



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Departamento de Ingeniería Química**

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN Y PASIVIDAD DE HIERRO  
POLICRISTALINO EN SOLUCIONES ALCALINAS**

**Oscar Alfredo Albani**

**Abril 2001**

**Tesis entregada como parte de los requerimientos  
para la obtención del grado de**

**DOCTOR EN INGENIERÍA**

El presente trabajo de Tesis fue realizado en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas y se pone a la consideración de las autoridades de la Universidad Nacional de La Plata, a fin de optar al grado académico de Doctor en Ingeniería



**Director :**

**Dr. Rogelio S. Stampella**



**Co-Director:**

**Ing. Liliana M. Gassa**

A la memoria del Ing. **Jorge R. Vilche** sin cuya inestimable confianza y soporte científico este trabajo de tesis no hubiera siquiera comenzado.



A Katy y Pablo  
por su constante apoyo

**Deseo expresar mi agradecimiento:**

**Al mis directores, Dr. Rogelio S. Stampella e Ing. Liliana M. Gassa por guiarme y brindarme sus conocimientos y apoyo a lo largo de todo el trabajo de tesis.**

**Al Dr. Alejandro J. Arvia por haber permitido la realización de este trabajo de investigación en los laboratorios del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA).**

**Al Dr. Jorge O. Zerbino por su valiosa participación en la realización de las experiencias y discusión de las medias empleando elipsometría.**

**A mis compañeros del INIFTA y de la FCEQyN por su apoyo moral y colaboración oportuna.**

**A la Universidad Nacional de Misiones (UNaM), donde desarrollo mi actividad diaria.**

## Nomenclatura empleada

$\rho$	la relación entre los coeficientes de reflexión complejos
$\Psi$	relación de amplitudes expresada como arco tangente
$\Delta$	diferencias en la fase de la luz incidente/reflejada
$\tau$	tiempo de espera a un potencial fijo
$\varphi$	ángulo de fase en las medidas de impedancia
$\sigma$	coeficiente de Warburg
$\omega$	frecuencia
$\delta A$	cambio relativo en la lectura del analizador
$ E_p / E_d $	amplitudes del campo eléctrico perpendicular y paralelo
$\delta P$	cambio relativo en la lectura del polarizador
B	relación de pendientes de Tafel
BPTR	barrido de potencial triangular repetitivo
BPTS	barrido de potencial triangular simple
C	capacidad
$C_{Cl^-}$	concentración de ion cloruro
$C_{dl}$	capacidad de la doble capa eléctrica
$C_{O(0.1)}/C_{R(0.1)}$	concentración superficial de la especie oxidante/reducida
$C_O^{\cdot} / C_R^{\cdot}$	concentración en el electrolito de la especie oxidante/reducida
$C_{OH^-}$	concentración de oxidrilos en solución
CPE	elemento de fase constante
cpe	capa pasivante externa
spi	capa pasivante interna
D	coeficiente de difusión
d	espesor de película
$E_{(t)}$	potencial eléctrico instantáneo
$E_p$	Potencial anódico de polarización
$E_i$	Potencial inicial
EIE	espectroscopia de impedancia electroquímica

ENH	electrodo normal de hidrogeno
$E_p$	potencial del máximo de corriente
$E_p$	potencial de picado
$E_{s,a}$	potencial limite de conmutación anódico
$E_{s,c}$	potencial limite de conmutación catódico
$E_{t_p} / E_{t_s}$	componentes ortogonales del vector campo eléctrico
F	constante de Faraday
$Fe^{(II)} / Fe^{(III)}$	hierro con estado de oxidación dos/tres
Im	componente imaginario de la impedancia
$I_p$	intensidad de corriente del máximo
j	densidad de corriente
$j\nu^{-1}$	pseudocapacitancia
k	coeficiente de absorción del índice de refracción
$K_{ps}$	constante del producto de solubilidad
n	índice de refracción complejo
<b>p</b>	vector eléctrico orientado paralelo al plano de incidencia
Q	carga eléctrica
$q_a / q_c$	carga eléctrica anódica / catódica
R	Resistencia Ohmica
$R_{ct}$	resistencia de transferencia de carga
<b>Re</b>	componente real de la impedancia
$r_p / r_s$	coeficientes de Fresnel de la reflexión
<b>s</b>	vector eléctrico orientado perpendicular al plano de incidencia
v	velocidad de barrido de potencial
VBL	voltametría de barrido lineal
$Z_{\omega}$	impedancia Faradaica
$Z_T$	impedancia total
$Z_D$	impedancia de un componente difusional tipo Warburg.

# INDICE

CAPÍTULO 1 .....	1
<i>ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS</i> .....	1
Introducción .....	1
Disolución activa.....	1
El fenómeno de pasivación .....	2
Revisión bibliográfica .....	3
Comentarios de la revisión bibliográfica .....	20
CAPÍTULO 2.....	21
<i>OBJETIVOS DEL TRABAJO Y FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS</i>	
<i>SELECCIONADAS</i> .....	21
Propósito del estudio.....	21
Conjunto de los procedimientos empleados .....	22
1. Voltametría cíclica.....	22
Generalidades.....	22
2. Elipsometría .....	29
Introducción .....	29
3. Espectroscopia de impedancia electroquímica .....	44
Introducción .....	44
Ventajas y limitaciones.....	46
Modelos físicos para elementos de circuitos equivalentes.....	47
Ejemplos de aplicación de EIE al estado pasivo .....	48
CAPÍTULO 3.....	49
<i>PARTE EXPERIMENTAL</i> .....	49
Materiales, electrodos y soluciones electrolíticas .....	49
Programas empleados .....	51
CAPÍTULO 4.....	54
<i>EXPERIENCIAS CON VOLTAMETRÍA</i> .....	54
Resultados .....	54
Respuesta de la interfase Fe / Ca(OH) <sub>2</sub> .....	54
Respuesta de la interfase Fe / NaOH.....	69
Discusión.....	72
CAPÍTULO 5.....	80
<i>EXPERIENCIAS CON ELIPSOMETRÍA</i> .....	80
Resultados .....	80
Discusión.....	95
Influencia específica de los iones Ca <sup>2+</sup> comparada a la de los iones Na <sup>+</sup> .....	104
CAPÍTULO 6.....	112

<b><i>EFFECTO DE LA PRESENCIA DE ION CLORURO EN LAS CARACTERÍSTICAS</i></b>	
<b><i>DE LA PELÍCULA PASIVA</i></b> .....	<b><i>112</i></b>
<b>Resultados</b> .....	<b>112</b>
<b>Discusión</b> .....	<b>116</b>
<b>Primeras etapas de la formación de la película interna</b> .....	<b>116</b>
<b>La influencia del Cl<sup>-</sup> en la película compuesta</b> .....	<b>117</b>
<b>CAPÍTULO 7</b> .....	<b>120</b>
<b><i>EXPERIENCIAS CON ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA</i></b>	
<b>Resultados</b> .....	<b>120</b>
<b>Medidas en el potencial de corrosión</b> .....	<b>120</b>
<b>Películas anódicas formadas potencioestáticamente</b> .....	<b>121</b>
<b>Películas anódicas formadas potenciodinámicamente</b> .....	<b>127</b>
<b>Discusión</b> .....	<b>131</b>
<b>CAPÍTULO 8</b> .....	<b>144</b>
<b><i>CONCLUSIONES</i></b> .....	
	<b><i>144</i></b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>148</b>

# *Capítulo 1*

## **ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS**

### **Introducción**

La corrosión activa de los metales es un proceso electroquímico por el cual los iones superficiales de la red cristalina de un metal se transfieren a la solución adyacente, formando iones metálicos hidratados o complejados. Esta transferencia se realiza en forma directa o a través de una película superficial. Posteriormente, estas especies en solución se alejan de la interfase mediante cualquiera de los mecanismos de transporte en solución, una combinación de ellos o bien producen precipitados sólidos sobre la superficie del metal.

En ciertas circunstancias la velocidad de corrosión del material disminuye notoriamente y se dice que el metal se ha pasivado. La pasivación ocurre por la formación de algún tipo de "película" superficial que impide o retarda la reacción de disolución.

### **Disolución activa**

La disolución activa puede explicarse en base a alguno de los mecanismos siguientes <sup>(1)</sup>:

- i) **Mecanismo no ligante.** La reacción comprende una etapa elemental de ionización y la posterior transferencia a la solución de la especie así formada, o etapas múltiples pero que involucran la ionización parcial de átomos metálicos adsorbidos sobre la superficie.

- ii) Mecanismo del hidroxilo ligando. Aquí la disolución del metal ocurre a través de la formación de enlaces Me-OH, que conducen posteriormente a iones OH<sup>-</sup> y iones metálicos en solución.
- iii) Mecanismo del ligando aniónico. La disolución del metal se produce a través de reacciones de asociación del metal con ligandos aniónicos.

La preeminencia de un mecanismo sobre otro depende del efecto competitivo de la adsorción de las especies mencionadas. La condición para que un ligando sea activo no es necesariamente la de formar un complejo estable con el metal. Los aniones adsorbidos, incluyendo OH<sup>-</sup>, aceleran o inhiben la reacción de disolución según sea la energía del intermediario adsorbido en relación al ión metálico hidratado en el plano externo de Helmholtz.

### El fenómeno de pasivación

Múltiples teorías han sido desarrolladas para explicar la pasividad de los metales. Las más difundidas son, por un lado las teorías basadas de la adsorción de oxígeno y especies oxigenadas y por otro lado, las teorías que explican la pasivación en base al crecimiento de una película tridimensional de considerable espesor sobre la superficie del metal.

1.- La teoría de la adsorción: se propone que la adsorción de una monocapa de oxígeno o especies oxigenadas producen la pasividad. Los sitios superficiales activos, tales como bordes, kinks, escalones y esquinas, se enlazan preferentemente con las especies de oxígeno adsorbidas. Se piensa que el cubrimiento de estos sitios activos es suficiente para impedir la disolución del metal. Esta teoría fue desarrollada inicialmente por Uhlig<sup>(1)</sup>, y modificada/completada en posteriores trabajos<sup>(2-4)</sup>. El modelo propuesto por Kolotyrin<sup>(2)</sup> le atribuye la pasivación a una adsorción activada de oxígeno, en la región de disolución activa. Uhlig<sup>(4)</sup> incorpora en su modelo, iones metálicos adsorbidos específicamente en determinados sitios, constituyendo una estructura estable entre los aniones óxido y los cationes metálicos con relaciones variables anión/catión.



2.- Teoría de la película : en esta teoría una película muy delgada, pero de crecimiento tridimensional (usualmente 10-100Å) protege la superficie de los metales, disminuyendo la velocidad a la cual el mismo se disuelve o directamente impidiendo la disolución. Respecto a la formación y estructura de esta película se han desarrollado muchos modelos; Desde la formación de una simple película de óxido, porosa y de baja conductividad, propuesta por Müller <sup>(6)</sup>, hasta la formación de películas multicapa sugerida por numerosos autores <sup>(6-8, etc)</sup>.

Para el caso del hierro, estas teorías no se contraponen, sino más bien se complementan, dado que la adsorción juega un papel muy importante en las primeras etapas de la pasivación (adsorción de oxígeno o especies oxigenadas como el OH<sup>-</sup>), pero luego la capa adsorbida evoluciona a una película pasivante, tridimensional de considerable espesor. Los principales trabajos en hierro serán analizados a continuación.

### **Revisión bibliográfica**

Gran cantidad de trabajos de investigación se han llevado a cabo, empleando la mayor parte de las técnicas experimentales disponibles, con el fin de conocer la cinética de crecimiento y la estructura de la película pasivante del hierro en medios neutros y alcalinos.

Las técnicas electroquímicas permiten principalmente evaluar la cinética y postular mecanismos de formación y modificación del estado pasivo de los metales, así como de los procesos de despasivación de los mismos. Las técnicas ópticas-espectrométricas proporcionan datos sobre espesor, estructura, composición y propiedades de las películas pasivantes de los metales. A continuación se presenta una revisión de trabajos realizados en el sistema mencionado:

La electroquímica del hierro en electrolitos alcalinos ha sido objeto de estudio desde largo tiempo atrás, en relación a los procesos de disolución y pasivación. Una revisión hasta la década del 70 fue realizada por Heusler <sup>(7)</sup>. La corrosión y pasivación del hierro en soluciones básicas implica procesos

relativamente complejos, los cuales están todavía en discusión. Tampoco ha sido claramente establecida hasta el presente, la composición y estructura de las películas prepasivas y pasivas formadas sobre este metal.

Las técnicas electroquímicas de perturbaciones lineales de potencial, como la **voltametría cíclica** <sup>(10-16)</sup> han brindado mucha información sobre la electroquímica de los procesos de pasivación del hierro, poniendo de manifiesto fenómenos de no equilibrio involucrados.

Mediante el uso de estas técnicas se pueden determinar algunas de las diferentes etapas del proceso de pasivación, detectar la oxidación y/o reducción de especies intermediarias de la reacción global, e identificar procesos de envejecimiento superficial de las películas pasivantes:

*Schrebler Guzmán et al.* <sup>(10)</sup>, empleando diversos programas lineales de perturbación de potencial, explican la pasivación del hierro en soluciones alcalinas a través de una serie de cuplas redox conjugadas, involucrando  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeOOH}$  como especies límites estequiométricas.

*Mac Donald y Roberts* <sup>(11)</sup> estudiaron el comportamiento potenciodinámico del acero al carbono en soluciones alcalinas de  $\text{NaOH}$ . Encontraron variación lineal de los potenciales y corrientes de pico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Estas relaciones les sugieren un crecimiento de película pasivante controlado básicamente por un mecanismo resistivo.

*Stepina e Iofa* <sup>(12)</sup> midieron la capacidad del electrodo de hierro a varios potenciales, en soluciones neutras y alcalinas. En solución 1M de  $\text{KOH}$  encontraron dos máximos en las curvas de capacidad: uno atribuible a la adsorción de  $\text{OH}^-$  y a la corriente faradaica correspondiente a la primera ionización del hierro y el otro correspondería a la oxidación de las especies divalentes formadas. Los autores también concluyen que el agregado de  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ , y  $\text{Mg}$  retarda la segunda ionización del hierro y facilita la pasivación.

*Poa et al.* <sup>(13)</sup> analizaron el comportamiento del hierro en soluciones de  $\text{KOH}$  en relación a su utilización en baterías. Ellos estudiaron específicamente la influencia de la temperatura en un rango de  $-10^\circ\text{C}$  a  $+20^\circ\text{C}$  y la influencia del agregado de  $\text{LiOH}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  y  $\text{FeO}$ , sobre la respuesta voltamétrica

del electrodo de hierro. Encuentran que con la disminución de la temperatura decrece la carga de todos los picos voltamétricos a la vez que desplaza los potenciales de los picos anódicos hacia valores más negativos.

La adición de  $K_2S$  inhibe la reacción de descarga de hidrógeno, lo que favorecería el proceso de carga/descarga de la batería, pero podría inestabilizar al electrodo. La adición de  $LiOH$  disminuye la carga acumulada en cada ciclo y por lo tanto no es favorable su uso en estas baterías.

*Vela, Vilche y Arvia*, <sup>(14)</sup> estudiaron la disolución y pasivación del hierro en soluciones alcalinas, analizando la respuesta voltamétrica y de impedancia producida cuando se perturban delgadas películas coloidales de hidróxido de hierro depositadas sobre substratos conductores inertes. Encontraron que los procesos de disolución y pasivación pueden ser interpretados a través de un complejo esquema de reacción en cual involucra diferentes especies superficiales. Los picos anódicos y catódicos que en el voltograma del hierro corresponden a la zona de potenciales de la transición  $Fe^{(0)}$  /  $Fe^{(II)}$  exhiben iguales cargas anódicas y catódicas, y relaciones lineales  $i_p$  vs  $\log v$  y  $E_p$  vs  $\log v$ . También encuentran similitud con la respuesta del electrodo de hierro masivo en la zonas de potenciales de la transición  $Fe^{(II)}$  /  $Fe^{(III)}$  y en los procesos de "envejecimiento" superficial.

*Więckowski y Ghali* <sup>(15)</sup> estudiaron la disolución/pasivación del hierro a temperaturas elevadas, en medio alcalino, empleando voltametría cíclica. Los autores identificaron tres procesos: Una transición activo / pasivo, la oxidación de la capa pasivante inicialmente formada, y el crecimiento del óxido asistido por el campo eléctrico. Se propone para la primer zona, un mecanismo de disolución con transporte de iones a través de la película formada espontáneamente sobre el electrodo; para el crecimiento de la película se propone un mecanismo asistido por alto campo eléctrico.

*Muralidharan y Veerashanmugamani* <sup>(16)</sup> investigaron la pasivación del hierro en soluciones muy concentradas de  $NaOH$  (1-10 M), a temperaturas de 30-60-80°C, empleando voltametría cíclica. Sugieren un modelo de adsorción electroquímica de una monocapa para la descarga de hidrógeno sobre el metal, a la cual atribuyen el primer pico del voltograma de hierro. Recién

en la zona de potenciales del segundo pico (pico II), la corriente anódica es atribuida a la primera oxidación del metal. Encuentran relaciones logarítmicas para  $i_p$  vs velocidad de barrido, por lo cual suponen una oxidación de  $Fe^{(II)}$  a  $Fe^{(III)}$  con espesor de película constante.

La aplicación de **barridos de potencial triangulares, modulados triangularmente** <sup>(17,18)</sup> permiten obtener mayor información sobre las etapas parciales del proceso electroquímico responsable de la prepasivación del metal. La interpretación del espectro electroquímico fino, conjuntamente con la envolvente de los voltagramas, es bastante compleja, pero revela el grado de reversibilidad y los procesos óhmicos y pseudo-óhmicos involucrados en cada etapa intermedia del proceso global

*Vilche, Arvia y colaboradores*, estudiaron los procesos intermedios y de envejecimiento, producidos sobre la película pasiva formada sobre el electrodo de hierro en medios alcalinos <sup>(17)</sup> y ácidos <sup>(18)</sup>, empleando barridos lineales triangulares de potencial, modulados triangularmente (TMTPS). Encuentran que los voltagramas correspondientes al electrodo estabilizado muestran una notable multiplicidad de picos anódicos y catódicos, lo que indicaría que el proceso de oxidación ocurre a través de un complejo esquema de reacción, que involucra procesos en serie y en paralelo en forma simultánea. El fenómeno de envejecimiento parece también incluir reacciones serie/paralelo acopladas a la reacción electroquímica global.

*Sarasola, Fernández y Jiménez* <sup>(19)</sup> aplicaron el modelo de resistencia de capa porosa para explicar la respuesta potenciodinámica del hierro en 1N KOH.

Voltagramas teóricos, obtenidos resolviendo numéricamente las ecuaciones del modelo, son comparados con la respuesta experimental del sistema.

La **voltametría cíclica** <sup>(20-22)</sup> también ha sido empleada para estudiar el comportamiento de la película pasivante del hierro, en presencia de **aniones agresivos** y **compuestos inhibidores** de la corrosión:

*Jayalakshmi y Muralidharan* <sup>(20)</sup> estudiaron la respuesta voltamétrica del electrodo de hierro en soluciones de hidróxido de potasio,

conteniendo distintas concentraciones de sulfuro. Determinaron que en soluciones diluidas de KOH el agregado de sulfuro incrementa la disolución del hierro. El mecanismo de disolución-precipitación enunciado para la formación de la capa pasiva es modificado por el intermediario  $\text{FeSH}^*$ . La oxidación de FeS a  $\text{FeOOH}$  es retrasada por la presencia de iones sulfuro. A altas concentraciones de sulfuro se forman complejos que involucran  $\text{S}^{2-}$ , y a altos potenciales se forma una película de polisulfuro que pasiva completamente al hierro.

*Amaral et al.* <sup>(21)</sup> midieron la respuesta del electrodo de hierro en soluciones alcalinas, con y sin el agregado de sales basadas en sulfato y silicato, empleando voltametría cíclica. Encontraron que la película formada involucra un mecanismo de reacción de estado sólido, en lugar del mecanismo de disolución-precipitación propuesto por otros autores. Además observaron que las soluciones de silicatos presentan un efecto inhibitorio adicional, dependiente de su concentración. Este efecto inhibitorio se manifiesta aún con la presencia de anión sulfato en la solución.

*Foulkes et al.* <sup>(22)</sup> estudiaron la respuesta de acero inmerso en una pasta de cemento Portland, y lo compararon con la respuesta del hierro puro, empleando voltametría cíclica. Los resultados les indican un comportamiento similar para los dos materiales, con y sin agregado de aniones agresivos e inhibidores. También analizaron el efecto de despasivación del acero en concreto cuando es expuesto a soluciones conteniendo NaCl.

Resultados obtenidos empleando electrodos de disco-anillo <sup>(23-24)</sup> brindan información respecto a los intermediarios solubles que pudieren intervenir en las reacciones globales :

*McKubre y Madou* <sup>(23)</sup> sugieren que dos diferentes mecanismos podrían estar operando en la disolución y pasivación de hierro en hidróxidos acuosos concentrados, dependiendo si la temperatura es menor que 25°C o mayor que 50°C.

*Haiyan Zhang y Su-Moon Park* <sup>(24)</sup> estudiaron la oxidación del hierro en soluciones alcalinas concentradas, empleando voltametría cíclica con un sistema de disco-anillo, y espectroscopia de reflectancia (NNIRS). Los resultados obtenidos son explicados en base a un detallado mecanismo de

reacción para la oxidación/reducción del hierro, donde intervienen las especies  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

*Wilinski, Flis y Kedezierzawski* <sup>(25)</sup> utilizaron un sistema de disco-anillo para la determinación de especies ferrosas y férricas solubles, formadas durante la polarización potenciodinámica del hierro en soluciones de borato. Detectan  $\text{Fe}^{(III)}$  en el anillo a potenciales correspondientes al segundo pico anódico del voltograma de hierro. Efectos de bloqueo en la detección de iones  $\text{Fe}^{(III)}$  en el anillo, son atribuidos a la formación de depósitos de  $\text{Fe}^{(III)}$  (probablemente  $\text{FeOOH}$ ). También es encontrado un cierto efecto de blindaje sobre iones  $\text{Fe}^{(III)}$ , atribuido a la alcalinización de la zona del anillo producida por iones  $\text{OH}^-$  generados en el disco.

**Medidas espectroscópicas, ex situ** <sup>(26-28)</sup> han sido empleadas para obtener información sobre la película pasivante formada. La microscopía electrónica de barrido y la difracción de electrones permiten determinar la estructura de la película, mientras que las espectroscopias Auger, ESCA y de rayos X generados por bombardeo de electrones proveen información sobre la composición química de la película.

Sin embargo, estas técnicas requieren el empleo de alto vacío y condiciones especiales para la preparación de las muestras; esto último muy probablemente modifican en forma sustancial las películas pasivas originalmente formadas.

*Ojenfors* <sup>(26)</sup> estudió la oxidación de electrodos planos y porosos de hierro en soluciones 5N de KOH, empleando microscopía electrónica de barrido (SEM). Encontró sobre la superficie del electrodo de hierro, en el primer escalón de descarga, cristales que corresponderían a  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Después del segundo escalón de descarga, la superficie del electrodo estaba cubierta con una película gelatinosa, que correspondería a  $\text{FeOOH}$ . El autor sugiere un mecanismo de disolución-precipitación para la formación de la película. Parece evidente sin embargo, que se pueden haber producido cambios significativos en los productos formados, durante el procedimiento de preparación de la muestra, necesario para la observación por SEM.

*El mismo autor* <sup>(27)</sup>, utilizando ESCA, XDR, EDAX y SEM, estudió los compuestos formados sobre el electrodo de Fe-Cd y de hierro puro

sometidos a ciclos de carga y descarga similares a los utilizados en baterías. Los espectros indican la presencia de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{FeOOH}$  en ambos tipos de electrodos.

*Strehblow et al.* <sup>(28)</sup> investigaron la estructura de la película pasiva formada sobre hierro de alta pureza, en medio alcalino, utilizando espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS), y detectaron una película compuesta por una capa interna, probablemente de  $\text{FeO}$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , y una capa externa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Aparentemente la capa interna es formada en primera instancia y luego oxidada a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cuando el sobrepotencial anódico es suficiente para alcanzar el potencial de formación de esta especie.

Medidas **espectrofotométricas *in situ*** <sup>(29-36)</sup> tales como Raman, IR, y Mossbauer, proveyeron en los últimos tiempos nueva información acerca de la composición y estructura de la capa pasiva electroformada sobre hierro en soluciones alcalinas:

*Nueugebauer, Brinda-Konopik y Gidaly* <sup>(29)</sup> midieron la respuesta del electrodo de hierro en soluciones fuertemente alcalinas (5M de  $\text{KOH}$ ), usando Espectroscopia IR con multirreflección interna. Detectaron un intermediario soluble del tipo  $\text{HFeO}_2^-$ , para la reacción de oxidación de  $\text{Fe}^{(0)}$  a  $\text{Fe}^{(II)}$ .

*Geronov, Tomov y Georgiev* <sup>(30)</sup> utilizando espectroscopia Mossbauer, estudiaron los productos de reacción producidos sobre el electrodo de hierro sometido a ciclos de potencial, en soluciones fuertemente alcalinas. Al final del período de carga fue encontrado  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , mientras que  $\beta\text{-FeOOH}$  estaría presente en una etapa intermedia. Analizando soluciones de 5N  $\text{KOH}$  con el agregado de  $\text{LiOH}$ , comprobaron que el  $\beta\text{-FeOOH}$  se transforma en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , y de hecho éste es siempre el producto encontrado al final del periodo de carga en estos electrolitos. También determinaron, analizando el proceso catódico, que el  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  formado es difícil de reducir, aún a potenciales muy negativos.

*Froelicher, Hugot-Le Goff y Pallota* <sup>(31)</sup> utilizaron Espectroscopía Raman para hacer estudios *in situ* de las películas de óxido formadas sobre hierro policristalino, en soluciones ácidas y alcalinas. La respuesta de películas de alrededor de 200 Å de espesor indica la presencia de

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  /  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . No hay indicios que  $\text{FeOOH}$  pudiera estar presente en la película, como es indicado por otros autores.

O' Grady <sup>(32)</sup> utilizó espectroscopia Mossbauer para estudiar *in situ* las especies formadas sobre una película de hierro, depositada sobre un material inerte. Estos resultados fueron contrastados con los obtenidos para óxidos de hierro formados *ex situ*, de estructura conocida. Los parámetros encontrados para la película pasivante formada, corresponden a los resultados informados en la literatura para óxidos de  $\text{Fe}^{(III)}$  amorfos. Ninguna estructura cristalina da parámetros coincidentes con los medidos en el electrodo pasivado; para el óxido deshidratado los resultados indicarían la presencia de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Lamy *et al.* <sup>(33)</sup> midieron la respuesta del electrodo de hierro en soluciones alcalinas empleando voltametría cíclica y espectrometría de resonancia de espín electrónico (ESR). Si bien no se extraen interpretaciones precisas, los autores encuentran que la respuesta de ESR es capaz de seguir los procesos superficiales que ocurren en el electrodo de hierro, cuando es perturbado mediante barridos lineales repetitivos de potencial.

Martinez y Gutiérrez <sup>(34)</sup> utilizaron reflectancia modulada (PMR) para estudiar al electrodo de hierro inmerso en solución de  $\text{NaOH}$  de  $\text{pH} = 13$ . Interpretan la respuesta obtenida como correspondiente a una película de  $\text{Fe}^{(II)}$  /  $\text{Fe}^{(III)}$ . Pero no les resulta posible diferenciar entre una película de magnetita, hematita, o de ambos compuestos.

Jovanicevic *et al.* <sup>(35)</sup> aplicaron espectrofotod electroquímica (SPEC) al estudio de la pasivación del hierro en electrolitos neutros. Comparando la respuesta en fotocorriente de la película pasiva con la de monocristales de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y óxidos térmicos identificados por espectroscopia Raman, los autores atribuyen a la película pasiva una composición "tipo"  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para el intervalo de potenciales de 0,2 V a 0,6 V (vs SCE). Más compleja es la respuesta en la primera zona de pasividad. Las constantes de tiempo encontradas son consistentes con la idea de una reacción química de reducción en el seno del óxido (foto-reducción activada de  $\text{Fe}^{(III)}$ ).



Métodos de estado estacionario, como polarizaciones anódicas y catódicas <sup>(36-38)</sup>, también han brindado información sobre los parámetros correspondientes a los procesos estudiados:

*Drazic y Hao* <sup>(36)</sup> midieron, para la disolución del hierro en soluciones alcalinas, pendientes de Tafel anódicas del orden de 70 mV/dec,  $n_{OH} = 1,1$  y  $n_{FeO_2} = 0,45$  e interpretaron estos datos como soportando un mecanismo de disolución a través de  $FeOH_{ads}$  y  $Fe(OH)_{2ads}$  como intermediarios adsorbidos.

*Stepina et al.* <sup>(37)</sup> estudiaron las corrientes límites anódicas para la ionización del electrodo de hierro, pretratados a 700°C, en soluciones de KOH desaireadas. Ellos encuentran relaciones lineales en los gráficos  $i$  vs  $t^{-1/2}$ , y además un incremento de la pendiente con el aumento de la concentración de KOH y del potencial. Esto les induce a atribuir la pasivación del hierro a la formación de una película de  $Fe(OH)_2$ , en una reacción entre  $Fe^{(II)}$  y  $OH^-$ , con el transporte de  $Fe^{(III)}$  a través de la película como el paso limitante de la velocidad de la reacción. Los autores también estudiaron el efecto de aditivos catiónicos ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) y aniónicos ( $S_2O_3^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $SiO_3^{2-}$ ) sobre la velocidad de disolución. Concluyeron que los primeros aumentan la resistencia de la película al movimiento de  $Fe^{(III)}$  mientras que los segundos favorecen la conductividad iónica de la película de  $Fe(OH)_2$ .

*Ashley y Burstein* <sup>(38)</sup> estudiaron la cinética de las primeras etapas de oxidación del hierro, empleando una técnica de "rayado" rápido para generar la superficie de  $Fe^0$ . Los resultados muestran oxidación a sub-potencial de la superficie de hierro. Los autores interpretan que se forma una monocapa de  $FeOH$  adsorbida a potenciales cercanos al valor termodinámico de la reacción redox  $Fe/Fe^{(III)}$ . No encuentran evidencias de crecimiento bidimensional de la película de  $Fe^{(III)}$ .

La **elipsometría** <sup>(39-43)</sup> combinada con distintos tipos de perturbaciones electroquímicas, tales como escalones de potencial, barridos lineales simples y repetitivos de potencial, condiciones de circuito abierto, etc., ha sido ampliamente empleada para estudiar los mecanismos de disolución y pasivación del hierro en distintos electrolitos. La elipsometría permite obtener información sobre espesores de las películas pasivantes, al mismo tiempo que éstas son

formadas o electroreducidas y además, mediante la comparación de los índices de refracción complejos medidos, permite inferir la composición de las mismas:

*Oranowska y Szklarska-Smialowska* <sup>(39)</sup> realizaron un estudio electroquímico y elipsométrico del crecimiento de películas pasivas formadas sobre el electrodo de hierro en soluciones saturadas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Los resultados elipsométricos permiten inferir la existencia de una película compuesta por tres capas. En condiciones de circuito abierto la capa interna más compacta tiene un índice de refracción que se aproxima al valor correspondiente al  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  masivo. Las capas externas tienen índices muy bajos, debido probablemente a hidróxidos coloidales precipitados sobre la superficie del electrodo.

En condiciones de potenciostatización, la capa interna tiene índices algo mayores, aproximándose a los valores del  $\text{FeOOH}$ . Los índices ópticos encontrados no cambian significativamente con el agregado de concentraciones pequeñas de cloruro.

*Kozłowski and Szklarska-Smialowska* <sup>(40)</sup> estudiaron la pasivación potenciostática del hierro en solución buffer de boratos alcalinos, empleando elipsometría. Concluyeron que la mayor parte de la película pasivante crece en los primeros segundos de potenciostatización y que posteriormente hay un lento crecimiento de la película, cuyo aumento en espesor calculado mediante las medidas elipsométricas, es menor que el que corresponde al valor estimado utilizando la carga eléctrica consumida.

*Ord y De Smet* <sup>(41)</sup> investigaron la oxidación galvanostática de hierro monocristalino en soluciones buffer de borato. Utilizando medidas elipsométricas y midiendo pendientes de Tafel, a partir de transitorios de corriente, asumen la formación de una película pasivante compuesta de dos capas, una interna de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y una externa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Encuentran también que el proceso electroquímico de pasivación parece responder a un modelo de crecimiento de película limitado por campo eléctrico.

*Huang y Ord* <sup>(42)</sup> midieron la respuesta elipsométrica del electrodo de hierro, cuando es ciclado galvanostáticamente en una solución 0,05M de  $\text{NaOH}$ . Observan una respuesta óptica que correspondería a una película pasiva compuesta de una capa interna de alrededor de 40 Å de espesor,

constituida probablemente de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , y una capa externa de menor índice de refracción, que aumenta su espesor con el ciclado.

*Sato N. y Kudo* <sup>(43)</sup> estudiaron la película pasiva del Fe en soluciones de borato conteniendo arsénico como inhibidor. La metodología empleada fue evaluar la reducción de la película anódicamente formada, mediante reducción catódica, análisis químico y elipsometría. Encontraron en la película solamente  $\text{Fe}^{(III)}$  y exceso de oxígeno, por lo cual atribuyen su composición a  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , con una estructura en la cual el hidrogenión puede ser reemplazado parcialmente por vacancias del hierro.

Algunos autores midieron, además de las determinaciones "clásicas", **cambios continuos en los parámetros elipsométricos** <sup>(44-47)</sup> lo que brinda información sobre los procesos rápidos involucrados en la pasivación del hierro :

*Nishimura R. y Kudo K.* <sup>(44)</sup> emplearon películas formadas sobre electrodos de hierro expuestos a medios leve y fuertemente ácidos, siguiendo dinámicamente los cambios en la intensidad de la señal elipsométrica mientras el electrodo era sometido a reducción catódica. Observaron que la respuesta del sistema podría ser interpretada como la correspondiente a una película compuesta, formada por una capa interna que actúa como barrera y una capa externa de depósito. Esta última se disuelve cuando el pH de la solución es menor que dos.

