirmado para la interfase de níquel en medio acuoso neutro, como ya fue mencionado anteriormente [18]. Respecto a los términos involucrados en los corchetes en las ecuaciones 3.25a y 3.25b, se puede proponer que la respuesta de impedancia es ampliamente dependiente de las constantes cinéticas, k_1 , k_{-3a} y k_{-3b} , en mayor proporción y en segundo lugar los coeficientes de difusión para los diferentes tipos de transporte.

Para simplificar la generación de diagramas de Nyquist, como una primera aproximación, se puede realizar la siguiente estrategia: por un lado, asociar un valor de resistencia de transferencia de carga global que involucre los términos asociados a la aniquilación de vacancias catiónicas ($R_{1,M^{x+}}$) y la formación de vacancias de tipo hidróxido (R_{1,OH^-}), para el caso de un semiconductor *tipo p*. El mismo procedimiento se realiza para un semiconductor *tipo n*, involucrando la formación de vacancias de iones oxígeno ($R_{1,O^{2-}}$) y de tipo hidróxido (R_{1,OH^-}), respectivamente. Posteriormente, se obtienen los diagramas de impedancia, variando por un lado las k_1 , k_{-3a} y k_{-3b} (según el caso) y por otro la relación de coeficientes de difusión (D_{VM} , ó D_{VO^-} vs D_{VOH^-}). Para el análisis de sensibilidad, se

considera un coeficiente mayor para el caso de vacancias catiónicas y aniónicas, respecto al propuesto para las vacancias de tipo hidróxido.

La utilización de esta estrategia, ha permitido obtener diferentes patrones en los diagramas de impedancia (principalmente Nyquist), que permiten visualizar las respuestas, que pueden ser obtenidas para los diferentes casos. En las figuras 13 a 20, a manera de ejemplo, se muestran los diagramas típicos de impedancia, más representativos que pueden ser obtenidos en la utilización de este modelo. Para ello, se consideran dos tipos de parámetros, los primeros y de menor relevancia son mostrados en la tabla 3, mientras que los segundos y de mayor influencia en la respuesta de impedancia, son indicados en los pies de figuras. Estos últimos parámetros consideran k_1 o k_{-3a} y k_{-3b} , además de la relación de coeficientes de difusión D_{VM^+} ó D_{VO^-} vs D_{VOH^-} .

Tabla 3. Serie de parámetros considerados en la simulación de diagramas de impedancia (Nyquist), representativos de películas pasivas, para semiconductores *tipo p* y *n*.

L (cm)	C _f (μF)	ε V/cm	χ	Tipo p		tipo n	
				R _{1,M^{χ+}} (Ω)	R _{1,OH¹⁻} (Ω)	R _{1,O²⁻} (Ω)	R _{1,OH¹⁻} (Ω)
6 x 10 ⁻⁷	20	1 x 10 ⁵	2	40	20	40	20

donde: L es el espesor de la película, C_f es la capacitancia de la película, ε es la fuerza del campo eléctrico y χ es el estado de oxidación del metal en la película pasiva. Cabe señalar que la simulación obtenida, fue llevada a cabo utilizando un intervalo de frecuencias de 10 kHz a 10 mHz, considerando 10 puntos por década en todos los casos.

Los diagramas construidos con la función de transferencia (ecuación 3.25), son mostrados en las figuras 13 a 20, en los cuales se discutirán por un lado, los alcances del modelo aquí propuesto; mientras que por otro, identificar cuales son los parámetros determinantes, que influyen en la forma y las características de los diagramas de Nyquist. De esta manera, sólo se considera discutir de forma general, las modificaciones obtenidas

cuando se presente los diagramas de impedancia obtenidos sea, para una película con propiedades semiconductoras *tipo p* o *n*. Por otro lado, se pretende correlacionar los diagramas de Nyquist obtenidos experimentales e informados en la literatura, con los obtenidos, utilizando la función de transferencia propuesta en este trabajo. Así mismo, se considera simular diagramas de impedancia experimentales, obtenidos para películas pasivas, con diferentes propiedades semiconductoras.

3.1.8.1. Diagramas de impedancia típicos para películas pasivas con propiedades semiconductoras *tipo p*.

Como ya fue señalado anteriormente, las modificaciones más importantes a obtener en los diagramas de impedancia, serán debidas al modificar dos variables de gran importancia; las constantes cinéticas de k_1 , k_{-3b} y los coeficientes de difusión D_{VM^+} y D_{VOH^-} . En las figuras 13 a 16, se muestran los diagramas típicos de Nyquist, obtenidos para una película con propiedades semiconductoras *tipo p*. Los valores de las constantes cinéticas, utilizadas en la obtención de estos diagramas, son los más representativos en este tipo de simulaciones. La magnitud de los coeficientes de difusión utilizados, para las vacancias catiónicas e hidróxido (D_{VM^+} y D_{VOH^-}), son indicados en las figuras 13 a 16. Los diagramas de Nyquist de las figuras 13 y 14, fueron obtenidos para un valor de $k_1 = 1 \times 10^{-1}$, mientras que los mostrados en las figuras 15 y 16 fueron obtenidos, utilizando un valor 100 veces menor ($k_1 = 1 \times 10^{-3}$). Los diagramas mostrados en las figuras 13 y 14, 15 y 16, fueron obtenidos utilizando los siguientes valores de $k_{-3b} = 5 \times 10^{-3}$, 5×10^{-4} , 1×10^{-4} y 1×10^{-5} , asociados a la constante cinética de regreso en la formación de vacancias tipo hidróxido en la interfase metal – película. Los diagramas de impedancia, obtenidos utilizando estas condiciones, muestran dos comportamientos diferentes, por un lado, la respuesta obtenida en las figuras 13 y 14; mientras que por otro las correspondientes en las figuras 15 y 16. Es importante mencionar que los espectros obtenidos para este tipo de películas en las figuras 13 a 16, muestran un comportamiento muy similar al obtenido para el caso del níquel informado en la literatura (figura 5a) [18,44].

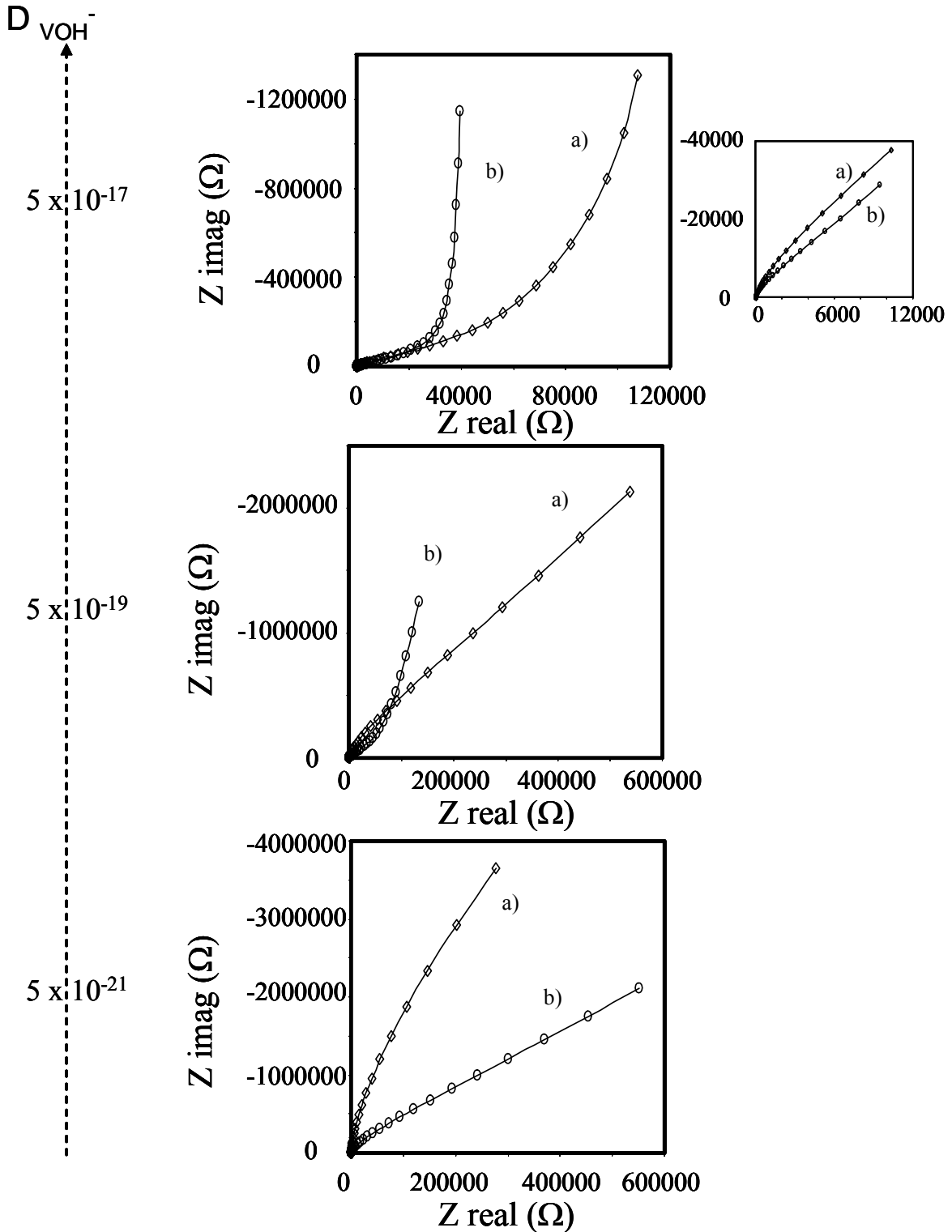


Figura 13. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos utilizando la correspondiente función de transferencia para un semiconductor *tipo p* (ecuación 3.25a). Los valores de constantes cinéticas en esta figura son: $k_1 = 1 \times 10^{-1}$, a) $k_{-3b} = 5 \times 10^{-3}$ y b) $k_{-3b} = 5 \times 10^{-4}$. El valor de D_{VM^-} , utilizado fue de $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Un hecho de gran importancia, en la obtención de estos diagramas para una película pasiva con propiedades semiconductoras *tipo p*, es que en estas figuras nunca se presenta la definición de un semicírculo capacitivo, como el informado en la literatura para el caso del zirconio [29].

En la figura 13, se observa que existe una disminución en las magnitudes de impedancia reales (principalmente), conforme disminuye el valor de la constante cinética k_{-3b} (curva b); provocando, se alcance una respuesta más pronunciada, con un comportamiento puramente capacitivo. En esta figura, se observa que no existe una gran contribución del fenómeno que ocurre a frecuencias intermedias (difusión de vacancias catiónicas), debido a que rápidamente se define el comportamiento capacitivo desde bajas frecuencias, asociado al proceso de difusión de vacancias de tipo hidróxido. Este efecto es observado, debido a que el valor de la aniquilación de vacancias catiónicas (k_1), es tan grande (1×10^{-1}), lo que no permite observar su influencia en el diagrama de Nyquist. La contribución difusional esperada en frecuencias intermedias, empieza a hacerse más notoria en los diagramas mostrados en la figura 13, cuando el valor de k_{-3b} es menor (curva b); por una disminución en las magnitudes de impedancia (principalmente la componente real), que permite visualizar más claramente la contribución capacitiva en esta región de frecuencias. Así mismo, la respuesta observada a bajas frecuencias sigue siendo notoria, aún al disminuir el valor de esta constante. El efecto capacitivo es más importante, cuando los valores de k_{-3b} son menores (figura 11), respecto a los sugeridos en la figura 13. Por otro lado, la contribución sugerida a frecuencias intermedias, debida a la difusión de vacancias catiónicas, es mejor definida.

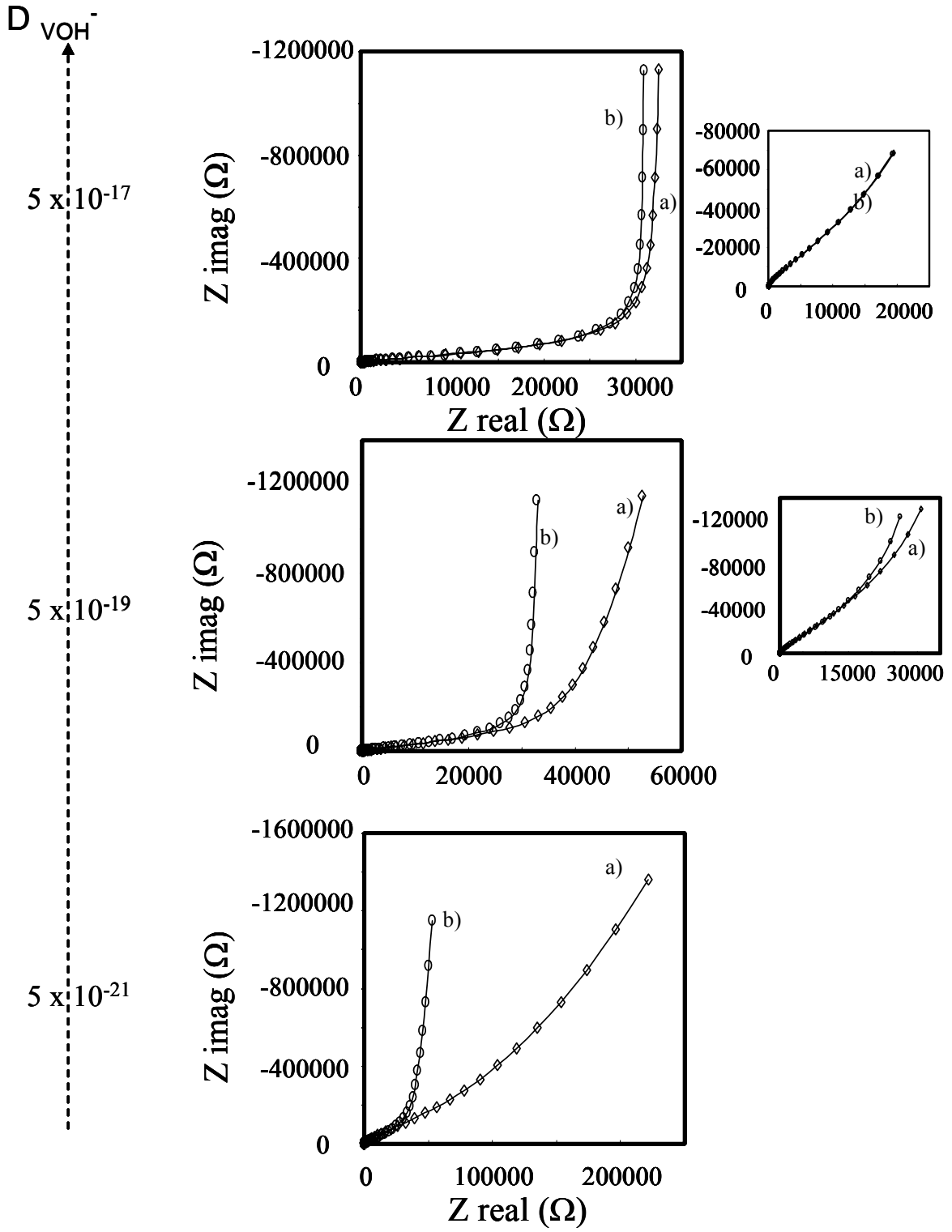


Figura 14. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos utilizando la correspondiente función de transferencia para un semiconductor *tipo p* (ecuación 3.25a). Los valores de constantes cinéticas en esta figura son: $k_1 = 1 \times 10^{-1}$, a) $k_{-3b} = 1 \times 10^{-4}$ y b) $k_{-3b} = 1 \times 10^{-5}$. El valor de D_{VM^-} , utilizado fue de $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

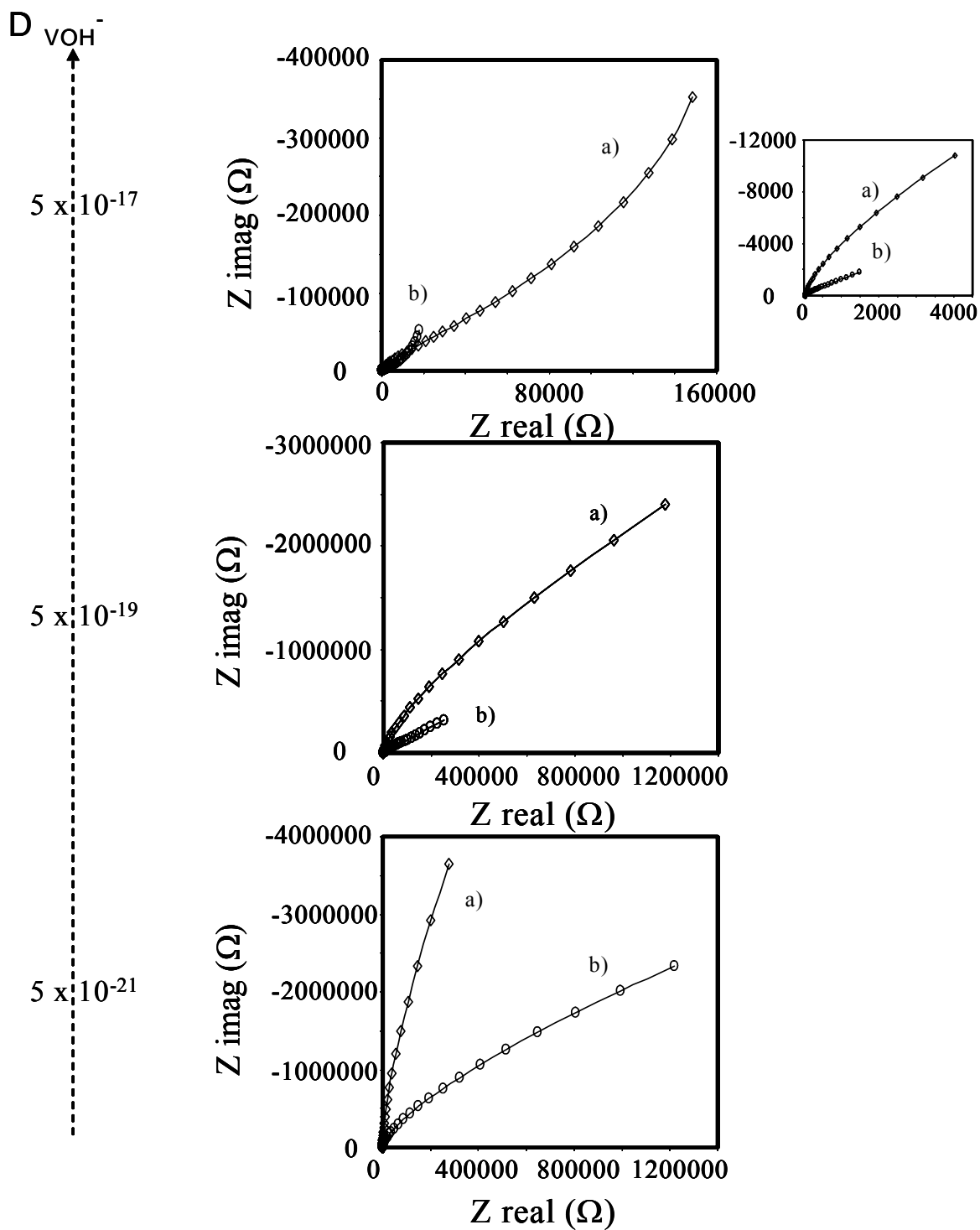


Figura 15. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos utilizando la correspondiente función de transferencia para un semiconductor *tipo p* (ecuación 3.25a). Los valores de constantes cinéticas en esta figura son: $k_1 = 1 \times 10^{-3}$, a) $k_{-3b} = 5 \times 10^{-3}$ y b) $k_{-3b} = 5 \times 10^{-4}$. El valor de D_{VM^-} , utilizado fue de $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Por el contrario, cuando la velocidad de aniquilación de vacancias catiónicas es menor ($k_1 = 1 \times 10^{-3}$), en las figuras 15 y 16 se muestra un comportamiento diferente, al obtenido en los diagramas de Nyquist, obtenidos en las figuras 13 y 14. A pesar de que en algunos casos el comportamiento capacitivo se sigue observando. En la figura 16, se observa la formación de diagramas de Nyquist bien definidos, con magnitudes de impedancia finitas. Este comportamiento, es debido a que para las condiciones utilizadas en la obtención de diagramas, la influencia de los coeficientes de difusión de vacancias metálicas y de tipo hidróxido, son importantes. Por otro lado, en esta figura 16 se observa que al disminuir el valor de k_{-3b} (curvas b), disminuye las magnitudes de impedancia (reales e imaginarias). Este comportamiento en los diagramas de impedancia, es también observado en la figura 13, en el cual se observa una disminución en los valores de impedancia al disminuir el valor de k_{-3b} , como fue discutido en la figura 15.

A pesar de que las respuestas de impedancia mostradas en las figuras 13 a 16 son muy similares, no son del todo iguales ya que los puntos obtenidos para cada frecuencia en los diagramas de Nyquist, presenta variaciones tanto en la impedancia real como imaginaria.

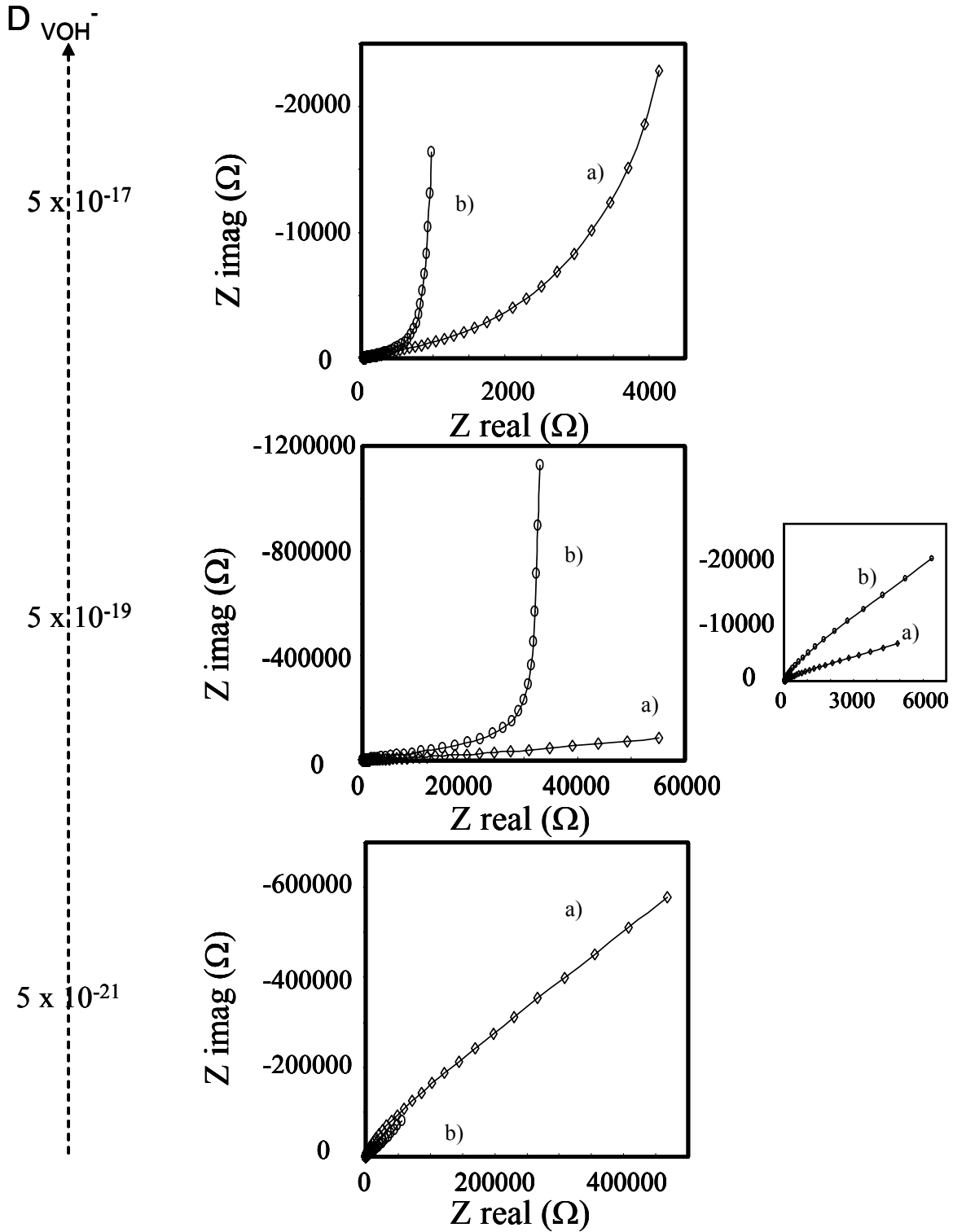


Figura 16. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos utilizando la correspondiente función de transferencia para un semiconductor *tipo p* (ecuación 3.25a). Los valores de constantes cinéticas en esta figura son: $k_1 = 1 \times 10^{-3}$, a) $k_{-3b} = 1 \times 10^{-4}$ y b) $k_{-3b} = 1 \times 10^{-5}$. El valor de D_{VM^-} , utilizado fue de $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

3.1.8.2. Diagramas de impedancia típicos para películas pasivas con propiedades semiconductoras tipo n.

Tomando en consideración las estrategias arriba mencionadas, a continuación se muestran los diagramas típicos de impedancia, para simular la pasividad de películas con propiedades semiconductoras *tipo n*. En las figuras 17 a 20, se muestran los diagramas típicos de Nyquist más representativos, utilizando la función de transferencia correspondiente. Para estas simulaciones, los valores de la constante cinética k_{3a} son 1×10^{-1} y 1×10^{-3} , utilizando diferentes valores de la constante cinética k_{3b} y variando la relación de D_{VO^-} y D_{VOH^-} . Al igual que para el caso de un semiconductor *tipo p*, se consideraron los siguientes valores de $k_{3bn} = 5 \times 10^{-3}$, 5×10^{-4} , 1×10^{-4} y 1×10^{-5} . La magnitud de los coeficientes de difusión utilizados, para las vacancias aniónicas e hidróxido (D_{VO^-} y D_{VOH^-}), son indicados en las figuras 17 a 20. Las modificaciones obtenidas en las magnitudes de impedancia, con las constantes cinéticas y los coeficientes de difusión utilizados, muestran una tendencia muy similar a las obtenidas en los diagramas discutidos en las figuras 13 a 16. Además, es posible observar que de la amplia variedad de diagramas de Nyquist, algunos son ligeramente similares a los obtenidos anteriormente.

En estas figuras, es posible observar una disminución en las magnitudes de impedancia, conforme el valor de k_{3b} es disminuido (curva b). Este hecho, es observado para todos los diagramas obtenidos, utilizando las diferentes relaciones de los coeficientes de difusión de las diversas especies que difunden a través de la película pasiva. También es posible observar, modificaciones en la pendiente observada en la región de bajas frecuencias, influenciada por los valores de coeficiente de difusión de las vacancias aniónicas de hidróxido.