*Cahan et al.* <sup>(45)</sup> utilizando un elipsómetro manual emplean una técnica especial para seguir procesos rápidos. Para ello hacen un análisis teórico de las relaciones de intensidad, determinando separadamente los valores del polarizador y del analizador, cuando se realizan transitorios de corriente sobre el electrodo.

*Bockris, Genshaw y Brusic* <sup>(46)</sup> investigaron las primeras etapas de la pasivación del hierro en medio neutro, midiendo directamente la intensidad óptica vs tiempo, para ciertos ángulos prefijados del polarizador y del analizador. Proponen un mecanismo que involucra, en la zona de potenciales de prepasivación, el crecimiento de una película con un mecanismo 1-D. Descartan un modelo de disolución-precipitación, para la primera etapa de oxidación que se lleva a cabo dentro de los primeros 0,01s. Los espesores calculados

elipsómetricamente, en este trabajo, dependen fuertemente de los índices adoptados para las películas formadas, lo que debería ser validado.

*Zakroczymski, Fan y Sklarska-Smiałowska* <sup>(47)</sup> realizaron medidas simultáneas de parámetros elipsométricos y electroquímicos, durante el crecimiento de la película que se forma en hierro de alta pureza, en soluciones alcalinas, empleando perturbaciones lineales de potencial. Detectan una película que crece muy rápidamente en los primeros segundos y que luego permanece con un espesor casi constante. La película correspondería a FeOOH con un alto grado de hidratación.

Para el hierro en soluciones alcalinas conteniendo iones cloruro los valores de **potenciales de rotura** de películas pasivas del electrodo de hierro están bastante dispersos y el mecanismo de **rotura de la pasividad** es todavía materia de discusión, especialmente en relación a cómo el ión agresivo modifica la estructura y las propiedades de la película superficial.

*Alvarez y Galvele* <sup>(48)</sup> estudiaron el picado de hierro de alta pureza en soluciones neutras y alcalinas, con y sin agregado de reguladores de pH, en presencia de distintas concentraciones de ion Cl. Estiman que en soluciones alcalinas, donde la película pasiva estaría formada por Fe(OH)<sub>3</sub>, algún mecanismo de adsorción específica es necesario para explicar la pasividad, además de la acidificación localizada.

*Yuan-Tung Chin y Cahan* <sup>(49)</sup> cuantificaron las propiedades ópticas de la capa pasiva del Fe, en medio buffer de borato, empleando espectroscopía elipsométrica.

Detectan a potenciales muy positivos evidencias de iones Fe<sup>4+</sup> en la película pasiva. Por otro lado, no observan cambios en las propiedades ópticas de la película cuando iones cloruro están presentes en la solución.

*Vilche, Arvia, et al.* <sup>(50)</sup> estudiaron la película formada sobre electrodos de hierro policristalino en soluciones de pH entre 8,9 y 12,6, empleando voltametría y elipsometría. Concluyeron que los resultados obtenidos pueden ser interpretados en base a una estructura de película doble, con la capa interna actuando como capa barrera. La película formada es muy sensible al programa de potencial aplicado y a la presencia de CO<sub>2</sub> en la solución.

*Henriksen* <sup>(51)</sup> estudió el picado de acero en soluciones saturadas de  $\text{Ca(OH)}_2$  con diferentes concentraciones de  $\text{NaCl}$ , a distintas temperaturas y presiones parciales de oxígeno. El trabajo desarrolla un criterio de protección catódica con dos conceptos. Para evitar la nucleación de los "pits", establece la necesidad de una corriente de protección que coloque el metal por debajo del potencial de picado  $E_p$ . Por otra parte, encuentra que el crecimiento de los "pits" sólo se produce por encima de una concentración crítica de  $\text{NaCl}$  y que aún en este caso una protección catódica parcial de 50 mV desactiva el picado.

*Zakroczymski, Fan y Sklarska-Smialowska* <sup>(52)</sup> midieron los parámetros ópticos y espesores de películas pasivas, formadas sobre el electrodo de hierro en soluciones alcalinas conteniendo cloruro. Demuestran que la película pasiva se forma en dos etapas distintas; durante la etapa inicial, muy rápida, el espesor alcanza el 60-80 % de su valor final. No encuentran que el espesor de la película formada afecte significativamente la resistencia al picado. Pero si la película está totalmente consolidada ( el cloruro es introducido después de un tiempo que la película ha sido crecida ) la resistencia al picado es mayor.

*Juanto, Zerbino, Miguez, Vilche y Arvia* <sup>(53)</sup> midieron la respuesta electroquímica y óptica (incluyendo seguimientos dinámicos a tiempos cortos) del electrodo de hierro en solución 0,04N de  $\text{NaOH}$ , con agregado de distintas concentraciones de  $\text{KCl}$ . Concluyeron que no parece haber efecto de la concentración de  $\text{KCl}$  sobre la respuesta óptica/electroquímica de la capa barrera, inicialmente formada sobre el electrodo; en cambio si parece haber cambios en la capa más externa e hidratada de la película pasivante.

**La Espectroscopia de Impedancia Faradaica** <sup>(54-70)</sup> (E.I.S) es una técnica electroquímica sumamente útil para caracterizar muchas de las propiedades eléctricas de los materiales y de sus interfaces con soluciones electrolíticas, y ha sido empleada ampliamente en la investigación del comportamiento del hierro en distintas soluciones.

*Amstrong y Edmonson* <sup>(54)</sup> estudiaron la respuesta en impedancia de metales en condiciones de pasividad y transpasividad. Los autores plantean un modelo de pasividad compuesto de tres zonas; metal-óxido del metal-electrolito,

de manera que la impedancia total  $Z_t$  resulta de la suma de las impedancias en la interfase metal-óxido ( $Z_{mf}$ ), la impedancia de la película pasiva  $Z_f$ , y la correspondiente a la interfase película-solución  $Z_{fs}$ . El modelo para la interfase metal/película pasiva conduce a una capacitancia en paralelo con dos resistencias de transferencia de carga, una para la transferencia de cationes metálicos y otra para electrones. Para la película pasiva plantean varias posibilidades dependiendo del número y la movilidad de los portadores de carga. Por último la impedancia de la interfase película/solución resulta de la transferencia de iones oxígeno cationes metálicos más la posibilidad de una resistencia difusional en el electrolito.

*Macdonald, Lin y Chao* <sup>(55-57)</sup>, en una serie de trabajos, estudiaron el fenómeno de pasividad de los metales proponiendo el modelo de "defectos puntuales" para explicar los resultados experimentales obtenidos. En el primer trabajo el crecimiento de un film pasivo es interpretado con un mecanismo basado en el movimiento de defectos puntuales, bajo el efecto del campo eléctrico. De este modelo resulta una ley logarítmica de crecimiento, con buena coincidencia con los resultados experimentales para el caso del hierro en soluciones de fosfato. En el segundo trabajo los autores utilizan el mismo modelo para estudiar la rotura de la pasividad y la iniciación del picado; el mecanismo brinda una explicación cuantitativa para la dependencia del potencial de rotura con la concentración de cloruro. En el tercer trabajo se estudia la respuesta del sistema utilizando impedancia faradaica, aplicando el modelo antes citado, encuentran que a altas frecuencias la respuesta depende de las reacciones en la interfase película solución, mientras que a bajos valores de frecuencias el transporte de defectos puntuales en el óxido es dominante.

*Keddam, Rosa Mattos y Takenuti* <sup>(58-60)</sup> estudiaron la disolución del hierro en medio ácido  $\text{pH} < 5$ , curvas de polarización e impedancia electroquímica. Tres constantes de tiempo, además de la de alta frecuencia, son encontradas experimentalmente. Los datos obtenidos son interpretados en base a un modelo de reacción complejo. Los distintos parámetros y constantes de tiempo determinados, sugieren procesos de transferencia de carga, adsorción-

desorción, reacción de intermediarios, cambios en el factor de rugosidad superficial y cambio en el número de sitios activos.

*Boah, Somuah y Le Blanc* <sup>(79)</sup> estudiaron el efecto de varios aniones agresivos sobre la película pasivante del acero, en soluciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , empleando polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia. Observaron que el cloruro produce, a determinadas concentraciones, rotura de la película pasiva, al tiempo que la reacción controlante pasa de difusional a transferencia de carga. El ion sulfato, en cambio, aumenta la corriente de corrosión sin llegar a producir la rotura de la película pasiva.

*Wang* <sup>(81)</sup> presenta un modelo matemático para interpretar la respuesta en impedancia de un electrodo metal-hidruro. Las simulaciones hechas con el modelo indican que el primer arco que aparece a altas frecuencias es debido a la reacción de transferencia de carga. El segundo arco medido a frecuencias medias, representa la transferencia de hidrógeno adsorbido en la superficie a absorbido en la aleación y el tercer arco, a bajas frecuencias, correspondería a la difusión de hidrógeno absorbido dentro de la aleación.

*Tribollet et al.* <sup>(82)</sup> estudian la corrosión del hierro en agua potable, con y sin la presencia aniones cloruro, empleando espectroscopia de impedancia y observaciones fotográficas clásicas. Los resultados de las medidas experimentales son ajustados empleando un modelo que incluye varias capas de productos de corrosión,  $\text{FeOOH}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , utilizando la teoría del electrodo poroso de Levine.

*Argwal y Orazem* <sup>(83)</sup>, en un trabajo teórico, proponen un "modelo de medición", que puede ser utilizado como un paso intermedio en el análisis de datos de impedancia. El modelo de medición seleccionado es el de Voight, y los autores demuestran que con un número apropiado de elementos, el modelo puede ajustar datos de impedancia para modelos de proceso que involucran fenómenos de transferencia de masa, respuestas pseudo capacitivas, elementos de dispersión de frecuencias (CPE) y control cinético.

*Bousselmi, Fiaud, Tribollet y Triki* <sup>(84)</sup> estudiaron la respuesta en impedancia del acero al carbono expuesto a aguas con altos contenidos de

sales. El modelo desarrollado para interpretar la respuesta del sistema propone una película compuesta, constituida por al menos tres capas. Una película de magnetita en la parte interna, la cual no presenta respuesta en EIE dado su buena conductividad electrónica; una capa intermedia, no conductora, que funcionaría como principal capa barrera y una capa externa que presenta una resistencia adicional. El proceso global de corrosión estaría limitado por la difusión de oxígeno en las dos capas exteriores.

*Battaglia y Newman* <sup>(66)</sup> aplican un mecanismo combinado de reacciones de cinética rápida en las interfases metal/óxido y óxido/electrolito junto con el formalismo para la migración bajo alto campo eléctrico dentro del óxido, para describir el crecimiento de la película pasiva del hierro. El modelo describe bien los datos encontrados por otros autores para el sistema hierro en soluciones buffer de borato.

*Morph, Dawson y Gareth* <sup>(66)</sup> discuten la implementación de medidas de impedancia y análisis armónico para estudiar las velocidades de corrosión del acero, en probetas de concreto preparadas en el laboratorio, con y sin agregado de ion cloruro. Los resultados muestran que hay buena correlación entre las velocidades de corrosión y las pendientes de Tafel evaluadas de esta manera y las obtenidas por otros autores con las técnicas tradicionales de corriente continua.

*Pang, Briceno y Chander* <sup>(67)</sup> estudiaron la oxidación de la pirita en soluciones de carbonato y borato. Perturbaron el electrodo utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Faradaica y se analizaron varios modelos de circuitos equivalentes de manera de encontrar el que mejor ajuste los datos experimentales. Demostraron que diferentes circuitos deben ser utilizados para explicar los resultados obtenidos con diferentes cantidades de carga eléctrica aplicada galvanostáticamente sobre el electrodo. Esto indicaría la presencia de una película pasivante que va cambiando desde una sola capa rica en azufre, a dos capas superpuestas, de similar espesor, siendo la externa rica en hierro, hasta una situación final (más de  $275 \text{ mQ/cm}^2$ ) en la que la capa interna prácticamente desaparece.



*Flis y Zakroczymski* <sup>(68)</sup> estudiaron empleando EIE y Auger, el comportamiento de acero en soluciones alcalinas que simulan la fase móvil del concreto, con y sin el agregado de taninos. De los ajustes realizados, los autores calcularon una velocidad de corrosión que es demasiado alta comparada con la velocidad real del Fe en concreto, concluyendo que lo que habían medido en las condiciones empleadas son procesos redox de los óxidos de hierro de la capa pasiva y no la oxidación anódica del metal base. El agregado de taninos produce una película pasiva de menor espesor y que contiene quelatos de Fe-taninos en su composición.

*Amaral y Muller* <sup>(69)</sup> emplearon EIE para estudiar la película pasiva formada sobre el hierro en soluciones alcalinas de hidróxido de sodio con distintas concentraciones de  $\text{SiO}_2$ . Observan que el agregado de silicato aumenta la resistencia de transferencia de carga de la reacción a la vez que disminuye la magnitud de la capacidad interfacial medida. En ambos casos el cambio es proporcional a la cantidad del inhibidor agregada al sistema.

*Sfaira, Srhini, Keddani y Takenouti* <sup>(70)</sup> estudiaron el comportamiento del acero dulce en aguas de irrigación empleadas en agricultura (conteniendo 0,2 g/l de NaCl) y ensayaron el efecto de iones sulfato en el medio. Empleando voltametría cíclica, EIE e impedancia electrodinámica (EHD), encontraron que al potencial de corrosión la velocidad de la reacción de reducción de oxígeno es menor que la corriente límite difusional. Además observaron que el efecto inhibitor de los iones sulfato es cancelado ya sea por un incremento de un efecto galvánico como por el aumento de la conductividad de la solución. A partir de los datos de EHD indican que los sitios activos tienen aproximadamente el tamaño de grano del acero dulce utilizado en el estudio.

## Comentarios de la revisión bibliográfica

La disparidad encontrada en la información obtenida y principalmente en las interpretaciones realizadas es debida probablemente, además de la intrínseca complejidad y simultaneidad de los procesos involucrados en la disolución y pasivación del hierro en medio alcalino, a la gran sensibilidad de los procesos a los cambios en el ambiente de exposición (electrolitos, especies presentes, temperatura etc.) y a la dependencia del tipo de perturbación e historia previa del electrodo.

Cuando se estudian películas pasivantes formadas sobre metales de transición, no es fácil comparar los resultados de las medidas electroquímicas y ópticas que se obtienen en ensayos independientes. La limitada información que se tiene, en cada experiencia, sobre la naturaleza, distribución superficial, porosidad, conductividad y uniformidad de las películas formadas conduce muchas veces a dificultades en la correlación de resultados experimentales de distintos autores y diferentes técnicas. Tampoco es completo el conocimiento de los productos de reacción instantáneos en las distintas etapas del proceso de pasivación, resultante de cada tipo de perturbación empleada.

Es por ello que en este trabajo se estudiará la pasivación del hierro en medio alcalino empleando *in situ* y simultáneamente, métodos que brindan información de carácter diferente y complementaria –voltametría, elipsometría, técnicas para determinar ataque localizado y espectroscopia de impedancia electroquímica-.

## *Capítulo 2*

### **OBJETIVOS DEL TRABAJO Y FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS SELECCIONADAS**

#### **Propósito del estudio**

Es un hecho conocido que el acero en hormigón está pasivado y mucho se ha escrito acerca de la formación de una película pasivante, llamada comúnmente piel de cemento, que protege el metal. El objeto de este trabajo es analizar desde el punto de vista básico el mecanismo de formación de esta película, así como realizar un estudio *in situ* de las propiedades y estructura de la misma.

Por otra parte se sabe que hay dos medios agresivos que en situaciones prácticas causan problemas, porque atacan el acero en concreto, el Cl<sup>-</sup> y el CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. En el caso del carbonato el descenso del pH producido provoca la disolución de la película pasiva causando la corrosión del metal. En el caso del cloruro sin embargo, no está claro cuáles son los cambios que el anión produce en la película, previo al ataque localizado en sí.

En este trabajo se estudiará el comportamiento del electrodo de hierro expuesto a soluciones saturadas de Ca(OH)<sub>2</sub> que tienen un pH aproximadamente de 12,6. Dado que soluciones saturadas de hidróxido de calcio constituirían la fase móvil en una estructura de concreto, los resultados de este estudio se podrían usar para comprender mejor los procesos de corrosión del hierro empotrado en estructuras de hormigón.

Considerando lo anterior, el objeto del presente trabajo fue plantear un mecanismo para la disolución/pasivación del hierro en soluciones de hidróxido de calcio saturadas de pH = 12,6, así como proponer un modelo estructural para

la capa pasiva formada. Para ello se obtuvo información experimental empleando diferentes técnicas electroquímicas y ópticas, tales como voltametría, elipsometría, técnicas para evaluar potencial de picado, y espectroscopia de impedancia electroquímica; estas permiten tener un estricto control de las perturbaciones aplicadas, así como del medio ambiente en el que está inmerso el electrodo, y a la vez presentan la posibilidad de ser aplicadas simultáneamente.

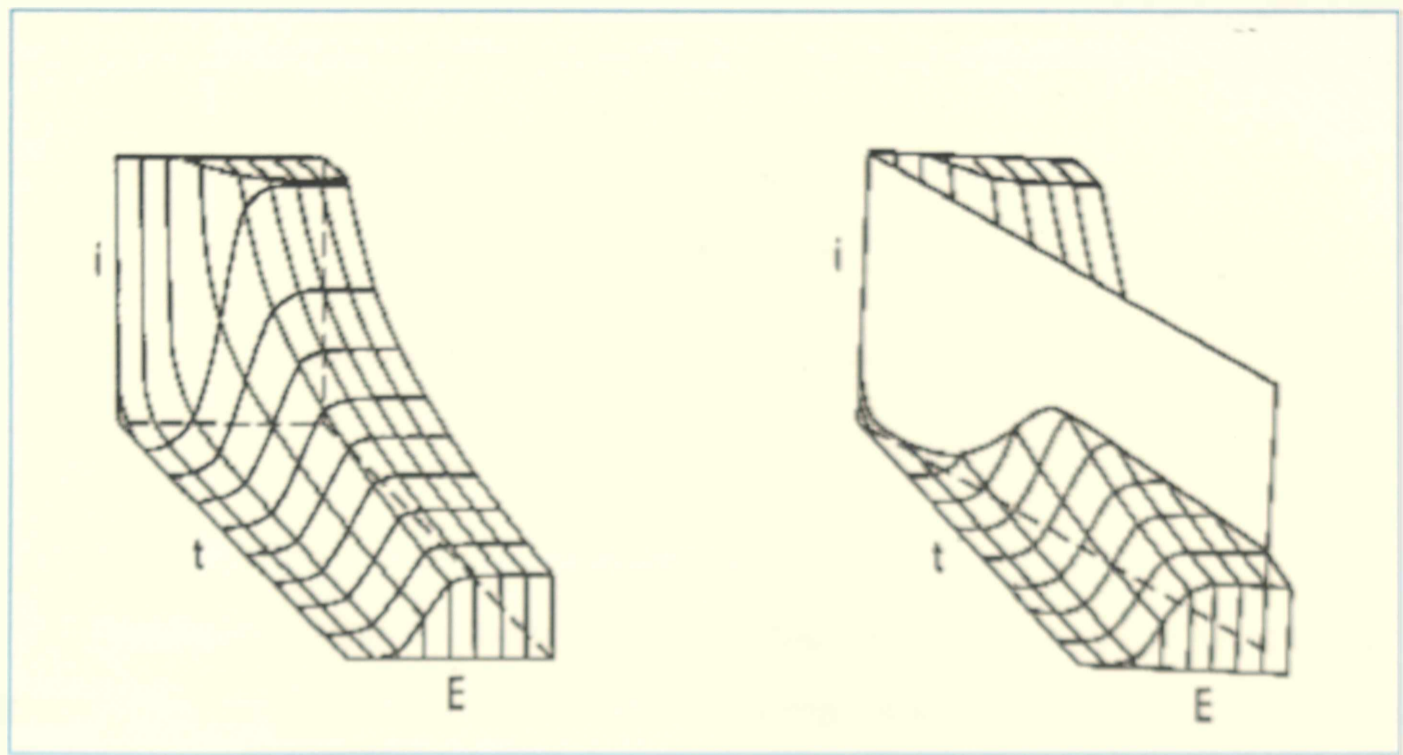
## **Conjunto de los procedimientos empleados**

### **1. Voltametría cíclica**

La técnica de voltametría cíclica será utilizada en este trabajo con el objeto de estudiar la formación de la capa pasivante producida sobre el electrodo de hierro expuesto a soluciones básicas, en ausencia de oxígeno, bajo perturbaciones de potencial controlado y condiciones de no equilibrio, realizando el análisis de las reacciones redox que ocurren durante la formación y en presencia la capa pasivante.

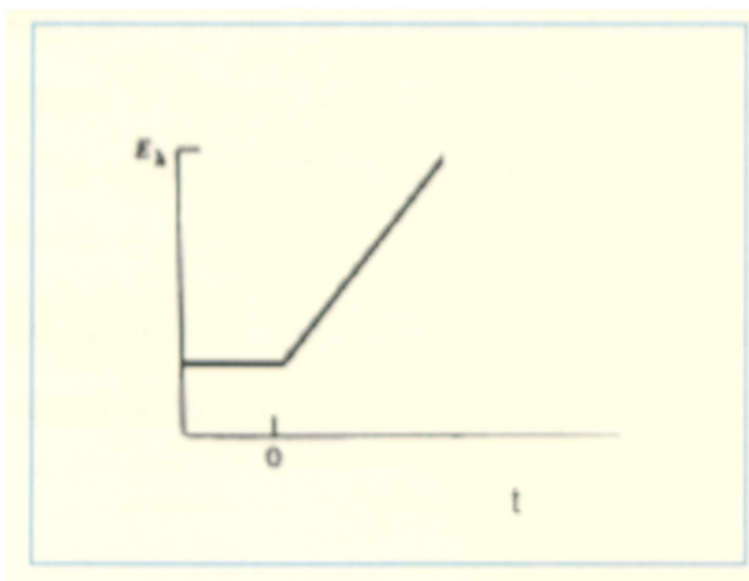
#### **Generalidades**

La voltametría de barrido lineal (VBL) es una técnica en la cual el potencial es cambiado con el tiempo a velocidad constante ( $E(t) = E_i + v t$ ), mientras se registra directamente la curva corriente potencial ( $i-E$ ), que es la respuesta del sistema a la perturbación antes mencionada. Esto brinda realmente una sección del diagrama tridimensional corriente-potencial-tiempo ( $i-E-t$ )<sup>(71,72)</sup>.



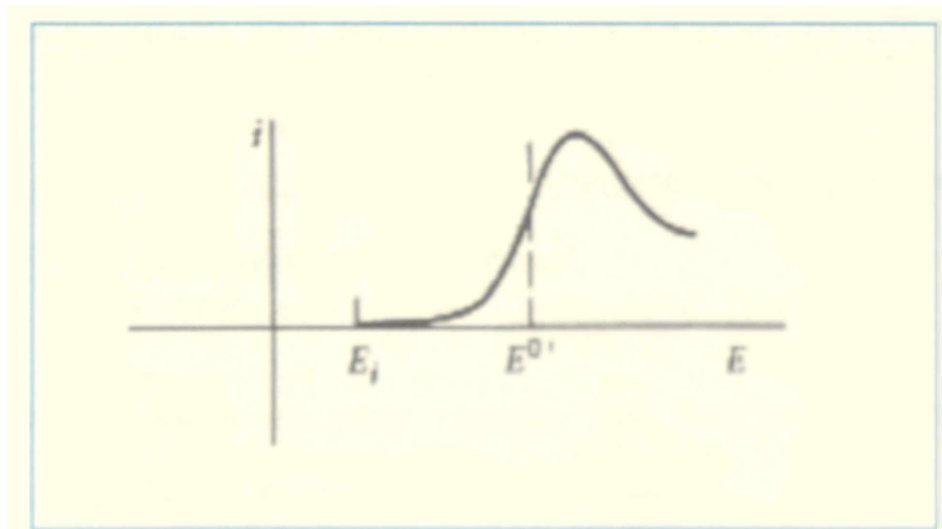
Usualmente la velocidad de barrido puede ser variada entre 0.001 V/s y 1V/s.

Una perturbación voltamétrica puede ser esquematizada, en un diagrama potencial vs tiempo como :



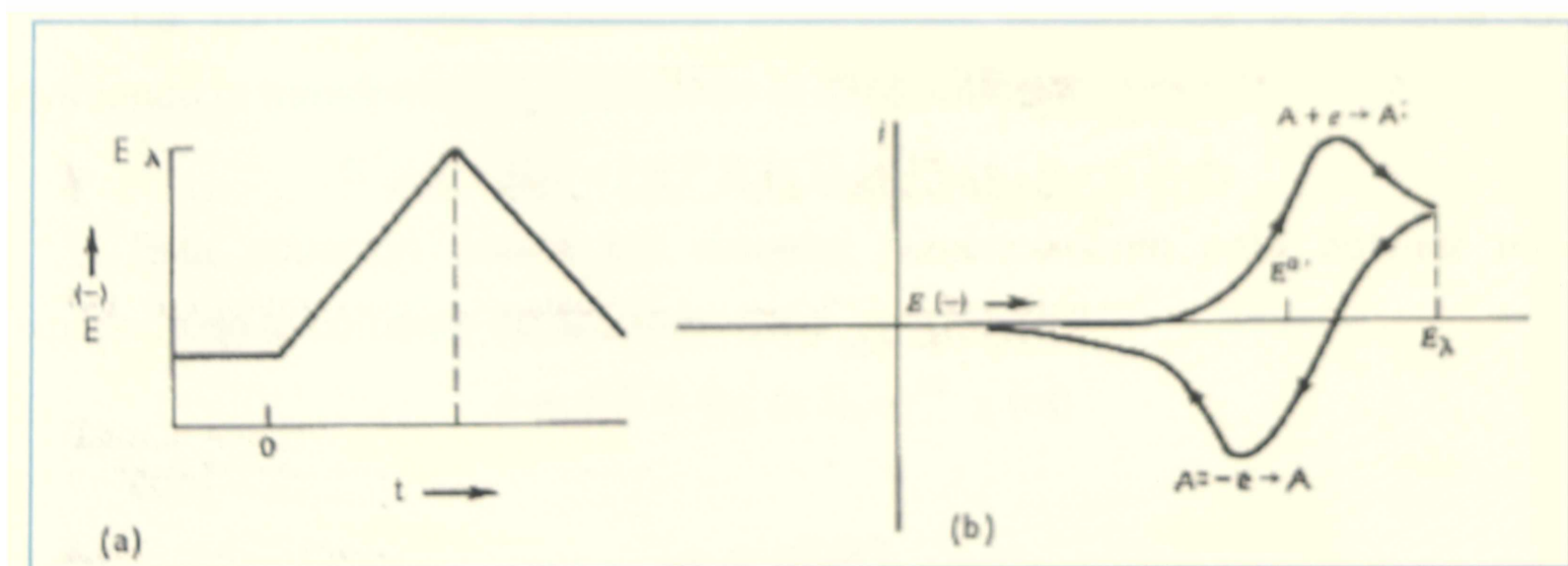
La respuesta, claramente depende de las características del sistema perturbado; algunos casos típicos son los siguientes:

**1.-** Reacción redox, reversible, en solución; la respuesta se puede esquematizar como:



A comienzos del barrido de potencial, iniciado a valores mucho más negativos que el potencial redox del sistema, sólo corriente no faradaica es registrada. Cuando el potencial del electrodo alcanza la vecindad del potencial redox de la especie presente  $E^0$ , la oxidación comienza, y corriente faradaica empieza a circular. En la medida que el potencial continua aumentando, la concentración superficial de la especie reactiva disminuye rápidamente, y el flujo de la especie desde la solución a la superficie se incrementa. Cuando el potencial supera el valor de  $E^0$ , la concentración superficial cae prácticamente a cero, y la transferencia de materia es la que limita la corriente de oxidación, que en el diagrama comienza a disminuir. Por lo tanto, la respuesta voltamétrica en un diagrama  $i$ - $E$ , es una curva con "picos", tal como se muestra en el esquema (a).

Si el barrido es invertido, de manera de tener un ciclo de potencial, el esquema descriptivo toma la forma expuesta en (b):



Un análisis detallado de este tipo de sistemas, con las ecuaciones cinéticas que describen las respuestas mostradas puede encontrarse en la literatura <sup>(71,84)</sup>.

Considerando una reacción que involucre una transferencia de electrones y una difusión lineal semiinfinita, tal como :



Si la transferencia es muy rápida, las concentraciones superficiales se ajustan por la ecuación de Nernst, de manera que :

$$C_{O(0,t)} / C_{R(0,t)} = \exp [ nF/RT (E_t - vt - E^\circ) ]$$

Donde:

$E_t$  = Potencial inicial del barrido

$v$  = velocidad de barrido

Los demás símbolos tienen el significado habitual en electroquímica

Aplicando transformada de Laplace a la ecuación de difusión y a la condición de frontera mencionada, se obtiene:

$$C'_{O(0,s)} = C_0' / s + A_{(s)} \exp [ - (s/D_0)^{1/2} x ]$$

$$i_{(s)} = n F A D_0 [ \partial C'_O / \partial x ]_{x=0}$$

Donde:

$D_0$  = coeficiente de difusión de la especie O

$x$  = distancia desde la superficie del electrodo

La concentración superficial instantánea ( $C'_{O(0,t)}$ ) de la especie O, invirtiendo la transformada y realizando la deconvolución será :

$$C'_{O(0,t)} = C_0' - [ n F A (\pi D_0)^{1/2} ]^{-1} \int i_{(t)} (t - \tau)^{-1/2} d\tau$$

Esta ecuación puede ser resuelta numéricamente para obtener una expresión de la corriente de la forma :

$$i = n F A C_0' (\pi D_0 \sigma)^{1/2} \chi(\sigma t)$$

con:

$$\sigma = nF/RT$$

Como la función  $\chi(\sigma t)$  es un número para cada punto de la solución, tenemos que la corriente es una función de la concentración de la especie en la solución  $C_0$ , de la raíz cuadrada del coeficiente de difusión, y de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (a través de  $\sigma$ ).

Puede demostrarse que para sistemas de este tipo los voltogramas dan picos más anchos y asimétricos a medida que el sistema se torna irreversible. También aumenta la separación de picos anódicos y catódicos. Cuando ocurren procesos controlados por difusión en el electrolito se obtienen relaciones entre la corriente del máximo ( $i_p$ ) y el potencial del máximo ( $E_p$ ), con la velocidad, del tipo:

Procesos reversibles :

$$E_p = \text{Cte.} \pm f(v)$$

$$i_p = f(v^{1/2})$$

$$E_{p_{\text{catódico}}} - E_{p_{\text{anódico}}} = 58/n \text{ mV (25°C)}$$

Cuando la reacción es irreversible, la condición de frontera cambia de la ecuación de Nernst a una del tipo:

$$i / nFA = D_0 \left[ \frac{\partial C_{(o)}}{\partial x} \right]_{x=0} = k_{(1)} C_{\alpha(0)}$$

y la expresión para la corriente toma la forma

$$i = nFA C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} (nF/RT)^{1/2} \pi^{1/2} \chi(bt)$$

Donde  $\chi(bt)$  es también una función numérica con un máximo

Desarrollando las expresiones de la variación de la corriente y del potencial del máximo para estos procesos, cuando la reacción se torna irreversible, se encuentra :

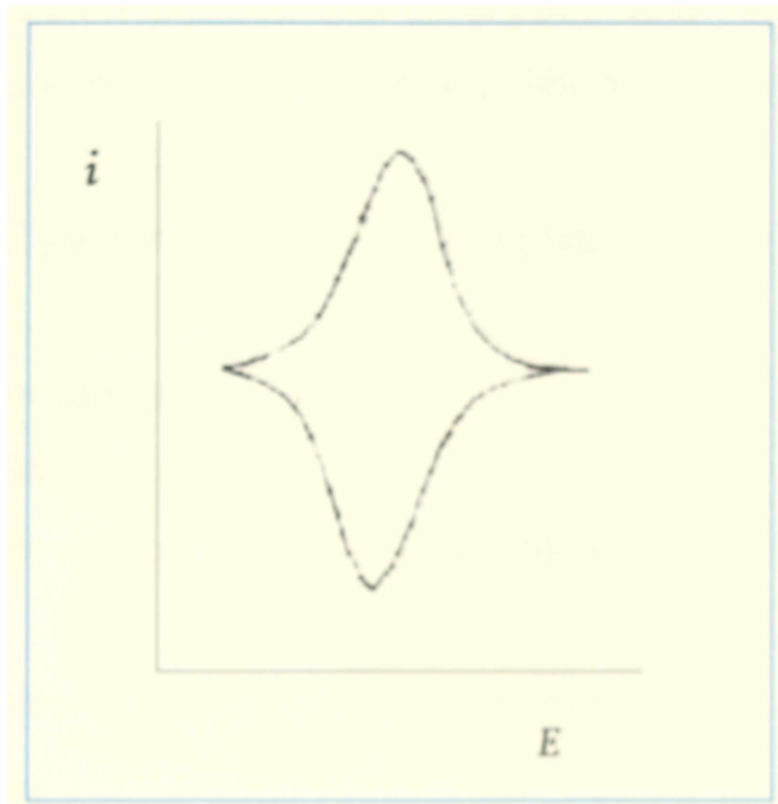
$$E_p = f(\ln v^{1/2})$$

$$i_p = f(v^{1/2})$$

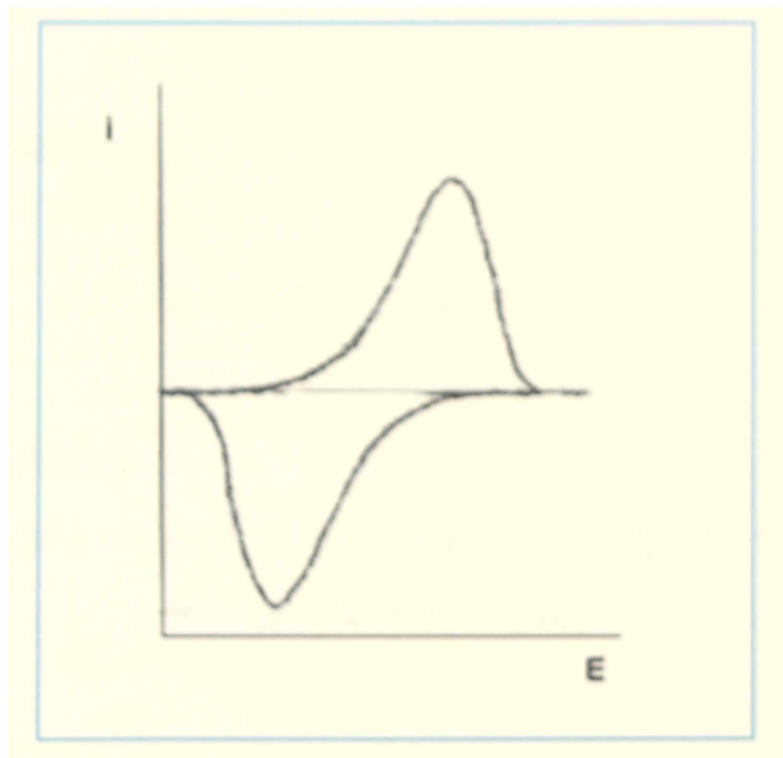
En ambos casos  $i_p$  y  $E_p$  también son proporcionales a la raíz cuadrada del coeficiente de difusión  $D$ , lo que permite chequear este parámetro.