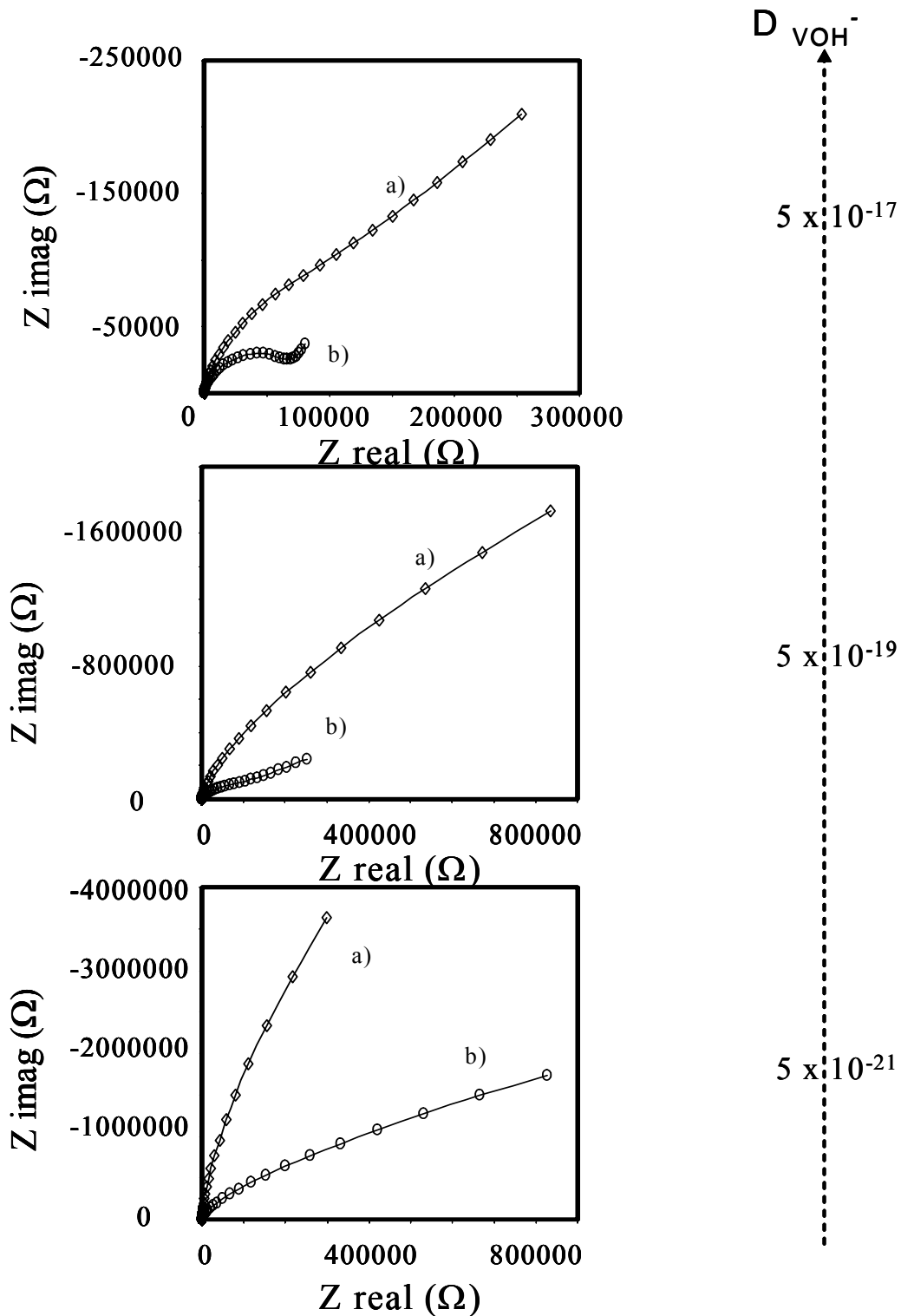


Figura 17. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos utilizando la correspondiente función de transferencia para un semiconductor *tipo n* (ecuación 3.25b). Los valores de constantes cinéticas en esta figura son: $k_{-3a} = 1 \times 10^{-1}$, a) $k_{-3b} = 5 \times 10^{-3}$ y b) $k_{-3b} = 5 \times 10^{-4}$. El valor de D_{VOH^-} , utilizado fue de $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

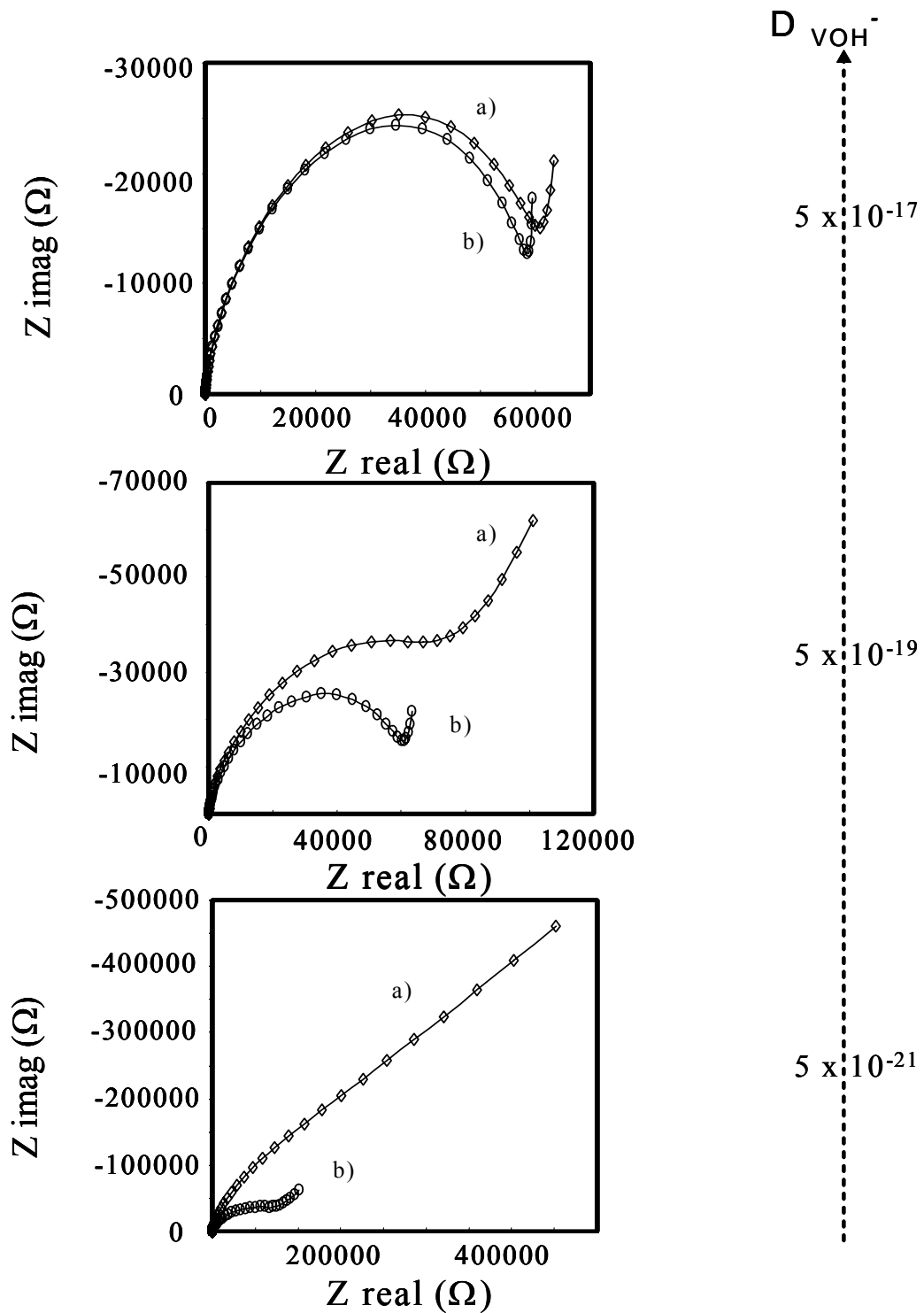


Figura 18. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos utilizando la correspondiente función de transferencia para un semiconductor *tipo n* (ecuación 3.25b). Los valores de constantes cinéticas en esta figura son: $k_{-3a} = 1 \times 10^{-1}$, a) $k_{-3b} = 1 \times 10^{-4}$ y b) $k_{-3b} = 1 \times 10^{-5}$. El valor de D_{VOH^-} , utilizado fue de $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Se observa la presencia de una contribución capacitiva poco definida, en la región de frecuencias intermedias y, posteriormente, un incremento similar al obtenido en las figuras 13 y 14, en la pendiente. Sin embargo, los diagramas de impedancia, obtenidos al disminuir los valores de la constante cinética de k_{-3b} , asociada a la reacción inversa en la formación de vacancias de hidróxido, muestran la formación en algunos casos de un bucle capacitivo, en todo el intervalo de frecuencias. Este bucle capacitivo es mejor identificado, sólo para algunos casos en las figuras 18 y 20 (último caso). La formación de estos diagramas de EIS, obtenidos para un semiconductor *tipo n*, concuerda con lo informado en la literatura, en la caracterización electroquímica de diferentes películas pasivas con propiedades semiconductoras *tipo n*. En estos estudios, la forma de los diagramas de EIS informados para estos óxidos metálicos del *tipo n*, muestran características muy similares a las obtenidas a partir de la ecuación 3.25b y que son mostrados en las figuras 18 y 20; siendo la diferencia las magnitudes de impedancia que son influenciadas, por las características de los diferentes substratos metálicos utilizados [21,22,27-29,46]. En estos trabajos, se pueden mencionar la utilización de los siguientes metales como: bismuto, estaño, titanio y el mismo zirconio discutido anteriormente (Figura 5b), entre otros [21,22,27-29,46].

Finalmente en las figuras 19 y 20, se muestran los diagramas típicos de impedancia obtenidos, considerando una disminución en la constante cinética k_{-3a} (1×10^{-3}); obteniéndose, diagramas de impedancia con un comportamiento muy similar en todas ellas. Sin embargo, ligeras variaciones son obtenidas en la región de frecuencias intermedias, respecto a las obtenidas en las figura 17 y 18. En este caso, se obtiene una pobre definición de la tendencia de tipo arco antes observado. Este tipo de modificaciones, es claramente observado al comparar las figuras 18 y 20, obteniéndose para el caso de k_{-3a} menor (figura 20), una pendiente de tipo difusional bien definida, a bajas frecuencias. Es importante señalar, que los diagramas de EIS obtenidos para este tipo de películas pasivas, difícilmente pueden ser construidos utilizando otra serie diferente de parámetros, mostrando la confiabilidad del modelo.

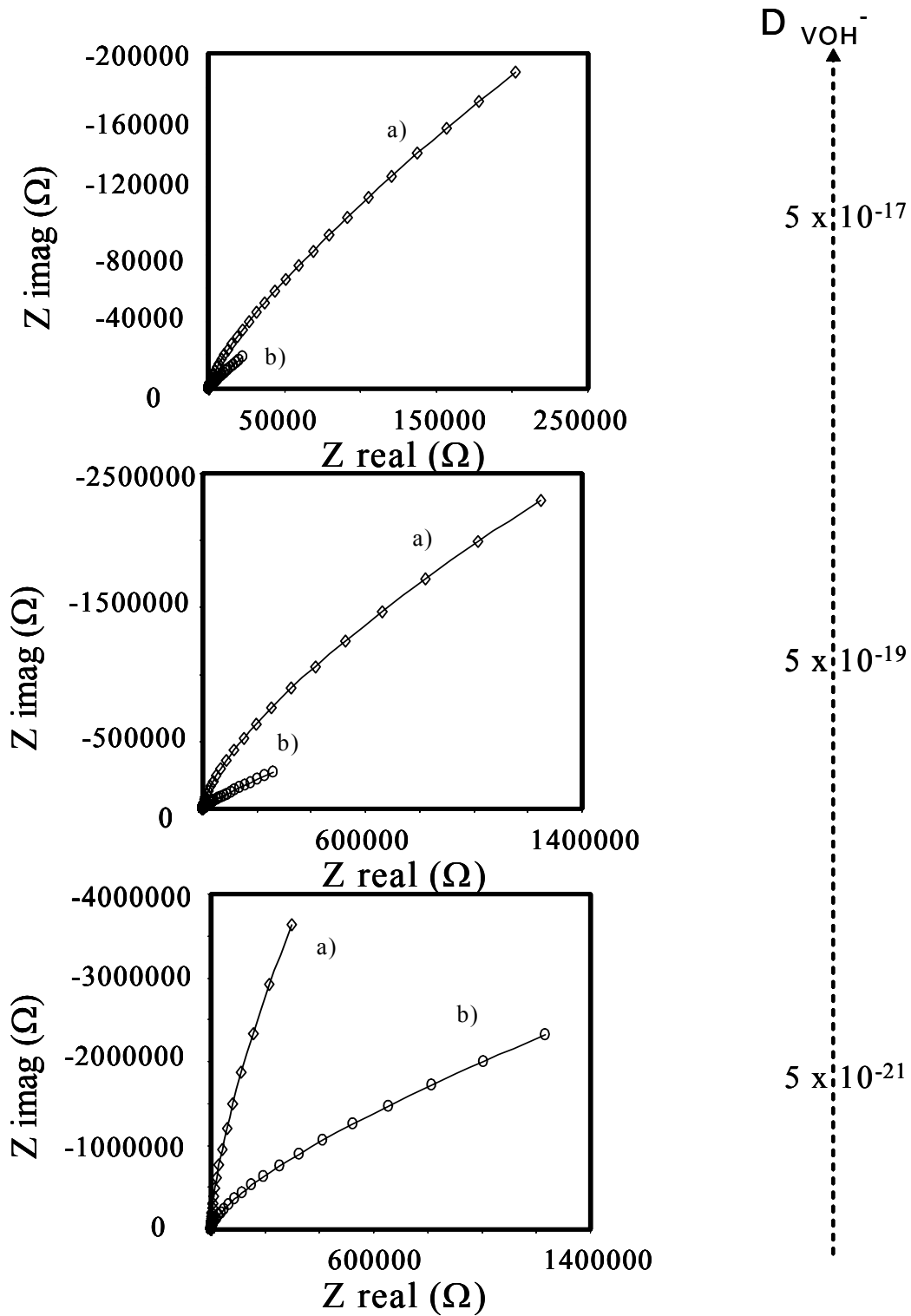


Figura 19. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos utilizando la correspondiente función de transferencia para un semiconductor *tipo n* (ecuación 3.25b). Los valores de constantes cinéticas en esta figura son: $k_{-3a} = 1 \times 10^{-3}$, a) $k_{-3b} = 5 \times 10^{-3}$ y b) $k_{-3b} = 5 \times 10^{-4}$. El valor de D_{VOH^-} , utilizado fue de $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

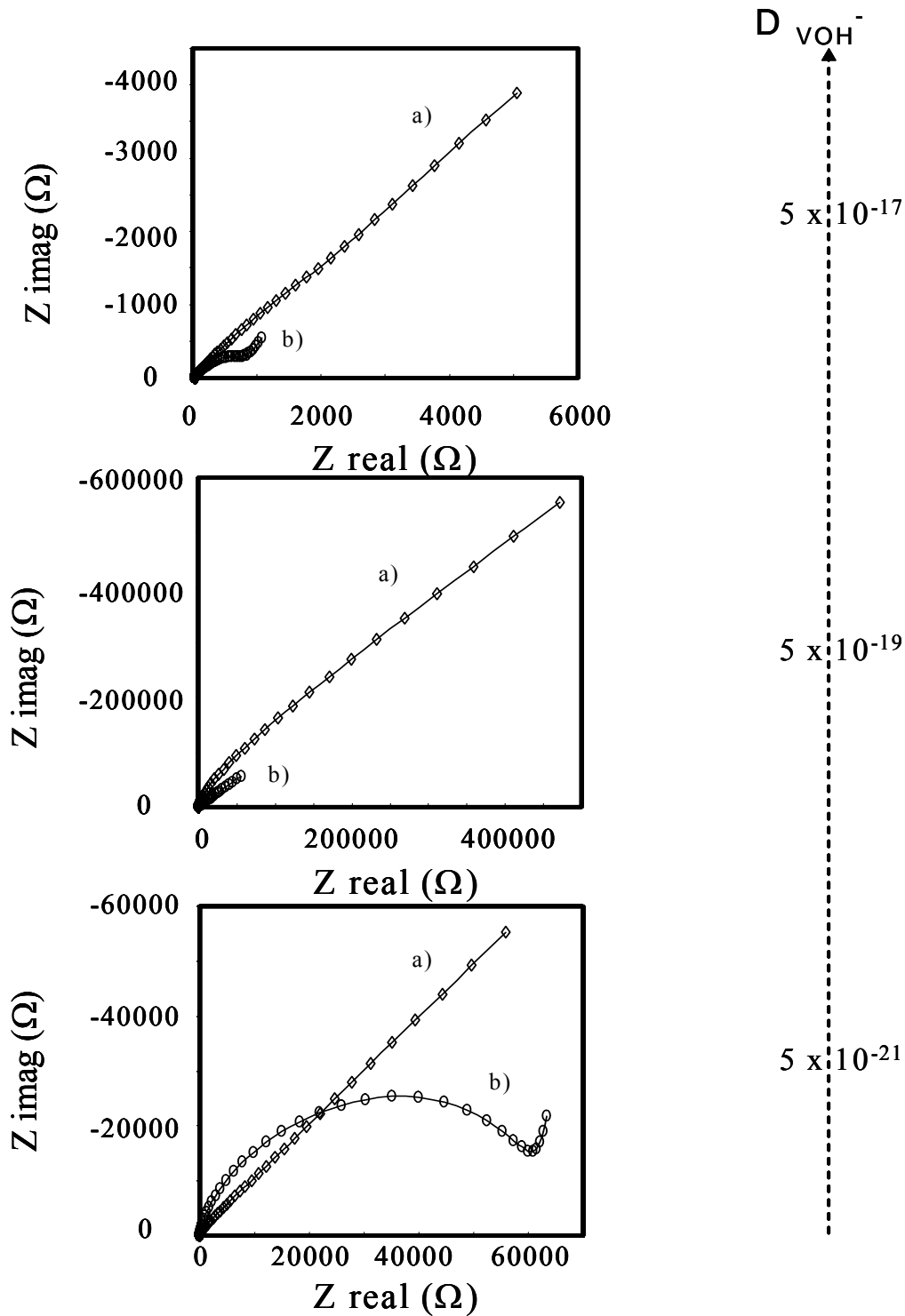


Figura 20. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos utilizando la correspondiente función de transferencia para un semiconductor *tipo n* (ecuación 3.25b). Los valores de constantes cinéticas en esta figura son: $k_{-3a} = 1 \times 10^{-3}$, a) $k_{-3b} = 1 \times 10^{-4}$ y b) $k_{-3b} = 1 \times 10^{-5}$. El valor de D_{VOH^-} , utilizado fue de $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

De esta manera, las transiciones observadas en las figuras 13 a 20, muestran la influencia del comportamiento sinérgico obtenido al modificar las constantes cinéticas (k_1 o k_{-3a} y k_{-3b}) ó bien los coeficientes de difusión (D_{VM^+} , D_{VO^-} y D_{VOH^+}), en la obtención de diagramas de Nyquist, considerando la utilización de esta nueva propuesta. Por otro lado, cabe señalar que la obtención de estos diagramas, dificulta la interpretación mecanística propuesta en este modelo. Por lo que es necesario, llevar a cabo una simulación experimental de diferentes diagramas de Nyquist obtenidos para diferentes condiciones de preparación, incluyendo el efecto del pH en su caracterización Sin embargo, los diagramas de impedancia mostrados en las figuras 13 a 20, muestran un amplio panorama de los posibles espectros típicos que pueden ser obtenidos al utilizar la función de transferencia sugerida en este trabajo. No obstante, es importante señalar que al menos una buena correlación es obtenida, comparando diagramas de impedancia experimentales informados en la literatura, con los obtenidos en este trabajo utilizando el modelo propuesto. Además es posible observar que pequeñas variaciones en las constantes cinéticas, afectan los procesos de difusión a través de las películas pasivas, obteniéndose modificaciones consistentes en los espectros de impedancia.

3.1.9. Capacidad del modelo para describir diagramas experimentales de EIS

Como primera validación del modelo sugerido en este trabajo, en la figura 21 se muestran el ajuste de diagramas de impedancia experimentales, obtenidos para dos casos diferentes. El primer caso, considera la formación de una película de óxido de níquel con propiedades semiconductoras *tipo p* (sistema níquel - medio acuoso de boratos); mientras que por otro, el caso de una película de óxido de titanio con propiedades semiconductoras *tipo n* (sistema titanio - medio acuoso de boratos). La formación de estas películas, se llevó a cabo utilizando los siguientes potenciales de oxidación: 0 vs. SSE (para el caso del Ni) y -0.9 V vs SSE (para el caso del Ti) en el medio acuoso, y su posterior caracterización por impedancia. La caracterización de estas películas, para los diferentes sustratos, se

encuentra en desarrollo actualmente. Para este caso, sólo se presentan dos diagramas típicos, obtenidos en todo el esquema.

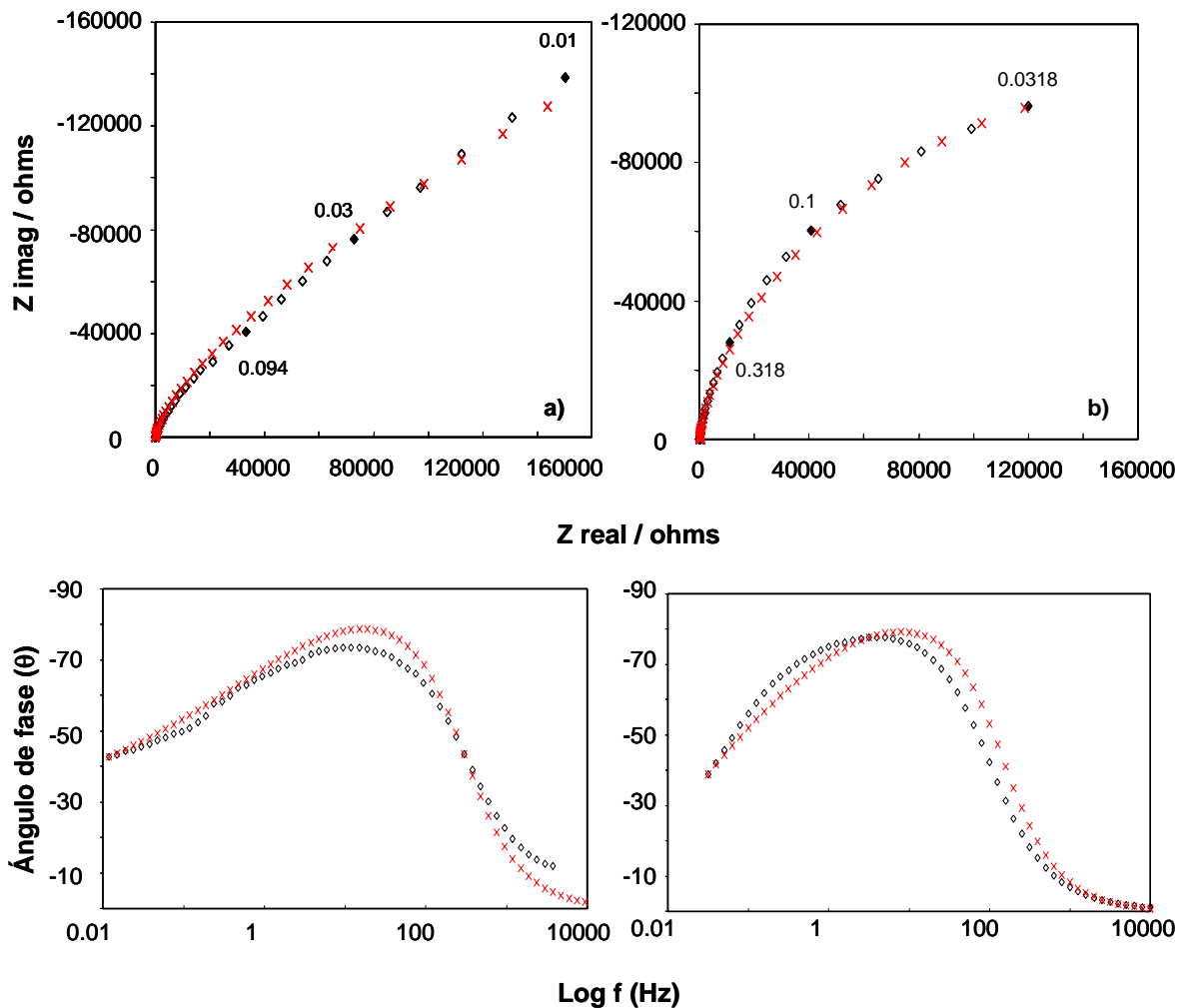


Figura 21. Simulación de diagramas de impedancia obtenidos experimentalmente (\diamond) para películas de óxidos de níquel (semiconductor *tipo p*) y titanio (semiconductor *tipo n*), con las ecuaciones 3.25a y 3.25b, respectivamente. Los marcadores en rojo, representan el ajuste obtenido.

En esta figura los marcadores \times , representa los valores obtenidos en la simulación, tanto para el caso del Ni y Ti, utilizando las ecuaciones 3.25a y 3.25b, respectivamente; mientras que los marcadores en negro (\diamond), muestran los datos obtenidos experimentalmente. Es importante mencionar, que a pesar de la gran variedad de parámetros que se necesitan para ajustar el diagrama experimental de EIS, con la función de transferencia aquí desarrollada, el intervalo de variación de éstos, no es infinito como en otro tipo de modelos; ya que el

mecanismo de pasividad propuesto, correlaciona todos los parámetros, de tal manera que son independientes entre sí; disminuyendo, al mínimo la serie de parámetros, que puedan describir el diagrama de EIS. En la figura 21, se puede observar que la descripción mecanística considerada en este trabajo, permite describir con buena calidad la respuesta obtenida por impedancia, en cada caso. Los parámetros obtenidos para el mejor ajuste de los diagramas experimentales de la figura 18 son discutidos a continuación. Los parámetros obtenidos del análisis de los diagramas de impedancia, no permiten hacer una comparación cuantitativa entre las propiedades de las películas de óxidos de níquel y titanio, ya que presentan propiedades semiconductoras diferentes. Sin embargo, se puede mencionar que la magnitud de los valores obtenidos, sea en las constantes cinéticas o bien en los coeficientes de difusión de vacancias de oxígeno, metálicas y de tipo hidróxido, son razonables y tienen sentido físico. Los valores de k_1 , mostraron variaciones del orden de 10^{-5} , mientras que para el caso de k_{3a} , se obtuvieron valores del orden de 10^{-3} ; indicando que el proceso de formación de vacancias de oxígeno, se lleva a cabo a mayor velocidad. Respecto a las constantes de difusión metálicas (D_{VM^-}), y las obtenidas para el proceso de difusión de vacancias aniónicas D_{VO^-} , se mostraron variaciones dentro del mismo orden de magnitud de $10^{-18} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Por otro lado, para el proceso de difusión de vacancias de tipo hidróxido (D_{VOH^-}), fue posible observar variaciones en un intervalo de 10^{-19} a $10^{-21} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Las variaciones obtenidas para este último, depende en gran magnitud sea del potencial de formación de las películas, así como del pH del medio de caracterización. Cabe señalar que los coeficientes de difusión informados para el sistema de níquel en medio de fosfato ácido de sodio [18,44], mostraron valores del mismo orden de magnitud que los obtenidos para el proceso de difusión de vacancias de hidróxido.

Estos resultados, muestran la bondad del modelo propuesto, para describir adecuadamente la respuesta de EIS, de películas pasivas *tipo p* y *n*. Para validar la bondad de este modelo, actualmente se está realizando la caracterización electroquímica de diversas interfases metal – electrolito por la técnica de impedancia, que permita corroborar las suposiciones realizadas en este modelo. Es importante mencionar, que la utilización de la función de transferencia arriba mencionada, permitirá obtener información mecanística de

gran relevancia en estudios de corrosión. En este caso el procedimiento anterior, permitirá conocer aspectos fundamentales no sólo del fenómeno de pasividad de materiales reales (aceros bajo carbono o inoxidable), los cuales son ampliamente utilizados; sino también en estudios de corrosión de metales válvula. Cabe señalar que para esto último, el impacto en la utilización de estos metales, es más importante dada que su utilización involucra algunos múltiples aplicaciones industriales y médicas. Por otro lado, para estudios de corrosión en situaciones reales (utilización de aceros), es de gran importancia mejorar los programas de control en estudios de corrosión en campo, como en el caso de las plantas de refinación del petróleo. Sin embargo, dada la complejidad de estos sistemas y tomando en consideración el modelo antes mencionado, resulta de gran relevancia establecer la composición química de los productos de corrosión formados superficialmente.

La descripción fenomenológica de las propiedades pasivas de las películas formadas en la interfase de un metal o aleación, y una solución corrosiva, requiere de la caracterización de las etapas iniciales del proceso de oxidación del metal, en el que se forman y consolidan dichas películas. Para que la información obtenida sobre este proceso, sea lo más cercano a lo que ocurre en la naturaleza, es necesario llevar a cabo una caracterización *in-situ* de estas etapas iniciales de oxidación. Esto ha representado un reto científico y tecnológico, el cual sólo se ha resuelto para la caracterización de superficies monometálicas, o polimetálicas, en superficies monocristalinas, pero no se había considerado el caso de superficies polimetálicas y policristalinas, como el caso del acero al carbono, que representa un material de mayor interés tecnológico. De esta manera, en el siguiente capítulo, se describe una nueva técnica, en estudios de corrosión, que permite estudiar el mecanismo de oxidación en etapas tempranas de un sistema altamente complejo (acero al carbono 1018) en contacto con un medio acuoso. La finalidad de llevar a cabo esta caracterización, es explorar otras alternativas utilizando la técnica de ECSTM que permitan dar información de las etapas iniciales del proceso de oxidación de acero al carbono, y sobre la formación y consolidación de las películas pasivas.

3.2. Caracterización electroquímica de la interfase acero al carbono 1018 en medio acuoso neutro de boratos.

En la figura 22, se muestra la caracterización voltamperométrica obtenida, para una interfase de acero al carbono en medio acuoso neutro de boratos. El barrido de potencial, se llevó a cabo a partir del potencial de corrosión (-0.735 V vs SSE), iniciando por un lado en dirección negativa, mientras que por otro en dirección positiva. Para el primer caso, se observa la ligera presencia de un proceso de reducción a un potencial de -0.860 V, el cual puede ser asociado por un lado, al oxígeno molecular presente en el medio acuoso; o bien, a la reducción electroquímica de un producto de corrosión formado en la superficie del acero. Es bien sabido que puede formarse un óxido nativo en estos materiales, en presencia de un medio acuoso. Posteriormente, se observa el proceso de reducción del medio acuoso, a potenciales más negativos del potencial de corrosión. Cuando el barrido de potencial es invertido, se observa la aparición de un pico de oxidación para un potencial de -0.860 V, al mismo potencial que el proceso de reducción antes mencionado. Este hecho podría indicar la presencia de un proceso reversible en la oxidación del acero. Sin embargo, al alcanzar valores de potencial más positivo, se observa una disminución en la corriente asociada, al proceso de oxidación del acero; indicando probablemente, la pasividad de la superficie a valores más positivos. Este hecho, es mejor observado en la figura, por la formación de una zona amplia con corrientes menores en la respuesta voltamperométrica de esta interfase.

La respuesta voltamperométrica, obtenida en dirección negativa es muy similar, a la obtenida en dirección positiva; a excepción de que al inicio del barrido, no se observa la definición de un pico de oxidación. En este caso, únicamente se detecta el comportamiento pasivo del material, durante su caracterización en el medio acuoso neutro, por las magnitudes de corriente observadas. Este comportamiento, es modificado cuando se alcanza el límite de potencial positivo, en el cual se observa el rompimiento de la película pasiva o bien, a la evolución de oxígeno. Al invertir el barrido de potencial, se observa un incremento en la corriente asociada al proceso de reducción, ya mencionada en un potencial de -0.860 V. Este incremento, podría estar relacionado directamente con el proceso de

reducción, de los posibles óxidos de hierro formados en el barrido directo y no al oxígeno molecular en el medio acuoso. Al final de este barrido de potencial, se observa la aparición del pico de oxidación, ya mencionado anteriormente.

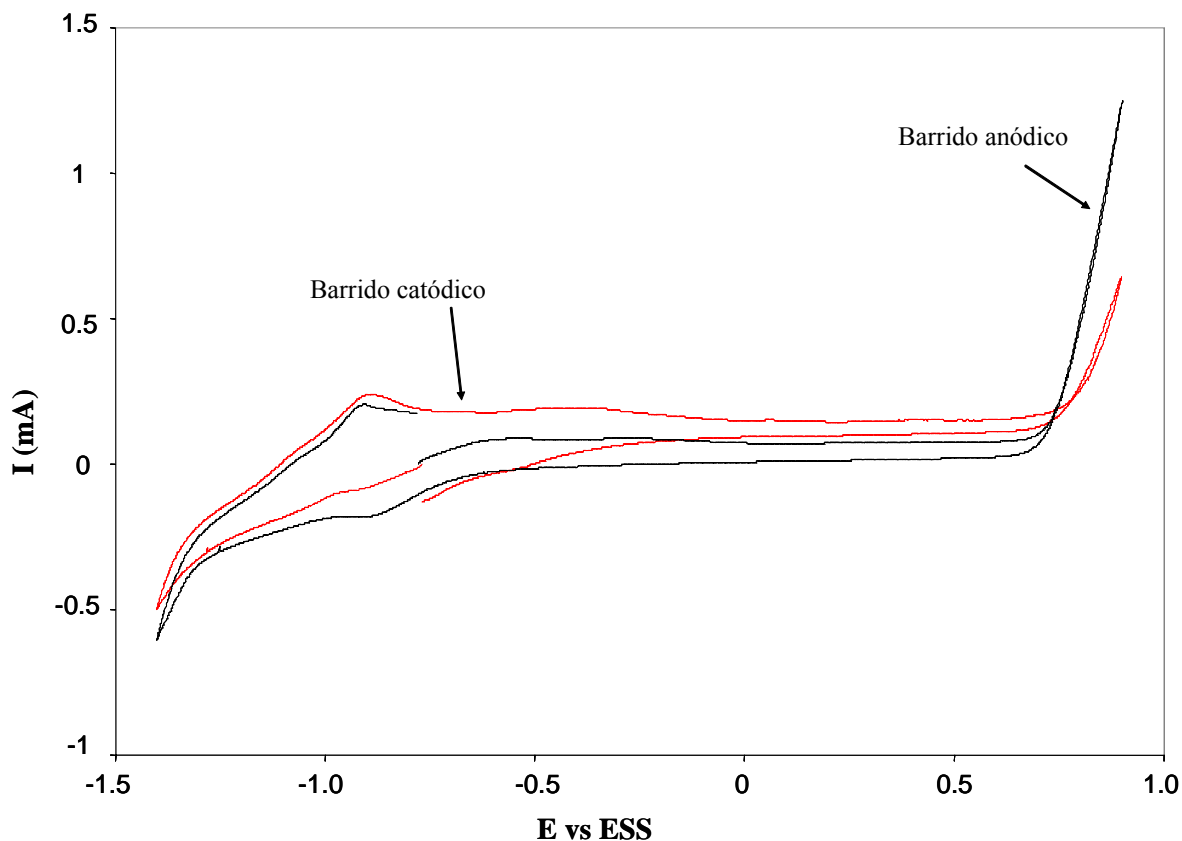


Figura 22.- Caracterización voltamperométrica, de una interfase acero al carbono 1018 en un medio acuoso de boratos, pH = 7.8 a una velocidad de barrido de 20 mV / seg. Las curvas fueron obtenidas en dirección negativa y positiva en un intervalo de -1.4 a 0.90 V vs SSE.

Los voltamperogramas obtenidos, muestran la formación de una película pasiva, en el primer pico anódico para ambos barridos de potencial, debido a la disminución en la corriente faradaica obtenida. En la literatura utilizando técnicas espectroscópicas [79-81], se ha propuesto que las películas de productos de corrosión formados electroquímicamente en la superficie de hierro en medio de boratos [79-81], son representadas por un modelo de bicapa. Es decir, constituido por una película formada internamente y otra formada externamente; la primera (cercana al sustrato), corresponde a la magnetita (Fe_3O_4),

mientras que la segunda es la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Mientras que en otro trabajo, se ha propuesto que existe la formación de una nueva fase de óxido, que no había sido identificada anteriormente [82]. Así mismo, se ha propuesto que la formación de los óxidos de hierro en la superficie de hierro en medio de boratos, presenta propiedades de reversibilidad (oxidación reducción), aunque otros autores argumentan lo contrario [49,50].

De lo anterior, y como fue discutido anteriormente (ver sección 1.3), es necesario implementar la utilización de otras técnicas poderosas, que permitan estudiar el mecanismo de oxidación en tiempos ventana cortos, que permita entender el mecanismo de pasividad observado en estas interfases. Esta alternativa, también puede ser considerada, el llevar a cabo estudios de composición química. Por otro lado, como será discutido a lo largo de este trabajo, para estudiar una interfase cualitativa y cuantitativamente, será indispensable no sólo conocer la composición química de los óxidos metálicos, sino también describir el mecanismo de pasividad de manera confiable. De esta manera, a continuación se tratará de discutir el fenómeno de corrosión de esta interfase acero – medio de boratos, a partir de otros puntos de vista, que permitan esclarecer los problemas informados en la literatura, respecto a la pasividad de estos óxidos de hierro; así como también, respecto a la composición química de los productos de corrosión formados en estas interfases.

3.3. Caracterización electroquímica de las etapas iniciales en el proceso de corrosión del acero al carbono 1018 en un medio de boratos utilizando las microscopías de fuerza atómica (AFM) y tunelaje con celda electroquímica *in situ* (ECSTM).

Es importante señalar que los planteamientos aquí mostrados, están encaminados para llevar a cabo por primera vez la caracterización *in situ* del proceso de corrosión de un acero al carbono 1018 en un medio de boratos. Como ya fue señalado en la sección I.3. y I.4., la utilización de estas técnicas en estudios de corrosión, únicamente se han llevado a cabo en metales mono o poli-metálicos (puros) en contacto con diferentes medios acuosos neutros. De esta manera, dada la gran complejidad que representa el estudio de este tipo de sustratos, fue necesario implementar las siguientes estrategias experimentales.

Para lograr la caracterización electroquímica de un material policristalino utilizando las técnicas de AFM y STM, inicialmente se consideró llevar a cabo, sea una caracterización *ex situ* o *in situ*, utilizando ambas técnicas para la interfase acero al carbono en medio de boratos. De este planteamiento, se derivaron ciertos inconvenientes en su utilización, que permitieron llevar a cabo el trabajo requerido, utilizando principalmente la técnica de microscopía electroquímica de tunelaje (ECSTM). Por ejemplo, para la caracterización *in situ* requerida sea en forma ECAFM o ECSTM, es necesario, que los dispositivos correspondientes del microscopio se encuentren en contacto con el medio corrosivo. Para el caso del ECSTM, no existe ningún inconveniente, porque se suele utilizar un recubrimiento en la punta que permite generar una corriente faradaica despreciable y así obtener imágenes de buena calidad. Sin embargo, este no es el caso en la caracterización por ECAFM, en el cual el sensor (sonda) utilizado no está protegido. Por tal motivo, la caracterización obtenida utilizando esta última técnica no fue del toda satisfactoria, por lo que a continuación se discuten las experiencias obtenidas, en la caracterización aquí considerada.

3.3.1. Caracterización superficial por la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM), de una superficie de Acero al Carbono 1018.

Para llevar a cabo una caracterización en forma *ex situ* utilizando esta técnica, fue necesario explorar las condiciones superficiales del acero en su totalidad. Para ello se consideró darle un acabado a espejo, o bien, dejar la formación de ralladuras obtenidas en el pulido mecánico en la superficie del acero. Para el primer caso, utilizando la microscopía de fuerza atómica de forma *ex situ* (no mostradas), las imágenes obtenidas confirmaron la presencia de una superficie bastante homogénea. Mientras que para el segundo caso, las líneas del pulido fueron utilizadas como referencia para optimizar las condiciones de operación del equipo. A manera de ejemplo, en la figura 23, se muestra la imagen correspondiente para una superficie recién pulida de acero al carbono 1018 (20 μm x 20 μm), utilizando la técnica de AFM *ex situ*. En esta imagen, además de observar una superficie bastante homogénea, se presentan algunas ralladuras en la superficie, asociadas probablemente al tratamiento mecánico de limpieza. Es importante señalar, que a pesar del tamaño de abrasivo utilizado (Al_2O_3 , 0.3 μ), las ralladuras correspondientes no muestran una separación similar al tamaño de partícula utilizado.

Además, se puede proponer que las líneas obtenidas por el tratamiento de limpieza, son obtenidas en forma alineada en la superficie del acero. Este hecho, presenta un buen acuerdo con lo informado en la literatura, en la caracterización de una superficie de hierro policristalino recién pulido por AFM *ex situ* [49]. Cabe señalar, que los autores de este trabajo [49], asociaron las líneas del pulido mecánico, con la formación de canales (depresiones) de mayor profundidad, como los mostrados en la figura 23.

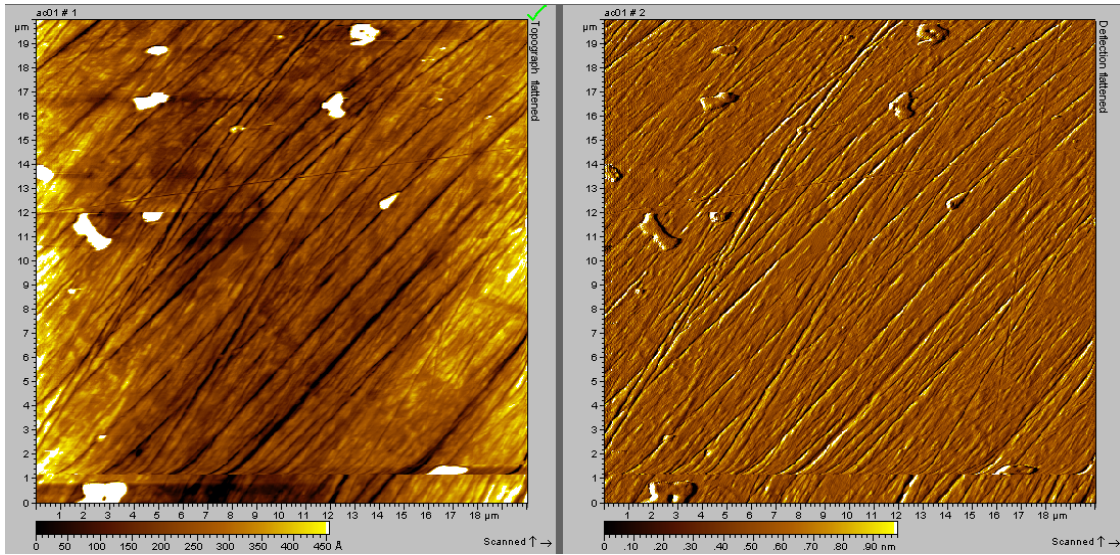


Figura 23. Imágenes de una superficie de acero recién pulido, obtenidas por AFM en modo contacto, de forma *ex situ*.

De lo anterior, el acabado de tipo espejo obtenido en la preparación de las superficies del acero, no modifica de manera importante las condiciones superficiales que permitan una confusión durante la caracterización *in situ* mostrada en este trabajo (ver abajo). Es decir, no existe la distinción en morfología de las diferentes fases que constituyen un acero de bajo carbono, que puedan interferir en las imágenes que serán mostradas más adelante.

3.3.2. Estrategia experimental utilizada, para llevar a cabo la caracterización electroquímica por la técnica de Microscopía Electroquímica de Tunelaje (ECSTM).

Al igual que en la caracterización anterior, y dada la complejidad en la caracterización del sustrato, en este trabajo, primero se considera realizar una exploración superficial, utilizando la técnica de ECSTM. Esta metodología considera seleccionar una región en particular en la superficie del acero, y caracterizar su evolución *in situ* utilizando esta técnica. Como ya fue mencionado anteriormente, dada las diferencias en reactividad de los diferentes componentes del acero, es posible proponer que el mecanismo de oxidación en cada fase será diferente. En este caso, se considera que el proceso de oxidación de la

ferrita, por su composición sea acelerado, respecto al esperado para una fase de perlita, dado su diferente arreglo estructural. De esta manera, las modificaciones superficiales que pueden ser obtenidas frente al medio de boratos, permitirán asociar el mecanismo de oxidación observado, con lo esperado en las diferentes fases del acero. Esta estrategia experimental permite identificar de forma rápida e inequívoca, la presencia de las diversas microestructuras en otras experiencias experimentales.

Tomando en cuenta las consideraciones arriba mencionadas, fue posible identificar dos mecanismos de oxidación superficial, en la caracterización *in situ* obtenida para la interfase acero al carbono en medio de boratos. Un hecho importante de mencionar, es que las modificaciones superficiales involucradas en estos mecanismos de oxidación, fueron reproducibles y diferentes a las obtenidas en otras experiencias experimentales. A manera de ejemplo, en la figura 24, se muestran las dos imágenes típicas representativas de los mecanismos de corrosión obtenidos durante la caracterización por ECSTM.

En esta figura, claramente se puede observar dos morfologías superficiales, que permiten ser asociadas a dos regiones del acero al carbono, con propiedades oxidativas diferentes. Para el primer caso (figuras 24a), se obtiene una oxidación superficial acelerada, que promueve el crecimiento nodular de productos de corrosión en la superficie. Mientras que para el segundo caso (figura 24b), se presenta un arreglo de tipo laminar en forma de agujas, cuya oxidación es diferente al mostrado en el caso anterior. Estas diferencias, mostradas en la figura 24, presentan un buen acuerdo con los mecanismos de oxidación esperados, para las diferentes fases que constituyen al acero, ya que las propiedades oxidativas de cada compuesto frente al medio corrosivo, son diferentes (ver más abajo).

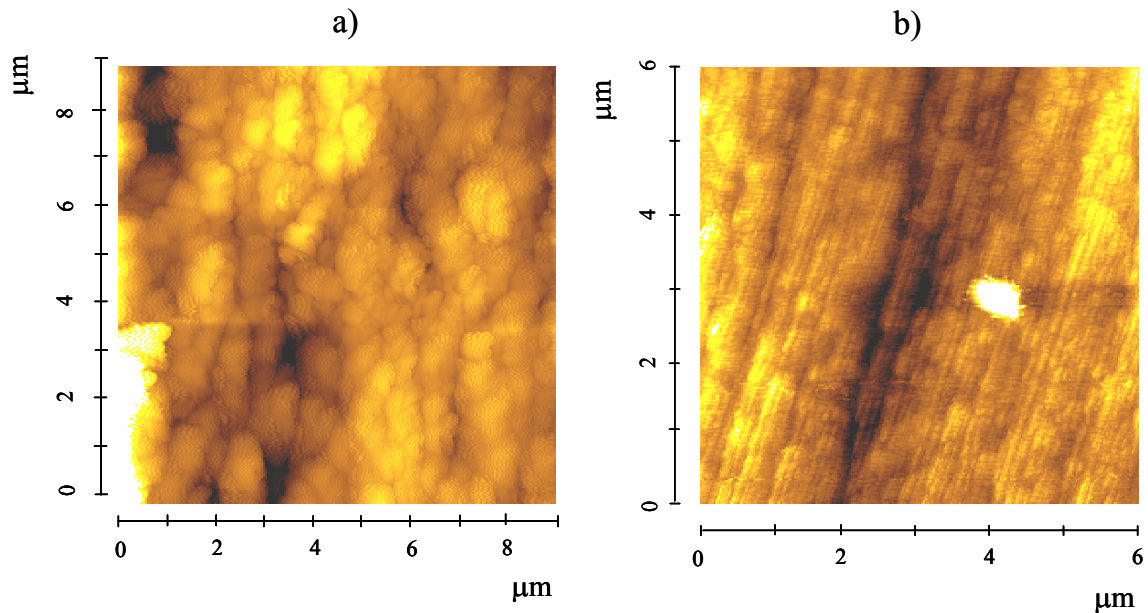


Figura 24. Imágenes topográficas de ECSTM, obtenidas en el proceso de corrosión de un acero al carbono 1018, en un medio de Boratos con $\text{pH} = 7.8$. Estas imágenes, son representativas del mecanismo de oxidación que ocurre, en las diferentes fases del acero. a) Ferrita ($\alpha\text{-Fe}$) y b) Perlita (Mezcla alternada de ferrita ($\alpha\text{-Fe}$) y cementita (Fe_3C)).

En la literatura [47], se ha informado que las fases que constituyen al acero al carbono 1018, son las fases de ferrita y perlita. La diferencia en estas microestructuras, es que para el caso de la perlita, se presenta un arreglo laminar, de ferrita ($\text{Fe-}\alpha$) y carburo de hierro (FeC_3). De ambas fases, la fase de ferrita, es la más susceptible de oxidarse, respecto a la fase de perlita. Por tal motivo, es factible pensar que la imagen mostrada en la figura 24a, es representativa del mecanismo de oxidación de la ferrita; mientras que la mostrada en la figura 24b, es debida a la perlita. De lo anterior, es posible corroborar las hipótesis ya mencionadas, para llevar a cabo la caracterización de las diferentes microestructuras constituyentes del acero.

Una vez propuesta la estrategia de caracterización por ECSTM, en este trabajo se propone estudiar por separado el mecanismo de oxidación, de cada una de las fases presentes en el acero en contacto con el medio de boratos. En esta caso, se plantea la utilización de dos estrategias experimentales; la primera, considera estudiar la evolución de

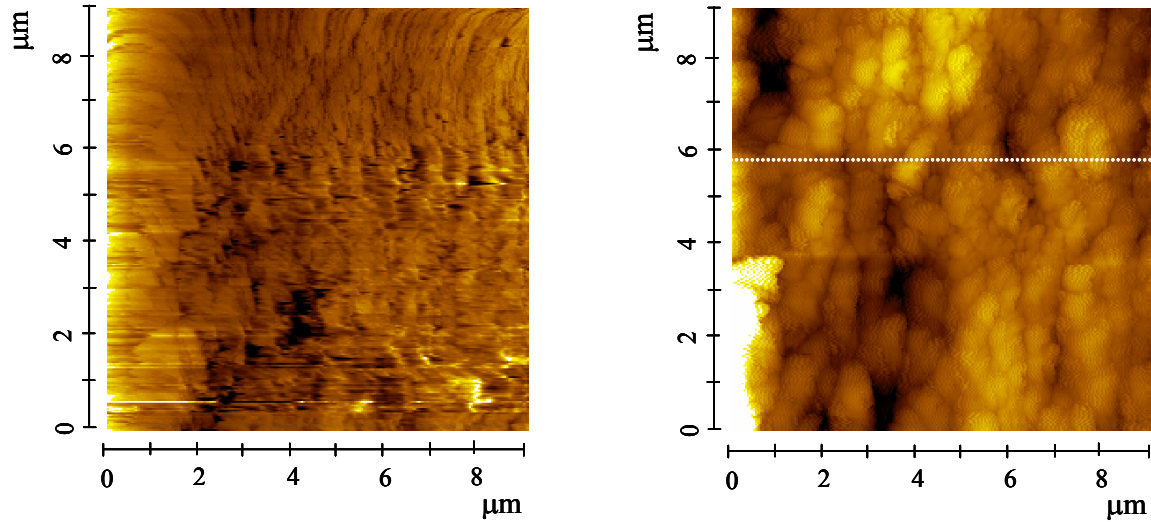
cada una de las fases de la interfase acero al carbono – medio de boratos, utilizando como parámetro el tiempo de caracterización; mientras que la segunda se propone utilizar sea potenciales de oxidación o de reducción (según el caso) y establecer el mecanismo de oxidación vía electroquímica en cada fase del acero. Este tipo de estudios permitirá, por un lado esclarecer el mecanismo de oxidación que se presenta en la interfase acero al carbono en medio acuoso neutro, y establecer metodologías experimentales, que permitan asociar los cambios en morfología con la probable formación de productos de corrosión en la superficie del acero. De esta manera, a continuación se discuten los resultados obtenidos, siguiendo la estrategia experimental ya mencionada.

3.3.3. Caracterización electroquímica *in-situ* por la técnica de Microscopía Electroquímica de Tunelaje (ECSTM).

3.3.3.1. Mecanismo de oxidación de las diferentes fases que componen el acero al carbono 1018 utilizando como variante el tiempo de caracterización.

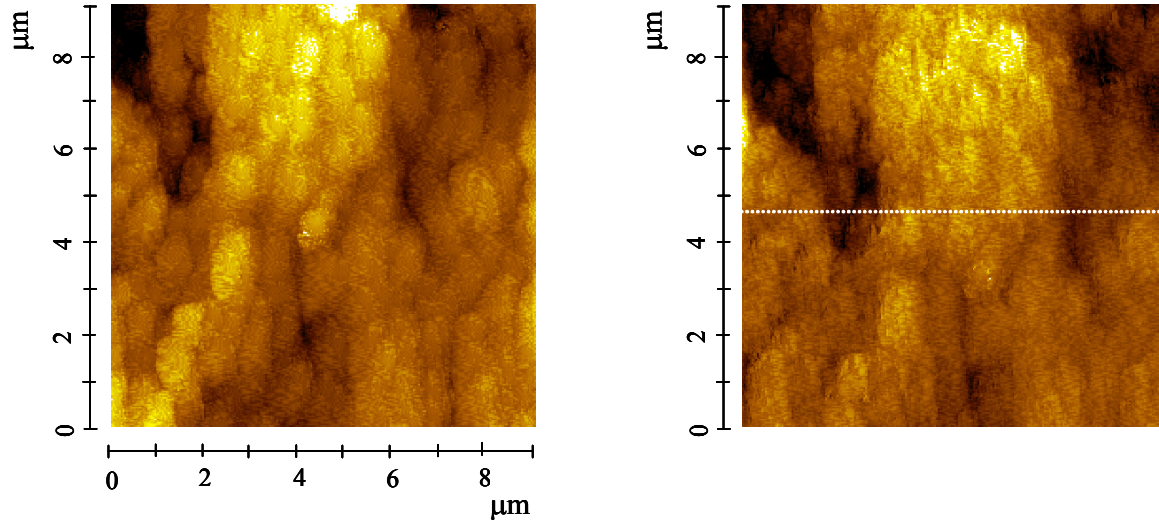
a) Identificación de la fase de ferrita.

En las figuras 25 a 28, se muestran las imágenes típicas obtenidas *in situ*, durante la evolución que sufre una superficie de acero al carbono 1018 en un medio de boratos (pH = 7.8), en un intervalo de tiempo de 13 a 56 minutos. En los primeros minutos de caracterización (13 a 20.5 min), fue posible observar modificaciones superficiales importantes del acero expuesto al medio corrosivo, aún durante la obtención de las imágenes; indicando una rápida formación de productos de corrosión.



Figuras 25 y 26. Imágenes topográficas del proceso de corrosión de una región del acero en un medio de Boratos con $\text{pH} = 7.8$, obtenidas por ECSTM, para tiempos de caracterización de 13 y 23 min. Escala de Z: a) 0 - 650 y b) 0 - 200 Å.

En estas imágenes (principalmente, la obtenida a 23 min), es difícil distinguir las líneas de pulido (figuras 25 a 26). Además, en esta imagen el crecimiento de productos de corrosión presenta una forma de tipo coliflor en la superficie, con regiones oscuras y blancas, provocando una mayor rugosidad superficial (figura 26). Para tiempos de 28 a 41 min, el crecimiento de tipo coliflor se modifica con el tiempo de caracterización, formándose una superficie más homogénea, como se muestra en la figura 27, para un tiempo de 36 min. Esta transición mostrada, en las figuras 26 y 27 es originada probablemente por un proceso de coalescencia de los óxidos mostrados en la figura 26. Este proceso de coalescencia, se sigue observando aún para un tiempo de 56 min (figura 28), obteniéndose una imagen con características superficiales muy similares a la mostrada en la figura 27.



Figuras 27 y 28. Imágenes topográficas del proceso de corrosión de una región del acero en un medio de Boratos con $\text{pH} = 7.8$, obtenidas por ECSTM, para tiempos de caracterización de 36 y 56 min. Escala de Z: a) 0 - 225 y b) 0 - 250 Å.

Para corroborar las modificaciones en topografía de la serie de imágenes mostradas en las figuras 25 a 28, a continuación se muestra un análisis de sección transversal. Este tipo de análisis, se llevó a cabo tomando como referencia un punto mínimo (marcador 1) y un máximo (marcador 2) sobre una línea de referencia. La selección de esta referencia, permite tomar en consideración, el desplazamiento de la muestra durante la obtención de las imágenes con el tiempo de caracterización; de esta manera el análisis se llevará a cabo sobre la misma superficie del sustrato, en todas las figuras. Además, la colocación de los marcadores (punto mínimo y máximo), se situaron en la misma región de la línea de referencia, para todos los tiempos considerados. Es importante señalar, que para la evolución obtenida, en tiempos de caracterización cortos (menores a 20.5 min), no fue posible hacer un análisis de sección transversal en la superficie; por lo que en la discusión de estos resultados se considerarán únicamente los obtenidos para tiempos mayores de 20.5 min. Por tal motivo, en la figura 29, a manera de ejemplo, se muestra un análisis de sección transversal en la superficie, de las figuras 26 y 28, con tiempos de caracterización de 23 y 56 min.