**2.-Procesos de adsorción activada con bloqueo superficial, tales como los estudiados inicialmente por Srinivasan y Gileadi <sup>(73)</sup>, las que presentan una respuesta voltamétrica típica. Cuando el proceso es reversible estas reacciones dan respuestas de la forma:**



**Cuando el proceso se va tornando irreversible, la respuesta es**



**Las relaciones de los potenciales y corrientes, para este tipo de reacciones están desarrolladas en la literatura <sup>(73)</sup>:**

Para una reacción simple de transferencia de carga que produzca una especie adsorbida  $A_{ads}$



Si asumimos que la reacción ocurre mediante una descarga rápida, seguida por una desorción lenta, la cual es el paso determinante de la velocidad, esto es aceptando la existencia del cuasi-equilibrio, la expresión de la corriente será:

$$i_f = (kF/RT) \cdot [(K_1 \cdot \exp(-EF/RT)) / (\exp(-EF/RT) + K_1)^2] \cdot v$$

Donde :

$i_f$  = corriente faradaica

$k$  = carga de la monocapa

$E$  = potencial reversible a cada cubrimiento  $\theta$

$K_1 = k_1 / k_{-1}$

Los demás símbolos tienen el significado habitual

Las relaciones para los potenciales y corrientes de pico en función de la velocidad tienen para estos procesos la forma :

Procesos reversibles :

$$E_p = -(RT/F) \ln K_1 = \text{Cte.}$$

$$I_p = (kF/4RT) \cdot v = f(v)$$

Procesos irreversibles :

$$E_p = (RT/\beta F) \cdot \ln (k\beta F/K_1 RT) + (RT/\beta F) \cdot \ln v = f(\ln v)$$

$$i_p = k (\beta F/eRT) v = f(v)$$

Respuestas similares, pero con picos de corriente asimétricos son obtenidos cuando ocurren procesos de electroadsorción con disolución química simultánea tal como son descritos por Arvia *et al.* <sup>(19)</sup>.

**3.-Procesos de disolución controlados por resistencia óhmica en la película <sup>(19)</sup>, los que dan relaciones de la corriente y del potencial del máximo de la forma :**

$$E_p = f(v^{1/2})$$

$$i_p = f(v^{1/2})$$

Como es de esperarse, las respuestas consideradas en los puntos 1, 2 y 3 son casos límites y procesos simples. La respuesta puede llegar a ser bastante más compleja cuando los procesos que ocurren sobre el electrodo involucran fenómenos tales como reacciones químicas acopladas, resistencia óhmica en el electrolito, disolución simultánea a la formación de la película, o procesos de óxido-reducción con potenciales reversibles muy cercanos.

## **2. Elipsometría**

En esta parte del trabajo se realizará el estudio de la capa pasiva del hierro en soluciones saturadas de  $\text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{NaOH}$  0,04M, en ausencia de oxígeno, empleando simultáneamente voltametría y elipsometría, *in situ*, con el fin de correlacionar la respuesta electroquímica obtenida, empleando distintos programas de perturbación potenciodinámica, con las propiedades ópticas de las películas formadas, determinadas por elipsometría.

### **Introducción**

La elipsometría mide el cambio en el estado de polarización de un haz de luz elípticamente polarizada, cuando es reflejado en una superficie. Este cambio es interpretado en términos de las propiedades de la superficie de reflexión.

La utilidad de la elipsometría en electroquímica radica principalmente en su capacidad de examinar superficies en cualquier medio ambiente ópticamente transparente. La superficie de los electrodos puede entonces ser examinado *in situ*, sin exponerla a cambios en las condiciones (*ej.* alto vacío, calor, impacto de electrones, etc.) que pudieran alterar sus propiedades.

Básicamente, dos parámetros son medidos en elipsometría: el cambio debido a la reflexión, en la amplitud relativa, y en la fase, de los componentes ortogonales de la luz. A partir de estas dos cantidades medidas (a longitud de onda  $\lambda$  constante), dos parámetros de la superficie reflectante pueden ser derivados:

i) Para una superficie limpia, puede obtenerse la parte real e imaginaria del índice de refracción.

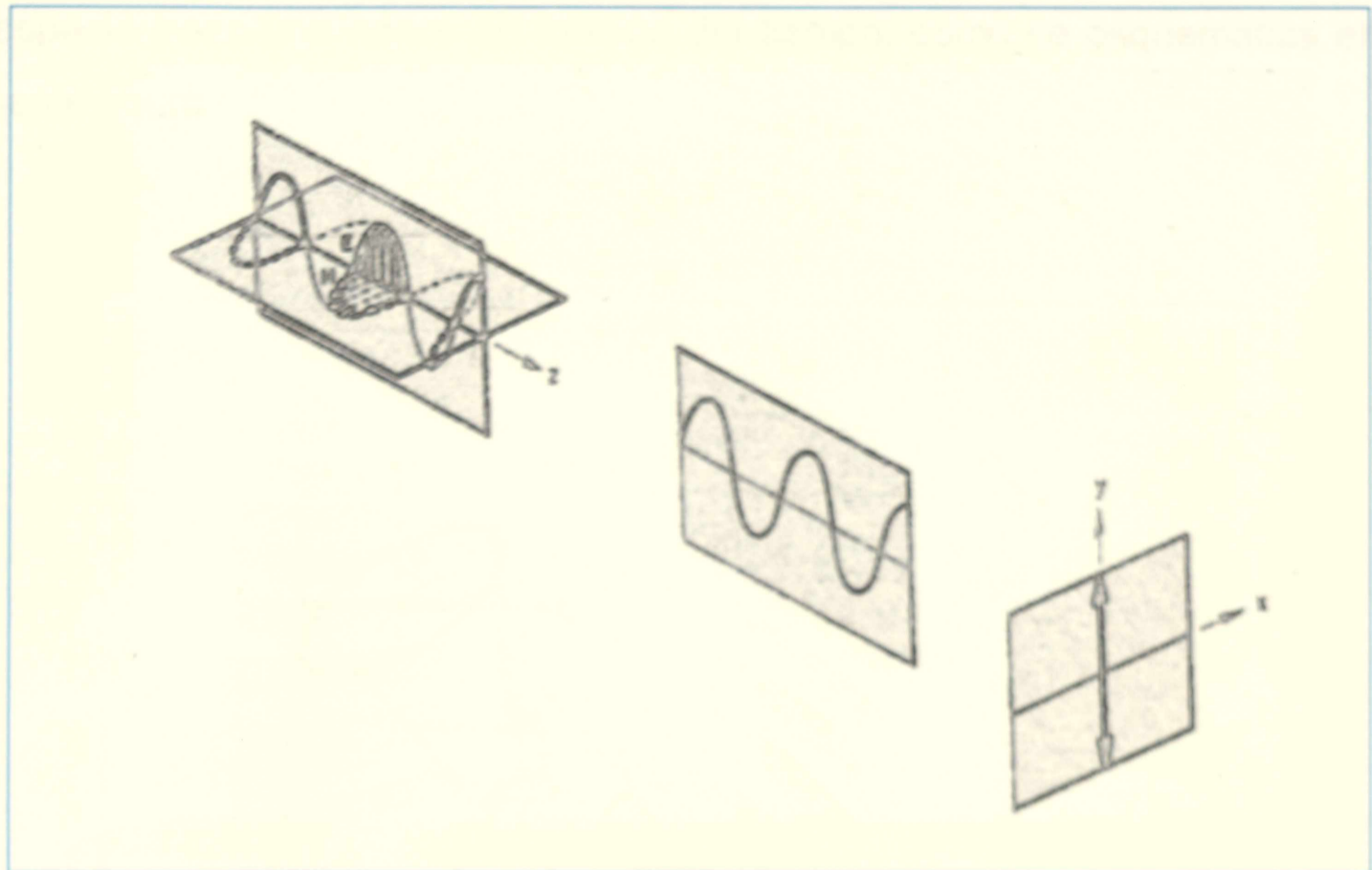
ii) Para una superficie cubierta con una película transparente pueden ser determinados el espesor y el índice de refracción de la película, si las propiedades ópticas del sustrato son conocidas.

Si es posible imponer límites suficientemente estrechos sobre soluciones aceptables, más de dos parámetros desconocidos pueden ser calculados, por ejemplo el espesor y el índice de refracción (complejo), de una película absorbente.

### Luz linealmente polarizada

Para una descripción completa de una onda de luz monocromática, además de la fase, la dirección de propagación y la amplitud, tienen que ser conocidas la orientación de los vectores del campo eléctrico y del campo magnético en el espacio. En realidad, sólo es necesario conocer la orientación de uno de ellos, ya que son ortogonales.

Si el vector del campo eléctrico está dispuesto en un plano, la luz es linealmente polarizada. La línea de conexión entre los puntos del extremo de los vectores, muestra la distribución senoidal del campo eléctrico a lo largo de la dirección de propagación a un tiempo dado.



El plano que contiene al vector del campo eléctrico en el espacio se llama plano de polarización.

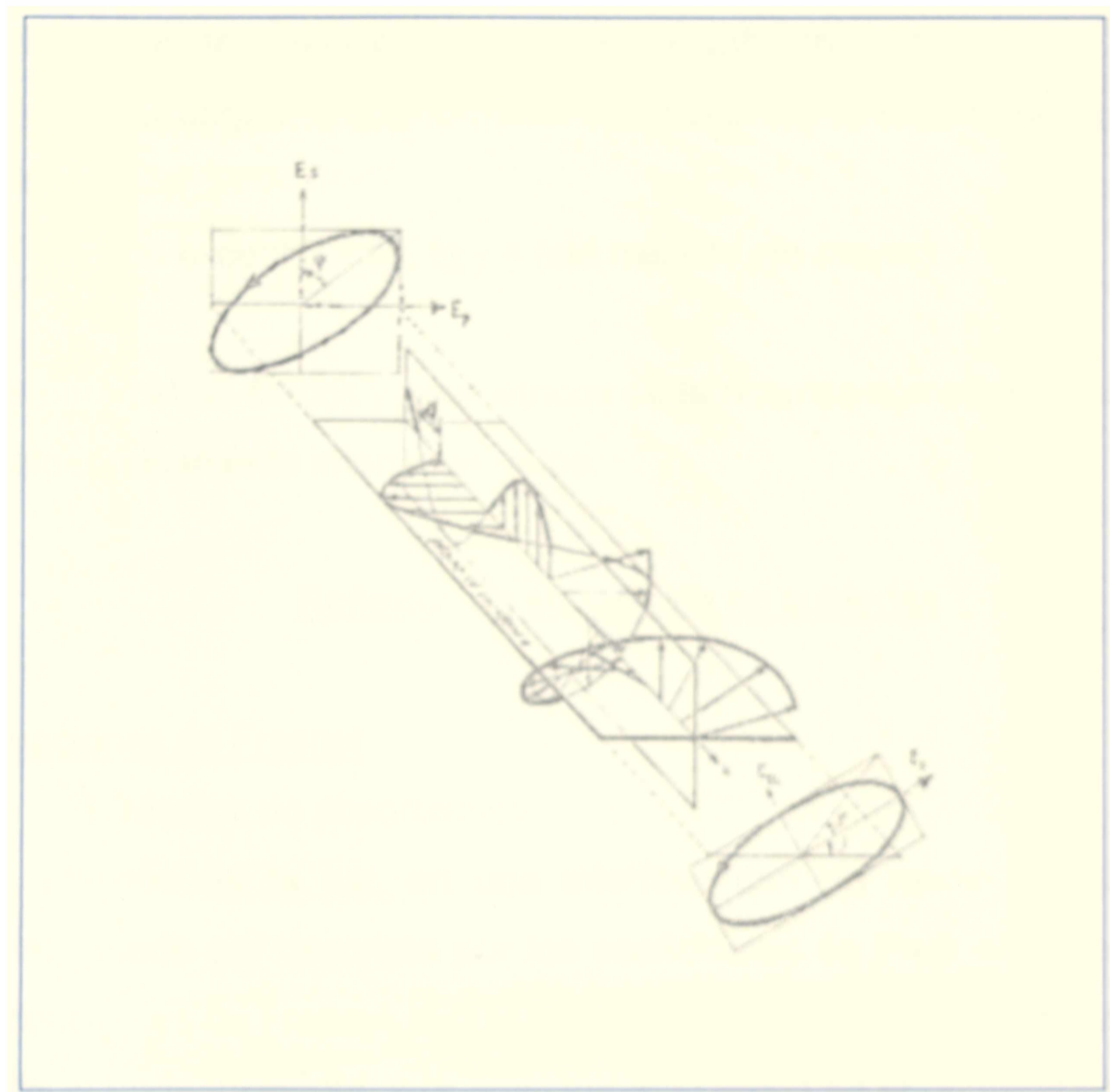
### Polarización elíptica

Para analizar la reflexión de la luz es conveniente descomponer la onda incidente y la reflejada en dos componentes ortogonales lineales. Uno es el vector eléctrico orientado paralelo al plano de incidencia (usualmente denominado **p**), el otro componente es el vector del campo eléctrico orientado perpendicular al plano de incidencia (llamado **s**). Ambos componentes sufren cambios en fase y en amplitud, cuando la luz experimenta una reflexión.

### Parámetros geométricos y físicos

La superposición de los componentes linealmente polarizados **s** y **p**, de la misma frecuencia, pero diferente fase y amplitud, resulta en una polarización

elíptica. El extremo del vector eléctrico que describe una elipse en un punto dado del espacio traza una hélice en función del tiempo, como se esquematiza en la siguiente figura :



El vector del campo eléctrico para cada componente puede ser escrito como :

$$E_{t_p} = |E_p| \cos(\omega t + \epsilon_p)$$

$$E_{t_s} = |E_s| \cos(\omega t + \epsilon_s)$$

Los parámetros físicos definidos son los siguientes:

1. La relación de amplitudes del campo eléctrico de **p** y **s**, expresada como la tangente del ángulo  $\psi$ .

$$|E_p| / |E_s| = \text{tg } \psi$$

## 2. La diferencia en la fase entre ambos vectores $\Delta$

$$\Delta = \epsilon_p - \epsilon_s$$

Los parámetros geométricos caracterizan la polarización elíptica por la forma y orientación de la elipse. Los parámetros definidos son:

1. El ángulo  $\theta$  que forma el eje mayor de la elipse con el plano de incidencia.
2. La excentricidad,  $\text{tg } \gamma = (\text{eje menor} / \text{eje mayor})$

Los parámetros físicos y geométricos de la polarización elíptica pueden ser gráfica o algebraicamente interconvertidos.

### Reflexión en superficies no cubiertas

#### Ecuaciones de Fresnel

##### 1. Medios no absorbentes

La reflexión de la luz, en una interfase con un medio dieléctrico (no absorbente), puede ser descrita por los coeficientes de Fresnel de la reflexión ( $r$ ). Los coeficientes de Fresnel, representan el cociente de la amplitud del campo eléctrico de la onda incidente, a la amplitud del campo de la onda reflejada, para cada componente.

$$r_p = E_p^r / E_p^i$$

$$r_s = E_s^r / E_s^i$$

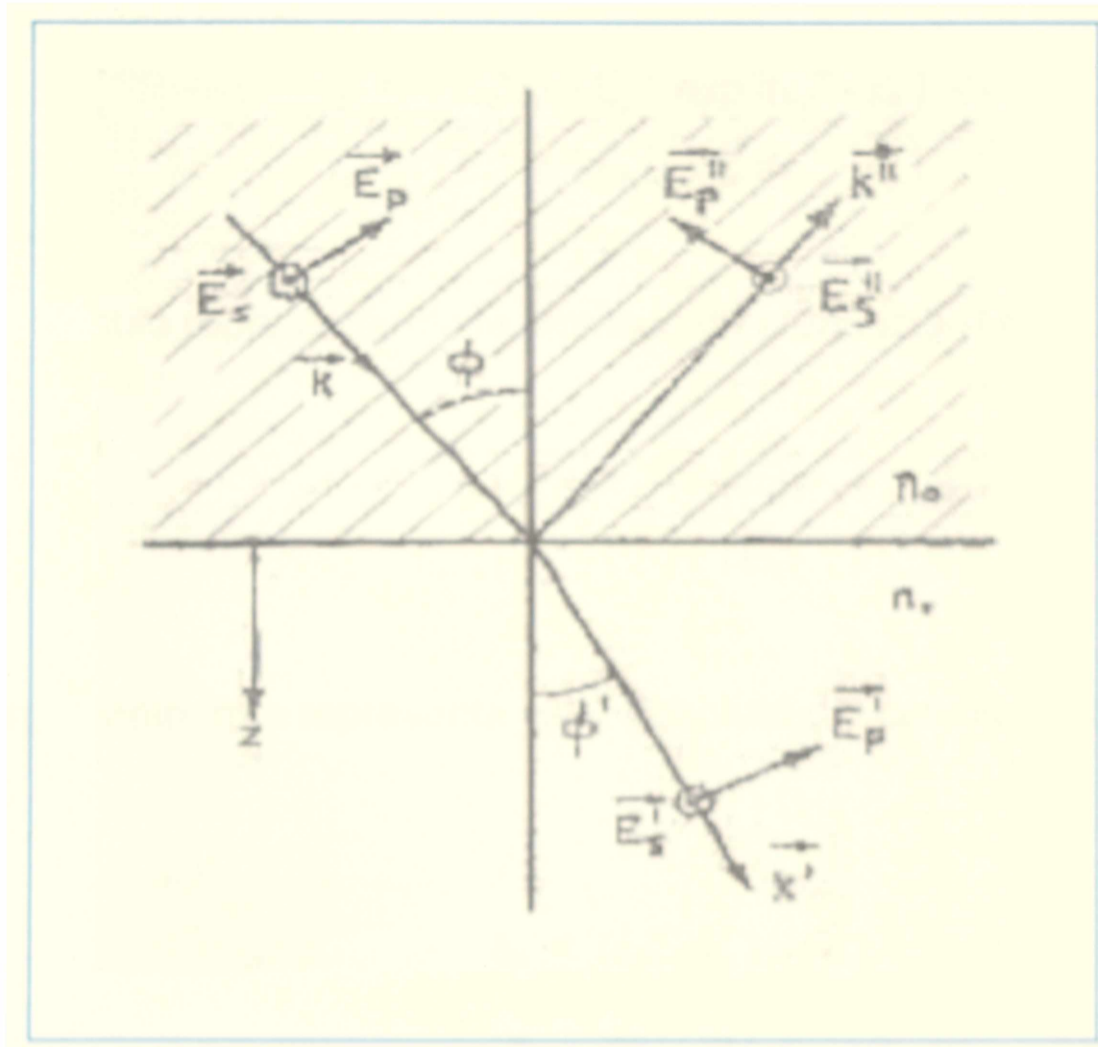
donde  $E_p^i$  y  $E_s^i$  son los componentes del campo eléctrico de la onda incidente, y  $E_p^r$  y  $E_s^r$  son los componentes del campo eléctrico de la onda reflejada.

En su forma más simple, los coeficientes pueden ser referidos a los ángulos de incidencia y reflexión, con las siguientes ecuaciones:

$$r_p = \text{tg}(\phi - \phi') / \text{tg}(\phi + \phi')$$

$$r_p = - \text{sen} (\phi - \phi') / \text{sen} (\phi + \phi')$$

con los símbolos definidos en la figura



El ángulo de refracción  $\phi'$  puede ser obtenido a partir del ángulo de incidencia  $\phi$  y los índices de refracción, utilizando la ley de Snell.

$$\text{sen} \phi' = n_0/n_1 \text{sen} \phi$$

2. Para medios absorbentes se utilizan índices de refracción complejos,  $n_c = n - i k$ , donde  $k$  es el coeficiente de absorción. Partiendo de que para una oscilación armónica el vector oscilante  $E$  puede ser escrito como :

$$E_t = |E| \exp i (\omega t + \varepsilon)$$

$$E_t = |E| \cos (\omega t + \varepsilon) + i \text{sen} (\omega t + \varepsilon)$$



Y despreciando para un haz monocromático la parte dependiente del tiempo

$$E_t = |E| e^{i\omega t}$$

Los coeficientes de reflexión complejos resultantes pueden ser escritos en su forma exponencial como:

$$r_p = |E_p^r| / |E_p| \exp i(\epsilon_p^r - \epsilon_p)$$

$$r_s = |E_s^r| / |E_s| \exp i(\epsilon_s^r - \epsilon_s)$$

con el módulo representando la amplitud de atenuación  $|r|$

$$|r_p| = |E_p^r| / |E_p|$$

$$|r_s| = |E_s^r| / |E_s|$$

y el argumento que representa valor absoluto del cambio de fase debido a la reflexión  $\delta$

$$\delta_p = (\epsilon_p^r - \epsilon_p)$$

$$\delta_s = (\epsilon_s^r - \epsilon_s)$$

Entonces los coeficientes de Fresnel complejos pueden ser escritos como:

$$r_p = |r_p| \exp (i \delta_p)$$

$$r_s = |r_s| \exp (i \delta_s)$$

### Ecuaciones elipsométricas

La elipsometría determina la relación  $\rho$  entre los coeficientes de reflexión (complejos) para los componentes **p** y **s**.

$$\rho = r_p / r_s = [ |E_p^r| / |E_p| ] / [ |E_s^r| / |E_s| ] \exp i(\epsilon_p^r - \epsilon_p) / \exp i(\epsilon_s^r - \epsilon_s)$$

$$\rho = [ |E_p^r| / |E_s^r| ] / [ |E_p| / |E_s| ] \exp i [ (\epsilon_p^r - \epsilon_s^r) - (\epsilon_p - \epsilon_s) ] \quad (a)$$

El módulo de esta ecuación contiene las amplitudes relativas de los componentes **p** y **s** en la luz incidente y reflejada :

$$\operatorname{tg} \Psi_r = |E_p^r| / |E_s^r|$$

$$\operatorname{tg} \Psi_i = |E_p| / |E_s|$$

$$\Delta_r = (\epsilon_p^r - \epsilon_s^r)$$

$$\Delta_i = (\epsilon_p - \epsilon_s)$$

entonces reemplazando en (a), se obtiene :

$$\rho = \operatorname{tg} \Psi_r / \operatorname{tg} \Psi_i \exp i(\Delta_r - \Delta_i)$$

que es la ecuación básica de la elipsometría.

Por una cuestión de simplicidad, los elipsómetros suelen usar igual amplitud de los componentes **p** y **s** de haz incidente, de manera que  $\operatorname{tg} \Psi_i = 1$ , y con la fase relativa de los dos componentes igual a cero para el haz incidente o reflejado, la ecuación se escribe:

$$\rho = \operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta}$$

también se puede escribir

$$\operatorname{tg} \Psi = |r_p| / |r_s|$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s$$

Ahora, los cambios de fase y amplitud pueden ser escritos utilizando expresiones que involucran los índices de refracción

$$\Delta = \operatorname{tg}^{-1} [ -(2B \operatorname{sen} \phi \operatorname{tg} \phi) / A^2 + B^2 - \operatorname{sen}^2 \phi \operatorname{tg}^2 \phi ]$$

$$\Psi = \text{tg}^{-1} \left[ \frac{(A^2 + B^2 - 2A \text{sen} \phi \text{tg} \phi + \text{sen}^2 \phi \text{tg}^2 \phi)}{(A^2 + B^2 + 2A \text{sen} \phi \text{tg} \phi + \text{sen}^2 \phi \text{tg}^2 \phi)} \right]^{1/2}$$

con A y B definidos como

$$A = \left[ \frac{1}{2n_0^2} \left( (n^2 - k^2 - n_0^2 \text{sen}^2 \phi)^2 + 4n^2 k^2 \right)^{1/2} + (n^2 + k^2 - n_0^2 \text{sen}^2 \phi) \right]^{1/2}$$

$$B = \left[ \frac{1}{2n_0^2} \left( (n^2 - k^2 - n_0^2 \text{sen}^2 \phi)^2 + 4n^2 k^2 \right)^{1/2} - (n^2 + k^2 - n_0^2 \text{sen}^2 \phi) \right]^{1/2}$$

Es decir pueden expresarse los cambios de los parámetros elipsométricos en función de los índices ópticos.

$$\Psi, \Delta = f_1 (n, n_0, k)$$

A la inversa las constantes ópticas de la superficie pueden expresarse en función a los cambios de fase y amplitud.

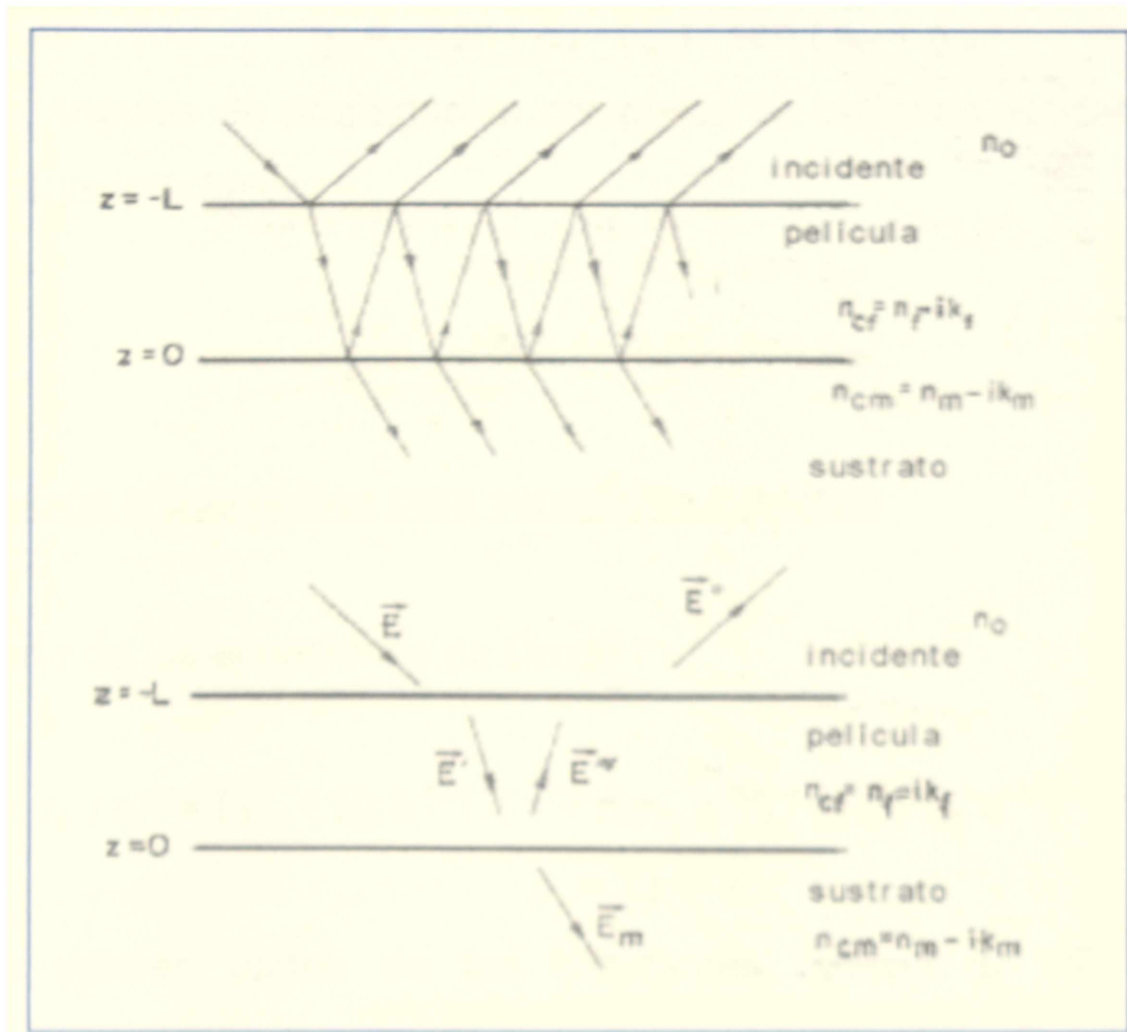
$$n = f_1 (\Psi, \Delta)$$

$$k = f_2 (\Psi, \Delta)$$

### Reflexión en superficies cubiertas por una película

#### Ecuaciones de Drude

La teoría clásica de la reflexión sobre una superficie cubierta supone un sustrato plano cubierto con una película paralela a la superficie, homogénea e isotópica. La aplicación de la teoría electromagnética a esta geometría provee soluciones para ondas viajando en el medio incidente, la película y el sustrato. Estas ondas (reflejadas y refractadas) son equivalentes a la sumatoria de múltiples reflexiones, como se indica en el siguiente esquema:



La onda reflejada resultante es descrita en las ecuaciones de Drude por un coeficiente de reflexión total (complejo)  $r$ , el cual depende de los coeficientes  $r_1$  y  $r_2$ , en las dos interfases, y del retraso  $D$  debido al movimiento de la luz dentro de la película.

$$r_p = E_p^* / E_p = (r_{1p} + r_{2p} e^{iD}) / (1 + r_{1p} r_{2p} e^{iD})$$

$$r_s = E_s^* / E_s = (r_{1s} + r_{2s} e^{iD}) / (1 + r_{1s} r_{2s} e^{iD})$$

El retraso  $D$  es función del índice de refracción  $n_{cf}$ , del espesor  $L$ , y del ángulo de refracción  $\phi_{cf}$ , de la película según:

$$D = 4\pi / \lambda_0 L n_{cf} \cos\phi_{cf}$$

Donde  $\lambda_0$  es la longitud de onda de la luz en el vacío.

$$r_{1p} = \text{tg}(\phi - \phi_{cf}) / \text{tg}(\phi + \phi_{cf})$$

$$r_{1s} = -\text{sen}(\phi - \phi_{cf}) / \text{sen}(\phi + \phi_{cf})$$

$$r_{2p} = \text{tg}(\phi_{cf} - \phi_{cm}) / \text{tg}(\phi_{cf} + \phi_{cm})$$

$$r_{2s} = - \text{sen} (\phi_d - \phi_{cm}) / \text{sen} (\phi_d + \phi_{cm})$$

y los ángulos de propagación complejos se obtienen aplicando la ley de Snell en ambas interfaces :

$$n_o \text{ sen } \phi = n_d \text{ sen } \phi_d$$

$$n_d \text{ sen } \phi_d = n_{cm} \text{ sen } \phi_{cm}$$

### Ecuación elipsométrica para superficies cubiertas

A partir de las ecuaciones de Drude :

$$\rho = r_p / r_s = (r_{1p} + r_{2p} e^{-iD}) (1 + r_{1s} r_{2s} e^{-iD}) / (r_{1s} + r_{2s} e^{-iD}) (1 + r_{1p} r_{2p} e^{-iD})$$

$$\rho = \text{tg } \Psi e^{-i\Delta}$$

Para valores dados de las constantes ópticas de los tres medios involucrados y espesor de película conocido, los parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  pueden ser calculados.

Para películas dieléctricas los parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  se repiten a si mismos, después de un intervalo de una longitud de onda en el camino recorrido en la película.

Una película dieléctrica sobre un sustrato metálico produce en general, mayores cambios en  $\Psi$  y  $\Delta$  (y por lo tanto la medida es más sensible), que una película dieléctrica sobre un sustrato similar, debido a la mayor diferencia entre los índices ópticos.

Para una película absorbente el efecto del sustrato es rápidamente minimizado y los parámetros no regresan al punto inicial, sino que se aproximan a los correspondientes al material de la película.

### Tipos de elipsómetros

Hay dos modos básicos de operación de un elipsómetro:

1-.La luz polarizada elípticamente puede ser analizada midiendo la intensidad de la luz transmitida por un polarizador lineal rotante, como una función del ángulo con la horizontal.

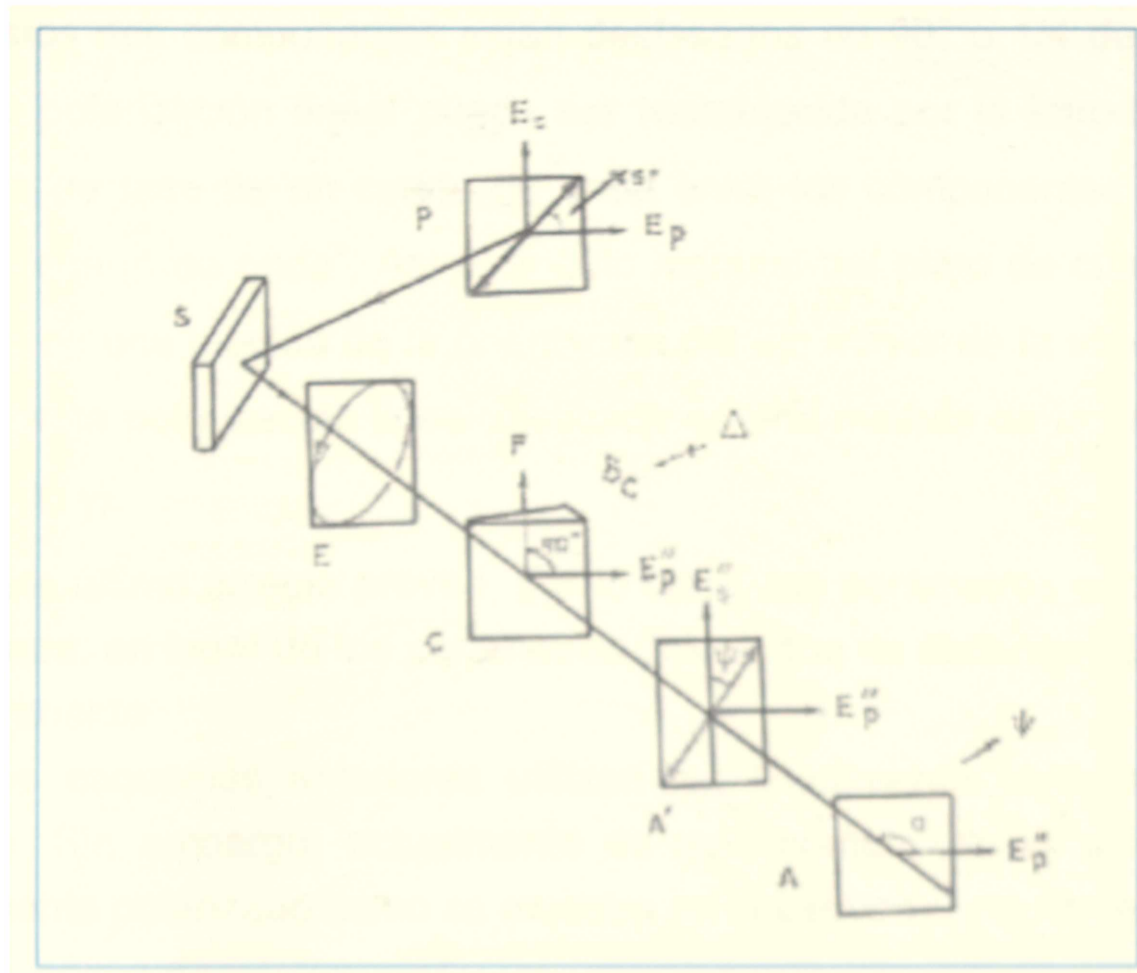
El ángulo de la intensidad del máximo con orientación del eje mayor representa  $\theta$ , la razón de la raíz cuadrada de la intensidad del máximo a la del mínimo, representa la excentricidad  $\gamma$  de la elipse. El problema de este modo de operar es que se necesita determinar las intensidades absolutas.