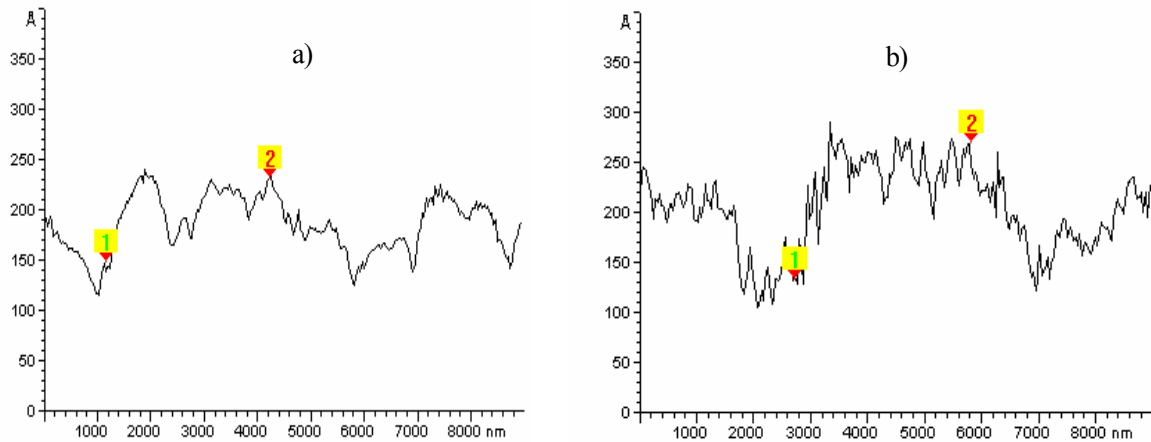


Figura 29. Ejemplos de análisis de sección transversal obtenidos para 2 tiempos de inmersión del acero en el medio de boratos. a) la primera, obtenido para un tiempo de 20.5 min, b) mientras que la última para un tiempo de 56 min. El marcador 1, representa el punto mínimo y el marcador 2 el punto máximo, de las zonas seleccionadas para llevar a cabo el análisis.

En la figura 29a se puede observar que la rugosidad aumenta conforme el tiempo de caracterización es mayor. Lo anterior es debido a que al parecer existe la formación de diferentes límites de grano con diferente diámetro, cuya rugosidad es incrementada. Este comportamiento, está de acuerdo con la rapidez observada en la evolución de la superficie, frente al medio corrosivo. Por otro lado, al aumentar el tiempo de inmersión, en la figura 29b se alcanza a observar únicamente una homogeneidad en la parte central de la línea de referencia, asociado probablemente a una coalescencia de los granos mencionados en la transición de las figuras 26 a 27. Las variaciones encontradas, para los puntos seleccionados (mínimo y máximo), con respecto al tiempo de caracterización, son mostradas en la figura 30.

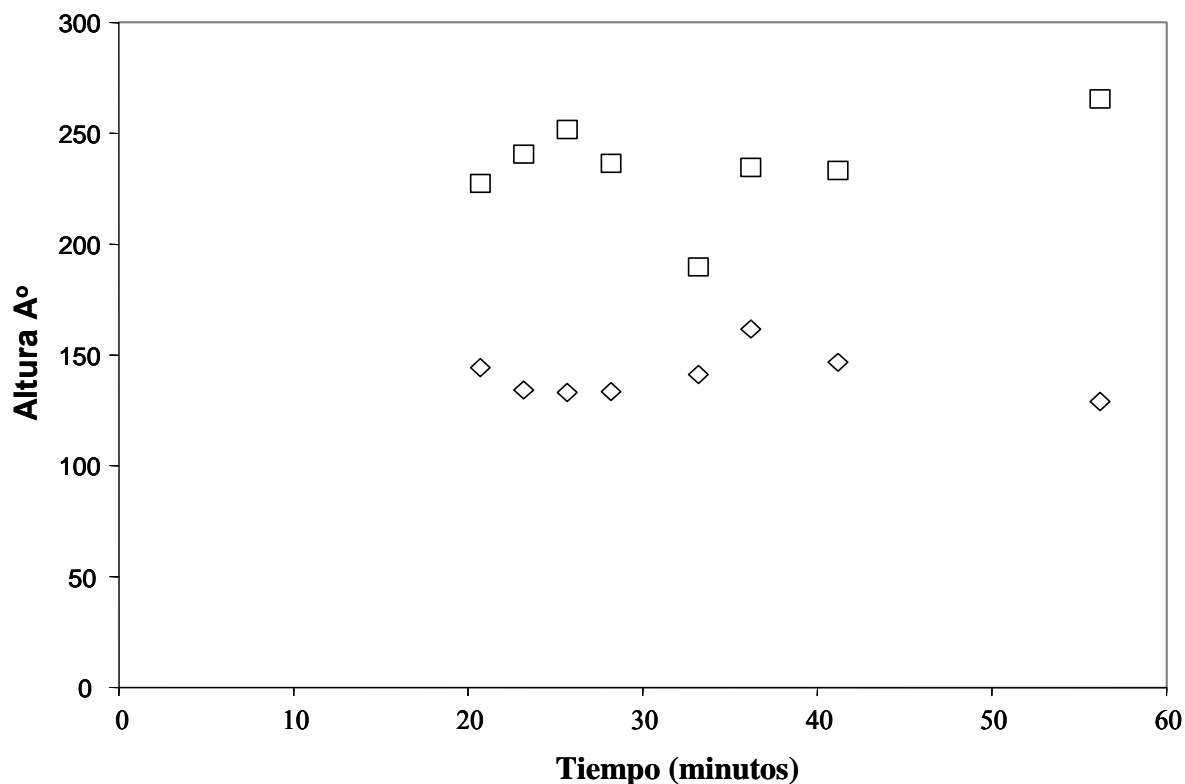


Figura 30. Variaciones en altura respecto al punto mínimo (◇) y al punto máximo (□) seleccionados en la línea de referencia utilizada para hacer el análisis de rugosidad de las imágenes de ECSTM.

En la figura 30, se observa que las variaciones de altura son prácticamente constantes, a excepción de algunos puntos. Esto podría estar asociado a que los procesos de disolución-crecimiento, de los productos de corrosión formados, no influyen de manera importante en las características superficiales. Se observa que la cinética de crecimiento de los productos de corrosión predomina formando una película homogénea, comprobándose que las modificaciones superficiales encontradas para esta fase del acero (para tiempos pequeños de caracterización), corresponden a una fase rica en hierro como la ferrita.

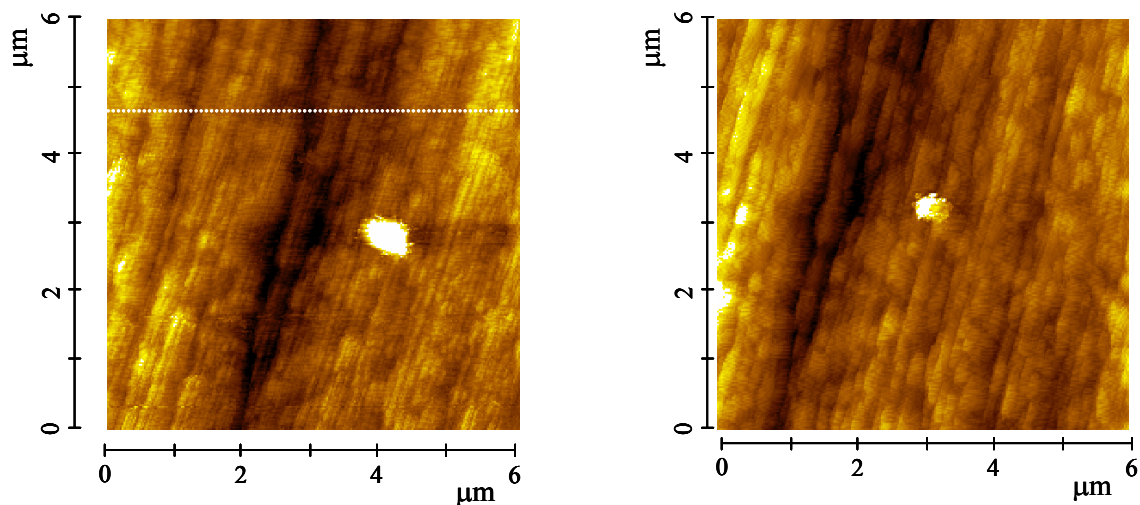
b) Identificación de la fase de perlita.

En esta serie de experimentos, se mostrarán únicamente las imágenes más representativas obtenidas durante la caracterización de otra región del acero, en contacto con el medio de boratos $\text{pH} = 7.8$, por un tiempo de 84 min. A diferencia del caso anterior, es importante señalar que la serie de imágenes obtenidas para esta región mostró una gran estabilidad, que permitió obtener una gran calidad en las imágenes, desde el inicio de la caracterización. Este hecho, permite proponer que el mecanismo de oxidación de esta superficie es diferente, obteniéndose ligeras modificaciones en topografía. Este comportamiento, está asociado a la baja reactividad de esta superficie, frente al proceso de corrosión.

Como ya se mencionó en esta imagen es posible observar la presencia de una morfología muy particular de esta región, por la presencia de líneas delgadas a lo largo de la superficie. Al inicio, se trató de asociar esta morfología, con el rallado obtenido por el pulido del acero, después del tratamiento mecánico. Sin embargo, estas hipótesis fueron descartadas debido, por un lado, a que durante la caracterización ex situ por AFM (ver sección 3.3.1.), se mostró que las líneas de pulido son observadas de forma alineada en la superficie, mientras que por otro, estas líneas mostradas son más delgadas (100 nm ó 0.1 μm), que las correspondientes al tamaño de partícula utilizada por el abrasivo. Además, la topografía observada superficialmente en las imágenes de ECSTM, es muy similar a la obtenida por SEM e informada en la literatura para una microestructura de perlita (ver figura 7, al final de la sección 1.3.). En este caso, el ancho obtenido en este arreglo laminar por SEM es de 0.095 μm , mientras que la obtenida por ECSTM, es de 0.1 μm .

En esta serie de imágenes (31 a 34), se observa la presencia de una partícula blanca en la superficie, que puede estar asociada a una impureza de alúmina; en efecto, al aumentar el tiempo de caracterización del acero, la partícula es eliminada gradualmente por la punta del microscopio. La presencia de esta impureza en la muestra, es utilizada como punto de referencia para estudiar y hacer un seguimiento, de las modificaciones superficiales que sufre esta región del acero en el medio corrosivo, durante su

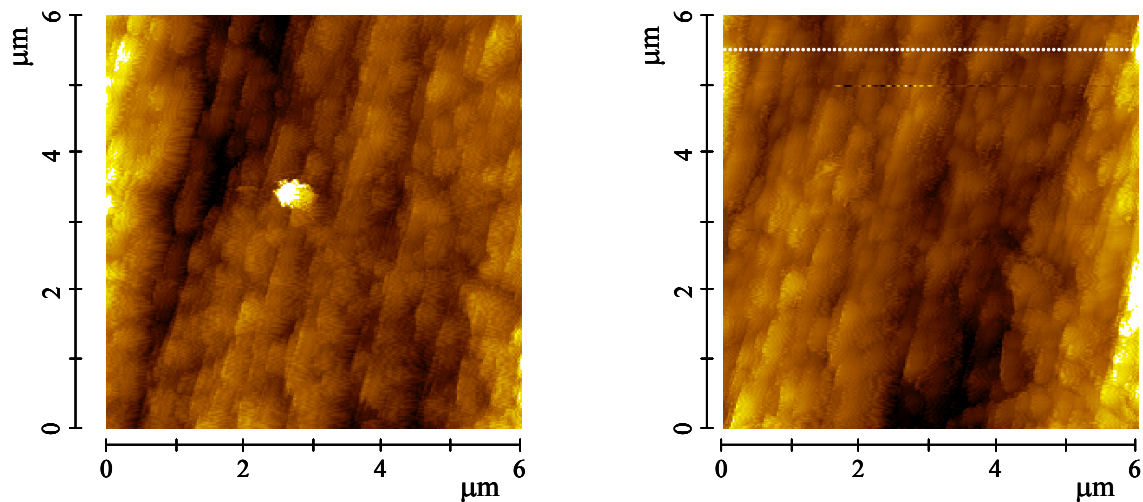
caracterización. En la figura 31, se presenta la imagen obtenida *in situ*, para un tiempo inicial de 11.5 min. La imagen mostrada para este tiempo, presenta una ligera modificación superficial conforme incrementa el tiempo de caracterización, obteniéndose un crecimiento granular en la superficie (figura 32). Este hecho provoca, una disminución en la visibilidad de las líneas antes mencionadas, en algunas regiones de la superficie, originado por la oxidación del material. Para un tiempo de 35 min, en la figura 32, existe una disminución en la escala de altura, probablemente asociada a un proceso de disolución. Además, el crecimiento granular de los productos de corrosión, es mejor observado. El ancho de las regiones delimitadas, por las líneas mostradas en la superficie del acero, se incrementa conforme aumenta el tiempo de caracterización; presentándose una coalescencia de los gránulos formados, originando otros de mayor tamaño.



Figuras 31 y 32. Imágenes topográficas del proceso de corrosión, de una región del acero en un medio de Boratos con $\text{pH} = 7.8$, obtenidas por ECSTM, para tiempos de caracterización de 11.5 y 35 min. Escala de Z: 0-400 Å.

Este hecho es mejor observado en la figura 33 para un tiempo de 47 min, en el cual la visibilidad de las líneas disminuye. Aunado a lo anterior, el crecimiento granular de los productos de corrosión para esta región en particular, se lleva a cabo a lo largo del rayado de la superficie; formando características de tipo escalón con un ancho muy similar en esta imagen. Para un tiempo de caracterización mayor, en la figura 34 (84 min), existe un ligero

incremento en el crecimiento granular de los productos de corrosión formados, observándose un aumento en el ancho laminar. Además, las características superficiales son muy similares para ambos tiempos de caracterización (47 y 84 min, figuras 33 y 34), haciendo difícil la distinción de las líneas en la superficie; sin embargo existe un ligero desplazamiento de la región en estudio. Finalmente, un aspecto de gran interés que presenta esta región, es el arreglo periódico (en forma de escalones), que prevalece al aumentar el tiempo de caracterización del acero y el tiempo de oxidación del material. Estos hechos, permiten identificar y asociar estas imágenes, con una microestructura de perlita, cuya composición presenta un arreglo con características muy similares, además justificándose por las modificaciones interfaciales ya descritas.



Figuras 33 y 34. Imágenes topográficas del proceso de corrosión, de una región del acero en un medio de Boratos con $\text{pH} = 7.8$, obtenidas por ECSTM para tiempos de caracterización de 47 y 84 min. Escala de Z: 0-400 Å

De lo anterior, al aumentar el tiempo de caracterización, las variaciones observadas en la escala de altura se deben probablemente, a procesos de relajación superficial (disolución y crecimiento), de los productos de corrosión formados. Se lleva a cabo inicialmente un crecimiento inicial de tipo granular, que conforme aumenta el tiempo de inmersión, muestra un proceso de coalescencia. Para corroborar estas hipótesis, se presenta un análisis de sección transversal de las imágenes obtenidas a diferentes tiempos de

caracterización, tomando como referencia un punto mínimo (marcador 1) y un máximo (marcador 2) sobre una línea de referencia. La selección de esta referencia, fue tomando en cuenta, los aspectos ya mencionados en el estudio del mecanismo de oxidación de la ferrita por el tiempo de caracterización.

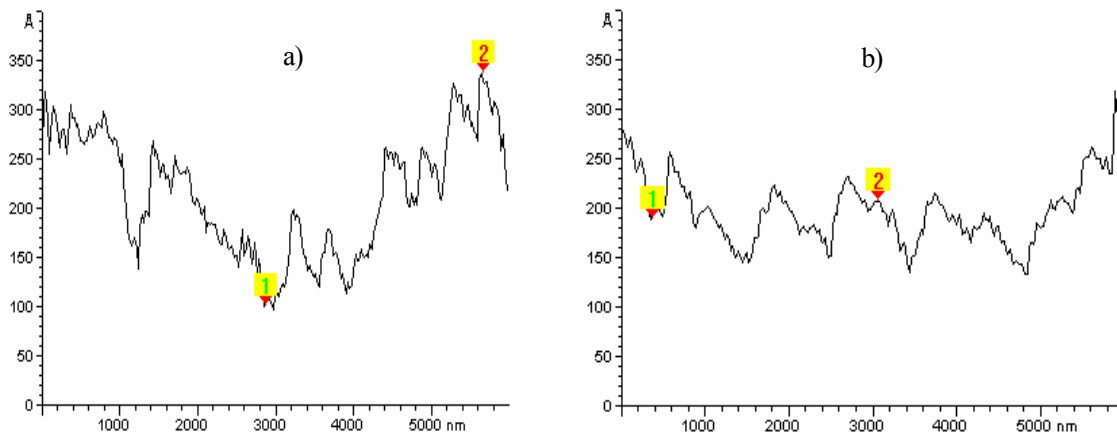


Figura 35. Ejemplos de análisis de sección transversal obtenidos para 2 tiempos de inmersión del acero en el medio de boratos. a) la primera, obtenido para un tiempo de 11.5 min, b) mientras que la última para un tiempo de 84 min. El marcador 1, representa el punto mínimo y el marcador 2 el punto máximo, de las zonas seleccionadas para llevar a cabo el análisis.

A manera de ejemplo, en la figura 35 se muestra únicamente los casos de las superficies obtenidas después de 11.5 y 84 minutos de caracterización del acero en el medio acuoso. La línea de referencia, representa la zona utilizada para el análisis de sección transversal, y los marcadores muestran los puntos seleccionados en el seguimiento del proceso de corrosión de esta interfase. Este análisis permitirá observar, estudiar y confirmar las modificaciones superficiales que presenta esta zona del acero con el tiempo de caracterización, ya descritas anteriormente.

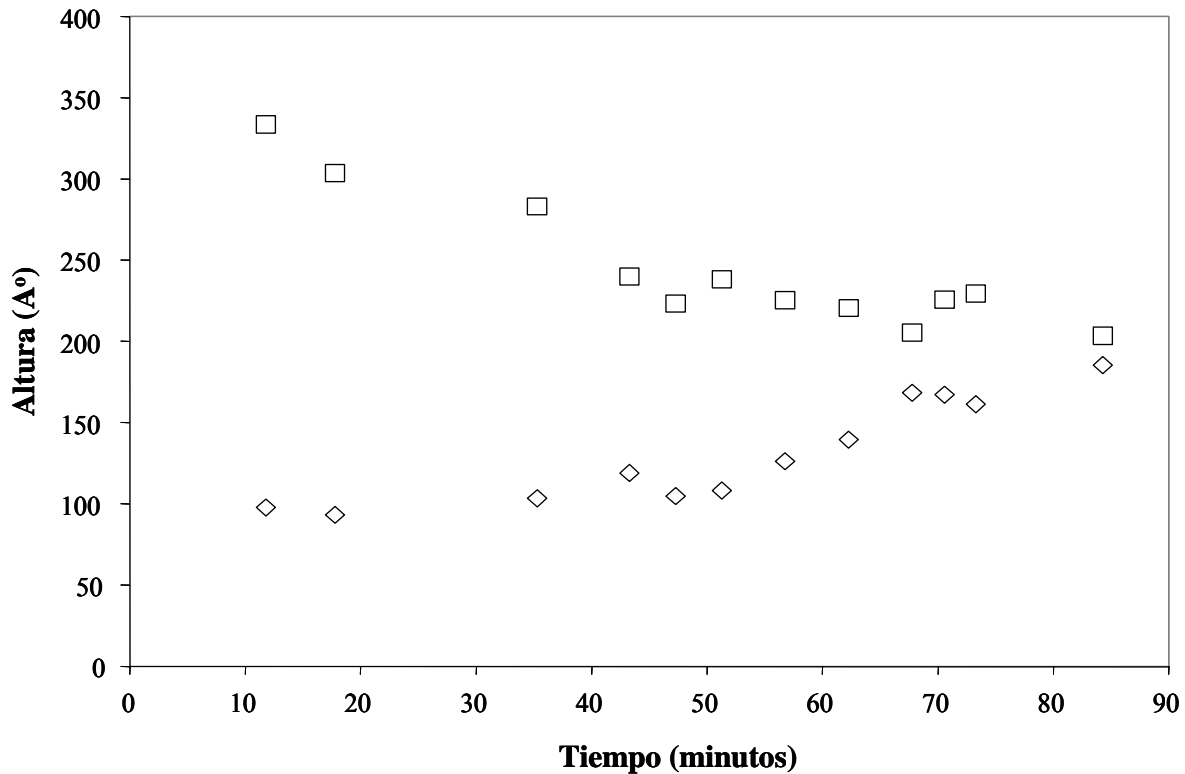


Figura 36. Variaciones, en altura respecto al punto mínimo (◇) y al punto máximo (□) en la línea de referencia utilizada para hacer el análisis de rugosidad de las imágenes de ECSTM.

En la figura 35a, es posible observar que para un tiempo de 11.5 min, existe una superficie muy rugosa cuyas variaciones en altura se presenta de forma poco regular, mientras que para un tiempo de 84 min (figura 35b), las modificaciones superficiales que sufre esta zona del acero (fase), después del tiempo de caracterización, presentan un arreglo periódico de tipo escalón. Además, es importante señalar, que este arreglo presenta un ancho de 1 micra, aproximadamente. Por otro lado, en la figura 36, se muestran las variaciones en altura respecto al punto mínimo y máximo, de las imágenes obtenidas con el tiempo de caracterización (figuras 31 a 34). En esta figura, es posible constatar que las variaciones encontradas, tienden a alcanzar un estado estacionario en alturas para los puntos mínimo y máximo (marcadores 1 y 2), para tiempos de caracterización de 84 min. Es decir el crecimiento del óxido es granular, pero también se presentan procesos de disolución, que están en competencia con el crecimiento del óxido. Por otro lado, se observa que el estado estacionario es alcanzado cuando la superficie de productos de

corrosión se hace homogénea. Este hecho también es observado en la figura 36, donde la diferencia en alturas de los marcadores utilizados, es tan sólo de 18.08 Å (1.8 nm).

En general es importante destacar que para al menos estas dos series de resultados, se observan grandes diferencias en cuanto al proceso de corrosión observado, utilizando el tiempo de caracterización del acero en el medio corrosivo. Estas diferencias, como ya se mencionó son debidas a que la microestructura de ambas superficies es diferente. En la primera fase, la gran reactividad observada en tiempos de caracterización pequeños, permite asignar este comportamiento a una fase de ferrita. Mientras que la obtenida para el segundo caso, el ordenamiento periódico de tipo escalón, corresponde a una fase con características tales como la perlita. En la literatura aún existe controversia en la composición química de los productos de corrosión formados en estos medios, siendo el modelo de bicapa (formación de diversos óxidos de hierro) el más aceptado. En este tipo de caracterizaciones, las películas de productos de corrosión son formadas por pruebas potencioestáticas (daños acelerados) para una interfase hierro puro en medio de boratos. Este modelo de bicapa, considera la formación de una película interna y otra de forma externa, la primera asociada a la magnetita (Fe_3O_4) y la segunda a la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), respectivamente. Es importante mencionar, que las propiedades protectoras de estos óxidos metálicos, son más importante para el caso de la magnetita, que respecto a la maghemita.

Las propiedades de pasividad que pueden presentar algunos óxidos metálicos durante su formación, pueden ser visualizadas como una película delgada que cubre totalmente la superficie expuesta de un sustrato. Es decir esta película pasiva debe de ser uniforme, compacta y sin la formación de imperfecciones en su estructura. En este caso particular, al caracterizar microscópicamente la morfología superficial del acero (imágenes topográficas), al referirse al término de pasividad se debe de observar algunas características superficiales como: homogeneidad, grado de cobertura del óxido formado y compactación. El caso contrario ocurre, cuando el óxido de hierro es visualizado con pobres propiedades de homogeneidad, formado sólo en ciertas regiones y con aspecto de porosidad.

De lo anterior, los productos de corrosión formados durante el tiempo de caracterización del acero en el medio acuoso aquí considerado, podrían presentar una predominancia de un solo tipo de óxido, ya que el daño superficial no es acelerado. Por ejemplo, las imágenes obtenidas en la caracterización de la perlita, se observa la presencia de un óxido de hierro formado internamente, el cual muestra una gran estabilidad frente al medio corrosivo e indicando las grandes propiedades de pasividad de este óxido. Así mismo, en algunas zonas fue posible observar la formación de una segunda película de mayor altura (zonas claras), la cual puede presentar propiedades de pasividad diferentes, pues fue posible identificar un proceso de disolución en estas zonas, en particular durante la obtención de las imágenes. Aunado a lo anterior, para el caso de ferrita, se observó que el daño fue tan acelerado, que al parecer se detecta desde el inicio de la oxidación superficial, la formación de una segunda película de forma externa. Por tal motivo, las modificaciones superficiales encontradas en el proceso de corrosión de las diversas fases, permiten ser asociadas a la presencia de un solo óxido de hierro en la superficie del acero, siendo la magnetita el principal componente en esta oxidación. Estas observaciones, permiten justificar la caracterización propuesta más adelante, para estudiar el mecanismo de oxidación de estas fases por separado, en contacto con el medio de boratos, en el cual el mecanismo de formación en forma de bicapa, es mejor identificado. Las imágenes subsecuentes, se obtendrán *in situ*, durante la imposición de los pulsos de potencial correspondientes; considerando que el potencial de corrosión de la interfase acero – medio de boratos es aproximadamente -0.735 V vs SSE .

De esta manera, a partir de la información composicional del substrato en estudio y, estableciendo las condiciones adecuadas, tanto experimentales, como de análisis de imágenes, en esta caracterización utilizando la técnica de ECSTM, se ha podido estudiar una interfase de acero en un medio acuoso. Esta metodología experimental, permite estudiar y correlacionar, las modificaciones superficiales que sufre el acero, con las diferentes microestructuras que conforman este material, observándose comportamientos típicos del mecanismo de corrosión de las diferentes fases. Por otro lado, esta estrategia experimental puede ser utilizada en otro tipo de caracterizaciones, en las cuales se pueda

obtener otro tipo de información mecanística, como la composición química de los óxidos de hierro formados superficialmente, como a continuación se discute.

3.3.3.2. Mecanismo de Oxidación de las Fases constituyentes del Acero al Carbono 1018 en medio de boratos, utilizando la técnica de ECSTM e imponiendo potenciales de oxidación.

Para estudiar el mecanismo de oxidación de las diferentes fases del acero en medio de boratos, en este trabajo se propone primero identificar la presencia de esta fase y posteriormente imponer, diferentes potenciales de oxidación. La utilización de diferentes potenciales de oxidación, promoverán modificaciones superficiales en las diferentes microestructuras, en contacto con el medio de boratos, $\text{pH} = 7.8$; permitiendo discutir por un lado, el probable mecanismo de oxidación de cada fase, y por otro, identificar la formación de productos de corrosión en esta superficie. Tomando en consideración las hipótesis arriba mencionadas, a continuación se muestran las imágenes obtenidas en otras experiencias experimentales de la interfase acero en medio de boratos, que permiten soportar la identificación de las fases de ferrita y perlita utilizando la técnica de ECSTM.

3.3.3.2. a. Identificación de la fase de ferrita.