2.-La polarización elíptica puede ser determinada por compensación. Esta medida está basada en la restauración de la polarización lineal por la introducción de una diferencia de fase conocida, entre los dos componentes ortogonales de la polarización elíptica. Esta diferencia de fase es generada por un compensador (plato de onda), y puede tener un valor fijo o variable. La polarización lineal restaurada es reconocida por la extinción, con un analizador lineal. En la práctica, el punto buscado es el que da el mínimo de la luz transmitida.

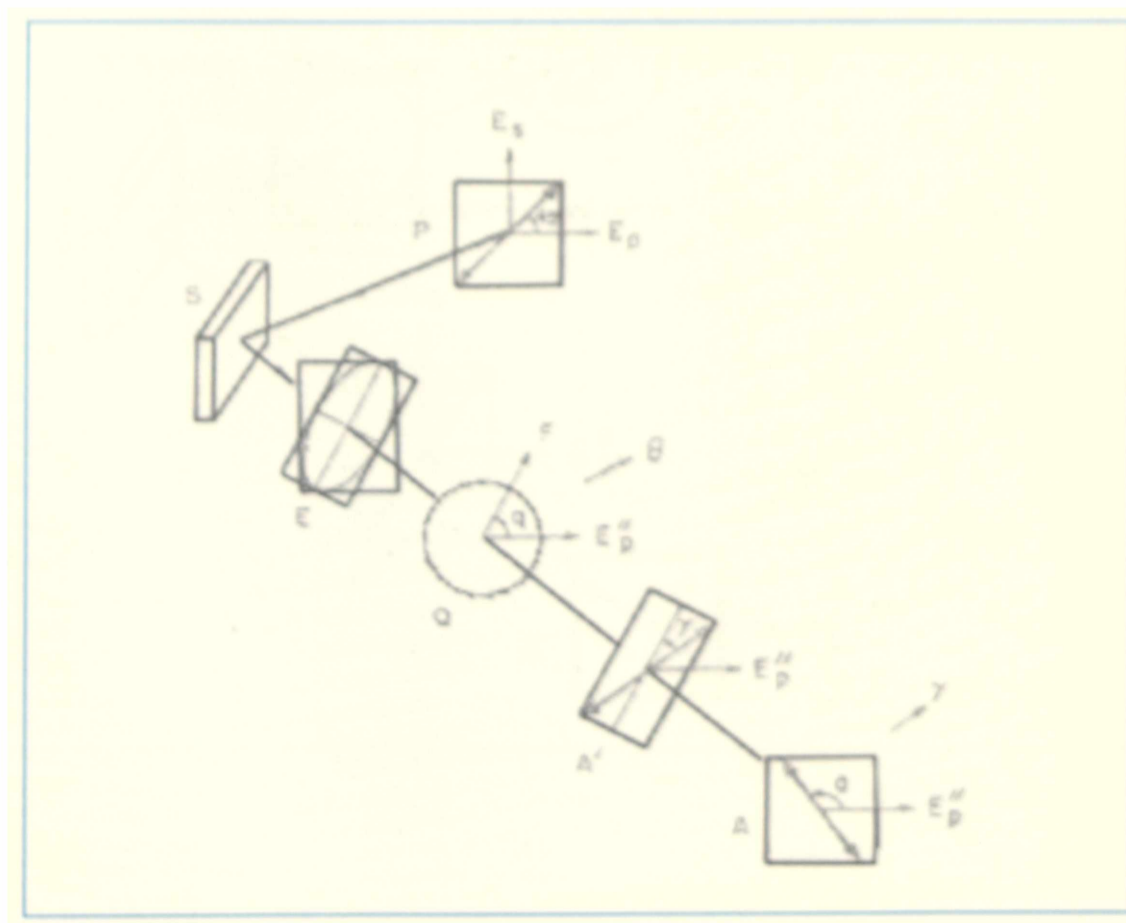
### Compensadores fijos y variables

El arreglo conceptualmente más simple emplea luz linealmente polarizada a partir de un polarizador P de ángulo azinutal  $\alpha = 45^\circ$ , como haz incidente. En él los componentes  $s$  y  $p$  de la luz incidente están en fase y son de igual amplitud ( $\psi_i = 1$ ,  $\Delta_i = 0$ ). La reflexión de este haz resulta en una polarización elíptica, debido a los cambios en la fase y amplitud relativa de  $p$  y  $s$ .

La diferencia de fase entre los dos componentes de la luz reflejada en la superficie puede ser restituida por un compensador de retardo variable y ángulo azinutal fijo, el cual produce un cambio de fase relativo  $\delta c$  entre los componentes  $p$  y  $s$ , que es igual y de signo opuesto a aquel debido a la reflexión. Este retardo es elegido de manera tal que la linealidad sea restituida. El plano de polarización de la luz reflejada forma un rectángulo (en lugar del cuadrado del haz incidente), debido a que  $p$  y  $s$  son atenuados de manera diferente durante la reflexión. Así, el cambio en la fase relativa ( $\Delta$ ) es obtenido a partir del retardo  $\delta c$  del compensador, mientras que el cambio en la amplitud relativa ( $\text{tg } \Psi$ ) es obtenido a partir del ángulo azinutal de la polarización restituida, como se observa en la figura siguiente.



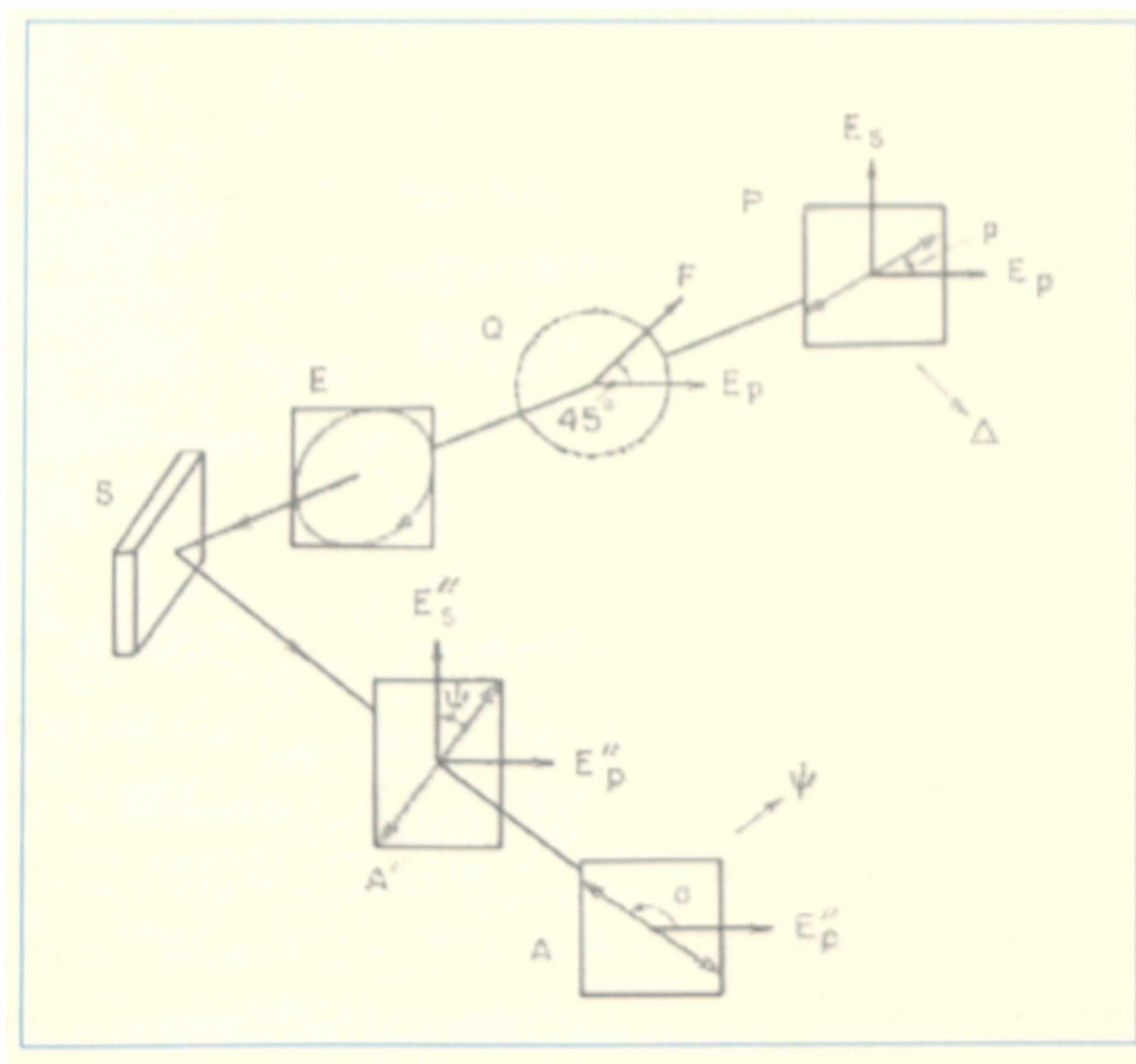
Otra forma de compensar la polarización elíptica que resulta de la reflexión es usando un compensador de retardo fijo y ángulo azinutal variable. En este caso la polarización elíptica es descompuesta en los componentes paralelos al eje mayor y menor de la elipse.



Estos dos componentes están desfasados en  $90^\circ$  o  $1/4$  de la longitud de onda. La polarización lineal puede ser restablecida por la introducción de una diferencia de fase de un cuarto de onda entre los componentes empleando un "plato de cuarto de onda". Así el ángulo azinutal del plato de cuarto de onda, a extinción, es una medida de la orientación del eje mayor de la elipse, y el ángulo azinutal de la polarización lineal restituida es una medida de la excentricidad de la elipse ( $\text{tg } \gamma$ ).

Este último arreglo provee, por lo tanto, los parámetros geométricos de la luz reflejada, en lugar de los parámetros físicos que se obtienen con el arreglo de retardo variable.

Los esquemas anteriores utilizan luz linealmente polarizada como haz incidente. Sin embargo, actualmente es más común utilizar un haz incidente elípticamente polarizado como se muestra en el esquema siguiente :





## Aplicación de la elipsometría a la Electroquímica

### I. Superficies limpias

Para determinar las propiedades ópticas y el espesor de una película formada sobre una superficie es necesario conocer previamente las constantes ópticas de la superficie.

La literatura sobre constantes ópticas de metales y semiconductores es amplia, pero como las constantes dependen fuertemente de las impurezas del material, de las impurezas de la superficie (limpieza), y de la estructura de la superficie (orientación cristalográfica, tamaño de grano etc.), es conveniente medir experimentalmente los índices de la superficie antes de emplear elipsometría acoplada a medidas electroquímicas.

### II. Películas anódicas

Básicamente tres tipos de información sobre las películas anódicas pueden ser obtenidas a partir de las medidas elipsométricas: el espesor, la cinética de formación y las propiedades de la misma.

**Espesor:** los problemas asociados con una medida precisa del espesor de las películas derivan de la necesidad de conocer los valores exactos de las constantes ópticas ( $n$  y  $k$ ). Para películas delgadas (espesor  $< 50 \text{ \AA}$ ), utilizando valores razonables de  $n$  y  $k$ , el error en la determinación del espesor ( $L$ ), es pequeño.

**Cinética de formación:** esta aplicación involucra medidas de la variación del espesor de la película con el tiempo. Aquí, si bien es deseable un conocimiento exacto del espesor, esto no es imprescindible. La velocidad de cambio de los parámetros  $\Psi$  y  $\Delta$ , su dirección, y la ley que gobierna estos cambios, son el foco de interés. En muchas situaciones que involucran óxidos, el cambio en  $\Delta$  es proporcional al cambio en espesor en películas delgadas. Así un gráfico de  $\Delta$  vs el tiempo, brinda información directa de la ley de crecimiento del óxido.

**Propiedades de la película:** la determinación de la naturaleza de la película formada es, probablemente, el conocimiento más valioso que se puede

alcanzar a partir de una medida elipsométrica en electroquímica; resulta también la más difícil de obtener. El origen de esta dificultad yace en el hecho ya mencionado que a partir de la medida experimental directa de dos valores ( $\Psi$  y  $\Delta$ ), se deben obtener tres parámetros de la película estudiada, el espesor ( $L$ ), y las partes real ( $n$ ) e imaginaria ( $k$ ) del índice de refracción. A partir de esta información del índice óptico, que por comparación con películas de propiedades conocidas, se deriva la naturaleza de la película bajo estudio.

### **3. Espectroscopia de impedancia electroquímica**

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) se empleará en este trabajo con el objetivo de estudiar las características electrónicas de las películas formadas sobre el electrodo de hierro expuesto a soluciones saturadas de hidróxido de calcio, así como reacciones de transferencia que tuvieran lugar en las interfases y los procesos de transporte que pudieran ser limitantes del proceso global dentro de las distintas fases presentes

#### **Introducción**

El propósito del análisis dinámico de un sistema, sometido a una perturbación determinística, es la correlación de la estimulación del sistema con la respuesta del mismo, en términos de una función de transferencia en el dominio de la frecuencia (o del tiempo). Esta función de transferencia contiene información dinámica muy completa de cualquier sistema considerado.

La espectroscopia de impedancia es un método poderoso para caracterizar muchas de las propiedades eléctricas de los materiales y de sus interfases con electrodos eléctricamente conductores.

El enfoque general es aplicar al electrodo un estímulo eléctrico (un voltaje o una corriente conocida), y observar la respuesta correspondiente. Hay tres diferentes tipos de estímulos usados en EIE. El primero es aplicar un escalón de potencial y analizar el transitorio de corriente producido. El segundo tipo de técnica es aplicar una señal de potencial compuesta de ruido aleatorio (ruido blanco), y medir la corriente resultante. El tercer enfoque, consiste en medir la impedancia directamente en el dominio de la frecuencia, aplicando a la interfase

un voltaje de frecuencia simple, y medir los cambios en la fase y en la amplitud, en la parte imaginaria y real, de la respuesta en corriente resultante, a una dada frecuencia.

En medidas de relajación, el sistema bajo estudio es perturbado desde un estado inicial de condiciones de equilibrio o estado estable, con una señal digital que en la mayoría de los casos es sinusoidal, con una frecuencia discreta. El análisis de la respuesta del sistema a esta señal digital es comúnmente realizada en el dominio de las frecuencias. La transición desde el dominio del tiempo, en que se lleva a cabo la experiencia, al dominio de las frecuencias, donde se realiza el análisis se lleva a cabo utilizando la transformada de Fourier. La transformación de Fourier es particularmente útil en perturbaciones de banda ancha y juega actualmente un papel fundamental en el análisis de perturbaciones periódicas, especialmente utilizando el algoritmo matemático llamado Transformaciones Rápidas de Fourier (FFT) que acelera el procedimiento de transformación.

Las correlaciones entre la perturbación del sistema  $E(t)$  y la respuesta del sistema  $i(t)$  a través de la función de correlación  $Z(t)$ , en el dominio del tiempo tiene su correlato en las funciones de frecuencia  $E(\omega)$ ,  $i(\omega)$  y  $H(\omega)$  en el dominio de las frecuencias a través de

$$E(t) * i(t) = \int_0^t E(t-\tau) i(\tau) dt$$

Donde el asterisco denota el producto de convolución de las dos funciones de tiempo. La función de transferencia  $H(\omega)$  es entonces la impedancia del sistema  $Z(\omega)$  definida como:

$$Z(\omega) = E(\omega) / i(\omega)$$

y su inversa la admitancia del sistema,  $Y(\omega) = [ Z(\omega) ]^{-1}$ , ambas definidas ahora en el dominio de las frecuencias.

Los sistemas electroquímicos tienen un comportamiento generalmente no lineal en la relación corriente-potencial, sin embargo en la mayoría de los casos se consigue linealidad en la función de transferencia aplicando una señal de amplitud suficientemente pequeña.

Otro requisito es la estabilidad del sistema, lo que significa que  $H(\omega)$  debe ser constante por lo menos durante el tiempo en el cual se realiza la medida. Esto último limita las mediciones en la zona de bajas frecuencias ya que la mayoría de los sistemas estudiados en corrosión  $H(\omega)$  no tiene estabilidad temporal para realizar medidas por debajo de una frecuencia de  $10^{-3}\text{s}^{-1}$ , midiendo con frecuencias discretas y utilizando un analizador de frecuencias (alrededor de 90 minutos realizando la integración sobre 5 periodos de la señal sinusoidal).

Por último, la respuesta del sistema debe mostrar una relación causal, es decir que la función de transferencia  $H(\omega)$  debe corresponder a la función de transferencia real del sistema estudiado, lo que podría ser perturbado por la presencia de ruido en la señal o pérdida de linealidad. Esta consistencia es usualmente probada utilizando el análisis de Kramers-Kroning.

### Ventajas y limitaciones

Los parámetros obtenidos a partir del análisis del espectro de EIE caen generalmente en dos categorías:

- a) Aquellas propiedades correspondientes sólo al material en si mismo, tales como conductividad, constante dieléctrica, movilidad de cargas, concentración de equilibrio de especies cargadas, velocidades de generación-recombinación de portadores, etc.
- b) Aquellos parámetros relacionados a la interfase electrodo-solución, tales como constantes de adsorción, de velocidad de reacción, capacitancia de la región de interfase y coeficientes de difusión.

Hay distintas formas de trabajar en EIE, siendo los dos enfoques más comunes: **1.** Los datos obtenidos experimentalmente para un dado sistema son analizados usando un modelo físico plausible, que predice la impedancia teórica  $Z(\omega)$ . **2.** Los resultados experimentales son analizados utilizando un circuito equivalente relativamente empírico, cuya impedancia  $Z_{ec}(\omega)$  puede ser fácilmente

predicha. Los datos experimentales de impedancia y los predichos por el modelo son comparados, generalmente usando una rutina de ajuste no lineal (CNLS).

Un serio problema del uso de circuitos equivalentes para interpretar espectros de impedancia radica en que más de un circuito puede dar la misma respuesta  $Z_{ec}(\omega)$ , por lo que un grado de ambigüedad considerable está siempre presente.

### Modelos físicos para elementos de circuitos equivalentes

Un circuito equivalente típico  $Z_{ec}(\omega)$ , utilizado para representar datos de impedancia experimentales  $Z_e(\omega)$ , está constituido por resistencias, capacitores, inductancias y algunos elementos distribuidos. En tal circuito una resistencia representa un camino conductivo, y entonces un dado resistor tiene en cuenta la conductividad nominal del material o un proceso químico asociado con una reacción de electrodo. Similarmente, capacitores e inductores, están generalmente asociados a regiones de polarización de espacio de carga, procesos de adsorción específica y procesos de electrocristalización en el electrodo.

Debe considerarse que capacitores y resistores son siempre considerados cantidades "de mosaico", lo cual involucra propiedades ideales cuando en realidad los resistores reales son de tamaño finito, y así distribuidos en el espacio, incluyendo entonces alguna inductancia o capacitancia residual, así como una constante de retraso, además de la resistencia pura. Esto puede a veces ser despreciado, pero hay dos tipos de distribuciones que necesitan ser tenidas en cuenta. Ambas están relacionados, pero de distinta manera, a la extensión espacial finita de cualquier sustancia real. El primero está asociado directamente con un proceso no local, tal como la difusión, que puede ocurrir aún en un material completamente homogéneo (por ejemplo que tenga la misma movilidad en todo el espacio). El otro tipo, ejemplificado por un elemento de fase constante (CPE), aparece debido a que las propiedades microscópicas del material están en sí mismas distribuidas. Por ejemplo, la interfase sólido-electrolito, no es una superficie lisa y uniforme, sino que contiene un gran número

de defectos superficiales, heterogeneidades de carga local, especies específicamente adsorbidas y variaciones de composición y estequiometría. Sólo efectos promedio de diferentes capacidades y resistencias de reacción pueden ser observadas en el electrodo. Por ejemplo cuando una dada constante de tiempo, asociada con un proceso entre fases, térmicamente activado, tiene una distribución de energías de activación, se pasa de un simple circuito resistor-capacitor, a un CPE, el cual exhibe una respuesta en frecuencias más compleja que un simple circuito RC. Similarmente la relajación de dipolos presentes en un líquido viscoso da lugar a una constante dieléctrica compleja, a altas frecuencias, dando lugar también a que se obtenga la respuesta de un CPE.

#### Ejemplos de aplicación de EIE al estado pasivo

En la discusión de este tema es importante diferenciar los procesos que ocurren en las interfases (metal/película (m/f) y película/solución (f/s)), de aquellos que tienen lugar dentro de la película pasiva. En el primer caso, los procesos son esencialmente fenómenos de intercambio iónico (electrónico) y transporte en fase solución a la interfase f/s. En el segundo caso, sólo el transporte de iones está involucrado. El movimiento de especies cargadas dentro de la película ocurre bajo la influencia de gradientes de concentración y potencial eléctrico, siendo este último probablemente el efecto predominante.

La impedancia total del sistema podemos entonces escribirla como:

$$Z_t = Z_{m/f} + Z_f + Z_{f/s}$$

Donde :

$Z_{m/f}$  representa la impedancia asociada a la interfase metal-película.

$Z_f$  corresponde a la impedancia dentro de la película pasiva.

$Z_{f/s}$  representa la impedancia de la interfase película pasiva-solución.

Dependiendo de las condiciones, cualquiera de estos términos o una combinación de ellos representará la impedancia medida para el electrodo.

# *Capítulo 3.*

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Materiales, electrodos y soluciones electrolíticas**

Como electrodo de trabajo fue utilizado hierro policristalino, de alta pureza ("Specpure", de Jhonson Matthey Chemicals Ltd.), en forma de alambre de 0,50 mm de diámetro (área aparente: 0,25 cm<sup>2</sup>), o en forma de disco (área aparente: 0,025 y 0,850 cm<sup>2</sup>), soportados en contenedores de PTFE. En el caso del electrodo de disco, los bordes del espécimen fueron cubiertos con una pequeña cantidad de resina epoxi de dos componentes para mejorar la adherencia y evitar el ataque localizado en esa zona.

Antes de iniciar las experiencias cada espécimen fue pulido gradualmente, comenzando con papel esmeril desde grado 400, hasta 600. Seguidamente el electrodo fue pulido con suspensiones de alúmina de distinta granulometría, 1 μm, 0,3 μm y 0,1 μm, utilizando paños de pulir (Microcloth). Posteriormente el electrodo fue desengrasado por inmersión en acetona y repetidamente enjuagado con agua tri-destilada. Por último, una vez introducido en la celda de medida, el electrodo fue polarizado catódicamente durante 5-10 minutos a potenciales de descarga de hidrógeno. Este tratamiento produce un espécimen con un comportamiento muy reproducible para las medidas electroquímicas y ópticas.

Como electrodo de referencia fue utilizado, un electrodo de calomel saturado (ECS), adecuadamente blindado, o un electrodo de hidrógeno en la misma solución de medida, conectados a través de un capilar tipo Luggin-Haber. Sin embargo en el texto los potenciales son siempre referidos al electrodo normal de hidrógeno (ENH). Como contraelectrodo se empleó una chapa de platino de

gran área, o un alambre de platino, limpiado previamente en la forma convencional y dispuesto en forma de espiral a fin de mejorar la distribución de corriente.

Para las medidas de voltametría se empleó una celda electrolítica convencional de vidrio Pyrex de tres compartimientos, un potencióstato-galvanostato (marca LYP, modelo M5), con una unidad separada de generación de barrido.

Para efectuar las medidas voltamétricas y elipsométricas simultáneas, los tres electrodos fueron montados en una celda electrolítica de vidrio de tres compartimientos, en la que el electrodo de hierro fue colocado horizontalmente (con la superficie hacia arriba), en el compartimiento principal, el cual está provisto de dos ventanas planas, adecuadas para las medidas elipsométricas.

La celda electroquímica fue dispuesta en un elipsómetro manual marca Rudolph Research tipo 437-02/200B (resolución máxima de  $0.01^\circ$ ), provisto con una lámpara de tungsteno de 150W con filtro ( $5461\text{\AA}$ ) y un fotomultiplicador marca RCA tipo 1P21. El ángulo del haz incidente fue fijado en  $69^\circ$  y el compensador a  $135^\circ$ . Al principio de cada experiencia, se midieron los datos elipsométricos, a la longitud de onda fijada, de un electrodo de hierro pulido, mantenido a un potencial catódico de  $E = -1,36\text{V}$ , en la zona de descarga de hidrógeno.

Para las medidas con soluciones conteniendo cloruro el arreglo experimental fue esencialmente el mismo que se describió para voltametría, excepto que como electrodo de trabajo, en las medidas de potencial de picado ( $E_p$ ), se empleó siempre el electrodo de alambre.

En las medidas de impedancia se empleó un analizador de repuestas en frecuencia Zahner modelo IM5d y el resto del sistema experimental antes descrito.

Dos tipos diferentes de soluciones electrolíticas de  $\text{pH} = 12,6$  fueron utilizadas. Por una parte soluciones de hidróxido de sodio  $0,04\text{ M}$ , que tienen el  $\text{pH}$  mencionado, y por otra parte soluciones saturadas de hidróxido de calcio.



Las soluciones fueron preparadas con reactivos pro-análisis (Merk p.a.) y agua tridestilada, previamente calentadas a ebullición para remover el  $\text{CO}_2$ .

Por otra parte para las medidas con cloruros, las soluciones empleadas fueron:  $\text{NaOH } 0,04\text{M} + \text{NaCl } x\text{M}$ , y solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl } x\text{M}$ , con  $0 \leq x \leq 1$ . Las soluciones tuvieron un  $\text{pH} = 12,6$  y fueron preparadas en forma similar a las anteriores.

Todas las experiencias fueron llevadas a cabo a  $25^\circ\text{C}$  y con burbujeo de  $\text{N}_2$  a saturación.

### Programas empleados

En las medidas experimentales de voltametría, los programas de perturbación aplicados fueron los siguientes :

- (a) Barridos de potencial triangulares simples (BPTS), entre los límites de conmutación catódicos ( $E_{s,c}$ ) y anódicos ( $E_{s,a}$ ) elegidos, empleando diferentes velocidades de barrido ( $v$ ), dentro del rango de  $0,001 \text{ V/s}$  a  $0,3 \text{ V/s}$ .
- (b) Barridos de potencial repetitivos (BPTR), con parámetros similares a los usados en (a).
- (c) Programas de envejecimiento<sup>(47 79)</sup> potenciodinámicos.
- (d) BPTS y BPTR, combinados con escalones de potencial y esperas a distintos  $E_{s,a}$ .

En las medidas elipsométricas, al comenzar cada experiencia, el electrodo fue mantenido por 10 minutos a un potencial catódico de  $E = -1,36\text{V}$ , esto es en la zona de franca evolución de hidrógeno, y los valores del polarizador ( $P_0$ ) y del analizador ( $A_0$ ) fueron registrados para comprobar que se mantenían constantes.

Las correspondientes lecturas del polarizador ( $P_0$ ) y del analizador ( $A_0$ ) dan el índice de refracción ( $n_s$ ) y el coeficiente de absorción ( $k_s$ ) del sustrato. El índice

de refracción complejo :  $\tilde{n}_s = n_s - i k_s$ , derivado de las medidas de  $P_0$  y  $A_0$  en estas condiciones, ( $n \approx 3,04 - i3,55$ ), coincide bien con los valores dados en la literatura para la superficie de hierro a  $5461\text{\AA}$  <sup>(39,52)</sup>.

Las lecturas elipsométricas ( $P$  y  $A$ ) del electrodo cubierto con la capa anódica fue realizado en tres formas diferentes.

- En el procedimiento **A** se realiza un barrido lineal de potencial, a velocidad fija  $v$ , desde el límite catódico elegido ( $E_{s,c}$ ), hasta diferentes límites anódicos ( $E_{s,a}$ ), y se toman las medidas elipsométricas potenciostaticando el electrodo durante un cierto tiempo  $\tau$ .

- El procedimiento **B** consiste en crecer la película anódica con barridos de potencial lineales repetitivos (BPTR), a velocidad de barrido fija en el alcance de  $0,02 \leq v \leq 20$  V/s, entre los potenciales de conmutación  $E_{s,c}$  y  $E_{s,a}$  y entonces realizar las lecturas elipsométricas en los potenciales límites mencionados.

- En el procedimiento **C**, después de cierto tiempo de ciclado de potencial, la corriente fue interrumpida ( $t=0$ ), en  $E_{s,a}$  o en  $E_{s,c}$  y los valores de  $P$  y  $A$  fueron leídos a diferentes tiempos ( $t$ ). En medidas de BPTR, el barrido fue reiniciado nuevamente a partir del correspondiente potencial de circuito abierto.

- El procedimiento **D** consiste en leer los valores de  $P$  y  $A$  durante el barrido de potencial a baja velocidad ( $0,002$  V/s).

- Por último, en el procedimiento **E** se miden en forma continua los valores de  $P$ , siguiendo las variaciones de la intensidad de la luz, como es descrito en la literatura <sup>(44, 46)</sup>.

En las medidas con soluciones electrolíticas conteniendo iones agresivos se emplearon barridos de potencial triangular repetitivos (BPTR), adquiriendo la respuesta electroquímica y elipsométrica, así como escalones galvanostáticos a densidad de corriente anódica constante, para medir los correspondientes potenciales de picado.

Por último en las experiencias de espectroscopia de impedancia electroquímica se emplearon básicamente los tres esquemas de perturbación que se detallan a continuación:

- Medidas de EIE realizadas en el potencial de circuito abierto.
- Medidas de impedancia después de anodizar al electrodo en un cierto potencial anódico  $E_a$ , durante un tiempo  $\tau$ .
- Medidas de impedancia llevadas a cabo después de someter el electrodo a programas de barridos de potencial triangulares repetitivos (BPTR), durante un tiempo  $\tau$ , similares a los empleados en voltametría.

Las medidas de E.I.E se realizaron en un alcance de frecuencias de  $1\text{MHz} \leq f \leq 65\text{KHz}$ , y la amplitud de la perturbación ac fue de 10 mV en todos los casos.

# Capítulo 4

## EXPERIENCIAS CON VOLTAMETRÍA

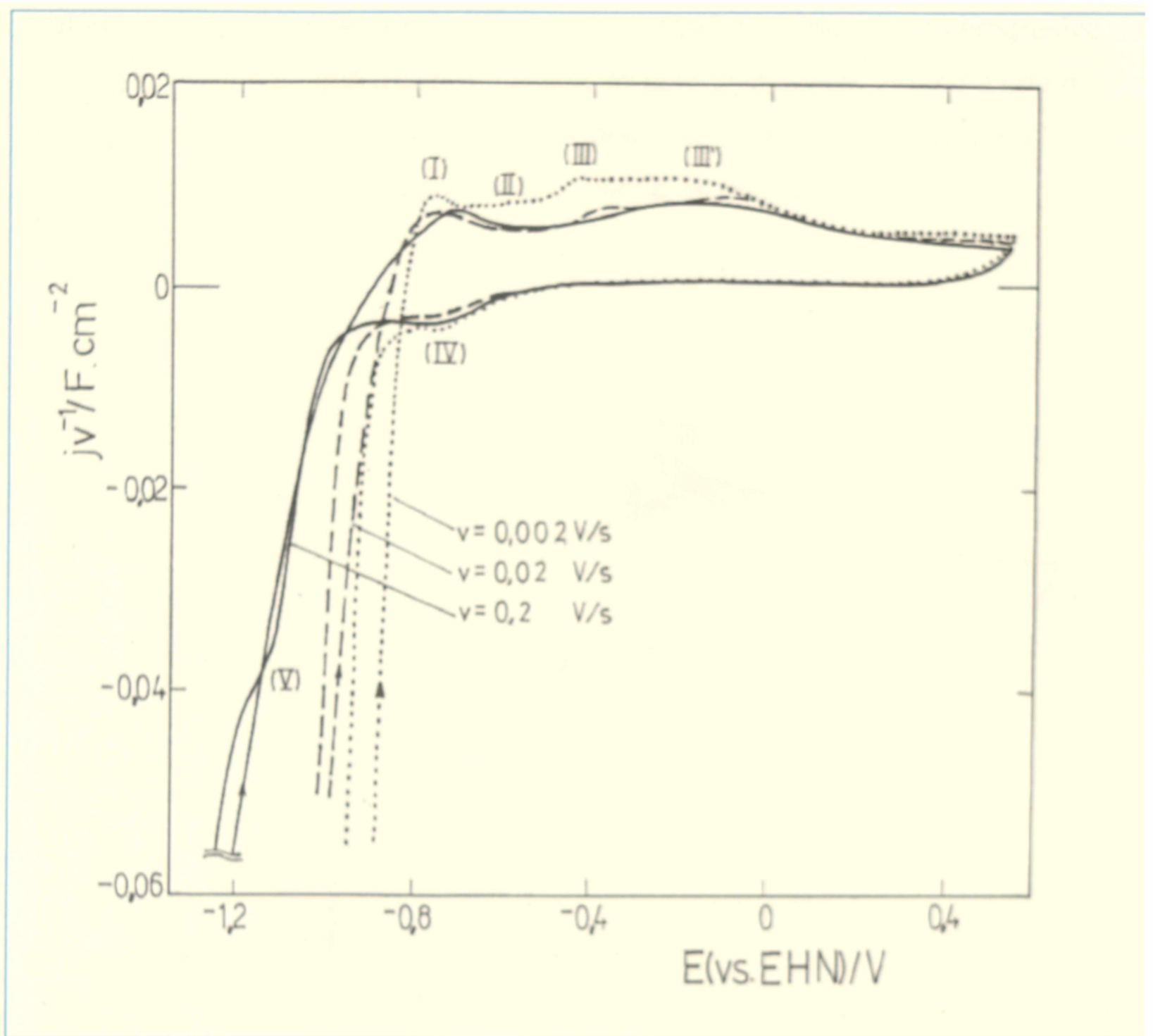
### Resultados

#### Respuesta de la interfase Fe / Ca(OH)<sub>2</sub>

En la Figura 1 se presentan los voltagramas obtenidos para un electrodo de hierro recién pulido, perturbado con barridos de potencial lineales no repetitivos (BPTS), en solución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub>. Los barridos de potencial fueron realizados entre el límite de potencial catódico  $E_{s,c} = -1,26 \text{ V}$  y el límite anódico  $E_{s,a} = 0,54 \text{ V}$ , utilizando diferentes velocidades de barrido.