En la figura 37, se muestran las imágenes obtenidas al inicio de la caracterización del acero al carbono 1018 en un medio de boratos ($6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$), utilizando la técnica de ECSTM. Las características superficiales obtenidas en las imágenes 37a y 37b, son muy similares, debido a que ambas imágenes fueron obtenidas de forma consecutiva, por lo que no son observadas grandes diferencias. Es importante hacer notar, que la serie de experimentos que se muestra a continuación, son totalmente diferentes e independientes de lo que fueron discutidos en la sección anterior. La similitud obtenida en las imágenes obtenidas (figuras 37a y 37b), corroboran la reproducibilidad de la estrategia propuesta en este trabajo, para identificar las diferentes fases del acero.

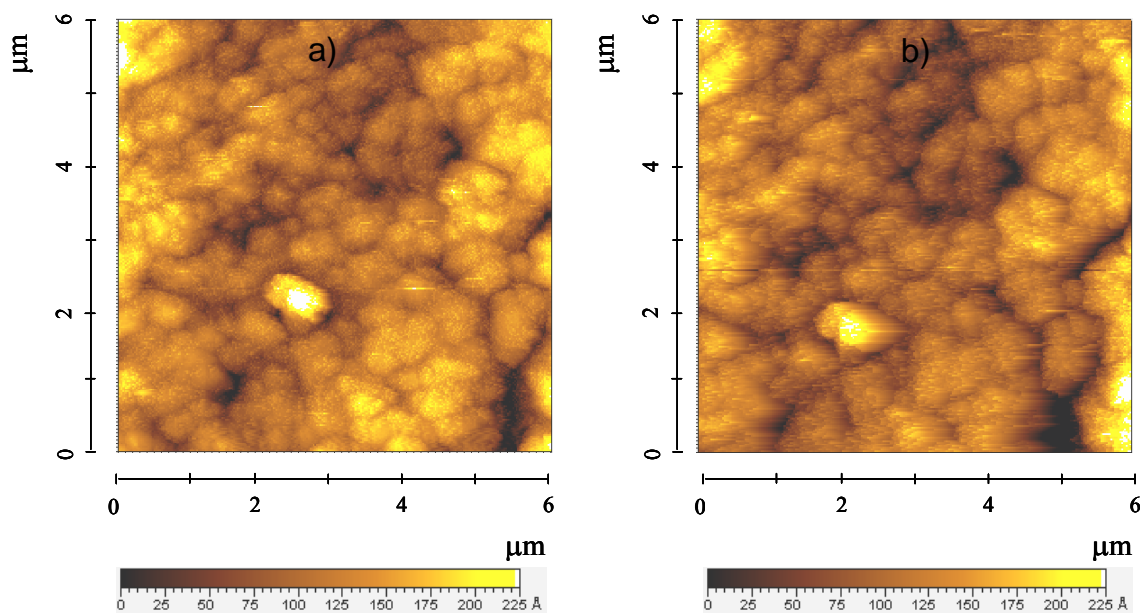


Figura 37. Imágenes topográficas obtenidas durante la caracterización del acero en un medio de boratos con $\text{pH} = 7.8$, por ECSTM. Escala de Z: 0-225 Å.

En estas imágenes, se observa la presencia de una región interna de color oscura (menor altura), que al parecer cubre toda la superficie; mientras que en otras regiones, se muestra la aparición de algunas zonas claras (mayor altura), representativa de la oxidación superficial del acero por el medio. En esta figura, se observa la presencia de una superficie con una morfología bien definida, cuya forma es de tipo nodular, similar a la ya mostrada en la figura 26. Estas características superficiales, permiten confirmar la gran actividad de esta superficie, y asociarla con la fase de ferrita en un acero al carbono 1018 en medio de boratos.

Para corroborar la formación de diferentes óxidos de hierro en la ferrita (imagen mostrada en la figura 37b), se considera realizar una limpieza electroquímica (imponiendo un potencial de reducción) de los óxidos de hierro formados superficialmente. En la literatura se ha propuesto que los óxidos de hierro formados en hierro policristalino en medio de boratos, pueden ser reducidos electroquímicamente; sin embargo, otros autores argumentan lo contrario [49,50]. Tomando en cuenta lo anterior, se pretende imponer potenciales más negativos que E_{corr} (representado por sobrepotenciales), para reducir los posibles óxidos de hierro formados en la superficie. Todos estos estudios se hacen sobre la

misma superficie de acero en la celda electroquímica del microscopio y las imágenes se obtendrán *in situ*, durante la imposición de los potenciales correspondientes.

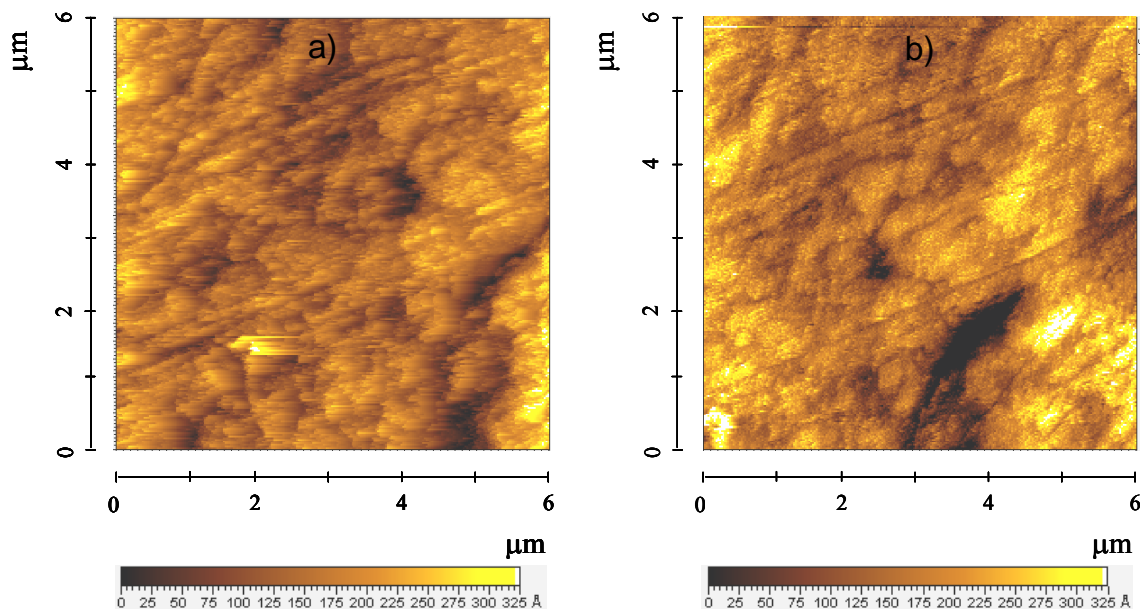


Figura 38. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el tratamiento electroquímico, imponiendo un potencial de reducción de -0.875 SSE por un tiempo de 4500 segundos a la imagen mostrada en la figura 34b. Escala de Z: a) y b) 0-325 Å.

En la figura 38, se muestran las imágenes típicas obtenidas después de imponer un sobrepotencial de -0.14 V por un tiempo de 4500 segundos, a la superficie de la imagen obtenida en la figura 37b. La comparación de estas imágenes muestra grandes modificaciones superficiales de la fase de ferrita, con el tiempo utilizado para el proceso de reducción; indicando una modificación importante de las películas de óxidos formados inicialmente, sobre la ferrita conforme aumenta el tiempo de perturbación. La imagen mostrada en la figura 38b, muestra una morfología característica, en donde es posible distinguir la presencia de algunas líneas originadas por el pulido mecánico en la superficie; sugiriendo, una remoción de los óxidos formados en la ferrita. No obstante, en la figura 38b es posible observar aún, la presencia, en algunas regiones de la superficie, trazas de algunos óxidos de hierro formados superficialmente. Este hecho, puede ser asociado a que probablemente un mayor tiempo de reducción, sea el requerido para remover completamente los óxidos de hierro antes mencionados. Es importante señalar que la remoción del óxido de hierro formado internamente (magnetita), es más difícil de remover

en comparación con el formado externamente. La imagen mostrada en la figura 38b, es representativa de la metodología experimental utilizada para renovar la superficie, después de imponer los diferentes potenciales de oxidación, sugeridos en este trabajo y que serán utilizadas más adelante.

Influencia del potencial de oxidación.

Como ya fue discutido anteriormente, el potencial de corrosión, para la interfase acero al carbono 1018 en un medio de boratos, presenta un valor aproximado de -0.735 V vs SSE. Debido a que en este trabajo, se pretende establecer como inicia el mecanismo de oxidación de esta fase y principalmente distinguir la formación de óxidos de hierro, los potenciales de oxidación seleccionados se encuentran muy cercanos al potencial de corrosión. Además, debido a que el potencial bias utilizado en la obtención de imágenes considera el potencial de la punta y la muestra, se considera que la utilización de estos potenciales no interfiere en la calidad de las imágenes.

En la figura 39, se muestran las imágenes típicas obtenidas al imponer un potencial de -0.590 V vs SSE, por un tiempo de 500 seg. La figura 39a, muestra la imagen representativa de tiempos de oxidación cortos, mientras que la mostrada en la figura 39b, representa la correspondiente al final del tratamiento. En la primer figura, se observa una modificación superficial de la morfología mostrada en la figura 37, obteniéndose la formación de una superficie homogénea. Esta homogeneidad, es obtenida por la formación de nódulos de mayor tamaño en la superficie, promovidos por un fenómeno de coalescencia, durante el crecimiento del óxido de hierro visualizado internamente (ver figura 39a). La formación de este óxido, presenta una mejor definición en la superficie del acero, con grandes propiedades de pasividad, el cual puede ser asociado con la magnetita. Así mismo, se alcanza a observar en mayor predominancia, la aparición de ciertas regiones de mayor altura (zonas blancas), localizadas en las mismas zonas mostradas en la figura 37; indicando, el inicio en el crecimiento de este óxido, por la presencia de una morfología irregular en esta superficie.

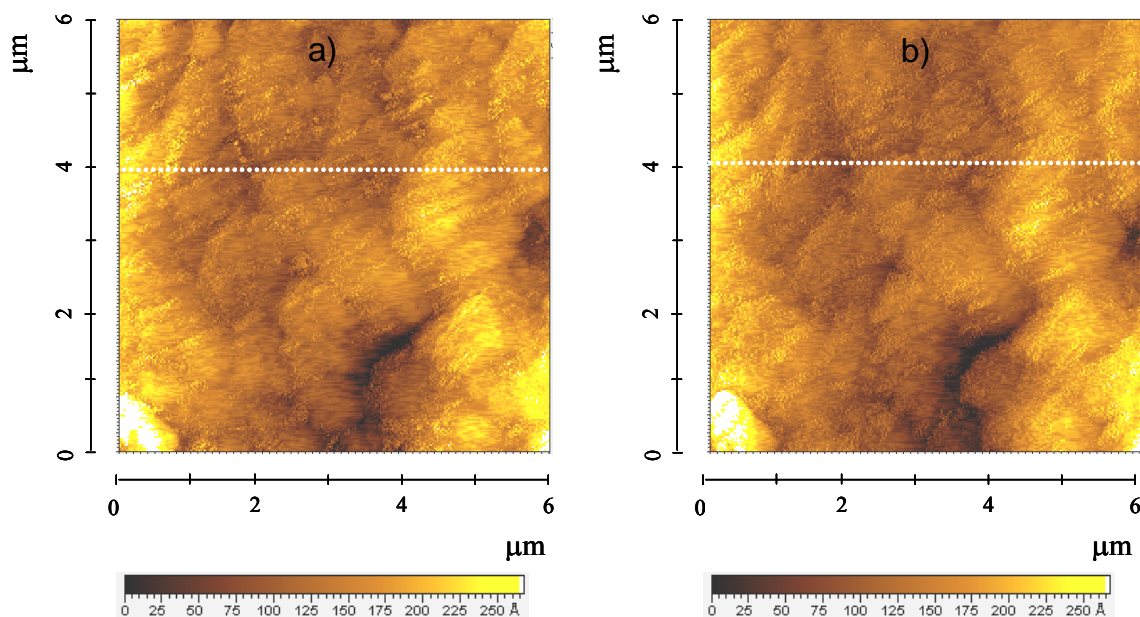


Figura 39. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el tratamiento electroquímico imponiendo un potencial de oxidación de -0.590 V vs SSE por un tiempo de 500 segundos a la imagen mostrada en 38b. Las imágenes fueron obtenidas: a) al inicio (200 s, Escala de Z: 0 - 270 Å) y b) al final del tratamiento (500 s, Escala de Z: 0 - 270 Å).

Al aumentar, el tiempo de oxidación (figura 39b), se observa que existe una disminución en altura originado, por un cambio notorio en las regiones claras mostradas en la figura 39a. Estas modificaciones superficiales, permiten sugerir que existe un proceso de disolución promovido, principalmente por este óxido de hierro formado externamente; observándose un incremento en la cobertura del crecimiento irregular del óxido en la superficie, respecto al obtenido en la figura 39a. Estas modificaciones, permiten sugerir que existe un proceso de disolución del óxido formado externamente cuando se presenta en mayor proporción, mientras que cuando el crecimiento de este óxido es en menor proporción, sólo se observa una morfología irregular poco definida en ciertas regiones. Este proceso de disolución, mostrado en la figura 39b presenta buen acuerdo a los estudios informados en la literatura para un sustrato de hierro en medio de boratos. En estos trabajos se ha establecido, que al utilizar potenciales de oxidación cercanos al potencial de corrosión, existe un proceso de disolución cuando los óxidos de hierro son formados potencioestáticamente [31,32,79-81]. En estos trabajos, se ha propuesto que el óxido de

hierro formado internamente corresponde a la magnetita, mientras que el óxido formado externamente corresponde a la maghemita..

Estos hechos, permiten soportar la formación de dos óxidos de hierro en la superficie del acero, uno formado internamente y otro formado externamente. La diferencia en ambos, es que el primer óxido crece de una forma más homogénea, más compacta y con propiedades pasivas, mientras que el segundo, es una consecuencia del primer óxido; resultando en un aumento de espesor de la película y con propiedades de disolución. De esta manera, los resultados aquí informados permiten correlacionar y entender el mecanismo de oxidación de una de las fases constituyentes del acero, utilizando la técnica de ECSTM.

Para soportar, el mecanismo de oxidación propuesto para la fase ferrita y la formación de al menos dos óxidos de hierro en esta superficie en medio de boratos, otros potenciales de oxidación serán utilizados. Antes de imponer otros potenciales de oxidación, la superficie de ferrita es renovada imponiendo un tratamiento electroquímico, utilizando un potencial de reducción (-0.875 V vs SSE).

Cuando un potencial de -0.580 V, es impuesto por un tiempo de 1000 segundos a la estructura de ferrita, no son observados grandes cambios en morfología. Sin embargo, es posible observar un ligero incremento en altura y una definición más clara de los óxidos de hierro formados electroquímicamente. Al iniciar el proceso de oxidación, a este potencial impuesto (figura 40a), es posible confirmar el proceso de disolución de la película formada externamente; promoviendo, una gran cobertura del óxido de hierro formado internamente (magnetita). Mientras que por otro, las zonas claras sólo son observadas en poca proporción, en algunas regiones de la superficie. Al incrementar el tiempo de oxidación (figura 40b), se observa una mayor cobertura de las zonas claras y la distinción del arreglo poco regular, ya mencionado en la figura anterior (figura 39).

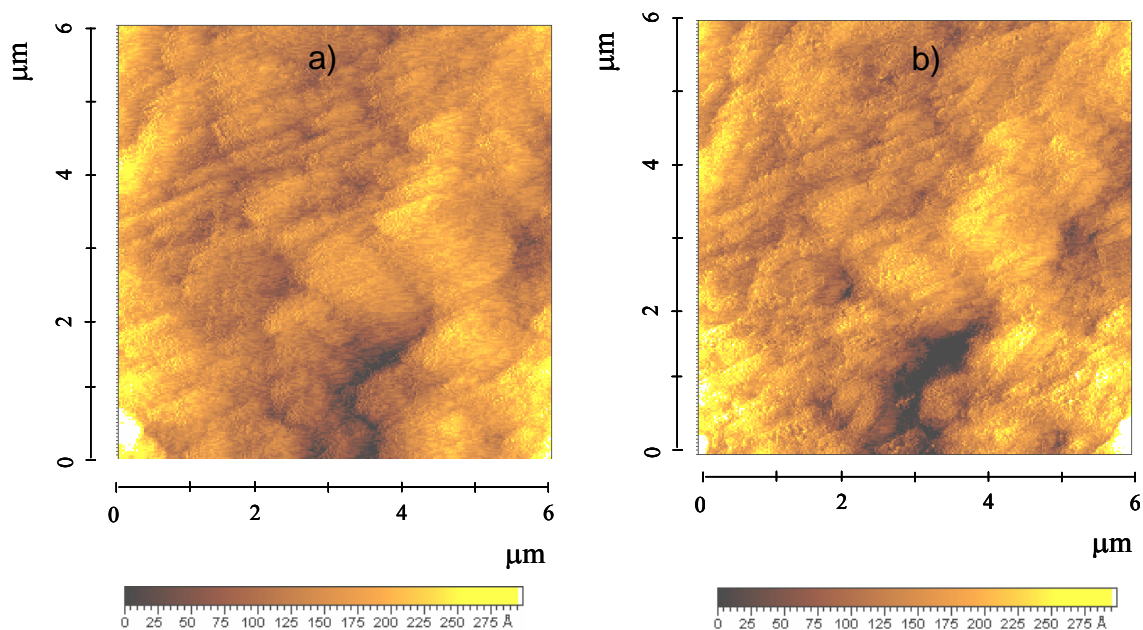


Figura 40. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el tratamiento electroquímico imponiendo un potencial de oxidación de -0.580 V vs SSE por un tiempo de 1000 segundos a la imagen obtenida después remover los óxidos de hierro mostrados en la figura 39 b. Las imágenes fueron obtenidas: a) al inicio (200 s, Escala de Z: 0 - 300 Å) y b) al final del tratamiento (1000 s, Escala de Z: 0 - 300 Å).

Este comportamiento electroquímico, es mejor observado cuando se impone un potencial de -0.570 V, por un tiempo de 1900 segundos a la microestructura de ferrita en contacto con el medio de boratos.

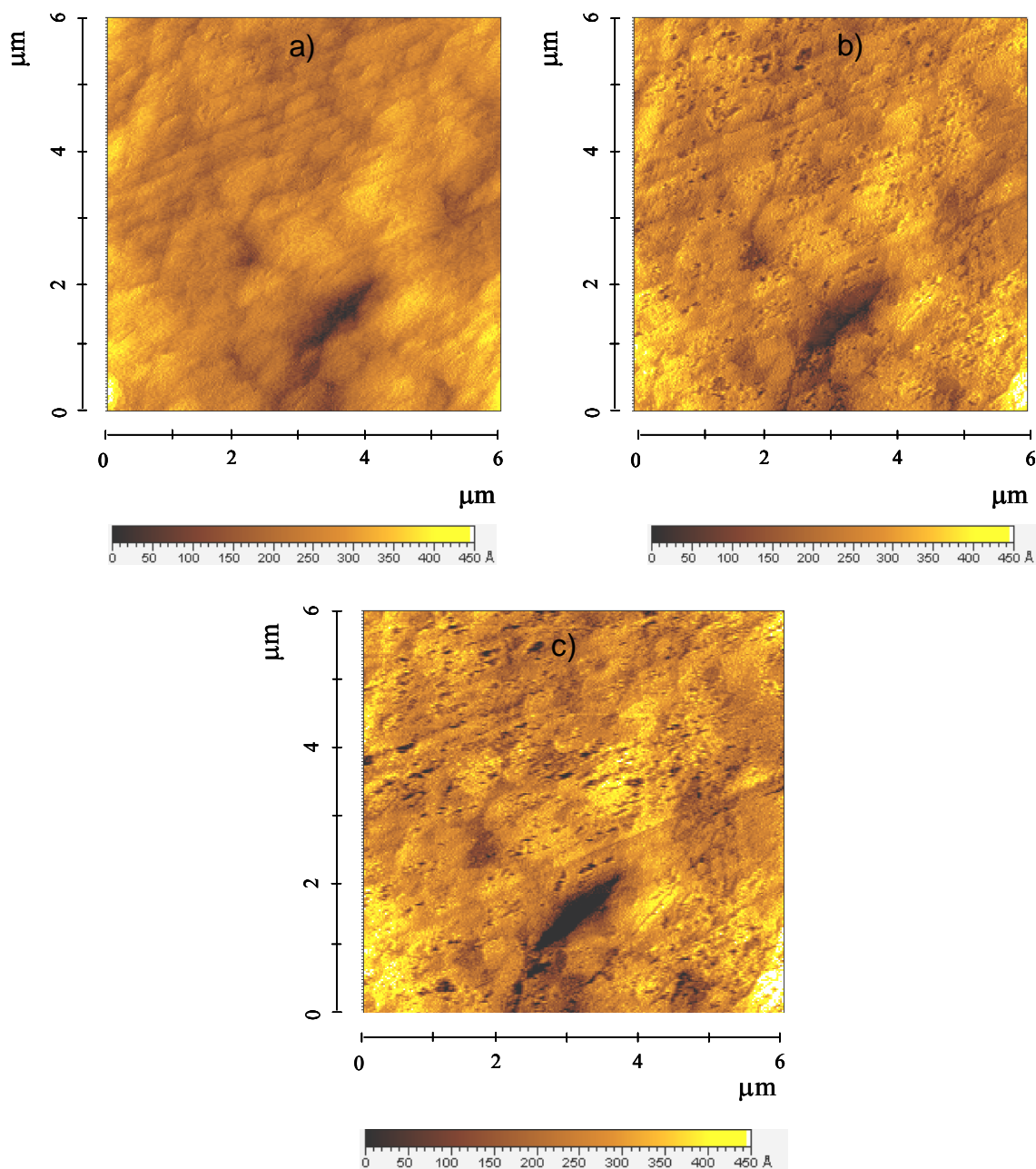


Figura 41. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el tratamiento electroquímico imponiendo un potencial de oxidación de -0.570 V vs SSE por un tiempo de 1900 segundos a la imagen obtenida después remover los óxidos de hierro mostrados en la figura 40b. Las imágenes fueron obtenidas: a) al inicio (200 s, Escala de Z: 0 - 450 Å), b) en un tiempo intermedio (1000s, Escala de Z: 0 - 450 Å) y c) al final del tratamiento (1900 s, Escala de Z: 0 - 450 Å).

En la figura 41, se muestran las imágenes típicas obtenidas a este potencial de oxidación, la primera es representativa de los tiempos iniciales de oxidación (figura 41a); mientras que las figura 41b y 41c, son representativas de tiempos característicos intermedios y finales, respectivamente. Inicialmente, el proceso de oxidación a este potencial (-0.570 V vs SSE, figura 41a), ocurre de forma muy similar que el sugerido cuando es utilizado un potencial de -0.580 V (figura 40). A diferencia de que en la figura 38a, la formación de los óxidos de hierro vía electroquímica, muestra una mejor cobertura y homogeneidad en la superficie de ferrita. Por otro lado, la formación de zonas claras es observada de nueva forma, exactamente en las mismas regiones mostradas en imágenes anteriores.

Al aumentar el tiempo de pulso del potencial (figura 41b), una definición más clara del mecanismo de oxidación para la fase de ferrita, es observado en esta figura; por un lado, se muestra la gran homogeneidad, compactación y pasividad del óxido de hierro formado internamente (magnetita); mientras que por otro, este óxido de hierro cubre gran parte de la superficie de ferrita en contacto con el medio de boratos. Es importante mencionar que la transición observada en las figuras 41a y 41b, podría ser indicativo de que al parecer existe un fenómeno de deshidratación de las películas formadas a este potencial. Debido a que en el primer caso, se observa la presencia de una película, con una consistencia no bien definida en la superficie del acero, con respecto a la mostrada en la imagen de la figura 41b. Por otro lado, se puede mencionar que durante este proceso de deshidratación que ocurre internamente, se incrementa la formación de imperfecciones de la película, que podrían ser asociadas a la formación de picaduras en la superficie. Este comportamiento podría estar asociado a que en estas imágenes, se está presentando un cambio en composición química de la película formada internamente. En este caso se podría proponer una transformación de un hidróxido de hierro a magnetita. Este mecanismo de oxidación, ha sido informado en la literatura, en la que se propone la formación de un hidróxido, como una etapa previa a la formación del óxido [83]. Es importante mencionar que en los estudios de corrosión, siempre se ha considerado que existe la dualidad entre la formación de un hidróxido o bien un óxido de hierro. Este hecho, no ha sido explicado satisfactoriamente en la literatura, para el proceso de corrosión de un sustrato metálico en contacto con un medio acuoso.

Además, este óxido de hierro presenta un espesor muy pequeño, debido a que es posible observar las líneas de pulido antes mencionado e indicadas en la figura 41b. Cabe señalar, que la formación de este óxido de hierro no es totalmente homogénea en esta superficie, debido que, además de la formación de zonas claras de mayor altura, existen algunos huecos en el crecimiento del óxido a este potencial. Algo importante de destacar, es que curiosamente la formación de zonas claras en esta imagen (figura 41b), están localizadas encima de estos huecos del óxido de hierro formado internamente. Probablemente, estas pequeñas imperfecciones en el crecimiento del óxido están relacionadas, con la presencia de algunas zonas activas que favorecen la formación de la maghemita, externamente. Estas hipótesis, son confirmadas en la figura 41c, en la cual se observa que existe una disminución de los huecos mostrados en la figura 41b, por un aumento en cobertura de las zonas claras ya mencionadas. Además, en estas figuras se observa un ligero incremento en el espesor de esta película (altura), respecto a la imagen mostrada en la figura 41b; observándose una superficie con mayor rugosidad.

En la figura 42, se muestran las imágenes típicas obtenidas del proceso de oxidación de la fase de ferrita (disolución – crecimiento), cuando un potencial -0.560 V vs SSE es impuesto por un tiempo de 1500 seg. Un hecho importante de señalar, es que las modificaciones superficiales obtenidas, son muy similares a las obtenidas en la figura 41; indicando que el mecanismo de oxidación de la ferrita, se lleva a cabo de forma similar que el obtenido en el caso anterior.

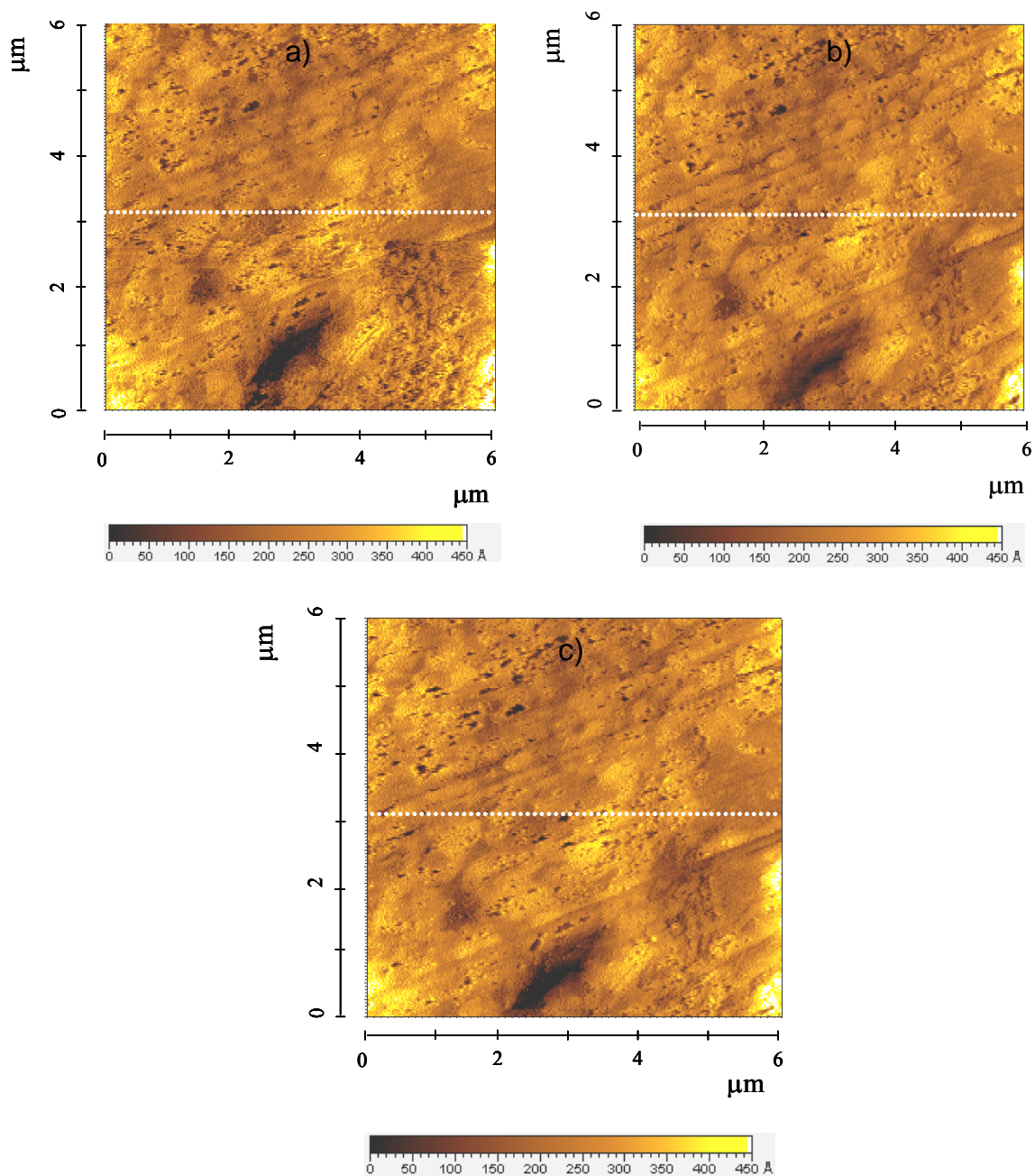


Figura 42. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el tratamiento electroquímico imponiendo un potencial de oxidación de -0.560 V vs SSE por un tiempo de 1500 segundos a la imagen obtenida después remover los óxidos de hierro mostrados en la figura 41b. Las imágenes fueron obtenidas: a) al inicio (200 s, Escala de Z: 0 - 450 Å), b) en un tiempo intermedio (900 s, Escala de Z: 0 - 450 Å) y c) al final del tratamiento (1500 s, Escala de Z: 0 - 450 Å).

Además la calidad de las imágenes obtenidas, permite validar la limpieza electroquímica considerada en este trabajo, antes de imponer un potencial de oxidación a esta superficie. Inicialmente (figura 42a), se observa en mayor predominancia la película de magnetita, con grandes propiedades de homogeneidad, estabilidad y con gran adherencia en la superficie de ferrita; además de las regiones correspondientes a la formación de la maghemita. Mientras que en la figura 42b, se observa una mejor definición de los óxidos de hierro formados potencioestáticamente.

A diferencia del caso anterior, se observa que el crecimiento de la maghemita empieza a ser más notorio por una mayor cobertura, en la superficie de ferrita. Para tiempos de oxidación mayor (figura 42c), claramente se observa la naturaleza en forma de bicapa de los diferentes óxidos de hierro, formados en esta superficie. Además, de observar un aumento en las propiedades pasivas de estas películas, debida a la gran homogeneidad que presentan los óxidos de hierro formados electroquímicamente.

Un hecho importante de señalar, es que al imponer potenciales de oxidación de -0.550 y -0.540 V vs SSE a la superficie de ferrita en contacto con el medio de boratos, se observó el mismo comportamiento electroquímico ya mencionado. Sin embargo, las imágenes obtenidas no fueron las adecuadas, debido a la presencia de una gran rugosidad en las superficies. Esta rugosidad, por un lado, se debe a que durante la renovación de la superficie de ferrita (utilizando un potencial de reducción), se presenta una malformación superficial cuando el límite de potencial se hace más positivo; mientras que por otro, probablemente un tiempo mayor de reducción sea requerido. A manera de ejemplo, en la figura 43 se muestran las imágenes obtenidas a estos potenciales de oxidación, en la cual se puede observar un aumento en el espesor de la película formada; así como también, una mayor predominancia en la formación de la maghemita, en la fase de ferrita. Este hecho, es mejor observado, comparando las imágenes mostradas en las figuras 41b y 42b, con las mostradas en la figura 43.

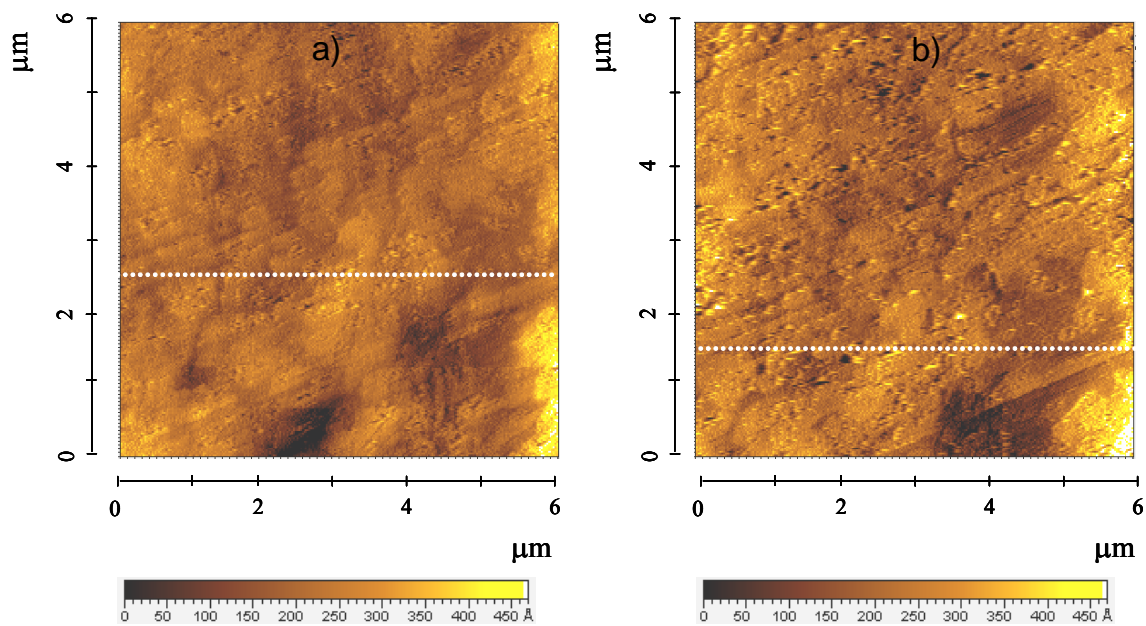


Figura 43. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el tratamiento electroquímico imponiendo los potenciales de oxidación de -0.550 y -0.540 V a la imagen obtenida después remover los óxidos de hierro mostrado en la figura 42b. Ambas imágenes fueron obtenidas al final del tratamiento: a) 1900 s, Escala de Z: 0 - 470 Å y b) 6000 s, Escala de Z: 0 - 470 Å.

Para corroborar las modificaciones superficiales, obtenidas al imponer diferentes potenciales de oxidación a la estructura de ferrita, en contacto con el medio corrosivo, a continuación se muestra un análisis de sección transversal de las imágenes obtenidas a través del tiempo, en el cual el potencial fue aplicado. Para ello, se establece una línea de referencia común en las imágenes mostradas en las figuras 39 a 43, manteniendo la misma posición y la misma región de la superficie. En la figura 44, se presenta las modificaciones en altura y grosor de la morfología observada, con el tiempo de oxidación utilizado, considerando las imágenes obtenidas al inicio (de lado izquierdo) y al final del tratamiento (del lado derecho). A excepción, de los últimos casos (última fila), en las cuales se muestra el análisis representativo de las imágenes obtenidas a los potenciales de -0.550 y -0.540 V. A manera de comparación, las figuras son desplegadas de arriba hacia abajo, conforme el potencial de oxidación se hace más positivo del potencial de corrosión. Las figuras

mostradas, fueron evaluadas a los siguientes potenciales de oxidación: -0.590, -0.580, -0.570, -0.560, -0.550 (parte izquierda) y -0.540 V (parte derecha).

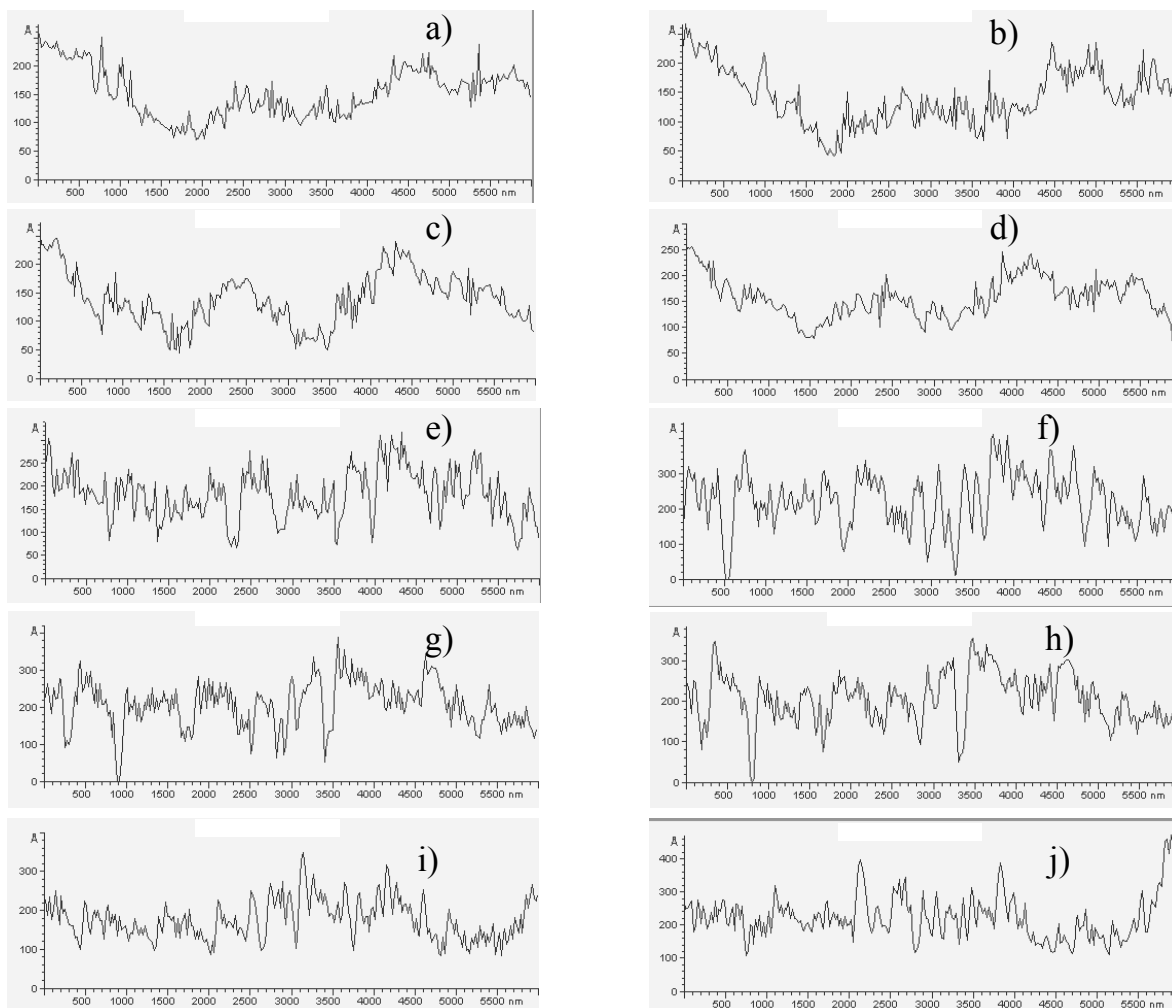


Figura 44. Análisis de sección transversal obtenidas a diferentes potenciales de oxidación de las imágenes mostradas en las figuras 39 a 43. a) y b) -0.590, c) y d) -0.580, e) y f) -0.570, g) y h) -0.560, i) -0.550 y j) -0.540 V vs SSE.

En la figura 44, es posible observar dos tipos de morfología superficial en las imágenes obtenidas para la fase de ferrita, al utilizar los diferentes potenciales de oxidación. Por un lado la morfología obtenida para los potenciales de -0.590 y -0.580 V (figuras 39 y 40), mientras que por otro, la obtenida para potenciales más positivos de

-0.580 V (-0.570, -0.560, -0.550 y -0.540 V, figuras 41 a 43). Estas modificaciones en topografía obtenidas en estas figuras, están relacionadas con las modificaciones en composición química, previamente observadas en las imágenes mostradas en las figuras 39 a 43. Como ya fue discutido anteriormente, en las imágenes mostradas en las figuras 39 y 40, únicamente existe la formación en mayor predominancia de la película de magnetita en la superficie de ferrita; observándose, la formación de un óxido con gran homogeneidad en la superficie, con gran rugosidad y con grandes propiedades pasivas. Este hecho es confirmado, por el análisis mostrado en la figura 44, para los potenciales de -0.590 y -0.580 V; considerando ambos casos (inicial y al final del tratamiento), en la cual se pueden observar morfologías muy similares en todas ellas, e indicando las grandes propiedades de pasividad de este óxido, debido a que no son obtenidas grandes modificaciones con los potenciales de oxidación utilizados.

Por otro lado, al utilizar un potencial de oxidación más positivo, la topografía antes mencionada es modificada totalmente, como se muestra en los siguientes casos para las tres últimas series de las figuras obtenidas (figuras 44e a 44j). En este caso, es posible observar que para estos potenciales, se obtiene una topografía más homogénea en la superficie de ferrita; indicando que al parecer el óxido formado internamente, es oxidado electroquímicamente para formar otro óxido en la parte externa de la superficie. Este mecanismo, promueve una disminución en la rugosidad, por un proceso de disolución del óxido formado externamente y en acuerdo con las imágenes mostradas, en las figuras 41 a 44.

Cabe señalar también que en estas imágenes, grandes modificaciones en altura, sólo son obtenidas para las regiones de menor altura, mostrado para los dos primeros casos (-0.590 y -0.580 V). Este hecho permite corroborar las suposiciones propuestas al inicio de esta sección, debido a que en la caracterización inicial, las zonas claras y de mayor altura, fueron asociadas directamente con la probable formación de maghemita. La formación de maghemita (zonas claras), en las primeras imágenes de caracterización, presentan ligeras modificaciones en altura con el potencial de oxidación utilizado, que permiten confirmar las suposiciones ya mencionadas. De esta forma, la formación de al menos dos óxidos de

hierro en la superficie de ferrita (fase del acero) en contacto con el medio de boratos, es consistente con lo sugerido anteriormente y en acuerdo a lo propuesto en la literatura.

Análisis de Rugosidad (RMS).

A continuación se discute el análisis para evaluar la rugosidad superficial de las imágenes obtenidas al estudiar el mecanismo de oxidación de la fase de ferrita, cuando diferentes potenciales de oxidación fueron utilizados. Este análisis es llevado a cabo al estimar un valor de desviación estándar en altura de cada una de las imágenes, obtenidas al inicio y al final del tratamiento potencioestático. Los datos más importantes en cada imagen están referidas a la altura mínima, máxima, la diferencia de éstas y la desviación estándar respecto a un valor de altura promedio (ver tabla). Los valores de altura mínima para cada potencial de oxidación, están sombreados según el caso. Para los dos primeros potenciales (-0.590 y -0.580 V vs SSE), se observa un ligero incremento en la altura mínima correspondiente a las imágenes obtenidas en la superficie de ferrita (figuras 39 y 40). Este ligero incremento, puede estar asociado a las propiedades de crecimiento del óxido de hierro visualizado internamente en las imágenes, cuyas características de cobertura son importantes. Estas propiedades protectoras de este óxido de hierro, también son reflejadas en los cambios observados en la altura máxima para ambos potenciales, cuyo incremento es pequeño.

Para el siguiente potencial de oxidación de -0.570 V vs SSE, se observa un incremento mayor en la altura mínima, respecto a lo observado en los casos anteriores; indicando el crecimiento de la magnetita. Sin embargo, se observa un incremento para el caso de la altura máxima, en comparación al obtenido a los potenciales anteriores, sugiriendo la formación de otro óxido de hierro en la superficie del acero. Este último presenta buen acuerdo con las imágenes topográficas observadas en la figura 41. El crecimiento de ambos óxidos de hierro se mantiene sin cambio alguno, para el siguiente potencial de oxidación (-0.560 V), en el cual se observa un incremento gradual en las alturas mínimas y máximas (espesor). Para los dos últimos potenciales utilizados (-0.550 y -0.540 V vs SSE), se observa un incremento más importante en las alturas mínimas y

máximas, en acuerdo con lo mencionado en la discusión de las imágenes mostradas en la figura 43.

Tabla 4. Análisis de rugosidad de las imágenes mostradas en las figuras 39 a 43, para una superficie de ferrita al imponer diferentes potenciales de oxidación.

Potencial	Mínima altura (Å)	Máxima altura (Å)	Diferencia	RMS rugosidad
-0.590 inicio	414.27	461.36	47.09	4.95
final	415.63	453.43	37.80	4.85
-0.580 inicio	425.16	464.38	39.23	4.79
final	440.07	495.23	55.15	5.47
-0.570 inicio	480.24	534.49	54.25	6.28
final	499.82	582.09	82.28	8.30
-0.560 inicio	490.92	563.04	72.13	7.43
final	500.93	564.12	63.19	7.03
-0.550	556.67	632.69	76.02	6.60
-0.540	686.73	768.24	81.51	8.10

Otro punto importante de mencionar, es el relacionado con las variaciones obtenidas respecto a la diferencia de la altura máxima y la mínima, de las imágenes analizadas. Estas variaciones son mostradas en la tabla 4 para cada potencial de oxidación, considerando al inicio y al final del potencial impuesto, según el caso. Para los dos primeros potenciales (-0.590 y -0.580 V), se observa un ligero incremento en la diferencia de alturas, con la excepción del primer caso. Por otro lado, para un potencial de -0.570 V el cambio es más importante al inicio y al final del tratamiento (54.25 a 82.28 Å), ya que para los casos restantes sólo se observa ligeras diferencias en altura. Esto último puede ser debido al crecimiento del segundo óxido de hierro a este potencial, discutido anteriormente. Aunado a lo anterior, se observan ligeras variaciones de altura, para los dos últimos casos. Estos hechos sugieren la presencia de un proceso de disolución del óxido de hierro formado externamente, como se había propuesto en la discusión de las imágenes de las figuras 39 a 43. Finalmente las variaciones en las medidas de rugosidad, proporcionadas por los valores

de RMS, indican un incremento en la rugosidad de la superficie de ferrita, conforme el potencial de oxidación es más positivo. Cabe señalar que el incremento de este valor se lleva a cabo de forma gradual, aunque en algunos casos se observan ligeras disminuciones.

3.3.3.2. b. Identificación de la fase de perlita.

En la figura 45, se muestran las imágenes típicas obtenidas al inicio de la caracterización del acero al carbono 1018 en un medio de boratos, utilizando la técnica de ECSTM. En estas imágenes, se observa una región interna de color oscura (menor altura), rodeada por dos zonas claras (mayor altura), representativas de la oxidación superficial del acero por el medio. En esta figura, se observa la presencia de una superficie con una morfología bien definida (tipo laminar). Las características mostradas en estas imágenes, están de acuerdo a las mostradas en la figura 31, justificando la asignación de la estructura de perlita, a las imágenes mostrados en la figura 45.

Cabe señalar que la rugosidad observada en las imágenes de la figura 45, es la responsable del mecanismo de oxidación que ocurre superficialmente y característicos de esta fase. Así mismo, es posible proponer la formación de un óxido internamente en la superficie en estudio, con grandes propiedades de adherencia y altamente pasivo. Es importante señalar, que la formación de este óxido puede ser asociado con la magnetita, debido a que en la literatura se ha informado, que de los diferentes óxidos que pueden ser formados, éste muestra mejores propiedades pasivas, en comparación con la maghemita (ver abajo). De esta manera, la imagen mostrada en la figura 45b, se tomará como imagen de referencia, para estudiar la influencia de diferentes potenciales de oxidación en esta fase del acero.

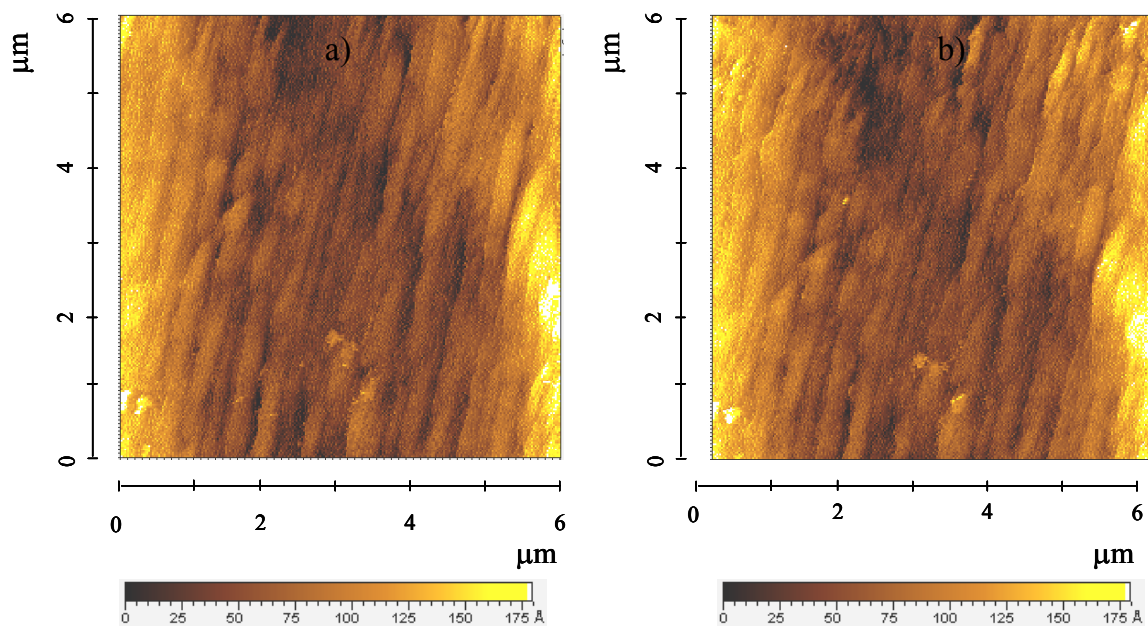


Figura 45. Imágenes topográficas obtenidas durante la caracterización del acero en un medio de boratos con $\text{pH} = 7.8$, por ECSTM. Escala de Z: a) y b) 0-180 Å.

Influencia del potencial de oxidación.

A partir del potencial de corrosión ya mencionado para esta interfase de acero al carbono 1018 en un medio de boratos (-0.735 V vs SSE), los potenciales de oxidación seleccionados se encuentran muy cercanos al potencial de corrosión. Por otro lado, debido a que el potencial bias utilizado en la obtención de las imágenes considera el potencial de la punta y la muestra, se considera que la utilización de estos potenciales no interfiere en la calidad de las imágenes.

En la figura 46, se muestran las imágenes típicas obtenidas al imponer un potencial de -0.730 V vs SSE (cercano del potencial de corrosión), por un tiempo de 2000 seg. Las imágenes mostradas, son representativas de tiempos de oxidación cortos (menores a 200 seg, figura 46a) y los correspondientes a tiempos largos de oxidación (cercano al final del tratamiento). Es importante mencionar, que a este potencial impuesto, fue posible observar en el bipotenciostato, una ligera corriente anódica de $\approx 0.6 \mu\text{A}$. Esta pequeña corriente de oxidación, modifica la morfología de las imágenes mostradas en la figura 45.

Observándose, por un lado, un adelgazamiento del arreglo laminar de la fase de perlita en estudio y por otro, un ligero incremento en la altura de las imágenes, asociado al crecimiento del óxido en la superficie. Algo importante de mencionar en estas imágenes (figura 46), es la morfología obtenida en el crecimiento del óxido en forma de agujas, en la superficie del sustrato.

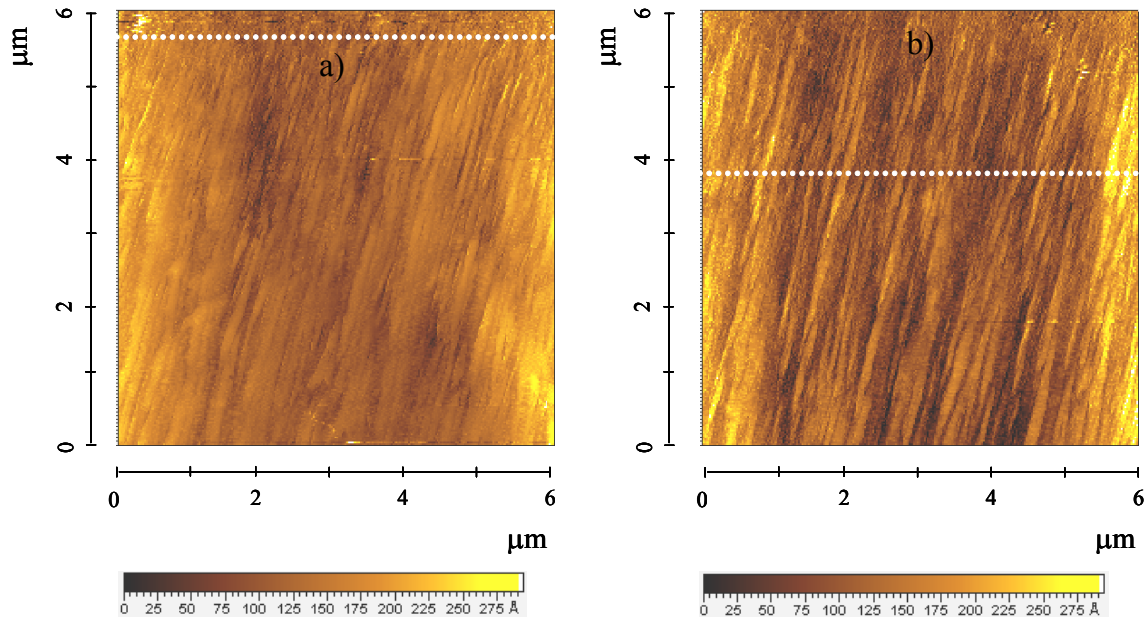


Figura 46. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el tratamiento electroquímico imponiendo un potencial de oxidación de -0.730 V vs SSE por un tiempo de 2000 segundos a la imagen mostrada en la figura 45b. Las imágenes fueron obtenidas: a) al inicio (200 s, Escala de Z: 0 - 295 Å) y b) al final del tratamiento (2000 s, Escala de Z: 0 - 295 Å).

Esta transición mostrada, en el adelgazamiento del arreglo periódico, probablemente presenta una relación directa con el crecimiento del óxido vía electroquímica. En este caso se propone que la disminución en el ancho de canal, es lograda por la oxidación preferencial de uno de los componentes de la perlita, permitiendo el crecimiento en altura del óxido y provocando, un realce preferente en las zonas donde crece el óxido, revelándose el arreglo estructural de la perlita. En este caso, de los componentes presentes en la perlita, la ferrita ($\text{Fe-}\alpha$) es más susceptible de oxidarse, en comparación con la cementita.

Tomando en cuenta lo anterior, se puede proponer que la formación de estas regiones claras (mayor altura), corresponde al crecimiento vía electroquímica, de otro óxido en la ferrita presente en la fase de perlita. Mientras que las zonas oscuras de menor altura, son debidas por un lado a la cementita (componente de la perlita) y por otro al óxido de hierro formado internamente y observado en las figuras 34 y 45. Para corroborar las modificaciones superficiales, obtenidas al imponer diferentes potenciales de oxidación a la estructura de perlita en contacto con el medio corrosivo, a continuación se muestra un análisis de sección transversal de las imágenes obtenidas a través del tiempo, durante el cual el potencial fue aplicado. Para ello, se establece una línea de referencia común en todas las imágenes (mostrada en las figuras 46, 48 a 50), manteniendo la misma posición y la misma región de la superficie. En la figura 47 se presenta las modificaciones en altura y grosor de la morfología observada, con el tiempo de oxidación utilizado, considerando las imágenes obtenidas al inicio (de lado izquierdo) y al final del tratamiento (del lado derecho). A manera de comparación, las figuras son desplegadas de arriba hacia abajo, conforme el potencial de oxidación se hace más positivo del potencial de corrosión. Las figuras mostradas, fueron evaluadas a los siguientes potenciales de oxidación: -0.73, -0.71, -0.70, -0.69 y -0.67 V.