En esta figura pueden observarse, durante el barrido en la dirección de los potenciales positivos, varios picos de corriente anódica, pobremente definidos (I, II, III y III'), mientras que en el barrido de retorno, dos contribuciones catódicas (IV y V) son detectadas. Los máximos de corriente, en el barrido anódico, se encuentran aproximadamente a potenciales de  $E = -0,8 \text{ V}$  (pico I),  $E = -0,6 \text{ V}$  (pico II),  $E = -0,36 \text{ V}$  (pico III), y  $E = -0,1 \text{ V}$  (pico III'). Los picos de corriente encontrados en el barrido catódico están localizados a  $E = -0,75 \text{ V}$  (pico IV) y a  $E = -1,1 \text{ V}$  (pico V).

**Figura 1**



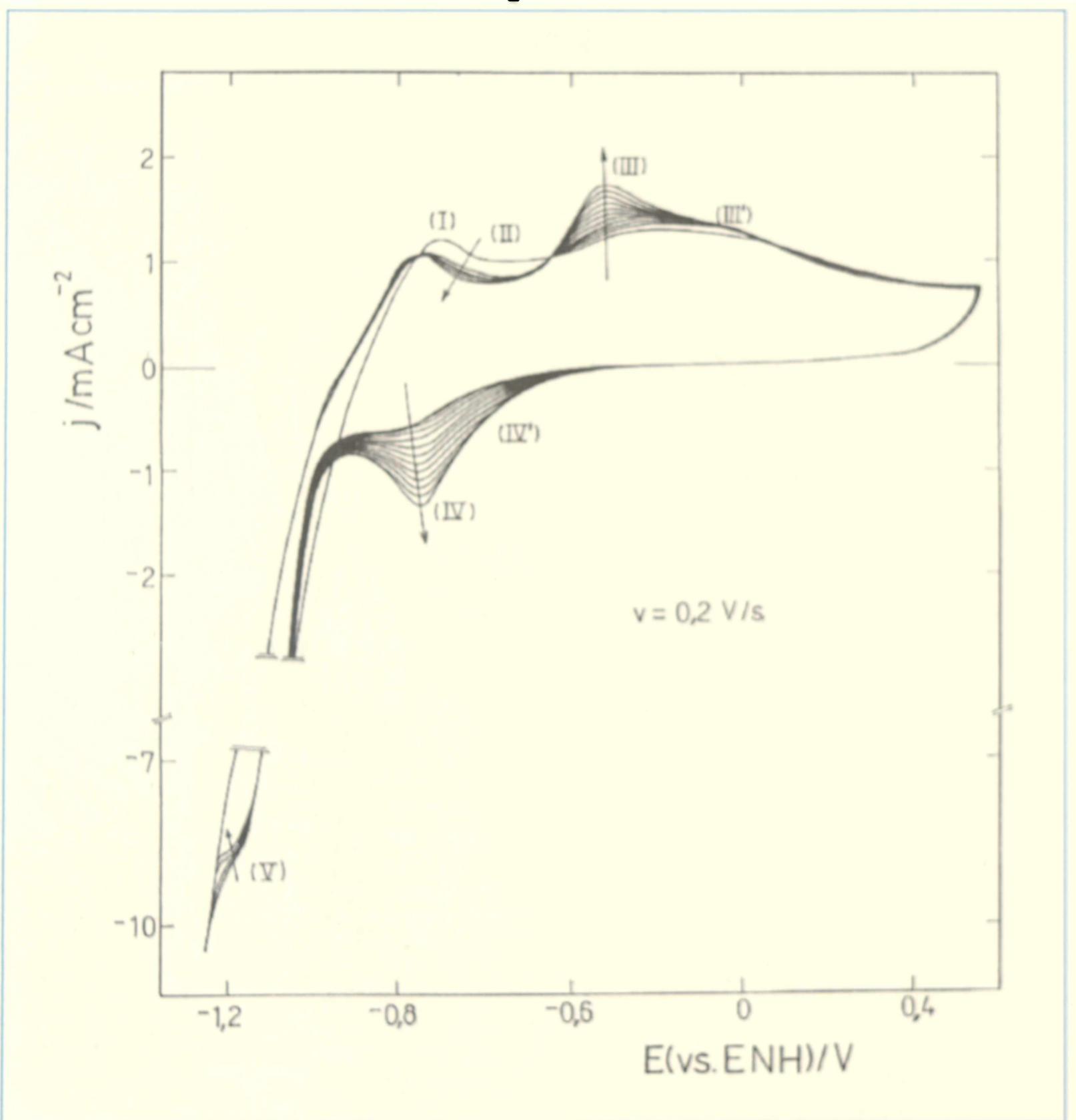
Voltagramas correspondientes a barridos triangulares de potencial simples, a diferentes  $v$ , en solución saturada de  $Ca(OH)_2$  entre  $E_{s,c} = -1,26 V$  y  $E_{s,a} = 0,54$  después de 10 minutos de catodización a  $E_{s,c}$ .

Los gráficos de pseudocapacitancia / potencial ( $jv^{-1}$  vs  $E$ ) de la Figura 1 muestran que, cuando la velocidad de barrido de potencial disminuye, la carga de corriente del barrido anódico se incrementa levemente y las reacciones catódicas se vuelven aparentemente más reversibles.

Por otro lado, cuando el electrodo de hierro es perturbado con barridos repetitivos (BPTR), puede observarse en la Figura 2, como la respuesta voltamétrica se modifica continuamente con el ciclado.

Como se observa en el voltagrama, durante la excursión anódica, la corriente aumenta continuamente en la zona de picos III y IV. En el barrido catódico, en la zona de pico V, también se observa un incremento progresivo de la carga, y además, una mejor definición de este último pico, debido a una mayor separación de los potenciales correspondientes a la corriente de pico V y los potenciales a los que se produce a la corriente de descarga de  $H_2$ .

Figura 2

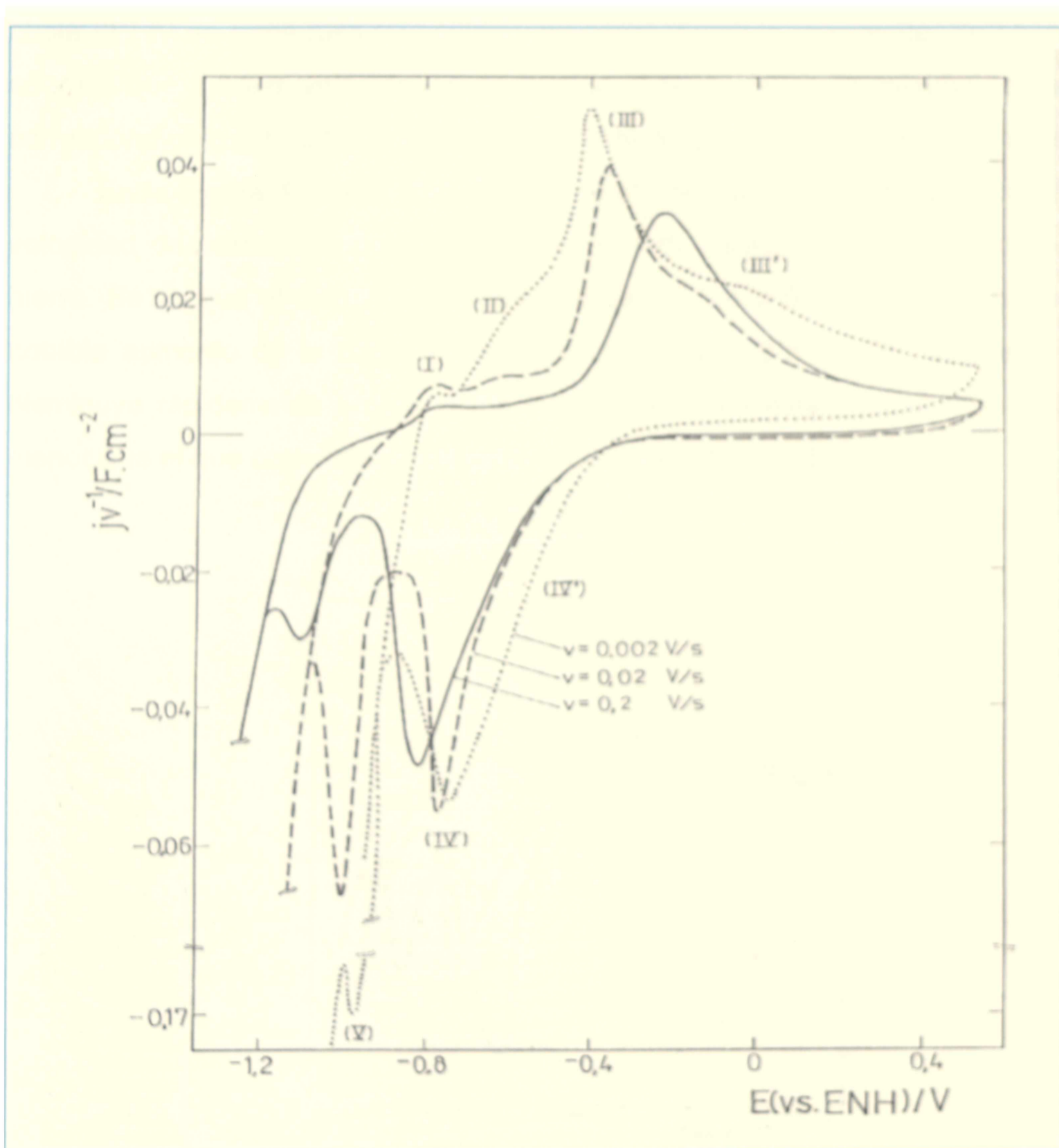


Voltagramas correspondientes a (BTPR), en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entre  $E_{a,c} = -1,26 \text{ V}$  y  $E_{s,a} = 0,54 \text{ V}$  partiendo con un  $\tau_{a,c}$  de 10 minutos a  $E_{a,c}$ . Se muestran los primeros 12 ciclos.

Estos cambios son acompañados por pequeños desplazamientos en los potenciales de máxima corriente de los picos I, III, IV y V, y la aparición de una nueva contribución de corriente catódica (pico IV').

Los voltagramas realizados a una velocidad de barrido  $v = 0,2$  V/s pueden considerarse estabilizados después de aproximadamente 100 ciclos de potencial. Voltagramas estabilizados, empleando velocidades de barrido entre 0,002 V/s y 0,2 V/s son mostrados comparativamente en la Figura 3.

Figura 3



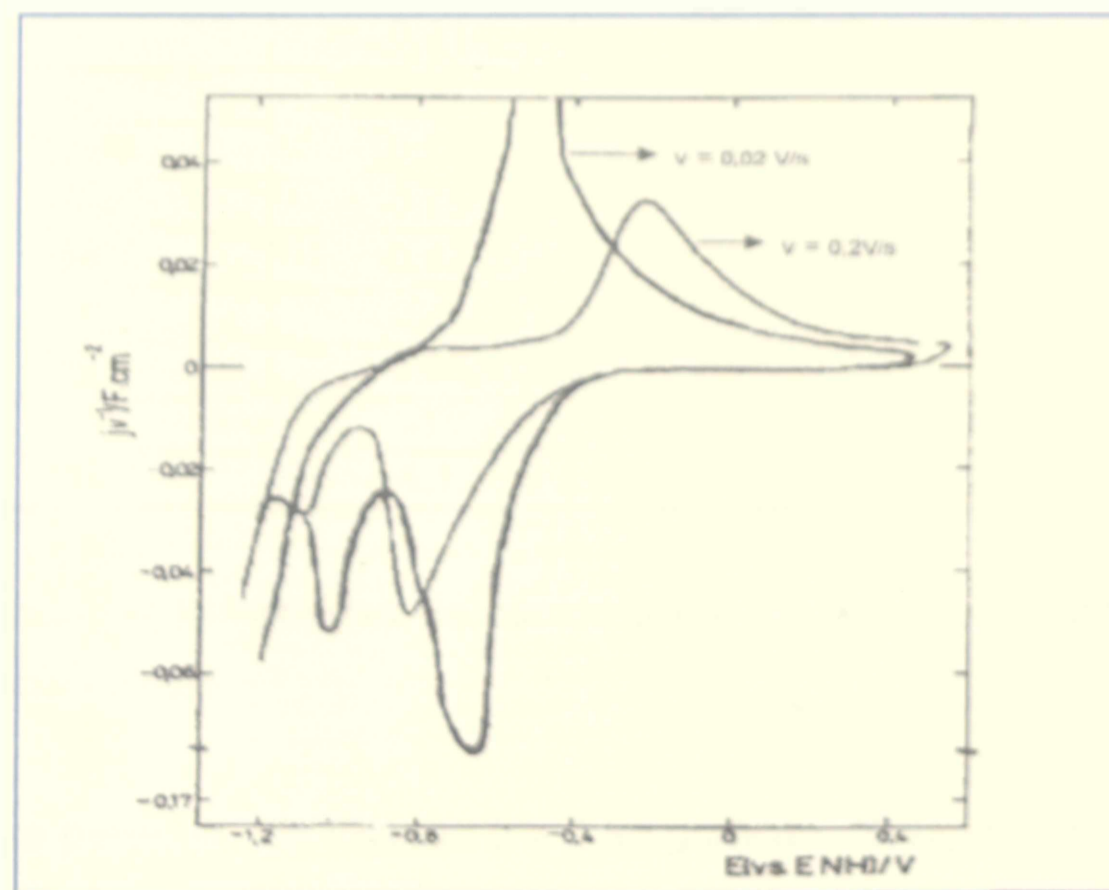
Diagramas de pseudo capacitancia versus potencial, para el sistema Fe/Ca(OH)<sub>2</sub>, después de 100 ciclos entre  $E_{s,c} = -1,26$  V y  $E_{s,a} = 0,54$  V, a diferentes velocidades de barrido de potencial.

En todos los casos, la carga correspondiente a los perfiles estabilizados son comparativamente más grandes, que las cargas que se observan en los voltogramas correspondientes a los primeros ciclos. Esta diferencia de carga indica la acumulación, durante el ciclado, de una capa superficial sobre el electrodo, la que sería formada en cada excursión anódica, y no totalmente reducida en el barrido catódico de cada ciclo. La carga acumulada está relacionada principalmente a los picos que forman la cupla III-IV.

Puede observarse también que al disminuir la velocidad de barrido, la cupla III / IV se torna más reversible y su carga aumenta levemente. Se observa además que a bajas velocidades de barrido el potencial de la máxima corriente correspondiente a pico I no varía y que el perfil del pico III' esta mejor definido.

En la Figura 4 puede advertirse el efecto del cambio de una década en la velocidad de barrido de potencial, sobre el perfil estabilizado del electrodo de hierro. Se ve que al disminuir la velocidad de 0,2 V/s a 0,02 V/s se produce un notable aumento de la carga correspondiente a la cupla III / IV, la que luego disminuye rápidamente en los ciclos sucesivos, hasta estabilizarse en un valor menor que el que corresponde al perfil estabilizado a  $v = 0,2$  V/s

Figura 4



Diagramas de pseudo capacitancia versus potencial, para el sistema  $\text{Fe}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. después de 100 ciclos entre  $E_{a,c} = -1,26$  V y  $E_{a,a} = 0,54$  V, cuando la velocidad de barrido es cambiada de 0,2 V/s a 0,02 V/s.



Los valores del máximo de corriente, de cada pico del voltograma ( $i_p$ ), así como los valores de potencial del máximo de cada uno ( $E_p$ ), para las velocidades de barrido de potencial empleadas ( $v$ ), se presentan en la Tabla I, para voltogramas que han sido estabilizados utilizando BPTR a cada velocidad de barrido.

**Tabla I**

**Voltogramas estabilizados**

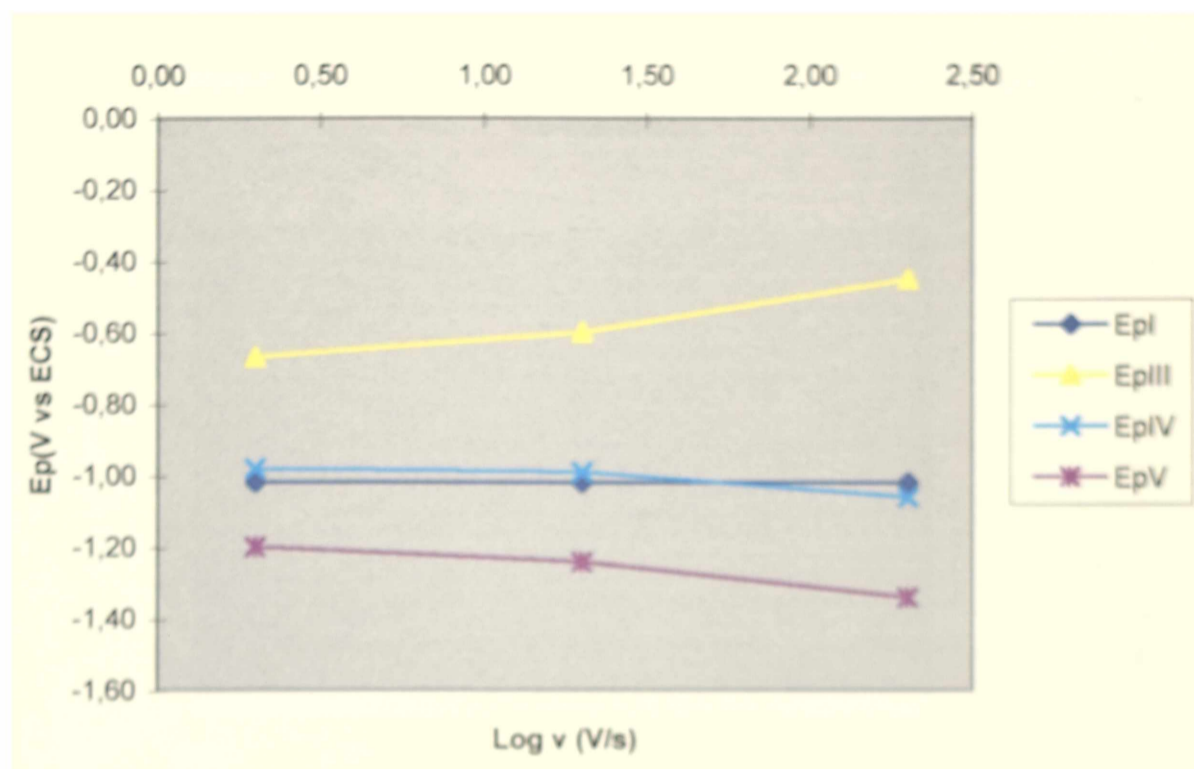
I	$E_p$ vs ENH (V)	$i_p$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$v$ (V/s)
	-0.78	1	2
	-0.78	7.2	20
	-0.78	44	200
II	-0.56	1.2	2
	-0.61	9	20
	-0.6	80	200
III	-0.43	2.2	2
	-0.36	42	20
	-0.21	500	200
IV	-0.74	1.2	2
	-0.75	37	20
	-0.82	675	200
V	-0.96	20	2
	-1	87	20
	-1.1	362	200

Influencia de la velocidad de barrido sobre los valores de corriente y potencial de pico.

Por otra parte, en las Figuras 5 y 6 se grafican la variación del potencial del máximo ( $E_p$ ) con el logaritmo ( $\log v$ ) y con la velocidad ( $v$ ) de barrido, respectivamente, para un cambio de dos décadas en la velocidad de barrido de potencial.

**Figura 5**

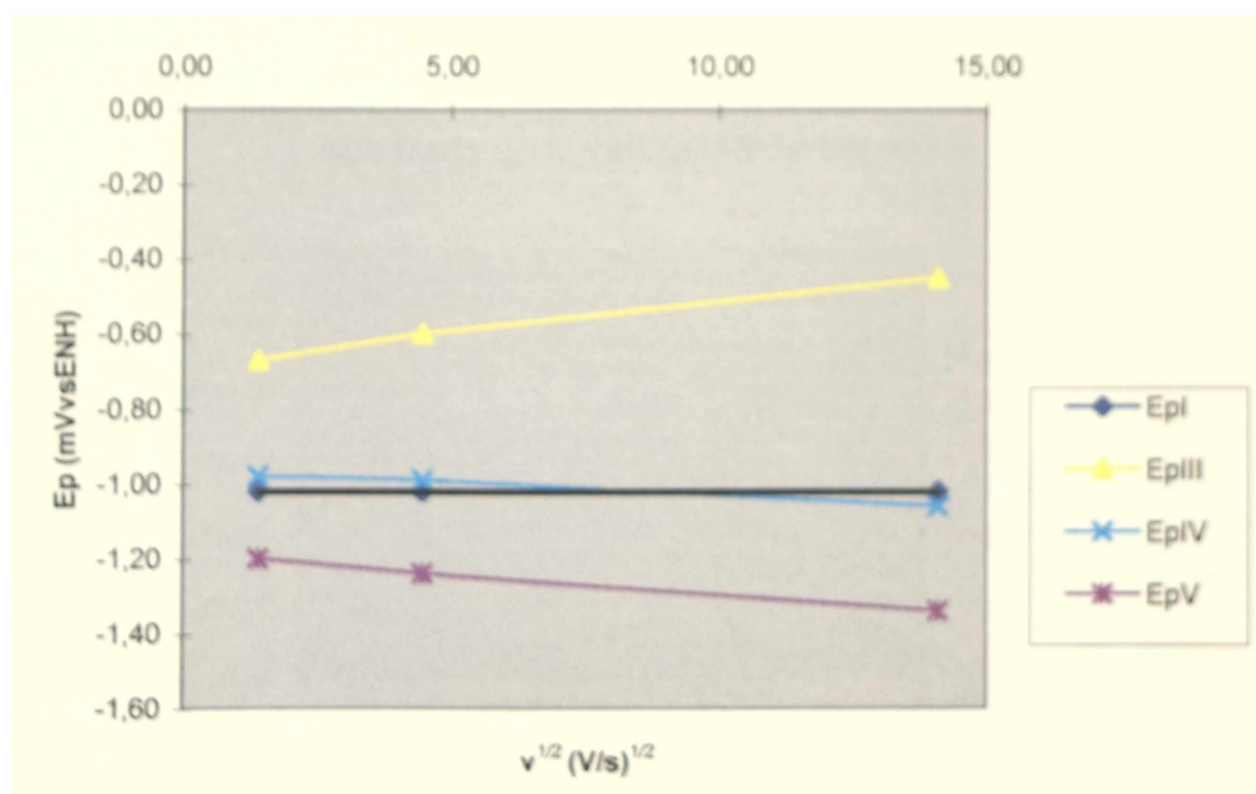
**Potencial del máximo versus el logaritmo de la velocidad de barrido**



Potencial del máximo de los picos anódicos I-III y los picos catódicos IV-V, versus el logaritmo de la velocidad para voltogramas estabilizados con BPTR

**Figura 6**

**Relaciones entre el potencial del máximo y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido**

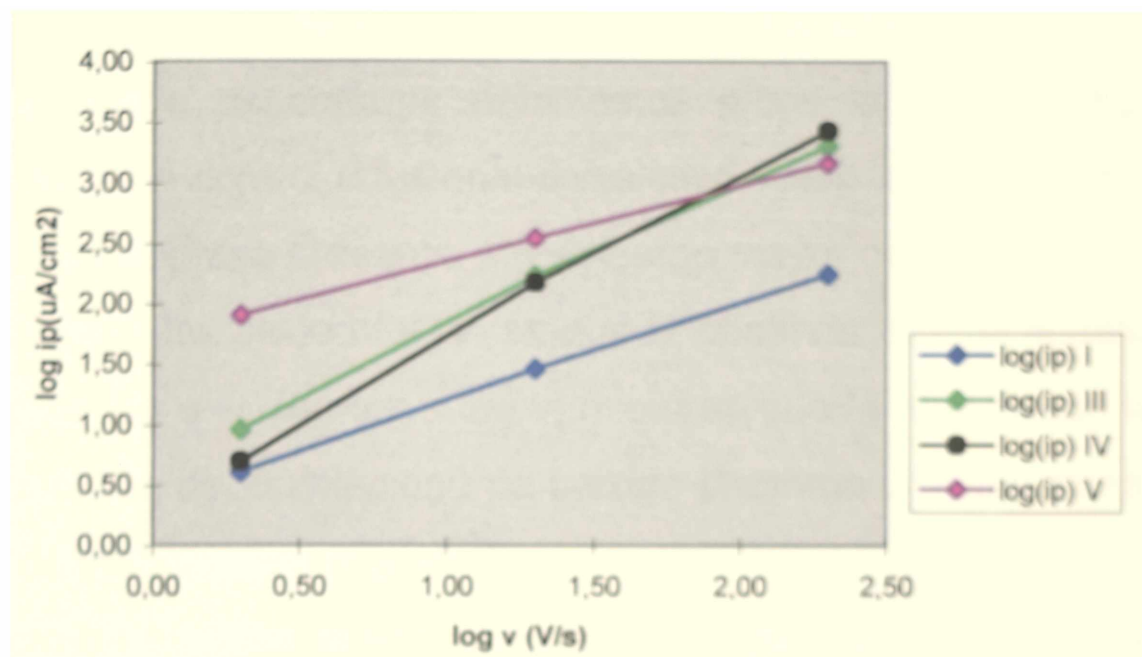


Potencial del máximo de los picos anódicos I-III y los picos catódicos IV-V, versus la velocidad para voltogramas estabilizados con BPTR

La Figura 7 incluye el logaritmo de la densidad de corriente del máximo de cada pico ( $\log i_p$ ) versus el logaritmo de la velocidad de barrido ( $v$ ):

**Figura 7**

**Relaciones entre la corriente del pico y la velocidad de barrido**

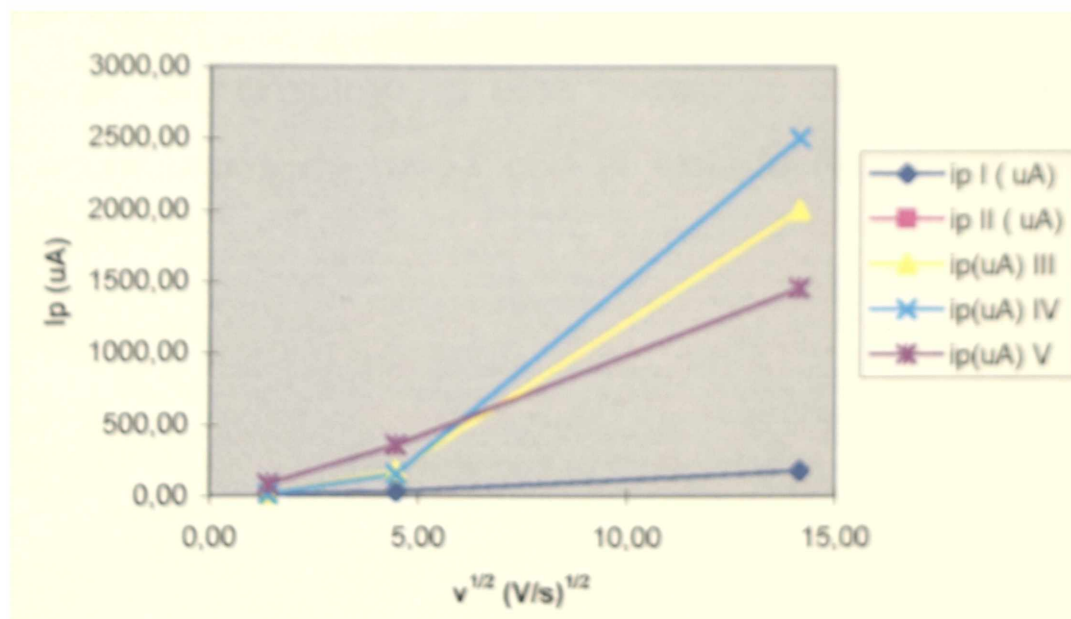


Logaritmo de  $i_p$  para los picos anódicos I–III y los picos catódicos IV–V, vs  $\log v$ , para voltogramas estabilizados con BPTR

En tanto en la Figura 8, se observan las variaciones de las corrientes de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido:

**Figura 8**

**Relaciones entre la corriente del pico y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido**



Logaritmo de  $i_p$  para los picos anódicos I–III y los picos catódicos IV–V, versus raíz de  $v$ , correspondiente a voltogramas estabilizados con BPTR

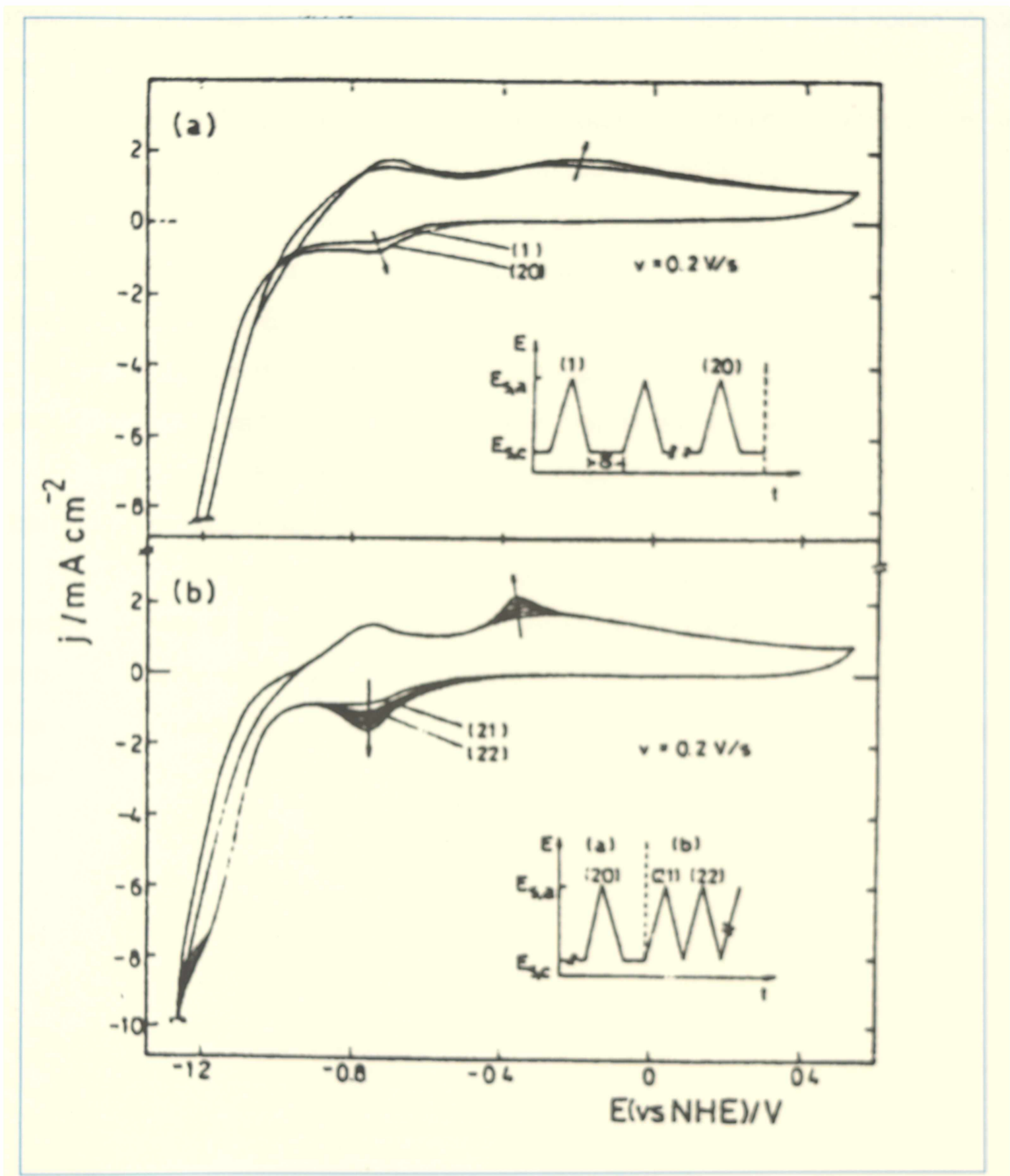
Puede observarse (Figura 5) que para los picos I y V, el potencial del máximo ( $E_p$ ) presenta una relación lineal con el logaritmo de la velocidad ( $\log v$ ), y una pendiente pequeña (muy cercana a 0,04 V/dec. para pico V). También es lineal la relación de  $\log i_p$  vs  $\log v$  (Figura 7), como se esperaría para la formación de una película de espesor constante, obedeciendo una isoterma tipo Langmuir. No puede descartarse para estos picos la relación  $E_p$  vs  $v^{1/2}$ , correspondiente a un control difusional o resistivo, pero la relación  $i_p$  vs  $v^{1/2}$  que también debería cumplirse presenta, sin embargo mayor desviación.