Para el primer caso (-0.73 V, figuras 47a y 47b), al inicio y al final del tratamiento electroquímico, es posible observar ligeras modificaciones en altura en ambos casos. Sin embargo, respecto a la imagen mostrada en la figura 45, se observan grandes cambios en rugosidad en la superficie (morfología), por la formación de un arreglo alternado con características acidulares en forma de agujas. En este caso, se propone que existe la formación de dos óxidos de hierro en la superficie del acero, uno formado internamente y otro formado externamente. La diferencia en ambos, es que el primer óxido crece de una forma más homogénea, más compacta y con propiedades pasivas, mientras que el segundo, es una consecuencia del primer óxido; resultando en un aumento de espesor y poco homogéneo, de acuerdo a lo observado para la fase de perlita (figura 46b, formación de agujas).

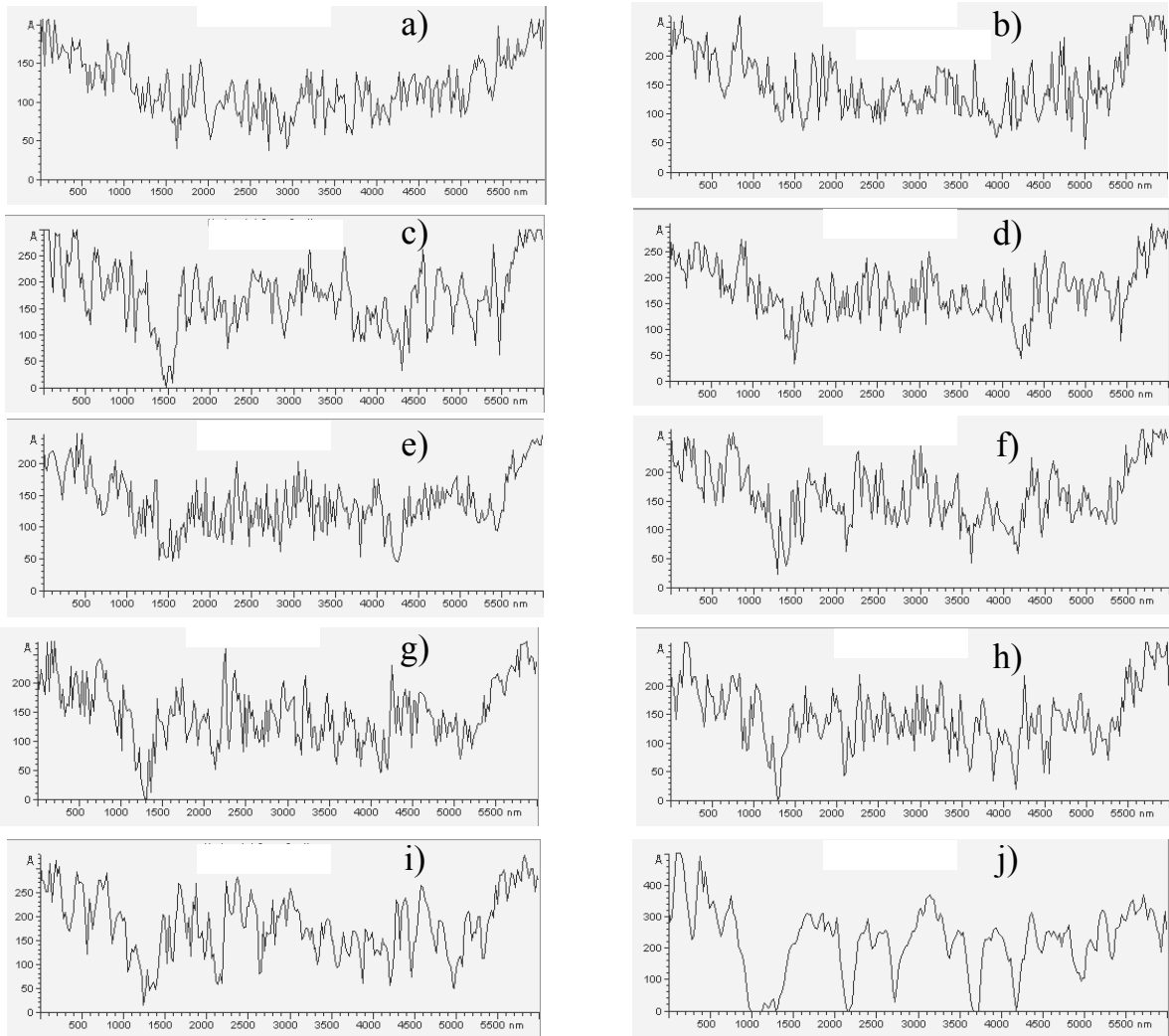


Figura 47. Análisis de sección transversal obtenidas a diferentes potenciales de oxidación de las imágenes mostradas en las figuras 46, 48 a 50. a) y b) -0.73 , c) y d) -0.71 , e) y f) -0.70 , g) y h) -0.69 e i) y j) -0.67 V vs SSE.

Estas observaciones, están en acuerdo con los estudios informados en la literatura, en los cuales se ha propuesto que el óxido de hierro formado internamente corresponde a la magnetita, mientras que el óxido formado externamente corresponde a la maghemita. [32,78-81] Es importante señalar que estos trabajos han sido llevados a cabo utilizando como substrato un hierro policristalino, en medio de boratos; sin embargo, la caracterización propuesta en este trabajo, es obtenida para un acero al carbono 1018. De esta manera, el tipo de caracterizaciones utilizando la técnica de ECSTM en hierro

policristalino, permitirá correlacionar y entender el mecanismo de oxidación de una de las fases constituyentes del acero.

Una vez propuesto, el mecanismo de oxidación de la fase perlita y la formación de al menos dos óxidos de hierro en esta superficie en medio de boratos, es necesario soportar estas suposiciones acelerando el mecanismo de oxidación ligeramente. Inicialmente, se consideró realizar una limpieza electroquímica (imponiendo un potencial de reducción) de los óxidos de hierro formados superficialmente, debido a que en la literatura se ha propuesto que los óxidos de hierro son reversibles. Sin embargo, tomando en consideración que la reversibilidad de los óxidos de hierro formados superficialmente en la fase de perlita, son modificadas por las características de esta microestructura (ver caracterización inicial), se decidió estudiar únicamente el proceso de oxidación. Para ello, se utilizan otros potenciales de oxidación en forma continua, con incrementos graduales que no modifiquen en gran magnitud la superficie de perlita en estudio.

Cuando un potencial de -0.720 V , es impuesto por un tiempo de 500 segundos a la estructura de perlita (no mostrada), no son observados grandes cambios en morfología. Sin embargo, se alcanza observar un ligero incremento en altura y una definición más clara del arreglo periódico en forma de agujas, dado por el crecimiento electroquímico de forma preferencial, de este óxido, en la fase de ferrita (presente en la perlita). Este comportamiento electroquímico, también es observado cuando un potencial de -0.710 V , es impuesto a la superficie de perlita en contacto con el medio de boratos. En la figura 48, se muestran las imágenes más representativas obtenidas a este potencial de oxidación, la primera representativa de los tiempos iniciales de oxidación (figura 48a); mientras que en la figura 48b, la obtenida casi al final del tratamiento potencioestático. A tiempos iniciales de oxidación (-0.710 V vs SSE , figura 48a), es posible observar una ligera modificación en las condiciones superficiales mostradas en las figuras 45 y 46, por la aparición de una hendidura pronunciada (figura 48a). Esta imperfección observada en la fase de perlita, puede ser debida por un lado al pulido mecánico de la superficie, o bien porque este potencial de oxidación, es suficiente para observar la oxidación de esta región (ver abajo). Por otro lado, se observa un aumento en la intensidad de zonas claras, respecto a las

imágenes obtenidas en la figura 46, así como también un aumento en el tamaño de dichas zonas, disminuyendo la morfología de tipo agujas en la superficie. En este comportamiento, se observa una tendencia a aumentar el grosor del arreglo periódico, por una coalescencia del óxido formado externamente.

Al aumentar el tiempo de pulso de potencial, figura 48b, se observa un proceso de disolución superficial, debida a que las zonas blancas se ven disminuidas para este tiempo de oxidación, obteniéndose, un aumento en la rugosidad de la superficie de perlita. Las modificaciones superficiales, obtenidas en estas imágenes (figura 48a y 48b), permiten establecer que el proceso de disolución observado únicamente se lleva a cabo para la película de óxido formado externamente. Este proceso de disolución, presenta buen acuerdo con los estudios informados en la literatura, para un sustrato de hierro en medio de boratos [32,78-81]. En estos trabajos se ha establecido, que al utilizar potenciales de oxidación cercanos al potencial de corrosión, existe un proceso de disolución de los óxidos de hierro formados potencioestáticamente [32,79-81]. Los procesos de crecimiento y disolución observados a este potencial de oxidación, presentan buen acuerdo con las modificaciones en altura mostradas en el análisis de sección transversal (figuras 47c y 47d).

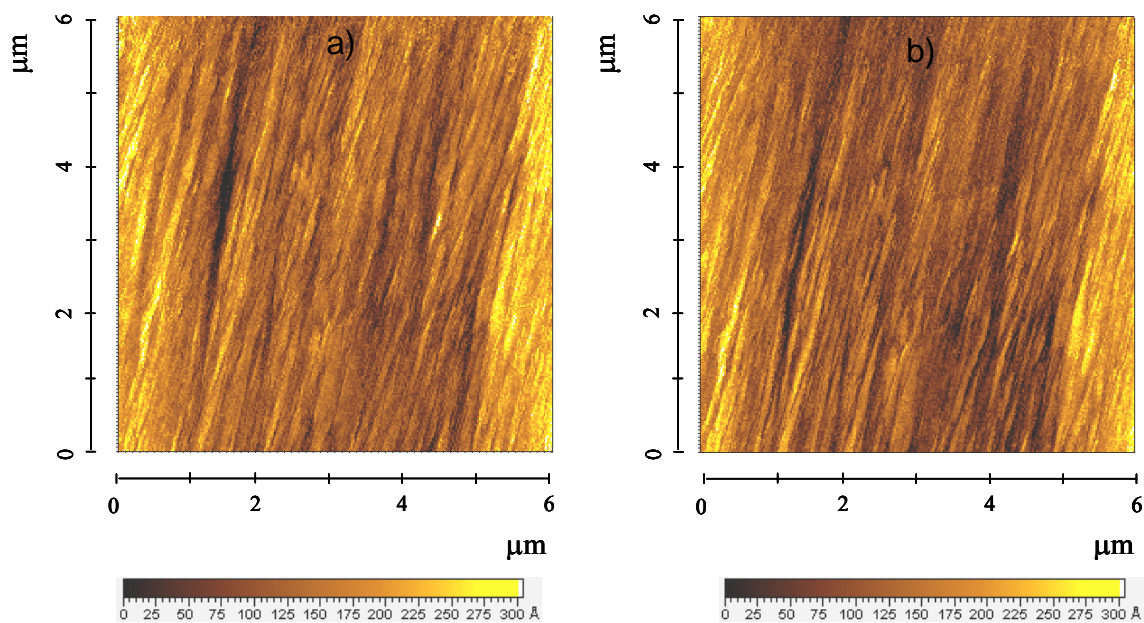


Figura 48. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el tratamiento electroquímico imponiendo un potencial de oxidación de -0.710 V vs SSE por un tiempo de 700 segundos a la imagen mostrada en la figura 46b. Las imágenes fueron obtenidas: a) al inicio (200 s, Escala de Z: 0 - 305 Å) y b) al final del tratamiento (700 s, Escala de Z: 0 - 305 Å).

Este comportamiento mostrado (oxidación-disolución), en la formación de la película pasiva de productos de corrosión, es mejor visualizado cuando el potencial de oxidación empleado es de -0.700 V vs SSE por un tiempo de 1000 segundos.

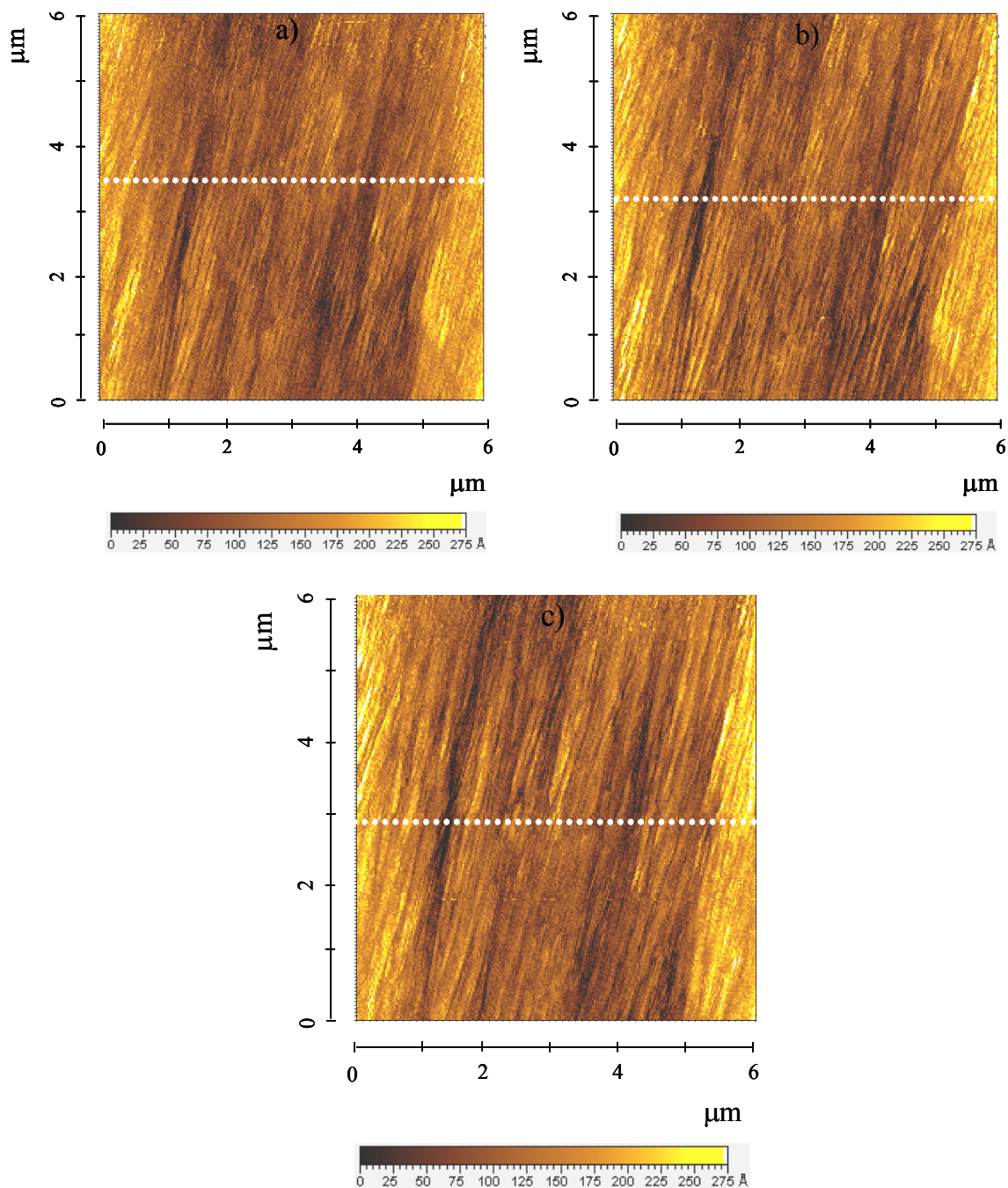


Figura 49. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el tratamiento electroquímico imponiendo un potencial de oxidación de -0.700 V vs SSE por un tiempo de 1000 segundos a la imagen mostrada en la figura 48b. Las imágenes fueron obtenidas: a) al inicio (200 s, Escala de Z: 0 - 275 Å), en un tiempo intermedio (600 s, Escala de Z: 0 - 275 Å) y c) al final del tratamiento (1000 s, Escala de Z: 0 - 275 Å).

En la figura 49 se muestran las imágenes típicas obtenidas durante la imposición de este potencial de oxidación, en las cuales se observa una variación en alturas hasta encontrar un estado estacionario. Esta variación de alturas, se encuentra en menor magnitud, que la obtenida para un potencial de -0.710 V. En estas figuras 49a, 49b y 49c, se observa que la formación de la película formada externamente (probablemente maghemita), se ve impedida por un proceso de disolución de este óxido de hierro. La formación externa de este óxido, empieza a adquirir una forma más compacta, debido a que no existe cambio significativo en la cinética de crecimiento de estos óxidos de hierro. Este proceso de coalescencia, es mejor identificado en el análisis de sección transversal mostrado en las figuras 47e y 47f, al inicio y principalmente al final del tratamiento potenciostático.

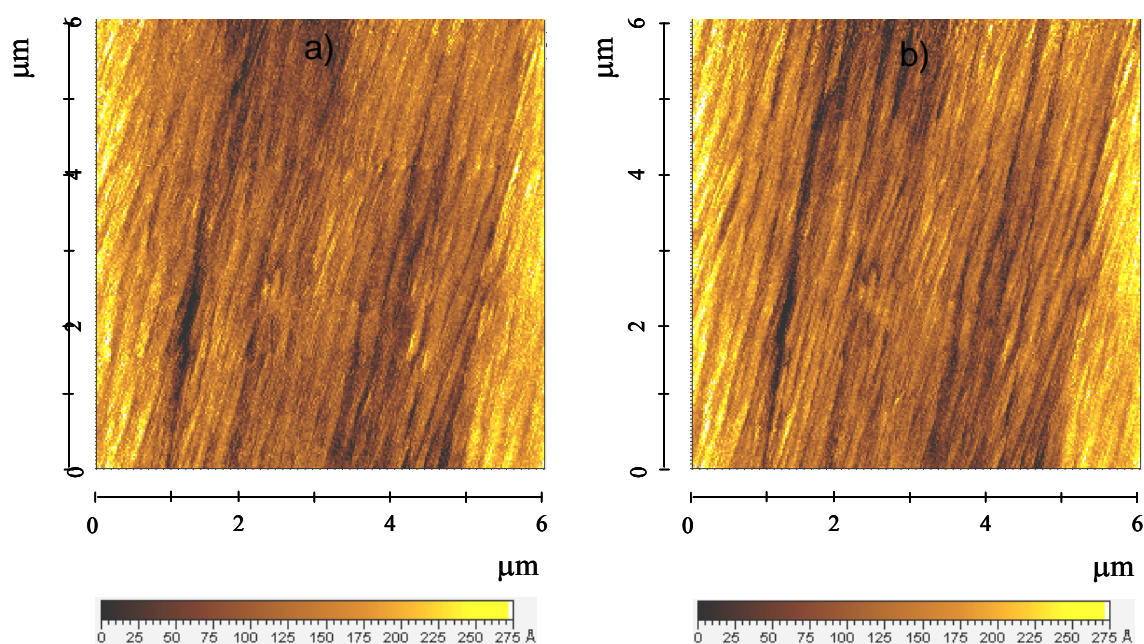


Figura 50. Imágenes topográficas obtenidas por ECSTM, durante el tratamiento electroquímico imponiendo un potencial de oxidación de -0.690 V vs SSE por un tiempo de 600 segundos a la imagen mostrada en la figura 49c. Las imágenes fueron obtenidas: a) al inicio (200 s, Escala de Z: 0 - 275 Å) y b) al final del tratamiento (600 s, Escala de Z: 0 - 275 Å).

En la figura 50 se muestran las imágenes típicas del proceso de oxidación de la perlita a -0.690 V vs SSE, en las cuales es posible observar las mismas modificaciones superficiales ya mencionadas para un potencial de -0.700 V vs SSE. Inicialmente (figura 49a), se presenta un proceso de disolución de la película formada externamente, obteniéndose una gran rugosidad en la superficie. Mientras que en la figura 49b, se observa una mejor definición de los óxidos de hierro, formados potencioestáticamente. Este hecho es confirmado en las figuras 47e y 47f, por un incremento en el ancho del arreglo alternado, al inicio y al final de la prueba potencioestática.

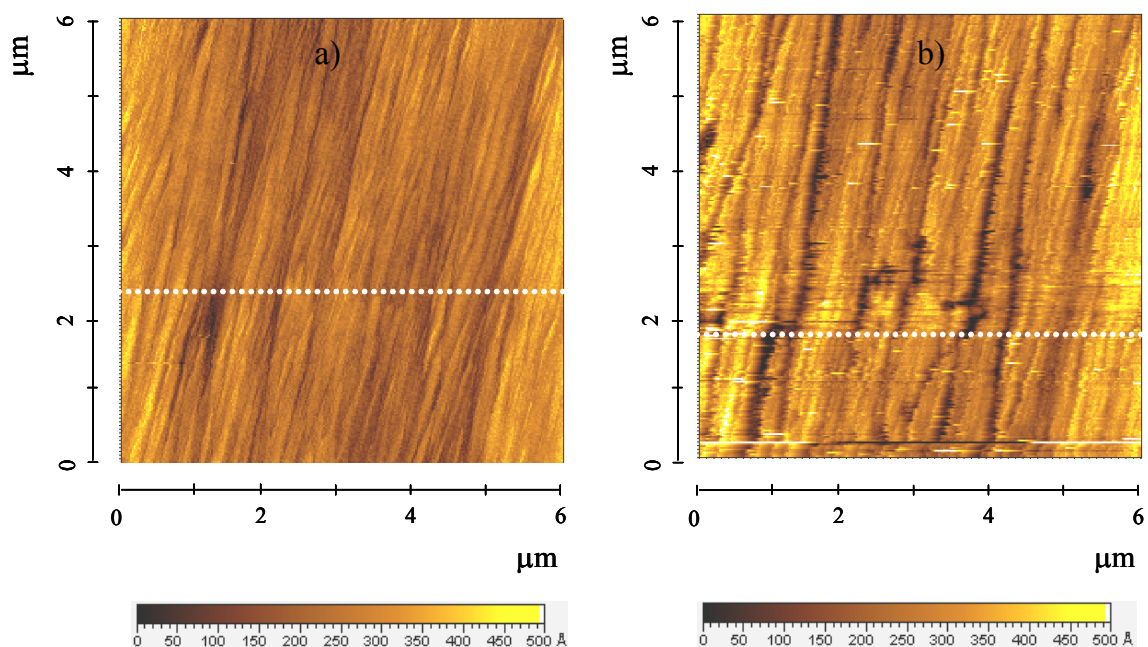


Figura 51. Imágenes obtenidas por ECSTM, durante el tratamiento electroquímico, imponiendo un potencial de oxidación de -0.670 V vs SSE por un tiempo de 600 segundos a la imagen mostrada en la figura 50b. Las imágenes fueron obtenidas: a) al inicio (200 s, Escala de Z: 0 - 500 Å) y b) al final del tratamiento (600 s, Escala de Z: 0 - 500 Å).

Cabe señalar también que en esta figura se observa un incremento en el número de regiones que muestran un proceso de disolución importante, por la presencia de diferentes zonas que muestran diferentes mínimos de altura. Estas modificaciones obtenidas en la fase de perlita, indican que durante el crecimiento del óxido, formado externamente vía electroquímica, se existen simultáneamente procesos decrecimiento y disolución en la

superficie. En este caso, se obtiene un ligero incremento en altura en algunas regiones, mientras que en otras una disminución por la disolución de la película.

Al imponer potenciales de -0.680 y -0.670 V vs SSE, se observan los mismos cambios propuestos para un potencial de -0.690 V, obteniéndose un grado de compactación mayor y una gran estabilidad de la superficie. Por tal motivo, en la figura 51, se muestran las imágenes obtenidas al imponer un potencial de -0.670 V, a la fase de perlita en un medio de boratos. Un hecho importante de señalar es que al imponer un potencial de -0.670 V vs SSE, se observa que el crecimiento del óxido predomina en comparación con el proceso de disolución. Sin embargo, la imagen obtenida al final del tratamiento, mostró la presencia de algunas señales de ruido. El ruido obtenido en estas imágenes son debidas a la velocidad de crecimiento del óxido observado a este potencial, y no a la inestabilidad de la punta. A manera de ejemplo en la figura 51, se muestran las imágenes obtenidas a este potencial, en la cual se puede observar el cambio abrupto en el espesor de la película formada. Así mismo, se puede observar un crecimiento homogéneo, del óxido formado externamente.

De esta manera, el comportamiento aquí descrito, utilizando diferentes potenciales de oxidación, permite confirmar la formación de un óxido de hierro (probablemente maghemita), con propiedades diferentes al obtenido al inicio de esta caracterización. Esta diferencia, es asociada principalmente por el ancho del arreglo laminar, formado en ambos casos. Para el caso de la presencia probable de magnetita, este ancho es mayor (como es mostrado en la figura 34 y 45), respecto al obtenido en la figura 51. Además, cuando se lleva a cabo la formación probable de la maghemita en la superficie de perlita (figura 51), se observa la presencia de diferentes regiones con un mínimo de altura, lo cual no es observado en la formación de la magnetita. Estas diferencias, son debidas a las diferentes propiedades pasivas (adherencia) de los diferentes óxidos de hierro, resultando que las propiedades de la maghemita, son más pobres que las obtenidas para el caso de la magnetita. En este caso, se propone que la oxidación superficial de un acero, sigue un modelo de bicapa en acuerdo con estudios previos realizados sobre hierro policristalino informados en la literatura.

Análisis de Rugosidad (RMS).

A continuación se discute el análisis para evaluar la rugosidad superficial de las imágenes obtenidas al estudiar el mecanismo de oxidación de la fase de perlita, cuando diferentes potenciales de oxidación fueron utilizados. Este análisis es llevado a cabo al estimar un valor de desviación estándar en altura de cada una de las imágenes, obtenidas al inicio y al final del tratamiento potencioestático. Los datos más importantes en cada imagen están referidas a la altura mínima, máxima, la diferencia de éstas y la desviación estándar respecto a un valor de altura promedio (ver tabla 5). Los valores de altura mínima para cada potencial de oxidación, están sombreados en todos los casos.

A diferencia del análisis de los óxidos de hierro formados superficialmente para una fase de ferrita, el análisis obtenido para la fase de perlita es ligeramente diferente. Inicialmente, se observa un incremento importante tanto en la altura mínima como máxima para los dos primeros potenciales de oxidación, de 197.84 a 314.75 y 228.6 a 367.92, respectivamente; indicando el crecimiento de un óxido en gran proporción. Para los siguientes casos, sólo se observan ligeros incrementos en la altura mínima y máxima, conforme el potencial de oxidación es más positivo. Es importante señalar, que para un potencial impuesto de -0.670 V, se obtienen las siguientes modificaciones superficiales, primero una disminución en la altura mínima respecto al incremento observado en los casos anteriores; mientras que por otro, se observa un incremento muy importante en las zonas de mayor altura. Este mecanismo de oxidación sugiere que algunas partes presentan un proceso de disolución, mientras que otras partes incrementan su espesor.

Por otro lado, las variaciones obtenidas en altura también son reflejadas en las correspondientes medidas de diferencia de los máximos y mínimos. En este caso primero se observa un incremento, seguida por una disminución, hasta alcanzar valores similares. Sin embargo para el último caso, se observa de manera importante la diferencia de alturas, originada por la formación de regiones máximas y mínimas en acuerdo a lo mencionado anteriormente. Finalmente, la variación del término de rugosidad de estas superficies de perlita, se mantienen dentro del mismo orden, sugiriendo la formación de una superficie no

tan rugosa. Excepto para el último caso al final de la prueba potencioestática, debido a que la fase de perlita es oxidada en gran magnitud, observándose un incremento importante en este dato.

Tabla 5. Análisis de rugosidad de las imágenes mostradas en las figuras 46, 48 a 51, para una superficie de perlita al imponer diferentes potenciales de oxidación.

	Mínima altura (Å)	Máxima altura (Å)	Diferencia	RMS rugosidad
-0.730 inicio	197.83	228.60	30.71	4.35
final	259.56	303.79	44.23	5.34
-0.710 inicio	314.75	367.92	53.17	5.74
final	327.58	368.58	41.00	5.71
-0.700 inicio	328.41	363.85	35.44	4.92
final	357.42	398.17	40.76	5.43
-0.690 inicio	373.52	416.64	43.12	5.38
final	375.88	424.91	49.03	5.66
-0.670 inicio	389.93	438.21	48.27	6.48
final	286.51	611.76	325.25	11.13

La rugosidad estimada para ambas superficies de ferrita y perlita, se encuentran dentro del mismo orden en ambos casos, para potenciales de oxidación no tan positivos. Así mismo al incrementar el proceso de oxidación se observa un cambio en la rugosidad de estas superficies. Estos hechos presentan buen acuerdo con lo sugerido en la descripción de las imágenes para cada caso.

Una vez propuesto el mecanismo de corrosión, para una superficie de acero al carbono 1018 en un medio de boratos, una representación esquemática puede ser propuesta para describir este fenómeno. En este caso, se puede proponer un mecanismo muy particular de cada fase, en acuerdo al análisis realizado a partir de las imágenes obtenidas, durante su caracterización; considerando, la formación de dos óxidos de hierro diferentes conocidos como la magnetita y maghemita, en la superficie de cada microestructura.

3.3.3.3. Mecanismo de oxidación propuesto para la interfase de acero al carbono 1018 en un medio de boratos.

Ferrita

En la figura 52, se muestra una representación gráfica del mecanismo de corrosión, de una microestructura de ferrita en contacto con una solución acuosa de boratos a partir de las imágenes obtenidas en las figuras 38 a 43. La primera etapa de este mecanismo, considera la presencia de una superficie de forma irregular, pero con una morfología superficial del acero. Posteriormente, existe el crecimiento nodular de productos de corrosión en la fase de ferrita (etapa 1), con la formación subsiguiente de diferentes tamaños de grano en esta superficie (etapa 2). Este hecho es promovido por un proceso de coalescencia de los nódulos formados en la etapa anterior, obteniéndose la formación de otros con un ancho mayor. Estos hechos, son observados cuando potenciales de oxidación de -0.590 y -0.580 V son utilizados, promoviendo la formación predominante de magnetita, en la superficie de ferrita con grandes propiedades pasivas y gran adherencia (etapa 2).

Finalmente, al imponer un potencial de oxidación más positivo (mayores a -0.580 V), la formación de la maghemita en la parte externa de la película, es mejor observada (etapa 3); iniciando por la formación de una estructura tipo irregular, e incrementando la cobertura de este óxido, conforme el potencial de oxidación es más positivo (etapa 4). Así mismo, el análisis de sección transversal de las imágenes obtenidas, mostrado en la figura 44, permite confirmar un cambio en la morfología superficial asociado con la formación de dos óxidos de hierro diferentes en la fase de ferrita. En la figura 39, se considera la formación de la maghemita en algunas regiones de la superficie, e indicadas en las etapas 1 y 2.

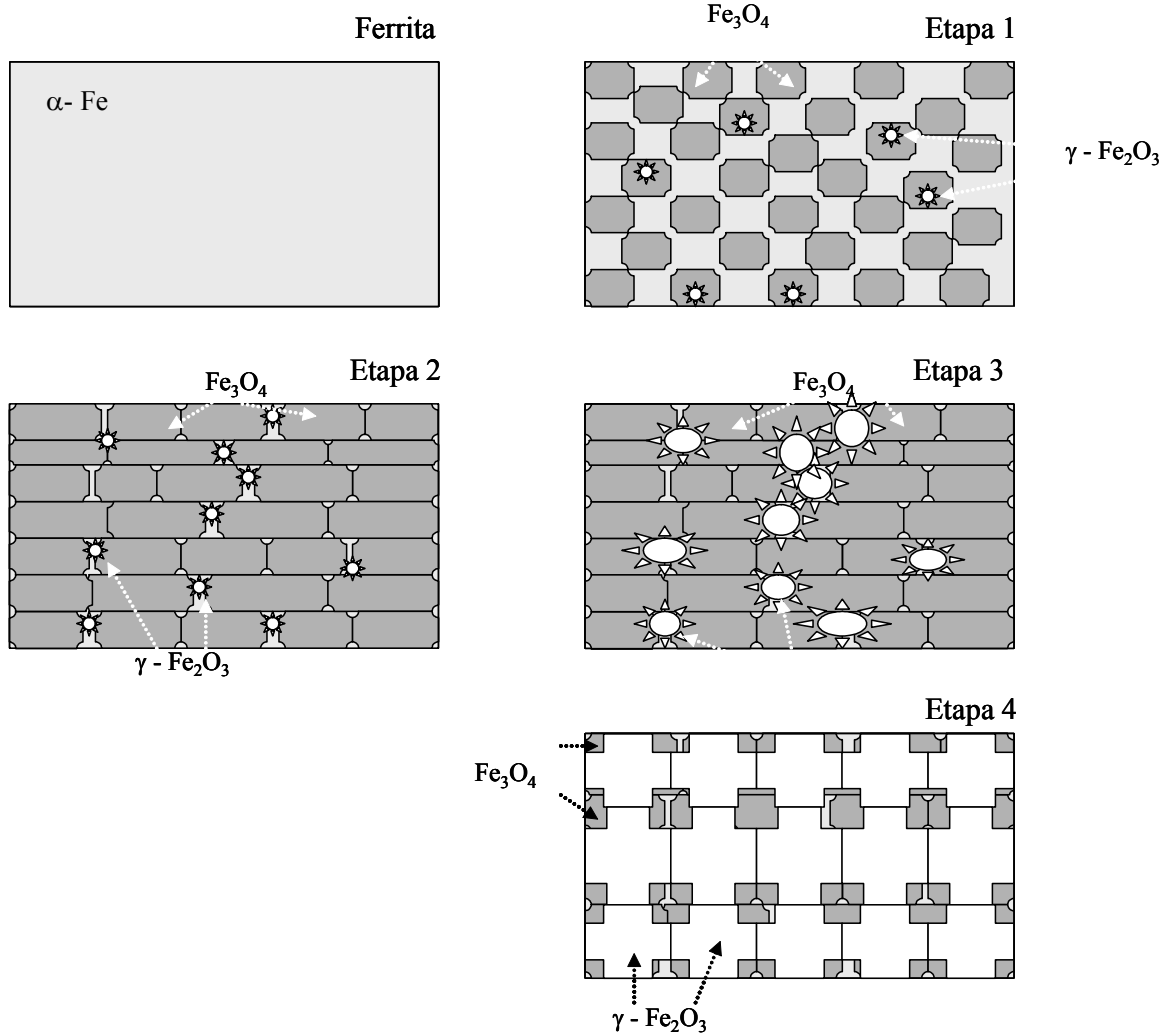


Figura 52. Representación esquemática del mecanismo de oxidación de la fase de ferrita, en un acero al carbono 1018 en un medio de boratos.

Perlita

En la figura 53 se muestra una representación gráfica del mecanismo de oxidación vía electroquímica, de una microestructura de perlita en contacto con una solución acuosa de boratos. La primera etapa de este mecanismo, considera la presencia de la fase perlita, con un arreglo alternado característico y bien definido. En esta etapa, se considera que puede existir una oxidación interfacial inmediata de esta fase, al estar en contacto con el medio corrosivo; obteniéndose, un incremento en el ancho del arreglo alterno de esta fase (etapa 2). Cuando se impone un potencial de oxidación, se observa un cambio superficial en

la fase de perlita, debido a la oxidación predominante de uno de los constituyentes del acero; observándose, un crecimiento en altura de esta región en particular (ferrita). Este hecho es mejor observado en la etapa 3, figura 46, en la que se esquematiza la oxidación de la ferrita en forma alternada, provocando un crecimiento en altura en dicho arreglo. Por otro lado, cuando el crecimiento de la maghemita empieza a ser importante, un fenómeno de disolución es observado obteniéndose una superficie altamente rugosa (etapa 4, figura 53). Como fue mostrado anteriormente, al aumentar el potencial a valores más positivos, se observa un incremento en la formación del óxido formado externamente. Es por ello que en la etapa final de la figura 53, se considera el crecimiento de la maghemita en la superficie de la perlita, que tiende a formar una película más homogénea y con gran espesor. Es factible pensar, que al utilizar potenciales de oxidación más positivos, probablemente se alcance a observar una cobertura total de esta microestructura.

La caracterización electroquímica obtenida utilizando la técnica de ECSTM, para una interfase acero en medio acuoso neutro, permite mostrar la versatilidad en la utilización de esta técnica para llevar a cabo el estudio del proceso de corrosión en etapas iniciales de esta interfase. La estrategia experimental propuesta, permite estudiar sea, el mecanismo de oxidación de las diferentes fases del acero, así como también, la formación de diferentes productos de corrosión en la superficie del sustrato. Este hecho es de gran importancia, debido a que es posible identificar y diferenciar la formación de productos de corrosión, cuya composición química, sea diferente.

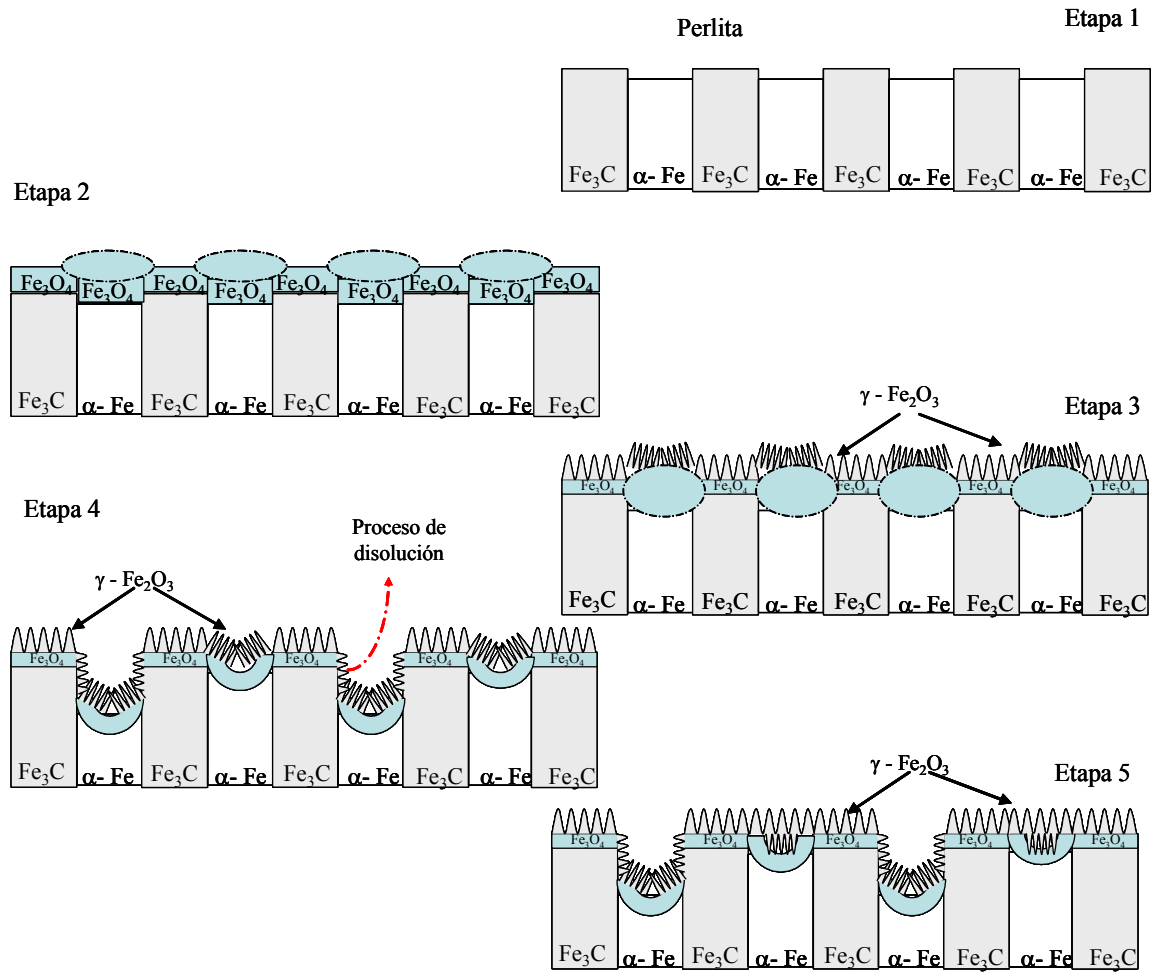


Figura 53. Representación esquemática del mecanismo de oxidación de la fase de perlita, en un acero al carbono 1018 en un medio de boratos.

La importancia de estos resultados, será mostrada más adelante, ya que para describir el fenómeno de pasividad de estas películas, es necesario conocer la composición química de la película formada internamente. Por tal motivo, surgió la necesidad de caracterizar y estudiar el mecanismo de corrosión en medios acuosos, para abordar el estudio de la interfase acero al carbono 1018 en medios amargos de refinería. De esta manera, la metodología experimental y de análisis de resultados, propuesto en esta caracterización, es de gran relevancia para estudiar el mecanismo de corrosión considerado en este proyecto de investigación. En la siguiente sección, se discutirá la importancia de discernir, la formación inicial sea de un óxido y/o sulfuros de hierro, o una mezcla de ambas, para proponer una función de transferencia más acorde y describir la pasividad de

estas películas, utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. Por tal motivo, una vez corroborado la formación de la película de magnetita en la superficie del acero y la maghemita, en la parte externa, es pues necesario proponer una descripción física que permita estudiar los mecanismos de transporte que pueden ocurrir a través de la película pasiva formada en el acero en este medio de boratos.

4. CONCLUSIONES.

En esta investigación, se presenta una estrategia teórico-experimental que permite establecer las bases necesarias para abordar el estudio de mecanismos de corrosión altamente complejos, como el obtenido en medios amargos en donde el proceso de ampollamiento, por formación de hidrógeno molecular ha sido caracterizado. En los estudios previos fue posible establecer una relación entre la composición química de las especies formadas en las etapas iniciales del proceso de corrosión del acero al carbono en medios amargos, con la pasividad de este tipo de películas. Con el fin de entender el proceso de formación de películas pasivas en la interfase acero al carbono en medios amargos, inicialmente se llevó a cabo un análisis de los diagramas de impedancia a través del modelo de defectos puntuales descrito previamente por Macdonald y col. Para esto fue necesario presentar las consideraciones de este modelo y describir cuidadosamente el desarrollo matemático que permite establecer la función de transferencia, para simular los diagramas de impedancia experimentales. Desafortunadamente, esta función de transferencia no describe satisfactoriamente el comportamiento pasivo de este tipo de películas, debido a que el PDM no toma en consideración la formación de hidrógeno gaseoso presente en el ampollamiento. Con el fin de considerar la influencia del hidrógeno gaseoso en el comportamiento pasivo fue necesario hacer una modificación a las consideraciones del modelo de defectos puntuales. Debido a la complejidad de las películas pasivas formadas en medios amargos, la consideración del hidrógeno en el nuevo modelo, se describe para óxidos metálicos en los cuales es posible controlar la composición y estructura química de las películas. Este nuevo modelo considera la incorporación de OH^- en la interfase película – solución, el cual en la interfase metal – película se reduce para formar H_2 e iones O^{2-} que se incorporan a la estructura del óxido. Para considerar estas etapas adicionales se incorporan al PDM, como una estrategia matemática, la formación de vacancias de hidróxido en la interfase metal – película y la aniquilación de estas en la interfase película – solución, por la entrada del OH^- . Utilizando una estrategia similar a la que se describe en el PDM, se establece una función de transferencia que permite describir el comportamiento de EIS de películas pasivas con propiedades semiconductoras *tipo p* y *n*.

De esta manera, el ajuste de los espectros de impedancia con esta función de transferencia permite tener acceso a parámetros como constantes de velocidad de transferencia de carga y coeficientes de difusión, sea de vacancias catiónicas o aniónicas. La descripción adecuada de la caracterización por EIS de la pasividad de películas de óxidos de níquel y titanio permitieron mostrar los alcances de este modelo. La utilización de este modelo requiere de la caracterización de las etapas iniciales en la oxidación de un sustrato metálico. La utilización de este modelo requiere de la caracterización de las etapas iniciales en la oxidación de un sustrato metálico.

De esta manera, en este trabajo se presentan diferentes estrategias experimentales, utilizando la técnica de microscopía de tunelaje de forma *in situ*, que permiten estudiar el mecanismo de formación de películas pasivas en etapas iniciales de corrosión. La metodología propuesta, permite identificar inequívocamente las diferentes fases del acero, y estudiar el mecanismo de oxidación superficial en cada una de ellas. A partir de esta metodología propuesta, se estudió el mecanismo de formación de películas de óxidos de hierro en las diferentes microestructuras, utilizando potenciales de oxidación. Estas metodologías propuestas, permiten identificar la formación de diferentes óxidos de hierro en las fases de acero, y se puede observar por un lado, la formación de una película de forma interna, mientras que por otro, la formación de una película de forma externa. En acuerdo con los estudios informados en la literatura, se podría asociar la formación de diferentes óxidos de hierro a estas películas, en los cuales se ha propuesto una película en forma de bi-capa constituida por magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). De lo anterior, es posible proponer que la composición química puede ser inferida al utilizar esta técnica de caracterización (ECSTM) y compararla con la composición química propuesta en la literatura.

PERSPECTIVAS DE ESTE TRABAJO

El nuevo modelo propuesto en este trabajo, para describir las propiedades pasivas de películas de productos de corrosión que presentan hidrógeno gaseoso en su interior, mejora la comprensión del proceso de pasividad. Sin embargo, es necesario llevar a cabo una caracterización amplia de diferentes tipos de películas de productos de corrosión que permitan evaluar los alcances y limitaciones de este modelo y de retroalimentar el significado físico de la etapa adicional asociada a la creación y aniquilación de vacancias de tipo hidróxido.

La estrategia propuesta en este trabajo, para seguir la evolución del proceso de oxidación de cada una de las fases del acero al carbono, muestra la urgencia de llevar a cabo medidas de impedancia de tipo localizado de manera simultánea. Esto permitiría identificar, la naturaleza pasiva de los óxidos formados sobre ferrita y perlita, cuando la descripción fenomenológica del proceso de pasividad sea llevada a cabo.

5. REFERENCIAS.

1. Román Cabrera Sierra. Tesis de Licenciatura. "Evaluación de la resistencia de polarización y de la velocidad de corrosión del acero al carbono 1018 en ambientes de refinería. Instituto Politécnico Nacional - ESIQIE (1999).
2. Román Cabrera Sierra. Tesis de Maestría. "Estudio Electroquímico del Proceso de corrosión del acero al carbono 1018 en ambientes de refinería". Instituto Politécnico Nacional - ESIQIE (2001).
3. Eliceo Sosa Hernández. Tesis de Doctorado. "Caracterización por técnicas electroquímicas y espectroscópicas de productos de corrosión (FexSy) formados sobre el acero al carbono en medios amargos alcalinos". Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (2002).
4. R. Cabrera-Sierra, I. García-Maldonado, E. Sosa, T. Oropeza and I. González. *Electrochim. Acta.* **46** (2000), 487.
5. R. Cabrera-Sierra, M. Miranda-Hernández, E. Sosa, M.T. Oropeza and I. González. *Corros. Sci.* **43** (2001), 2305.
6. R. Cabrera-Sierra, E. Sosa, M.T. Oropeza, I. González *Electrochim. Acta.* **47** (2002), 2149.
7. E. Sosa, R. Cabrera-Sierra, I. García, M.T. Oropeza, I. González. *Corrosion Science.*, **44** (2002),1515.
8. E. Sosa, R. Cabrera-Sierra, M.T. Oropeza, I. González. *Corrosion (NACE)*. **58** (2002), 659.
9. E. Sosa, R. Cabrera-Sierra, M.T. Oropeza, I. González. *J. Appl. Electrochem.* **32** (2002), 905.
10. E. Sosa, R. Cabrera-Sierra, M.E. Rincón, M.T. Oropeza, I. González. *Electrochim. Acta.* **47** (2002), 1197.
11. E. Sosa, F. Hernández, N. Casillas, R. Cabrera-Sierra, T. Oropeza, I. González. *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003), E237.
12. E. Sosa, R. Cabrera-Sierra, M. T. Oropeza, F. Hernández, N. Casillas, R. Tremont, C. Cabrera, I. González, *Electrochim. Acta.* **48** (2003), 1665.

13. E. Sosa, R. Cabrera-Sierra, M.T. Oropeza, F. Hernández, N. Casillas, R. Tremont, C. Cabrera, I. González *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003), B530.
14. Isaura García Maldonado. Tesis de Maestría. "Influencia de la composición química del medio amargo (H₂S), NH₃) en el proceso de corrosión del acero al carbono". Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (2004).
15. C.Y. Chao, L.F. Lin, and D.D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981), 1187.
16. D.D. Macdonald, S.R. Biaggio and H. Song, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992), 170.
17. M. Banet, S. Maximovitch, F. Balard, O. De Bovier. *J. Mat. Sci.* **38** (2003), 4041.
18. C.Y. Chao, L.F. Lin, and D.D. Macdonald, *J. Electrochem.* **129** (1982), 1874.
19. E. Sikora, D.D. Macdonald. *Electrochim. Acta.* **48** (2002), 69.
20. E.E. Abd El Aal. *Corros. Sci.* **45** (2003), 759.
21. J. Sikora, E. Sikora, D.D. Macdonald. *Electrochim. Acta.* **45** (2000), 1875.
22. L. Zhang, D.D. Macdonald, E. Sikora, and J. Sikora, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998), 898.
23. F. Contu, B. Elsener, H. Böhni. *Corros. Sci.* **46** (2004), 2241.
24. N.T.C. Oliveira, S. R. Biaggio, S. Piazza, C. Sunseri, F. Di Cuarto. *Electrochim. Acta.* **49** (2004), 4563.
25. N. Casillas, S. Charlebois, and W.H. Smyrl. *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994), 636.
26. C.J. Boxley, H.S. White, C.E. Gardner and J.M. Macpherson. *J. Phys. Chem. B.* **107** (2003), 9677.
27. M. Metikos-Hukovic, S. Omanovic, A. Jukic. *Electrochim. Acta.* **45** (1999), 977.
28. C.A. Gervasi, P.E. Alvarez. *Corros. Sci.* **47** (2005), 69.
29. A. Goosens, M. Vazquez and D.D. Macdonald. *Electrochim. Acta.* **41** (1996), 35.
30. S.B. Basame and H.S. White. *Langmuir.* **15** (1999), 819.
31. S. Elzbieta and D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000), 4087.
32. L. Jun and D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001), B425
33. N. Cabrera and N.F. Mott. *Rep. Progr. Phys.* (1948-1949), 163.
34. N. Sato and M. Cohen. *J. Electrochemical Soc.* **111** (1964), 512.
35. N. Sato, T. Notoya. *J. Electrochemical Soc.* **114** (1967), 585.
36. K.J. Vetter. *Electrochim. Acta.* **16** (1971), 1923.
37. D.D. Macdonald and M. Urquidi-Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990), 2395.

38. E.B. Castro, *Electrochim. Acta* **39** (1994), 2117.
39. M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario and G. Sundholm, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2029.
40. K.J. Vetter and O. Berndt. *Z. Electrochem. Angew. Phys. Chem.* **62** (1958), 387.
41. V.V. Losev, M.A. Dembrowski, A.J. Molodov and V.V. Gorodezki. *Electrochim. Acta.* **8** (1963), 387.
42. M. Urquidi-Macdonald, D.D. Macdonald, O. Pensado, J. R. Flores. *Electrochimica Acta*, **47** (2001), 833.
43. O. Pensado, M. Urquidi-Macdonald, D.D. Macdonald. *J. Electrochemical Soc.* **148** (2001), B386.
44. D.D. Macdonald and S.I. Smedley, *Electrochim. Acta* **35** (1990), 1949.
45. D.D. Macdonald. *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992), 3434.
46. Z. Grubač, M. Metikoš-Hukovič. *J. Electroanal. Chemistry.* **565** (2004), 85.
47. R. Davies, ed. *Properties and Selection: Iron and Steel. Vol. 1; Materials Characterization. Vol. 10.* American Society of Metals (ASM), Ohio, USA.
48. D.G. Enos and J. R. Scully, *Metall. Mater. Trans. A*, **33A**, (2002) 1151.
49. I. Diéz-Pérez, P. Gorostiza, F. Sanz and C. Müller, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001), B307.
50. Jing Li, Dale J. Maier, *J. Electroanal. Chem.* **454** (1998), 53.
51. B.C. Bunker, G.C. Nelson, K.R. Zavadil, J.C. Barbour, F.F. Wall, J.D. Sullivan, C.F. Windisch Jr. M.H. Engelhardt and D.R. Baer. *J. Phys. Chem. B.* **106** (2002), 4705.
52. V. Maurice, W.P. Yang, and P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994), 3016.
53. V. Maurice, W.P. Yang, and P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996), 1182.
54. V. Maurice, W.P. Yang, and P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998), 909.
55. V. Maurice, H.H. Strehblow, and P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999), 524.
56. D. Zuili, V. Maurice, and P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000), 1393.
57. M.P. Ryan, R.C. Newman, and G.E. Thompson, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995), L177.
58. R.C. Bhardwaj, A. González-Martín, and J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991), 1901.
59. N. Batina, T. Yamada, K. Itaya, *Langmuir*, **11** (1995), 4568.

60. S.M. Wilhem, D. Abayarathna. *Corrosion* (NACE). **50** (1994), 152.
61. S. Tsujikawa, A. Miyasaka, M. Ueda, S. Ando, T. Shibata, T. Haruna, M. *Corrosion* **49** (1993) 409.
62. J. Vera, S. Kapusta, N. Hackerman, *Proceedings of the Electrochemical Society*, V. 86-7, 165 (1986).
63. F.M. Al-Faqeer, K.G. weil and H.W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) B211.
64. M. E. Armacanqui and R. A. Oriani. *Corrosion*. **44** (1988), 696.
65. R. Gopaliengar and R. a. Oriani. *Corros. Sci.* **30** (1990), 1101.
66. S. Pyun, Ch. Lim and R. A. Oriani. *Corros. Sci* **33** (1992), 437.
67. R. H. Song, S-I Pyun and R. A. Oriani. *Electrochim. Acta* **36** (1991), 825.
68. S. Pyun and R. A. Oriani. *Corros. Sci.* **29** (1989), 485.
69. S. Sakkopoulos, E. Vitoratos, T. Argyreas, *J. Appl. Phys.* **55** (1984), 595
70. R.H. Hausler, Corrosion NACE 04, paper 04732.
71. R. Cabrera-Sierra, E. Sosa, M.A. Pech-Canul, I. González. *Electrochim. Acta* (2005), aceptado para publicación.
72. C.B. Bargerion and R.B. Givens, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977), 1845.
73. C.B. Bargerion and R.B. Givens, *Corrosion*, **36** (1980), 618.
74. J.R. Galvale and S.M. DeMicheli, *Corros. Sci.* **10** (1970), 795.
75. Z.A. Foroulis and M.J. Thubrickar, *Electrochim. Acta*, **21** (1976), 225
76. R.S. Alwitt, C.K. Dyer, and B. Noble, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982), 711
77. J. W. Stil and D. O. Wipf. *J. Electrochemical Soc.* **144** (1997), 2657
78. N. Sato. *Corros. Sci.* **27** (1987), 421.
79. M. Nagayama and M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* **109** (1962), 781.
80. A. J. Davenport and M. Sansone, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995), 725.
81. L.J. Oblonsky, A. J. Davenport, M.P. Ryan, H.S. Isaacs, and R.C. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997), 2398.
82. A. J. Davenport, L. J. Oblonsky, M.P. Ryan and M. F. Toney *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000), 2162.
83. O. A. Albani, L. M.Gassa, J. O. Zerbino, J. R. Vilche and A. J. Arvia. *Electrochim. Acta* **35** (1990), 1437.