En relación a los picos III y IV se puede observar buena linealidad en las relaciones  $E_p$  vs  $\log v$  y  $\log i_p$  vs  $\log v$ , mientras que la relación de la corriente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido presenta una clara desviación en este alcance de velocidades (Figura 8).

Al efecto de estudiar la acumulación de carga superficial, que se produce cuando el electrodo es sometido a ciclos de potencial, se realizaron experiencias que involucran tiempos de espera en el límite catódico, en cada ciclo de potencial, para de esta manera tratar de reducir totalmente la película formada en la excursión anódica (Figura 9).

Los voltagramas registrados, realizando una espera de 10 minutos en el potencial catódico ( $E_{s,c}$ ) entre cada barrido de potencial (BPTS), son sólo levemente diferentes al voltagrama correspondiente al primer ciclo, (Figura 9a) y no hay considerable acumulación de carga, como ocurre en el caso de realizar BPTR sin esperas. Sin embargo, si este tiempo de catodización intermedio es suprimido, la acumulación de carga con el ciclado reaparece inmediatamente (Figura 9b).

Figura 9



Voltagramas correspondientes a Fe en solución saturada de  $\text{Ca(OH)}_2$ , con  $v = 0.2 \text{ V/s}$  entre  $E_{s,c} = -1.25 \text{ V}$  y  $E_{s,a} = 0.54 \text{ V}$ . (a) BPTR combinados con esperas a  $E_{s,c}$  de 10 min.; (b) BPTR después de 20 ciclos utilizando el programa de perturbación (a).

A fin de evidenciar la génesis de los picos anódicos y catódicos, así como los procesos que corresponden a cuplas conjugadas, se realizaron experiencias

a velocidad de barrido de 0,2 V/s que involucraron cambios sistemáticos de los límites de conmutación anódicos y catódicos (cambios en  $E_{s,a}$  dejando  $E_{s,c}$  constante y cambios en  $E_{s,c}$  dejando  $E_{s,a}$  constante), sobre un perfil voltamétrico estabilizado.

La Figura 10 permite observar la respuesta voltamperométrica que se obtiene variando continuamente  $E_{s,a}$  sobre un perfil ya estabilizado.

Puede observarse que la magnitud de la carga observada, tanto en el barrido anódico, como en el barrido catódico, dependen del límite de conmutación anódico  $E_{s,a}$ .

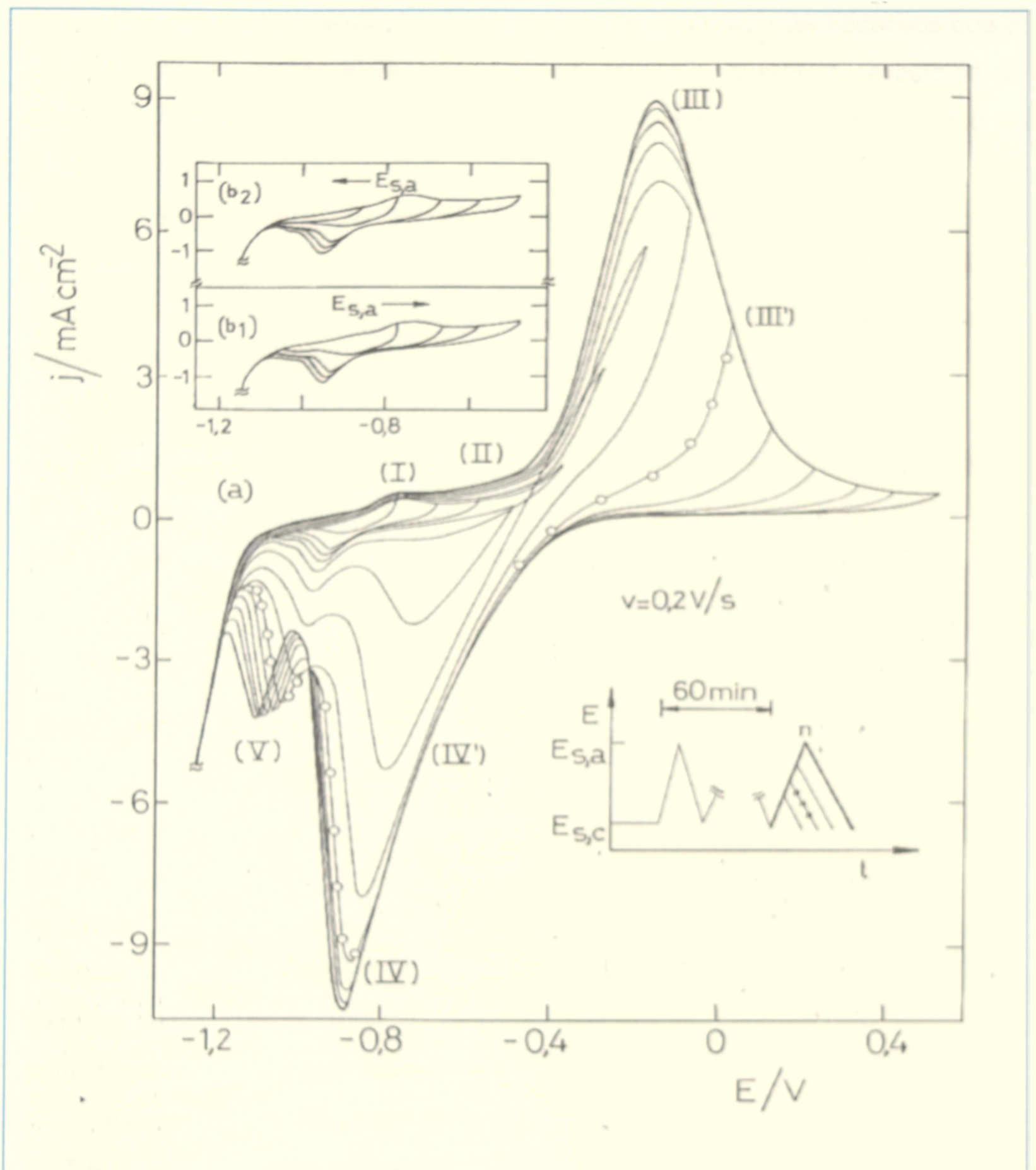
Si el potencial de conmutación es colocado antes del pico I, ningún pico de reducción es observado, aunque es evidente cierta histéresis en la curva i-E.

Si el potencial  $E_{s,a}$  tiene un valor más positivo que los de los picos I y II, en el barrido de reducción aparece pico V.

Cuando el potencial  $E_{s,a}$  tiene un valor más positivo que aquellos correspondientes a la región de pico III, en el barrido inverso aparece pico IV. También es evidente en la Figura 10 que las cargas del pico IV y del pico V se incrementan cuando  $E_{s,a}$  se cambia a valores más anódicos, más positivos que los de pico III.



Figura 10



Influencia del potencial de conmutación anódico. (a) Voltagramas realizados disminuyendo  $E_{s,a}$  en cada barrido, después de haber obtenido un perfil estable entre -1,26 V y 0,54 V. (b) cambiando  $E_{s,a}$  hacia valores más catódicos ( $b_1$ ), o anódicos ( $b_2$ ) en el alcance de potencial de picos I, II / V, después del programa descrito en (a)

Esto otra vez sugiere que los productos formados a potenciales en la zona de picos I y II son reducidos a potenciales en la zona de pico V, mientras que los productos electroformados en la zona de pico III son reducidos a valores de potencial de la región de pico IV.

Por otra parte, cuando  $E_{s,a}$  toma valores de potencial más negativos que el de la región de potencial de picos III-III' (Figura 10), durante la excursión de potencial negativa, pico VI no aparece más como un simple pico, sino que se notan dos contribuciones.

En estas experiencias es posible observar que la corriente de descarga de hidrógeno no tiene influencia apreciable en la magnitud de la corriente de pico I (Figuras 10b<sub>1</sub>, 109<sub>2</sub>). Las cargas de los picos I y II después de corregir la línea de base, debido a la carga de pico II, se vuelven independientes de  $E_{s,a}$ .

Cuando se calculan las cargas correspondientes a cada zona de potencial, para un electrodo estabilizado con BPTR entre  $E_{s,c} = -1,26$  V y  $E_{s,a} = 0,56$  V a una velocidad de barrido de 0,2 V/s, se obtienen los siguientes resultados :

Pico	I	II	III	IV	V
Q [mC/cm <sup>2</sup> ]	0,49	0,6	12,7	13,2	0,82

Se observa una relación de cargas muy cercana a la unidad para los picos III / IV,  $Q_{a,III} / Q_{c,IV} = 0,96$  indicando que si la carga de pico III corresponde a la oxidación de la película superficial de  $Fe^{(III)} / Fe^{(IV)}$ , esta película es totalmente reducida a  $Fe^{(III)}$  en la zona de pico IV. Se observa también que el valor de carga catódica medida en la zona de pico V (8,2 mC/cm<sup>2</sup>), indica que no toda la película es reducida a  $Fe^{(0)}$  en cada excursión catódica.

Respecto a la influencia del límite catódico, se observa que para  $E_{s,c} \leq -1,26$  V el contorno voltamétrico no varía apreciablemente, mientras que para  $E_{s,c} \geq -1,16$  V la carga anódica disminuye marcadamente con el ciclado de potencial (no mostrado).

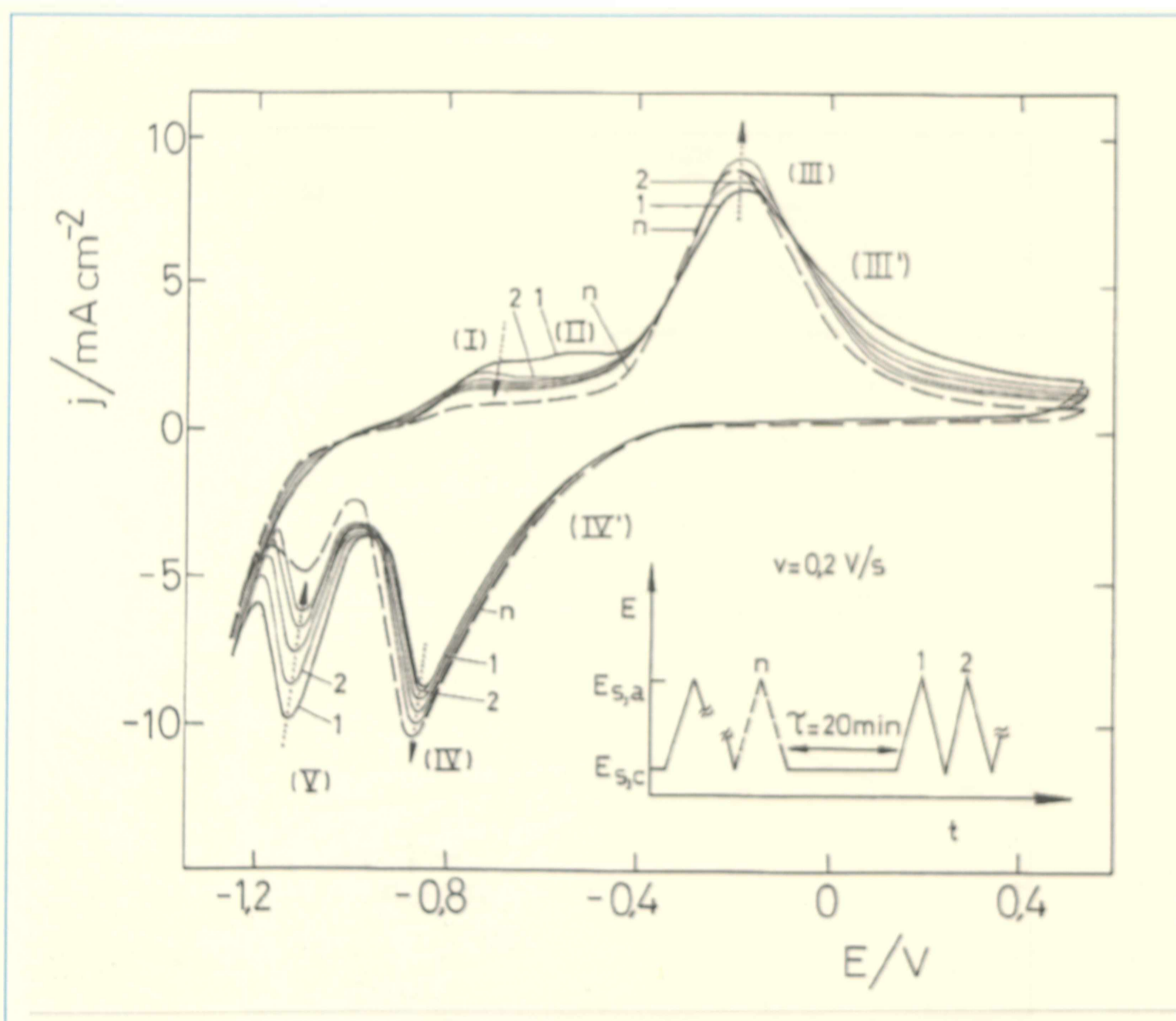
La capa anódica acumulada después de 60 minutos de ciclado a  $v = 0,2$  V/s está mayoritariamente relacionada al par de picos conjugados III / IV, como se ve en el voltograma dibujado en líneas discontinuas mostrado en la Figura 11.



Si a continuación se realiza un voltagrama inmediatamente después de catodizar a  $E_{s,c} = -1,26$  V durante 20 min, el resultado es la curva marcada con 1 en la Figura 11. Puede observarse un incremento de carga, en el alcance de potencial de la picos conjugados I(II) / V . Este efecto, sin embargo, comienza a desaparecer cuando el ciclado de potencial continúa (lineas 2..n en la Figura11).

Es interesante notar que la corriente pasiva leída a 0.4 V también se incrementa de acuerdo al incremento de la carga de picos I-II / V (Figura 11).

Figura 11

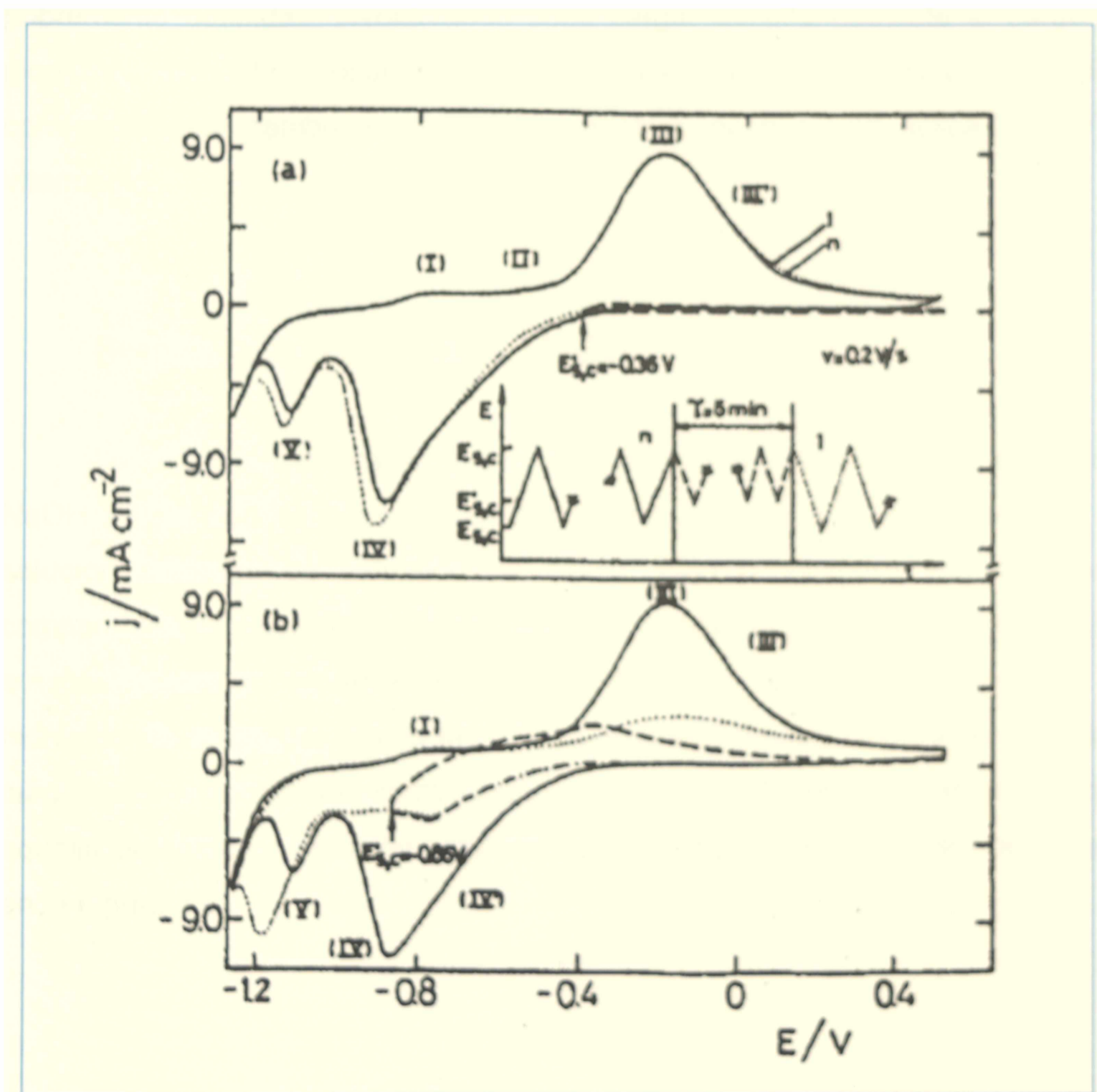


Voltagramas correspondientes a Fe en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , con  $v = 0,2$  V/s entre  $E_{s,c} = -1,26$  V y  $E_{s,a} = 0,54$  V, combinado con una espera de potencial en  $E_{s,c}$  durante  $\tau = 20$  minutos, después de obtener un perfil estable (línea discontinua). Las flechas indican el sentido del movimiento con ciclado después de la espera catódica.

El registro de un voltograma RTPS realizado en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  saturado, entre  $E_{s,c} = -1,26 \text{ V}$  y  $E_{s,a} = 0,54 \text{ V}$  puede ser modificado cambiando  $E_{s,c}$  de  $-1,26 \text{ V}$  a  $E'_{s,c}$ , un valor localizado dentro del rango de potencial de picos IV'-IV, por un cierto tiempo,  $\tau$ , y subsecuentemente registrando el voltograma entre los valores originales de  $E_{s,c}$  y  $E_{s,a}$ .

La comparación entre éstos y el voltograma original (estabilizado) permite detectar diferencias correspondientes a efectos de envejecimiento de la capa anódica, como puede observarse en la Figura 12.

Figura 12



Voltagramas de Fe en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , con  $v = 0,2 \text{ V/s}$ . El programa de potencial incluye inicialmente un BPTR ente  $E_{s,c} = -1,26 \text{ V}$  y  $E_{s,a} = 0,54 \text{ V}$ , y posteriormente BPTR durante 5 minutos con : (a)  $E'_{s,c} = 0,36 \text{ V}$ . (b)  $E'_{s,c} = -0,86 \text{ V}$ .

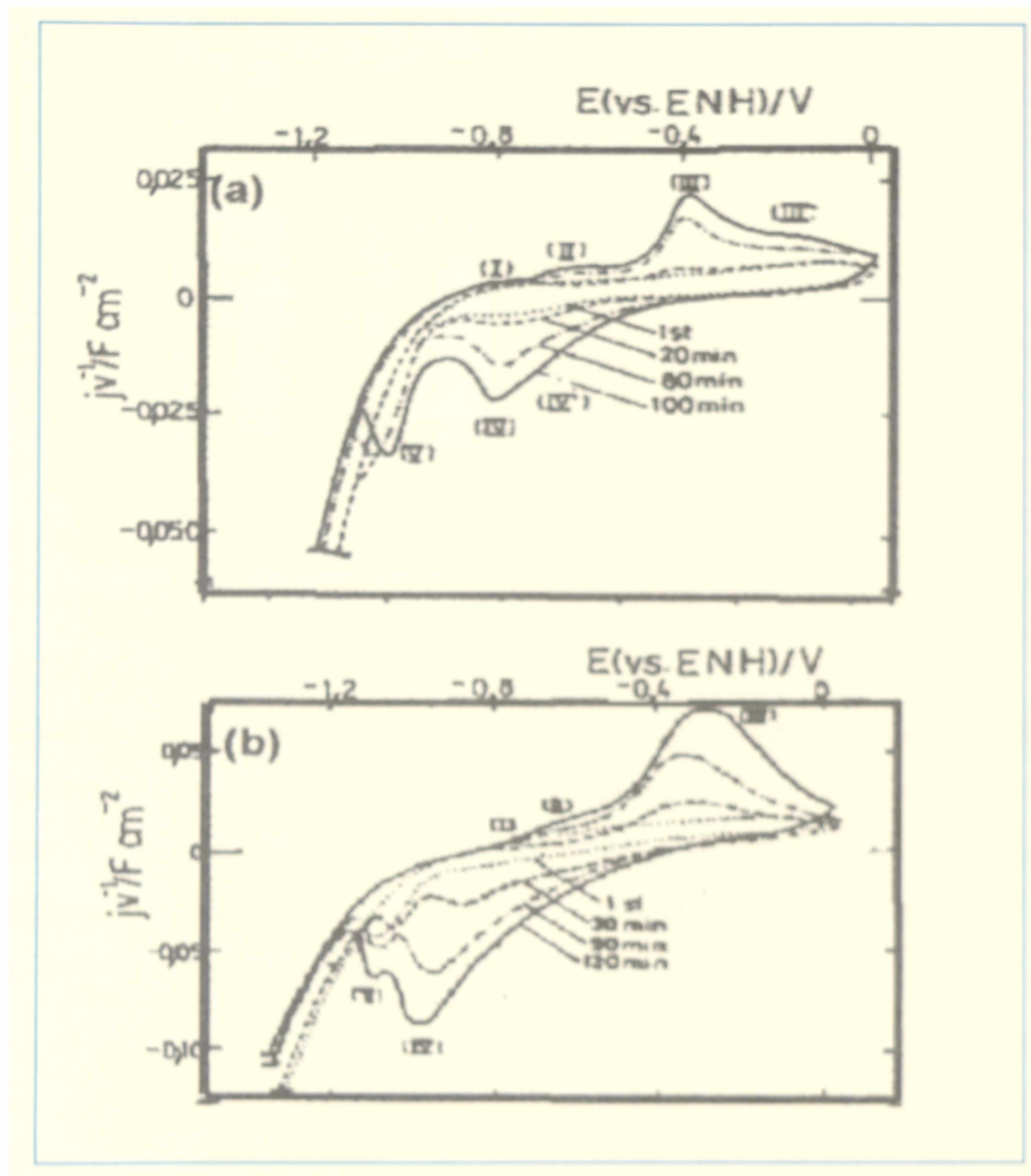
La respuesta voltamétrica después del tratamiento de envejecimiento muestra que para valores de  $E's,c$  más positivos que el potencial correspondiente al máximo de corriente de pico IV' (Figura 12a) , el BPTR intermedio aplicado durante  $\tau = 5$  min produce, cuando se restablecen los límites iniciales, un pequeño incremento en las cargas de picos IV y V, mientras que disminuye la corriente del "hombro" IV'.

Sin embargo si el valor de  $E's,c$  es colocado cercano al potencial de pico IV, más negativo que el experimento anterior (Figura 12b), entonces después de restablecer los límites iniciales, el contorno de pico IV exhibe dos contribuciones pobremente definidas, involucrando poca carga. Simultáneamente la carga de pico V aumenta considerablemente. Además, el potencial de pico correspondiente cambia en dirección negativa, después de aplicar el BPTR intermedio.

### Respuesta de la interfase Fe / NaOH

Los registros voltamperométricos correspondientes al hierro en disolución NaOH 0,04M son similares a aquellos obtenidos con el mismo electrodo en solución saturada de hidróxido de calcio. Bajo condiciones experimentales comparables, el electrodo de hierro acumula más carga y la cupla de picos III / IV es más reversible en soluciones de hidróxido de sodio que en solución de hidróxido de calcio del mismo pH<sup>(80 81)</sup>. Consistentemente, cuando se calcula la carga, para el voltograma estabilizado, en NaOH 0,04M, resulta más grande que aquella obtenida en solución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub>, como puede ser observado en la Figura 13a.

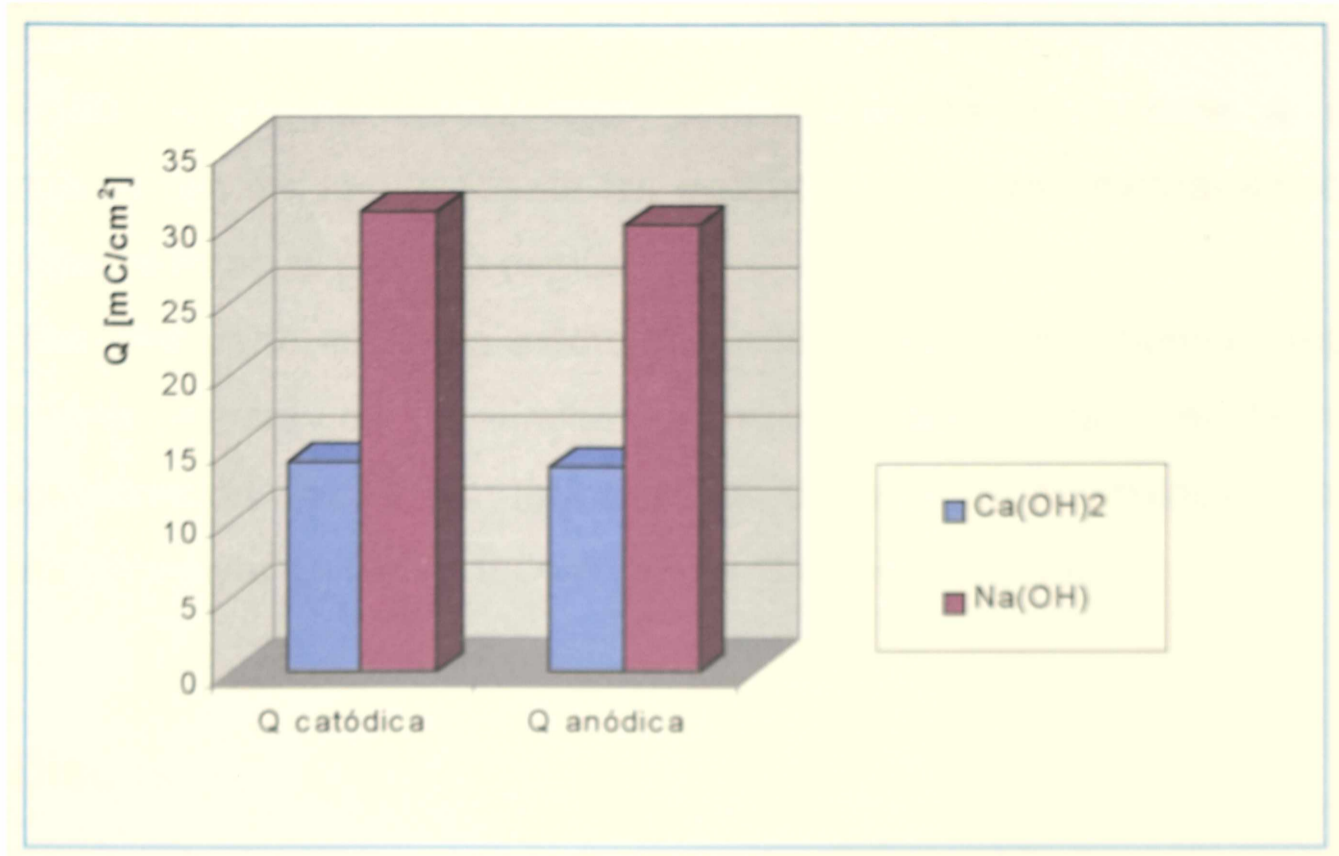
**Figura 13**



(a) Voltagramas obtenidos en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con BPTR a  $v = 0.04 \text{ V/s}$  entre  $E_{s,c} = -1.36 \text{ V}$  y  $E_{s,a} = 0.01 \text{ V}$ . Se muestran el primer ciclo y los ciclos correspondientes a 20 min, 80 min y 100 min. (b) Voltagramas obtenidos en  $\text{NaOH } 0.04\text{M}$ , en condiciones similares a (a)

En la Figura 13b se observa la relación de cargas anódicas y catódicas calculadas para voltagramas estabilizados en ambas soluciones :

**Figura 13 b**



Cuando se calculan espesores aproximados para las películas externas formadas en ambos electrolitos, tomando la carga de la región de potenciales de los picos III / IV, en voltogramas estabilizados, considerando una reacción de transferencia de un electrón  $Fe^{(III)} \leftrightarrow Fe^{(IV)}$ , y asumiendo la formación de FeOOH ( $\rho=3,4$ ),  $PM = 89,86$  se obtiene:

$$d / Q = PM / z \rho F = 27,4 \text{ A} / \text{mC} \cdot \text{cm}^2$$

$$d_{\text{capa ext}} = Q_{\text{III/IV}} \cdot d/Q$$

	$Q_{\text{III/IV}} / \text{mC} \cdot \text{cm}^2$	$d_{\text{capa ext}} / \text{A}$
Sol. de NaOH	30,1	824
Sol. de Ca(OH) <sub>2</sub>	12,7	347

Por otro lado, si se calcula un espesor aproximado de la película formada en hidróxido de calcio en la zona de picos I y II, empleando la carga medida para esa región de potencial en un voltograma estabilizado, asumiendo la transferencia de dos electrones y la formación de una capa de  $Fe(OH)_2$

deshidratado,  $\rho=4,24$  y PM 89,8 tenemos un espesor calculado del orden de los 20 Å.

Estos espesores aproximados serán tomados en cuenta a efectos comparativos con los resultados de las experiencias de voltametría-elipsometría que se describen en el próximo capítulo.

Por otra parte, aquéllas medidas donde el barrido de potencial repetitivo incluye una espera en el límite catódico, muestran que el tiempo de potencioestabilización necesario para suprimir el efecto de acumulación de carga es levemente mayor en NaOH 0,04M que en Ca(OH)<sub>2</sub> saturado.

## Discusión

Los resultados voltamétricos para el electrodo de hierro en las soluciones alcalinas estudiadas, cuando se emplea un programa de BTPR, muestran un notable aumento de la carga anódica y de la carga catódica durante el ciclado (Figura 2). Esto, además de la carga sustancialmente mayor que puede observarse en un voltagrama estabilizado (Figura 3), respecto al voltagrama del primer ciclo (Figura 1), estaría indicando la acumulación durante el ciclado de una película superficial sobre la superficie del electrodo.

Una película se forma en cada excursión anódica y no se reduce totalmente en el barrido catódico, produciéndose un efecto de acumulación. Este efecto es sin embargo suprimido si se espera en el límite catódico el tiempo suficiente para lograr la reducción total (Figura 9).

La interpretación de las corrientes (y cargas) medidas en los voltagramas como debidas a la carga/descarga de la doble capa eléctrica y a la pseudocapacitancia de la película, parece razonable debido a la muy pequeña corriente de estado estable que se mide en todo el rango de potenciales, para el sistema Fe / soluciones alcalinas. Además, si consideramos la carga de la doble capa eléctrica en este sistema, en un valor máximo del orden de  $100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  <sup>(11)</sup>, a la mayor velocidad empleada (0,2 V/s), esto implica corrientes del orden de los  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , lo que permite decir que prácticamente toda la carga observada en los voltagramas corresponde a procesos redox en la película formada.



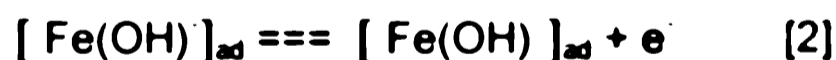
Los resultados estarían indicando la electrooxidación del metal base a  $Fe^{III}$ , en la región de potenciales de picos I y II (Figuras 1-4,9), lo cual está en concordancia con datos obtenidos en otros electrolitos en el alcance de pH comprendidos entre 6,5 y 14 <sup>(10,14)</sup>. La similitud se extiende a la ubicación, la densidad de carga, y el contorno de los picos I y II.

Si bien no es posible correlacionar directamente los potenciales de picos medidos con voltametría cíclica con los potenciales termodinámicos de equilibrio, debido a los sobrepotenciales siempre involucrados y no siempre posibles de ser calculados, a diferencia de los procesos sencillos discutidos en la parte de fundamentos, sí es posible chequear la viabilidad de los mecanismos propuestos, ya que se debe cumplir para las reacciones de oxidación propuestas que  $E_{\text{termod}} < E_{\text{pico}}$  y, para las reacciones de reducción, que  $E_{\text{termod}} > E_{\text{pico}}$ .

En la zona de potenciales de picos I y II, termodinámicamente es posible la oxidación de hierro, con una reacción global del tipo <sup>(82)</sup>:

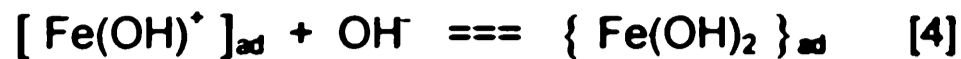


La electroformación inicial de  $Fe^{III}$  en soluciones alcalinas en una reacción anódica de un solo paso es altamente improbable y se puede considerar un mecanismo que involucra procesos de adsorción y transferencia de electrones, que puede escribirse como:



El paso [1] representa la adsorción de equilibrio del anión sobre la superficie del metal, y el paso [2] es un proceso de transferencia electrónica rápida (como puede verse usando barridos de potencial modulados <sup>(17)</sup>). En soluciones fuertemente alcalinas como las estudiadas aquí, la alta adsorbabilidad de los iones  $OH^-$ , determinaría que el paso [1] sea la primera reacción en la prepasivación del hierro.

Las reacciones siguientes conducirían a la formación de una película de hidróxido según:

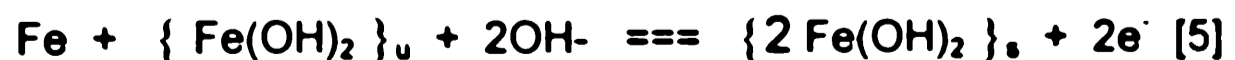


Estas reacciones tienen lugar en la zona de potenciales de picos I y II. El pico de corriente I ha sido atribuido a la electrooxidación de hidrógeno adsorbido en la superficie del electrodo <sup>(38)</sup>. Sin embargo el hecho que ningún pico de reducción sea observado si  $E_{\text{a}}$  es colocado a valores menores que los de pico I y la interrelación observada entre los picos I y V (Figura 10), soportarían la idea que la corriente del pico I corresponde a los primeros estados de la oxidación del hierro.

Las relaciones lineales entre el potencial del pico I y de la corriente del máximo, con el logaritmo de la velocidad de barrido y con la velocidad respectivamente ( $E_{\text{pI}}$  vs  $\log v$ ,  $\log i_{\text{pI}}$  vs  $\log v$ ), pueden asociarse a la respuesta de la formación irreversible de una película de  $\text{Fe(OH)}_2$  de espesor constante <sup>(73,74)</sup>.

La reacción (2) ha sido postulada como paso controlante de la velocidad (rds) en la corrosión del Fe en medios neutros y alcalinos <sup>(17,30,46)</sup>. Además dicha reacción es irreversible como puede observarse cuando se perturba con voltametría modulada <sup>(17)</sup>.

En los voltagramas con límite anódico menor que  $E_{\text{pIII}}$  puede observarse que las cargas anódicas de pico I ( $q_{\text{aI}}$ ) y pico II ( $q_{\text{aII}}$ ) son similares a la carga del pico de corriente de reducción pico V ( $q_{\text{aV}}$ ). La corriente correspondiente a pico II podría ser entonces debida también a la formación de  $\text{Fe(OH)}_2$  pero con una estructura diferente. Estos cambios pueden verse mejor cuando se emplean programas de envejecimiento (Figura 12). El pico de corriente II correspondería entonces a una reacción que tiene como producto final también  $\text{Fe(OH)}_2$  pero con una estructura más estable, y que podría representarse <sup>(72)</sup> por la siguiente reacción de crecimiento tridimensional de la película de hidróxido:



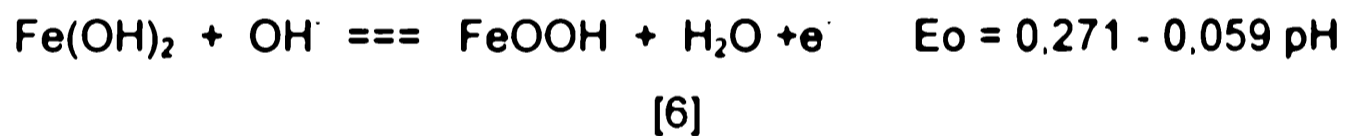


Donde: *s* representa la especie de mayor estabilidad y *u* la de menor estabilidad.

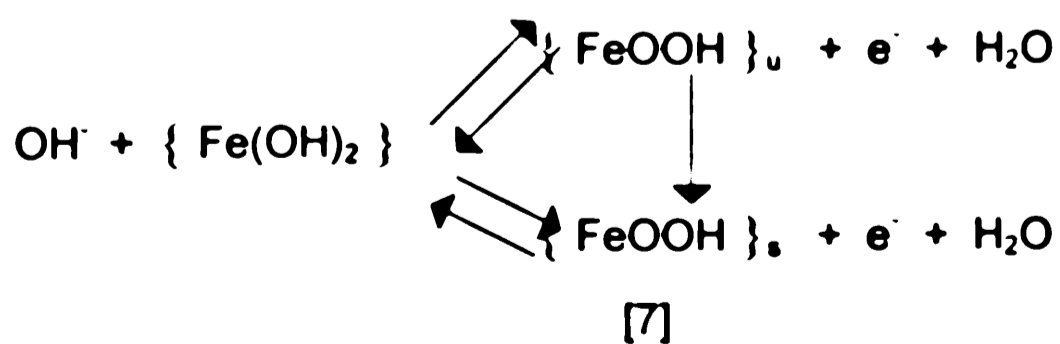
Durante el primer barrido de potencial anódico, los picos observados están apenas definidos (Figura 1) y la carga involucrada en los mismos es relativamente pequeña. Sin embargo el voltagrama convencional repetitivo (BPTR) muestra la acumulación de productos anódicos sobre la superficie del electrodo durante el ciclado (Figura 2), lo que se manifiesta como un aumento de las cargas anódica y catódica involucradas en cada ciclo de potencial.

La velocidad de incremento de carga, la cual está fuertemente influenciada por los límites de conmutación anódicos y catódicos, por la velocidad de barrido, el tiempo de ciclado, y la composición del electrolito, está asociada entonces con el gradual incremento del espesor de la película, lo que se evidencia como aumento de carga de los pares de picos conjugados, III-III', / IV-IV', y la carga de pico V (Figuras 1-2,10).

Los picos de corriente (III) / (III') están localizados en un rango de potenciales donde termodinámicamente es posible la formación de especies de Fe<sup>(III)</sup>. La respuesta en esta zona puede ser explicada a través de la reacción global <sup>(40)</sup>:



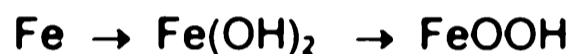
Sin embargo, los procesos de envejecimiento que ocurren en esta zona de potencial, induce a pensar en compuestos de diferente energía, y lo cual permite postular :



Donde el subíndice  $s$  indica a la especie más estable y el  $u$  a la menos estable.

La especie  $\{Fe(OH)_2\}$  representa al hidróxido ferroso con una energía "promedio" que depende fundamentalmente de la historia del electrodo y del tipo de perturbación empleada. Esta interpretación es también sustentada por la presencia de procesos de distinto grado de reversibilidad como se ve cuando se perturba con barridos modulados.

Por otro lado, debe tenerse en cuenta que la carga involucrada en los picos I, II permanecen prácticamente constantes durante el ciclado. Entonces, la marcada disminución que puede observarse en los voltogramas para la relación  $q_{a,II} / q_{a,III}$  con el ciclado, y cuando la velocidad de barrido aumenta, no es consecuente con un mecanismo secuencial del tipo :



sino que sugiere un mecanismo serie-paralelo, en el que además del esquema anterior ocurre parcialmente una oxidación directa de Fe a FeOOH, en la zona de pico III .

Una prolongada catodización intermedia a  $E_{s,c}$  favorece la formación de  $Fe^{(0)}$  en la capa de óxido, pero el siguiente ciclo de electrooxidación produce especies de  $Fe^{(III)}$  que no contribuyen al proceso relacionado a pico III. Así, parece que la acumulación de especies activas de  $Fe^{(III)}$  en la película procede sólo a expensas de la electrorreducción parcial de la capa barrera. A pesar de esto, no se debería descartar alguna contribución en las especie  $Fe^{(III)}$  que proviene de la electrooxidación de  $Fe^{(0)}$  y se mueven a la parte externa de la película, en el rango de potenciales de pico III' .

La remoción o electrorreducción completa de los productos anódicos puede ser alcanzada sólo si el barrido voltamétrico repetitivo incluye un cierto tiempo de catodización a  $E_{s,s}$  (Figura 9). El tiempo de catodización necesario para lograr que no haya acumulación depende del límite anódico y de la velocidad de barrido.

Estos resultados electroquímicos también sugieren que los productos anódicos implican una capa, la cual es electrorreducida en el rango de potenciales de pico V y una capa que crece durante el BPTR.

Medidas empleando la técnica de disco-anillo <sup>(23,24)</sup> han puesto de manifiesto la presencia de especies  $Fe^{(II)}$  solubles, probablemente  $HFeO_2^-$ , por lo que el equilibrio siguiente deberá ser considerado:



lo que implicaría un mecanismo de disolución-precipitación, que estaría operando en estas soluciones alcalinas, como fuera sugerido por varios autores <sup>(10,14,36)</sup>.

A su vez, en la zona de potenciales más positivos que los del pico III, la transformación de la película de  $Fe^{(III)}$  en una más deshidratada debería ser tomada en cuenta según :



o a través de:



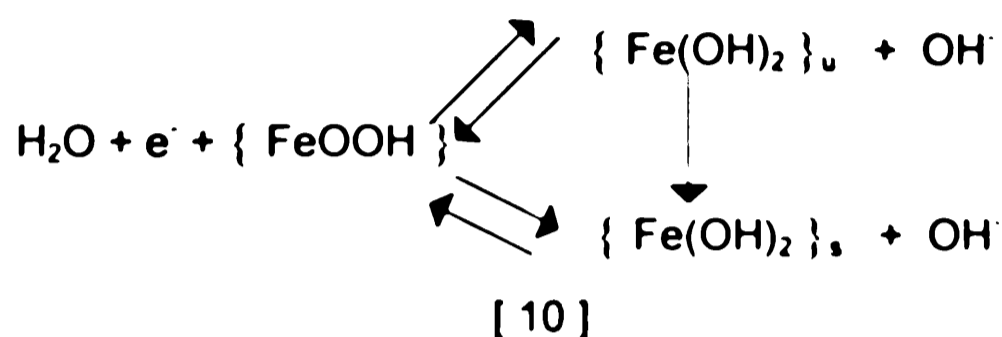
Se debe considerar sin embargo que la compleja estructura tri-dimensional de la película pasivante del hierro en medios alcalinos tendría una composición variable de los productos mencionados anteriormente ( $Fe(OH)_2$ ,  $FeOOH$ ,  $Fe_2O_3$ ).

Las especies finales, después de un dado envejecimiento, pueden aproximarse a estructuras del tipo  $Fe_3O_4$  o  $Fe_2O_3$  con un cierto grado de hidratación.

La aparición de un producto en particular, o de una mezcla de especies, depende no sólo de la zona de potenciales donde la reacción se produce, sino también de la concentración local de  $OH^-$  y de las condiciones particulares de la perturbación a que ha sido sometido el electrodo.

Analizando en el barrido catódico, la forma en que se desplaza el potencial del máximo de corriente del pico IV, y la aparición de dos picos separados en esta región de potencial, tal como es posible observar en las experiencias de envejecimiento y en las experiencias con cortes anódicos (Figuras 10 a 12), estarían indicando nuevamente la existencia de especies de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  de diferente energía libre, es decir de diferentes valores de potencial del pico de reducción.

Los procesos que ocurren durante el barrido catódico, en la zona de potenciales de pico IV, podría interpretarse como :



Donde nuevamente  $\{ \text{FeOOH} \}$  es una especie de estabilidad promedio variando su energía libre entre las descriptos  $\{ \text{FeOOH} \}_u$  y  $\{ \text{FeOOH} \}_s$ , según el tipo de perturbación a que fue sometido el electrodo; los subíndices  $u$  y  $s$  significan lo mismo que antes. Este efecto es similar al analizado anteriormente en la zona anódica, y puede ser observado por la forma en que los cortes catódicos (Figura 10) hacen que el potencial de pico IV se desplace hacia valores más catódicos a medida que aumenta la carga de dicho pico.

Los resultados voltamétricos obtenidos en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  son, cualitativamente, similares a aquellos resultantes en  $\text{NaOH}$  0,04M (Figura 13). Los perfiles voltamétricos muestran claramente que la acumulación de carga en solución saturada de hidróxido de calcio es considerablemente menor que en hidróxido de sodio del mismo pH. Esto significa que la presencia de  $\text{Ca}^{++}$  actúa como inhibidor del proceso de corrosión, como ha sido reconocido en trabajos previos. Además, los potenciales de los picos III y IV, asociados con la cupla redox en la capa externa, indica que la polarización de estas reacciones son similares, aunque cuantitativamente mayor en  $\text{NaOH}$ .

Una mejor comprensión del mecanismo de pasivación del hierro se podría lograr relacionando las experiencias electroquímicas anteriores con una técnica

óptica que brinde información sobre la estructura de la película pasiva. Esto se intenta lograr analizando los resultados de elipsometría combinada con voltametría, como se describe en el capítulo siguiente.

## *Capítulo 5*

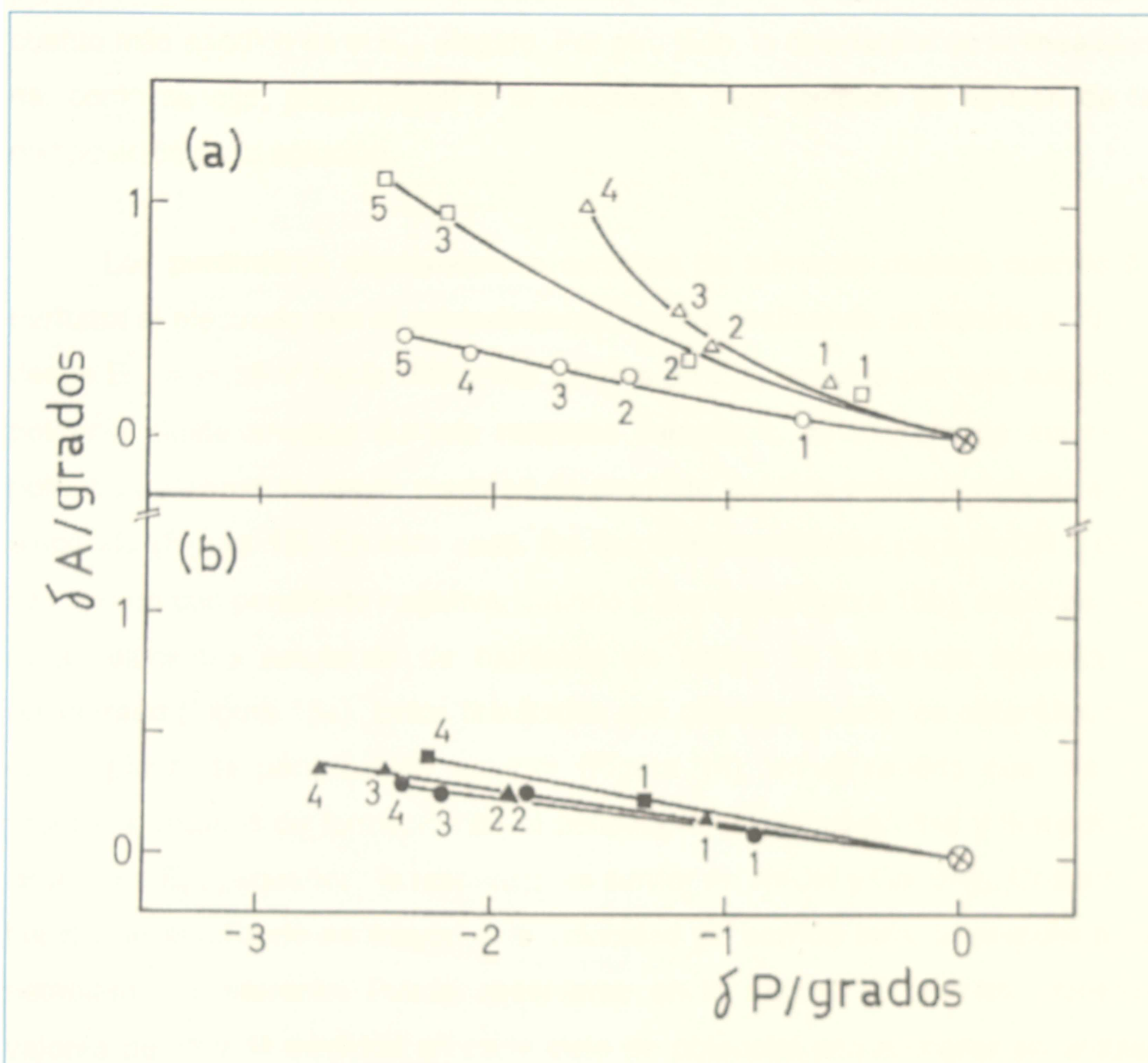
### **EXPERIENCIAS CON ELIPSOMETRÍA**

#### **Resultados**

Los valores de  $P$  y  $A$ , determinados para el electrodo de hierro, después de realizar un barrido lineal de potencial y una espera en el límite anódico (procedimiento **A**), con  $\tau = 1\text{min}$  y  $E_{s,c} = -1,36\text{ V}$ , son mostrados en la Figura 14a para solución saturada de hidróxido de calcio y en la Figura 14b para solución de hidróxido de sodio. Cada línea de la Figura 14 une los valores de  $\alpha P$  y  $\alpha A$  medidos a distintos potenciales anódicos  $E_{s,a}$ , después de barridos de potencial realizados a una velocidad  $v$ , en experiencias independientes. A la vez, se presentan resultados obtenidos a distintas velocidades.

Para soluciones de  $\text{Ca(OH)}_2$ , los puntos de la gráfica  $\alpha P$  vs  $\alpha A$  que corresponden a distintos potenciales de anodización, tienden a ubicarse sobre una línea recta (Figura 14a), para la mayor velocidad de barrido. Los puntos correspondientes a la película formada a esos mismos potenciales, pero a velocidades menores, se desvían de la linealidad y esa desviación es mayor cuando menor es la velocidad de formación de la película.

Figura 14



Diagramas de  $\delta P$  vs  $\delta A$  después de un barrido de potencial desde  $E_{s,c} = -1,36$  V hasta  $E_{s,a}$ . (a) solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . (b) solución de  $\text{NaOH}$  0,04M. Los números corresponden a los siguientes valores de  $E_{s,a}$ : (1) -0,56 V, (2) -0,26 V, (3) -0,11 V, (4) 0,01 V, y (5) 0,11 V. (○) y (●) corresponden a  $v = 20$  V/s; (□) y (△) corresponden a 0,02 V/s, y (△) y (■) corresponden a  $v = 0,002$  V/s. (⊗) corresponde al electrodo recién pulido y catodizado 10 minutos a -1,36 V.

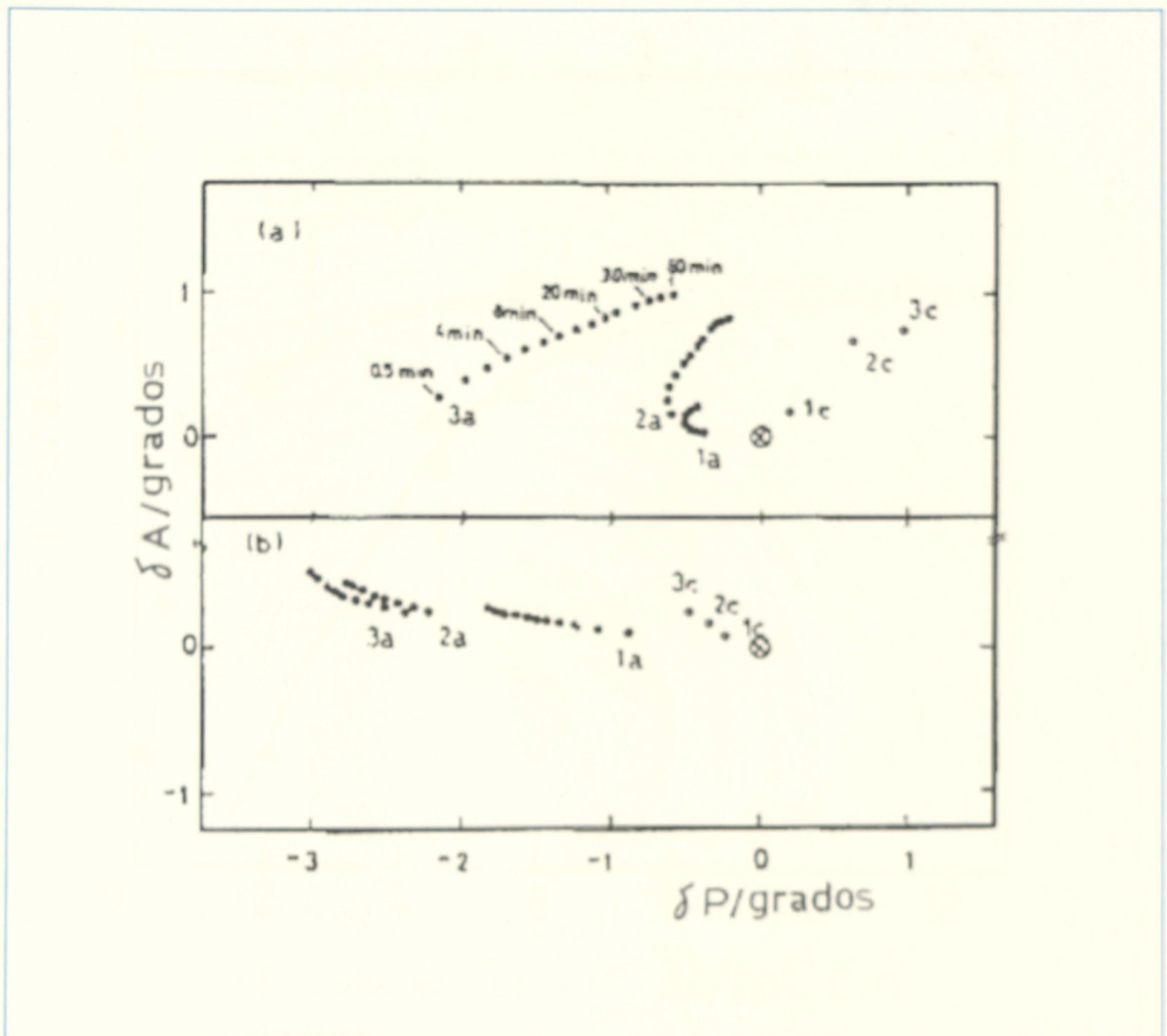
El mismo comportamiento cualitativo es observado para soluciones de  $\text{NaOH}$  0,04M (Figura 14b), aunque en este caso la influencia de la velocidad de barrido es mucho menos importante. Aún para la velocidad más baja ensayada,  $v = 0,002$  V/s, la linealidad es mantenida. Si se considera que la desviación es causada por un segundo proceso en la formación de la película anódica (como podría ser la precipitación de algún compuesto), ese efecto es mucho menor en soluciones de hidróxido de sodio que en soluciones de hidróxido de calcio del

mismo pH. Puede verse también que en ambas soluciones, la magnitud del cambio en los valores de  $\delta P$  y  $\delta A$  es proporcional al potencial, siendo mayor cuanto más anódico es el  $E_{s,a}$  elegido. Por otro lado, la desviación de la linealidad es, como se dijo, proporcional a la velocidad, pero también es función de la composición de la solución.

Los parámetros elipsométricos cambian de diferente manera cuando se perturba el electrodo con el procedimiento **A**, pero realizando un barrido a 20 V/s desde  $E_{s,c} = -1,36$  V hasta diferentes valores de  $E_{s,a}$ , seguido por una espera al potencial límite anódico durante mayores tiempos  $\tau$ , de manera de acumular potencioestáticamente mayor cantidad de producto anódico sobre la superficie del electrodo (Figura 15). En este caso, los datos elipsométricos para NaOH 0,04M se mueven con pendiente negativa, cuando  $\tau$  aumenta (Figura 15b), mientras que para soluciones saturadas de hidróxido de calcio, la tendencia opuesta es encontrada (Figura 15a). Estos resultados son coherentes con los obtenidos con el programa de perturbación anterior (Figura 14), en el sentido que, en los procesos iniciales de formación de la película, a velocidades altas y tiempos de espera en  $E_{s,a}$  pequeños, la respuesta es similar en NaOH y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Cuando el tiempo de anodizado es mayor, o la velocidad de barrido baja, la respuesta es notablemente diferente. Puede observarse en la Figura 15 que los primeros valores de  $\delta P$  y  $\delta A$  medidos en cada ciclo de potencial son similares en ambas soluciones (puntos 1a, 2a, y 3a en las Figuras 15a y 15b); sin embargo la evolución a tiempos mayores es diferente, como se ha puntualizado antes.



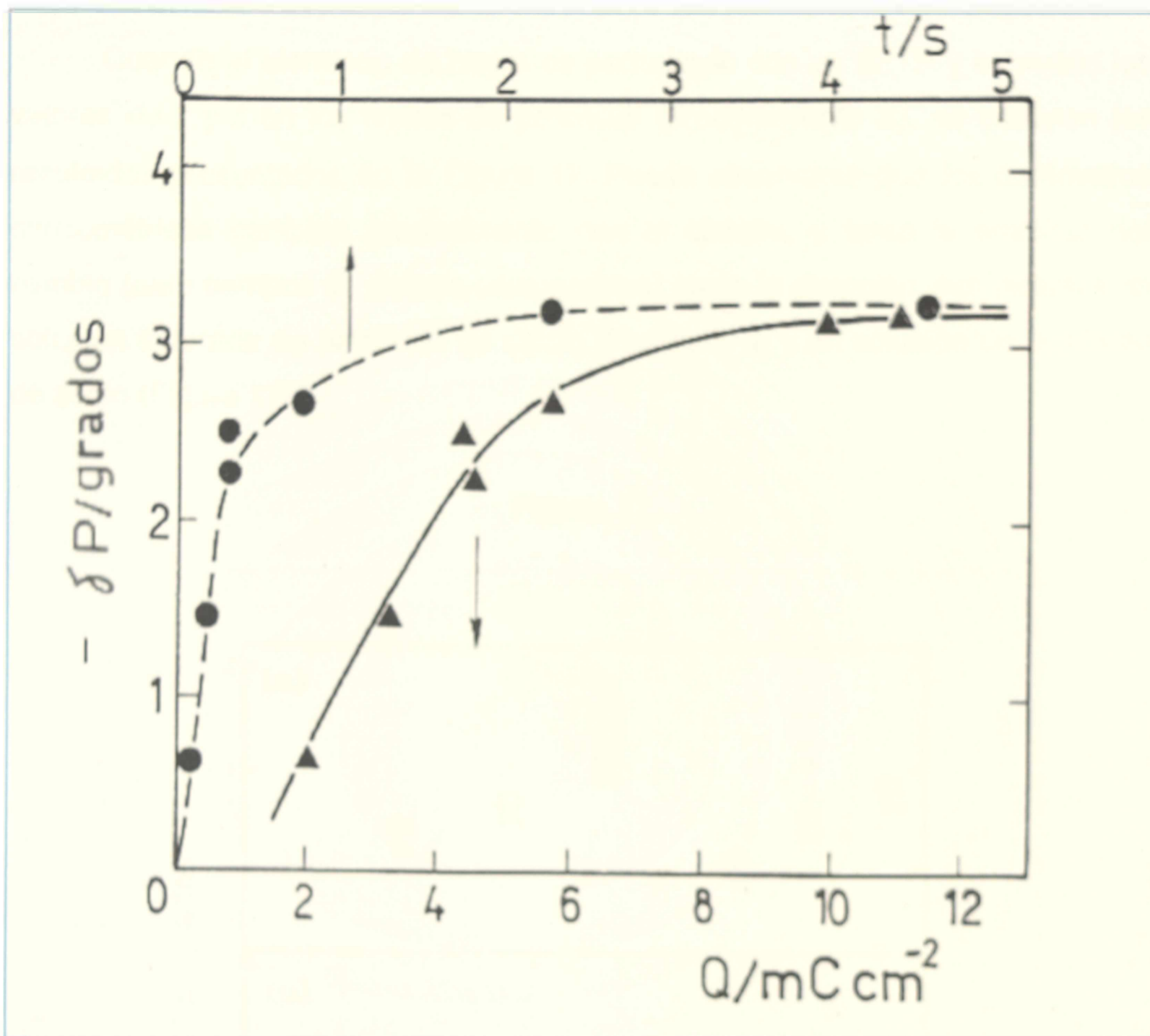
Figura 15



Diagramas de  $\delta P$  y  $\delta A$  para el electrodo de hierro, después de un BPTS desde  $E_{s,c} = -1,36V$  hasta  $E_{s,a}$ , donde se realizan esperas de 0,5 min, 4 min, 8 min, 20 min, 30 min y 60 min. (a) Solución saturada de  $Ca(OH)_2$ ,  $E_{s,a} = -0,54 V, -0,44 V, 0,22 V$ . (b) Solución  $NaOH$  0,04M,  $E_{s,a} = -0,44 V, 0,01 V, 0,125 V$ .

La Figura 16 muestra los datos elipsométricos resultantes de medir el procedimiento **E**. Estas medidas permiten seguir procesos muy rápidos, como los que ocurren en los primeros segundos de formación de la película pasiva, utilizando un elipsómetro manual. Para esta experiencia el electrodo de hierro inmerso en  $NaOH$  0,04M fue perturbado a 20 V/s desde -1,26 V hasta 0,46 V, e inmediatamente después el potencial fue mantenido a 0,46 V durante un corto tiempo ( $0,05 s \leq \tau \leq 5 s$ ).

Figura 16



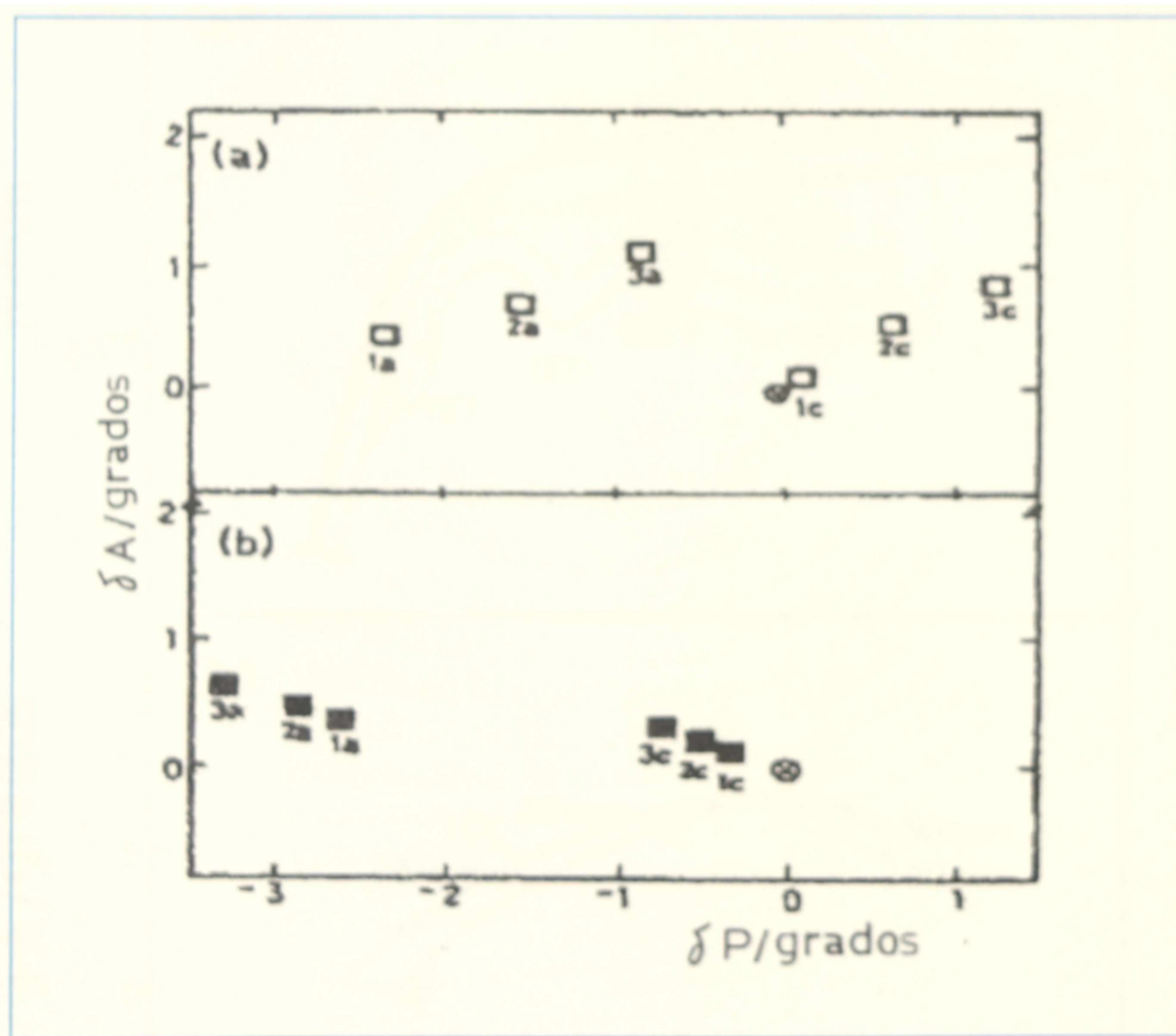
Medidas elipsométricas dinámicas realizadas en NaOH 0.04M. Las curvas de  $P$  vs  $t$  y  $P$  vs  $Q$  corresponden a medidas potencioestáticas a  $E_{s,a} = 0.46$  V durante diferentes tiempos, después de un barrido a 20 V/s.

Las medidas muestran que los valores de  $P$  decrecen, cuando la carga acumulada crece (Figura 16). La variación de  $P$  es prácticamente lineal para valores de tiempo muy pequeños ( $\tau \leq 0.5$  s), y se aproxima a un valor límite para tiempos mayores de anodización ( $\tau > 2$  s). A tiempos más largos, el diagrama elipsométrico tiende al mostrado en la Figura 15. Es también claro que una vez que el valor límite ha sido alcanzado, la medida elipsométrica está influenciada sólo levemente por un posterior incremento en la carga anódica. Grandes cambios en  $P$  corresponden a capas anódicas relativamente delgadas.

Experimentos de este tipo realizados en soluciones saturadas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  muestran la misma dependencia de  $P$  y  $Q$  para tiempos menores a 5 segundos.

Cuando el electrodo de hierro es perturbado con un BPTR y se miden los valores de  $P$  y  $A$  en los límites de potencial (procedimiento **B**), se obtienen los resultados presentados en la Figura 17. Puede observarse que los parámetros elipsométricos cambian gradualmente con el ciclado, y tanto la amplitud del cambio (para tiempos de ciclado comparables) como la dirección, son distintos en solución saturada de hidróxido de calcio (Figura 17a) y en solución de hidróxido de sodio (Figura 17b).

Figura 17

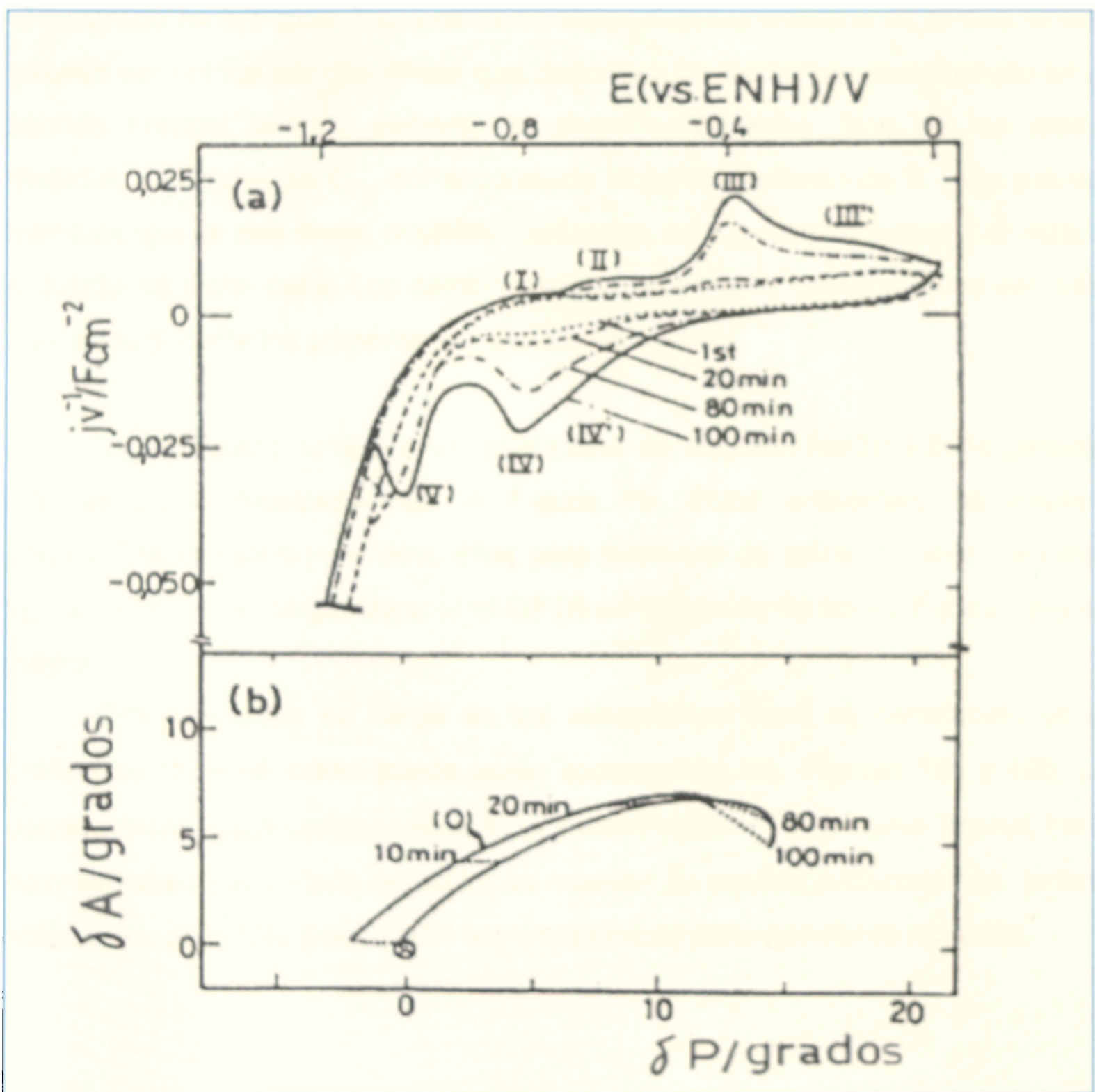


Diagramas de  $P$  y  $A$  para la película superficial formada a  $E_{a,b} = 0.01 \text{ V}$  (puntos marcados con la letra a), y  $E_{a,c} = -1.26 \text{ V}$  (puntos marcados con la letra c), durante el 1<sup>o</sup>, 2<sup>o</sup>, 3<sup>er</sup> ciclo de potencial a  $v = 0.2 \text{ V/s}$ . (a) solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; (b) solución  $\text{NaOH}$  0,04M.

Estas diferencias coinciden con el comportamiento mostrado por el electrodo de hierro en estas dos soluciones, bajo un programa de perturbación diferente (Figura 15).

Mediciones elipsométricas en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  fueron también realizadas utilizando el procedimiento C con esperas a circuito abierto de  $\tau = 1\text{min}$  y para tiempos de ciclado de hasta 100 min, como se muestra en la Figura 18.

Figura 18



(a) Voltagramas obtenidos en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  perturbado con BPTR a  $0,04\text{ V/s}$  entre  $E_{a,c} = -1,36\text{ V}$  y  $E_{a,a} = 0,01\text{ V}$ . Se muestran el primer ciclo y los ciclos correspondientes a 20 min, 80 min y 100min; (b) diagramas de  $\delta P$  vs  $\delta A$  medidos en  $E_{a,c}$  y  $E_{a,a}$  siguiendo la perturbación indicada en (a).

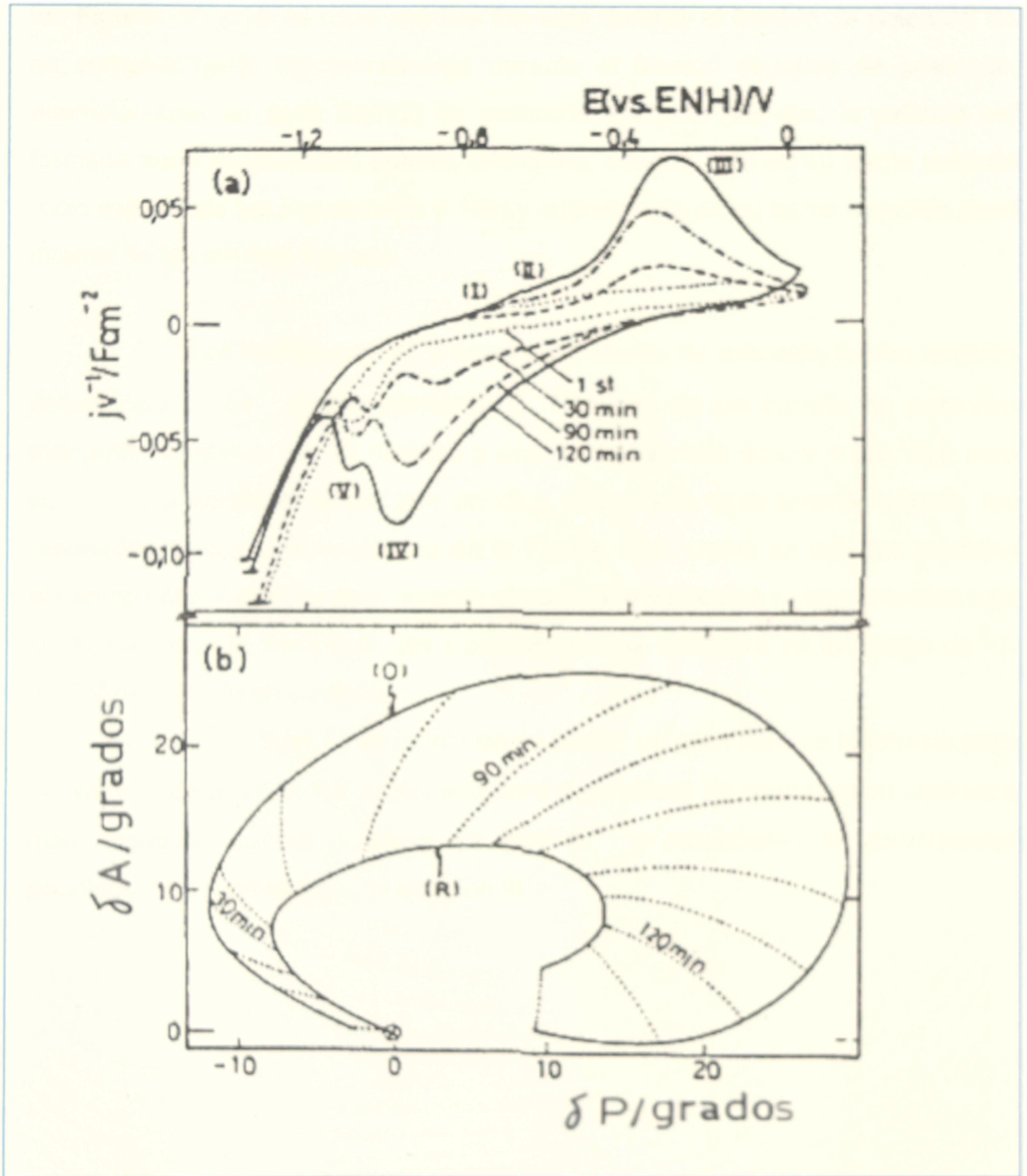
Como ya se estableció en el capítulo anterior, cuando se aplica un programa de perturbación de este tipo, las cargas voltamétricas relacionadas a los picos III y IV aumentan con el tiempo de ciclado, mientras que aquella relacionada a los picos I, II y V permanecen prácticamente constante (Figura 18a). Si al mismo tiempo que se tiene esta respuesta electroquímica, se analizan los cambios en los parámetros ópticos, tomando cada 10 minutos de ciclado, la lectura de  $P$  y  $A$  en el límite catódico y en el anódico, se obtiene un diagrama como el mostrado en la Figura 18b. Los datos elipsométricos medidos en ambos límites pueden ser unidos por dos líneas que describen sendos arcos, moviéndose en el sentido horario, cuando aumenta la carga voltamétrica. Uno de los arcos, medidas realizadas en  $E_{s,a}$ , correspondería al estado oxidado de la capa pasiva, mientras que la otra línea, medidas realizadas en  $E_{s,c}$ , correspondería al estado reducido de dicha capa. Los cambios en los parámetros elipsométricos son más marcados durante los primeros 20 minutos de ciclado.

Experimentos comparables, realizados en solución NaOH 0,04M generan los resultados mostrados en la Figura 19. Estos presentan las mismas características cualitativas descritas para hidróxido de calcio saturado, aunque la acumulación de carga, durante el BPTR en hidróxido de sodio (Figura 19a) es mayor

Esta diferencia de carga en los voltagramas tiene su correlación en el gráfico de  $\delta P$  vs  $\delta A$ , como puede verse comparando las Figuras 18b y 19b. La curva externa (lazo correspondiente al estado oxidado) y la curva interna (lazo correspondiente al estado reducido) se mueven en sentido antihorario en ambas soluciones, pero sólo para NaOH la porción inicial tiene pendiente negativa.



Figura 19



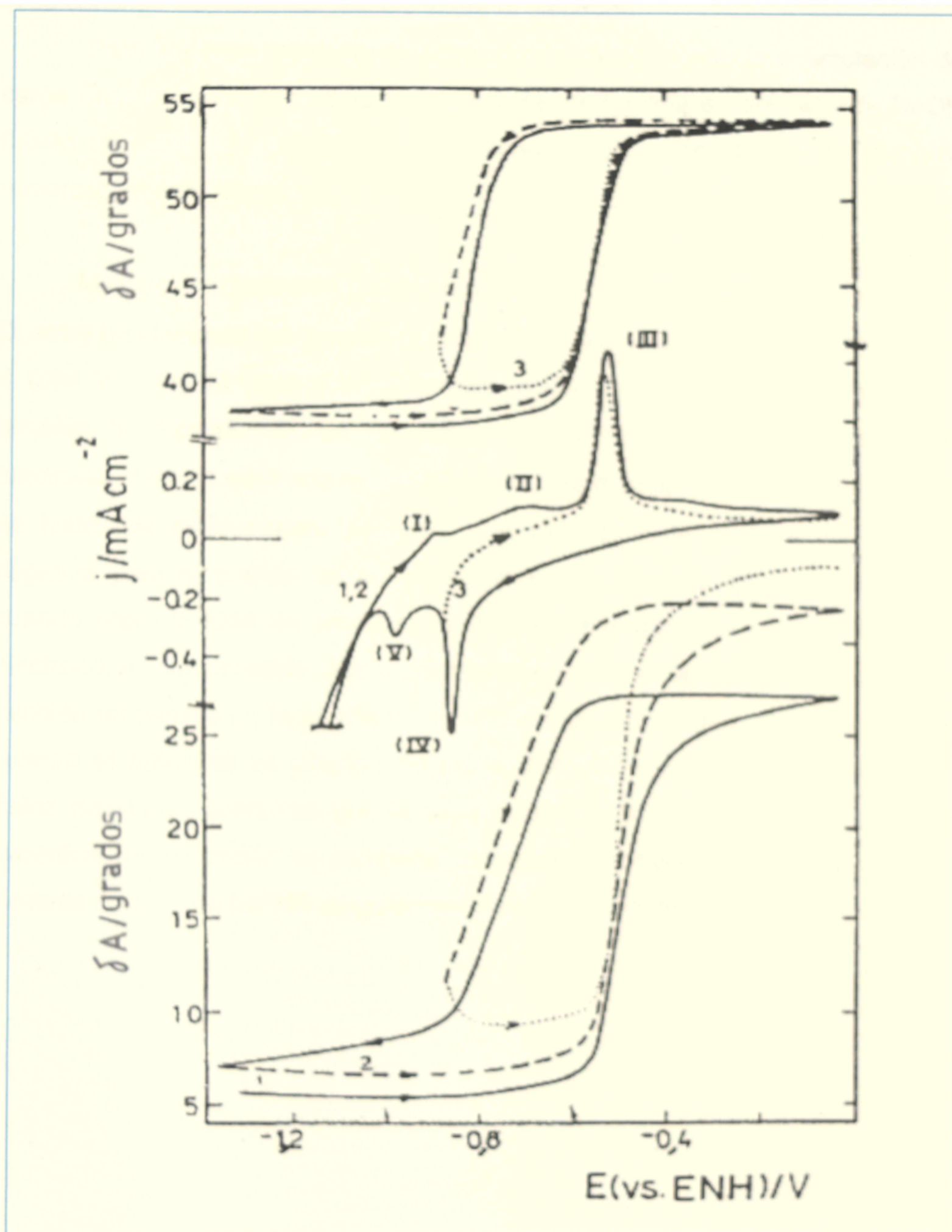
(a) Voltagramas obtenidos en solución NaOH 0,04M, perturbado con BPTR a 0,04 V/s entre  $E_{s,c} = -1,36$  V y  $E_{s,a} = 0,01$  V. Se muestran el primer ciclo y los ciclos correspondientes a 30 min, 90 min y 120min; (b) diagramas de  $\delta P$  vs  $\delta A$  medidos en  $E_{s,c}$  y  $E_{s,a}$  siguiendo la perturbación indicada en (a).

Estos resultados demuestran que bajo las condiciones experimentales de las Figuras 18 y 19, la capa anódica formada durante el barrido de potencial no es completamente electroreducida durante el barrido negativo de potencial, acumulándose en cada barrido de potencial anódico. Además, la película así formada tiene propiedades ópticas diferentes, cuando está en su forma oxidada (lazo externo de las Figuras 18b y 19b), y cuando está en su forma reducida (lazo interno de las mismas figuras).

Los cambios en  $\delta P$  y  $\delta A$  en condiciones de extinción fueron también determinadas con el procedimiento E. Después de un barrido de potencial triangular repetitivo de 20 minutos a una velocidad más alta ( $v = 0.2 \text{ V/s}$ ), esto es, con una cantidad de película anódica acumulada relativamente grande, los resultados típicos son mostrados en la Figura 19.1. Como se dijo, las medidas elipsométricas fueron hechas durante el barrido, a velocidad suficientemente baja como para que el tiempo de las medidas ópticas estuviera en un rango de  $\pm 0.01 \text{ V}$  del barrido de potencial.

En solución  $0.04 \text{ M}$  de hidróxido de sodio, un gran lazo de histéresis para los valores de  $\delta P$  vs  $\delta A$  fue registrado para potenciales de conmutación catódicos más negativos que el potencial de pico IV, y potenciales de conmutación anódicos más positivos que el del pico III.

Figura 19.1



Diagramas de  $j$  vs  $E$  y  $\delta A$  vs  $E$  medidos en condiciones de extinción, en NaOH 0,04M a  $v = 0,002$  V/s, después de 20 minutos de ciclado a 0,2 V/s entre  $E_{s,c} = -1,36$  V y  $E_{s,a} = 0,0$  V. Las líneas discontinuas corresponden a la respuesta electroquímica y elipsométrica después de colocar  $E_{s,c} = -0,88$  V.

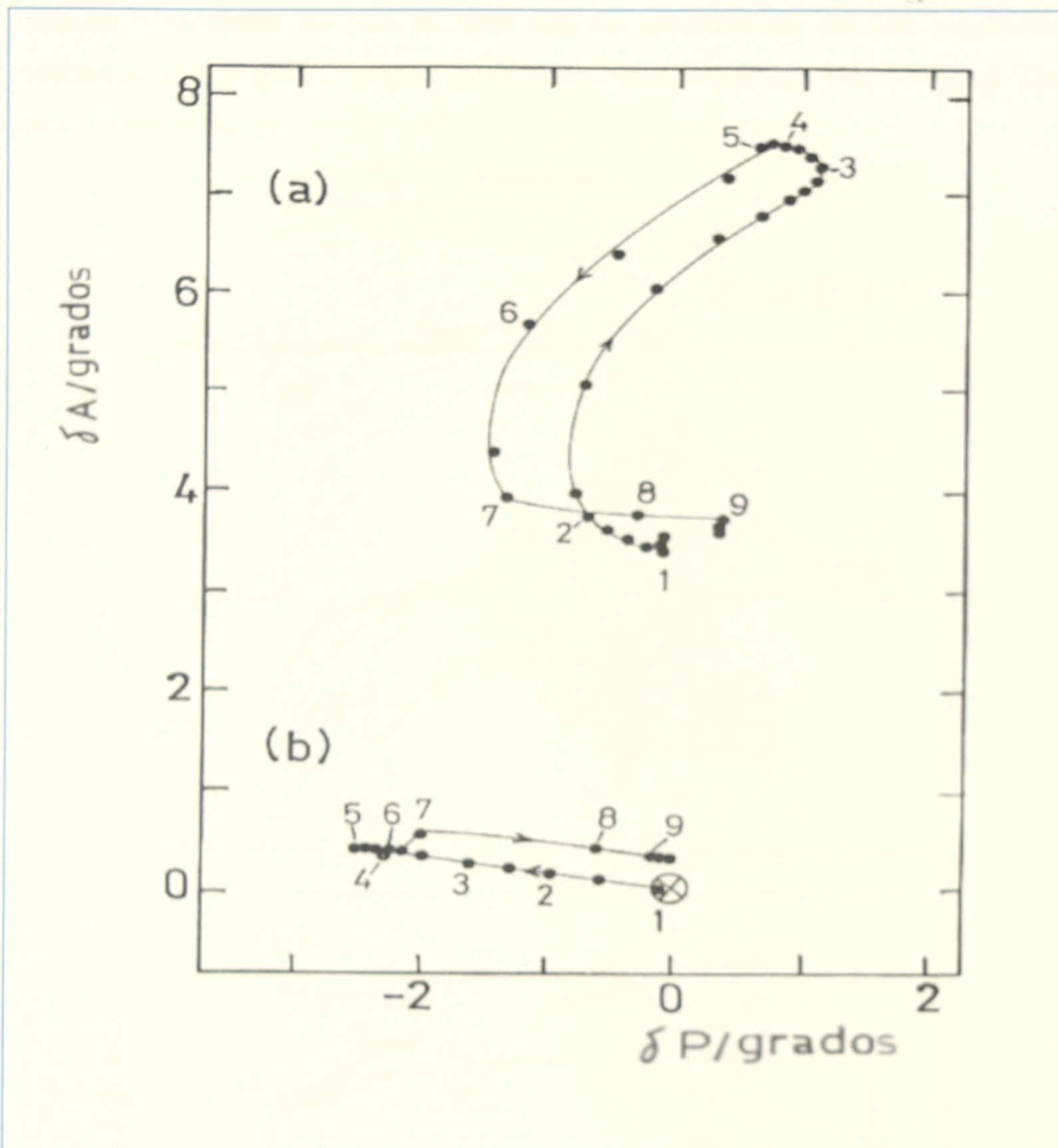


La histéresis aumenta si se continúa con el ciclado de potencial, es decir si se continúa acumulando película sobre el electrodo.

Para solución saturada de hidróxido de calcio, donde la acumulación de carga durante el ciclado es apreciablemente menor que en solución de NaOH 0,04M, el ciclo de histéresis bajo condiciones comparables es también remarcablemente menor.

Mediciones dinámicas comparativas de  $\delta\Phi$  y  $\delta A$ , siguiendo el procedimiento D, entre un electrodo que ha sido previamente ciclado durante 30 minutos a una  $v = 0,04$  V/s (Figura 20a) y un electrodo recién pulido (Figura 20b), muestran también la dependencia de los datos ópticos sobre la historia previa del electrodo. Para un electrodo recién pulido, el diagrama de  $\delta\Phi$  vs  $\delta A$  exhibe un ciclo de histéresis relativamente pequeño y la pendiente de la curva es siempre negativa para el barrido de potencial en ambas direcciones. Contrariamente, cuando una cantidad de producto relativamente grande fue acumulada sobre electrodo, un considerable ciclo de histéresis es encontrado en el diagrama. Hay también un cambio en la pendiente de la curva de valores negativos a positivos, cuando el potencial es desplazado en la dirección positiva (barrido anódico). Estos resultados confirman que la capa inicial de productos, formada sobre la superficie del electrodo, se comporta diferente a la película de mayor espesor formada durante un barrido de potencial triangular repetitivo.

Figura 20

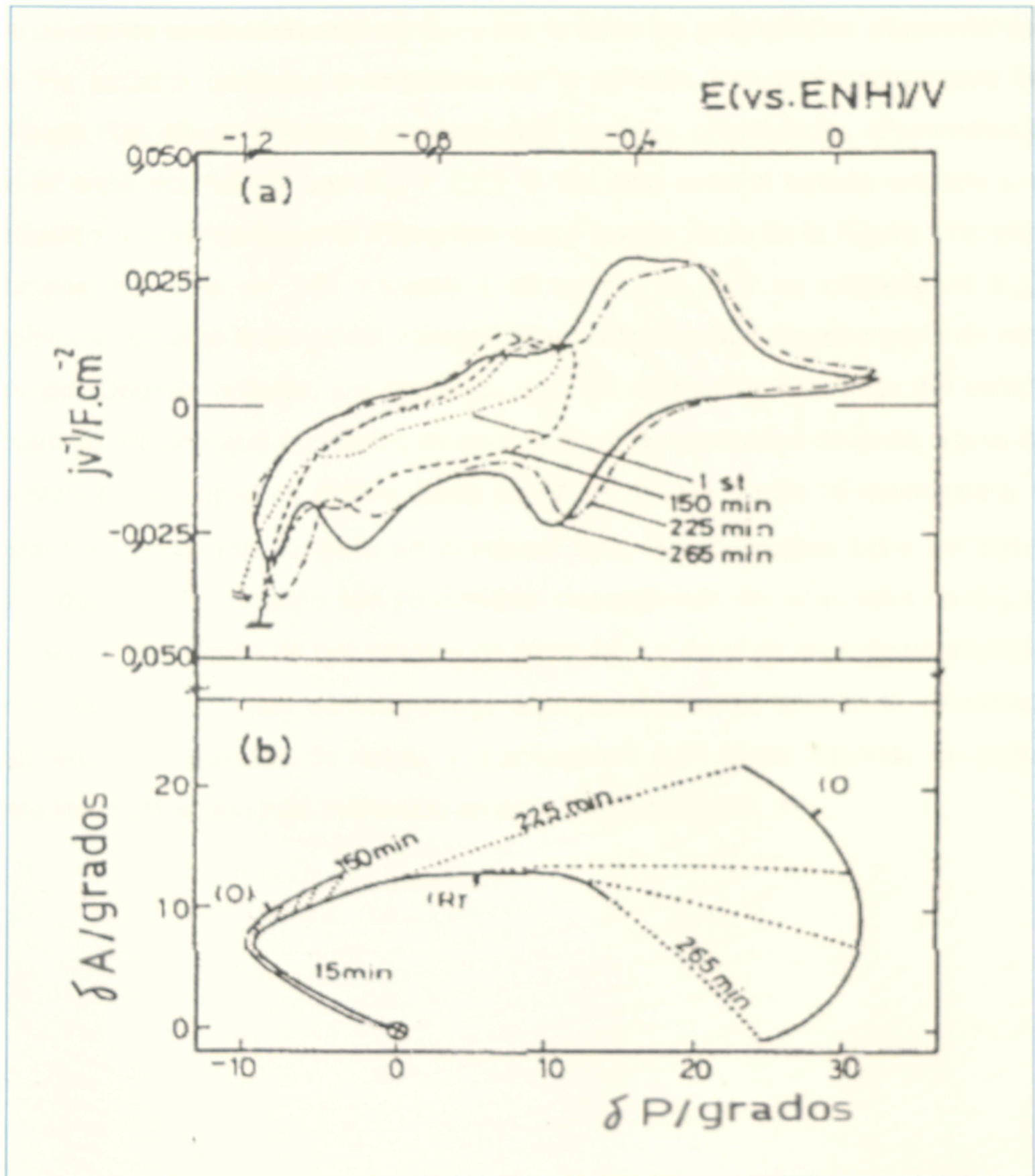


Diagramas de  $\delta P$  vs  $\delta A$  obtenidos a diferentes potenciales en NaOH durante un barrido a  $v = 0,002$  V/s entre  $E_{s,c} = -1,36$  V y  $E_{s,a} = 0,01$  V. (1)  $E = -1,31$  V, (2)  $E = 0,44$  V, (3)  $E = -0,20$  V, (4)  $E = 0,01$  V, (5)  $E = -0,15$  V, (6)  $E = -0,76$  V, (7)  $E = -0,89$  V, (8)  $E = -0,97$  V, (9)  $E = -1,02$  V. Las lecturas elipsométricas corresponden a las siguientes condiciones (a) después de un ciclado previo de 30 min a  $v = 0,04$  V/s; (b) el primer ciclo de potencial realizado sobre un electrodo recién pulido.

La diferencia encontrada en los parámetros ópticos de la película, según la historia del electrodo, puede ser investigada también, perturbando al electrodo de Fe con BPTR, y a determinado tiempo, cambiando el límite anódico de conmutación, de manera de restringir el alcance de potenciales a la zona de los

picos I, II, IV y V ,en la etapa inicial, y luego ampliando el límite para incluir la zona de potenciales de pico III. Este tipo de experiencias dan los resultados mostrados en la Figura 21a para la respuesta electroquímica, y en la Figura 21b para la elipsométrica.

Figura 21



(a) Voltagramas obtenidos ciclado entre  $E_{s,c} = -1,36 V$  y  $E_{s,a} = -0,53 V$  a  $0,04 V/s$ . Después de 150 min., el potencial límite anódico fue cambiado a  $E_{s,a} = 0,08 V$ ; (b) diagramas de  $\delta P$  vs  $\delta A$  medidos en  $E_{s,c}$  y  $E_{s,a}$  siguiendo la perturbación indicada en (a).

Para  $E_{s,a} = -0,53 \text{ V}$  los parámetros elipsométricos resultantes a  $E_{s,a}$  y  $E_{s,c}$ , están muy cercanos, aún para un tiempo de ciclado de 150 minutos (Figura 21b). Esto sugiere que la capa formada a bajos potenciales ( $E_{s,a} = -0,53 \text{ V}$ ) es mucho más delgada que aquella obtenida con  $E_{s,a} = 0,01 \text{ V}$  (Figura 19) bajo condiciones experimentales comparables, debido a que los productos catódicos son sólo parcialmente electrooxidados en  $E_{s,a}$  y por lo tanto las propiedades elipsométricas de los estados oxidados y reducidos de la película son aproximadamente las mismas. Un efecto diferente es observado para las propiedades elipsométricas de la capa acumulada con  $E_{s,a} = 0,01 \text{ V}$ . En éste caso el estado oxidado y el reducido son marcadamente diferentes, como puede verse en la Figura 21b, para tiempos mayores de 150 minutos ( el tiempo al cual se extiende el  $E_{s,a}$ ). Coincidentemente la carga del voltagrama es notablemente mayor a partir de este tiempo. Debería notarse, sin embargo, que los datos elipsométricos del estado reducido, ya sea que se obtengan de una capa de productos delgada o gruesa, ajustan en principio, la misma curva de  $\Delta\mathcal{P}$  vs  $\Delta\mathcal{A}$ . No ocurre lo mismo para el estado oxidado. Por lo tanto se concluye que dos diferentes tipos de capas oxidadas de oxi-hidroxido son producidas, dependiendo de si el valor de  $E_{s,a}$  se encuentra en la zona de potenciales de picos I y II o en el alcance de potenciales de picos III y III'. Las características aquí descritas se aplican a soluciones saturadas de hidróxido de calcio, y a soluciones 0,04 M de hidróxido de sodio, pero los efectos son más marcados en esta última solución.

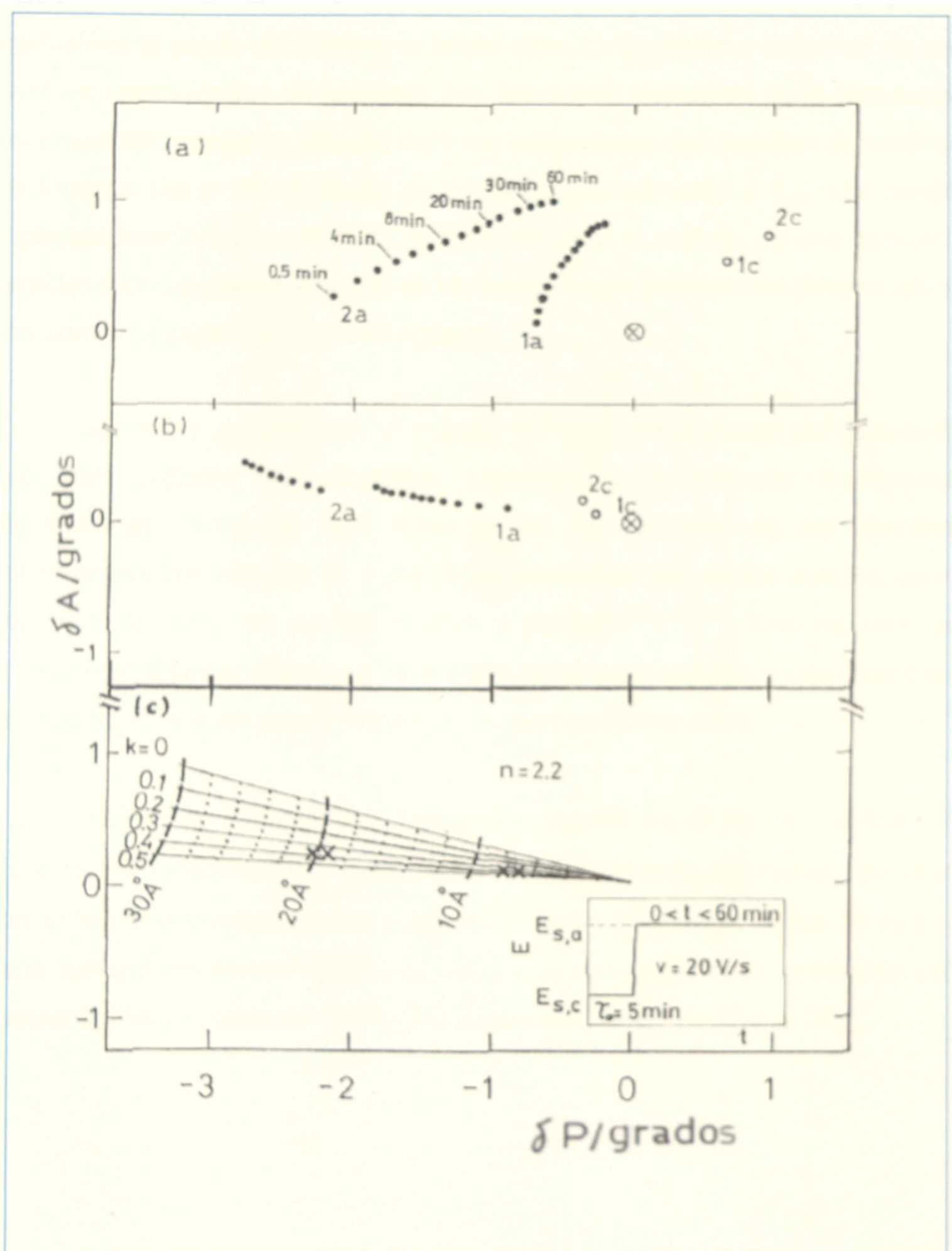
## Discusión

Los resultados electroquímicos y elipsométricos obtenidos para el electrodo de hierro dependen considerablemente de la composición del electrolito, del programa de potencial empleado, y del tiempo. La respuesta voltamétrica tiene, sin embargo, una directa correlación con los resultados elipsométricos, en todos los casos.

Analizando los resultados mostrados en las Figuras 14 y 15 (esta última es reproducida como parte de la Figura 22 para el análisis), puede observarse que en ambas soluciones el gráfico  $\Delta\mathcal{P}$  vs  $\Delta\mathcal{A}$  exhibe una pendiente negativa continua (para  $\tau \leq 0,5\text{min}$  en las Figuras 22a y 22b). Sin embargo para tiempos de anodizado mayores, las medidas en solución de NaOH siguen mostrando una pendiente negativa, pero las realizadas en solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  exhiben pendientes de signo opuesto. Si se atribuyen los resultados que corresponden a las medidas realizadas inmediatamente después del barrido (pendiente negativa en el diagrama  $\Delta\mathcal{P}$  vs  $\Delta\mathcal{A}$ ) a la formación de una película anódica, se pueden interpretar los resultados a través de un modelo de simple capa.

Para ello se puede simular un diagrama teórico de  $\Delta\mathcal{P}$  vs  $\Delta\mathcal{A}$ , generado para índices de refracción constantes, cubriendo un amplio alcance de valores del coeficiente de absorción y de espesores promedio de película. Utilizando un programa desarrollado por Mc. Craking<sup>(83)</sup>, eligiendo un valor de índice de refracción  $n = 2,2$  y un coeficiente de absorción  $0 \leq k \leq 0,5$ , se obtiene el diagrama teórico mostrado en la Figura 22c. Puede verse que los parámetros ópticos resultantes de la película inicialmente formada ajustan bien para valores del orden de  $n = 2,2$ ,  $k = 0,4$ , y espesores de hasta 30 Å.

Figura 22



Diagramas elipsométricos obtenidos a  $E_{s,c} = -1,26 \text{ V}$  (símbolos abiertos, 1c y 2c), a  $E_{s,a} = -0,44 \text{ V}$  (puntos llenos, 1a) y a  $E_{s,a} = 0,12 \text{ V}$  (puntos llenos, 2a). El programa incluye un barrido a  $20 \text{ V/s}$  seguido de una espera a  $E_{s,a}$  de  $60 \text{ min}$ . (a) solución de  $\text{Ca(OH)}_2$ ; (b) solución de  $\text{NaOH}$ . (c) cálculos teóricos con  $n = 2,2$ , diferentes valores de  $k$  y espesores de película.

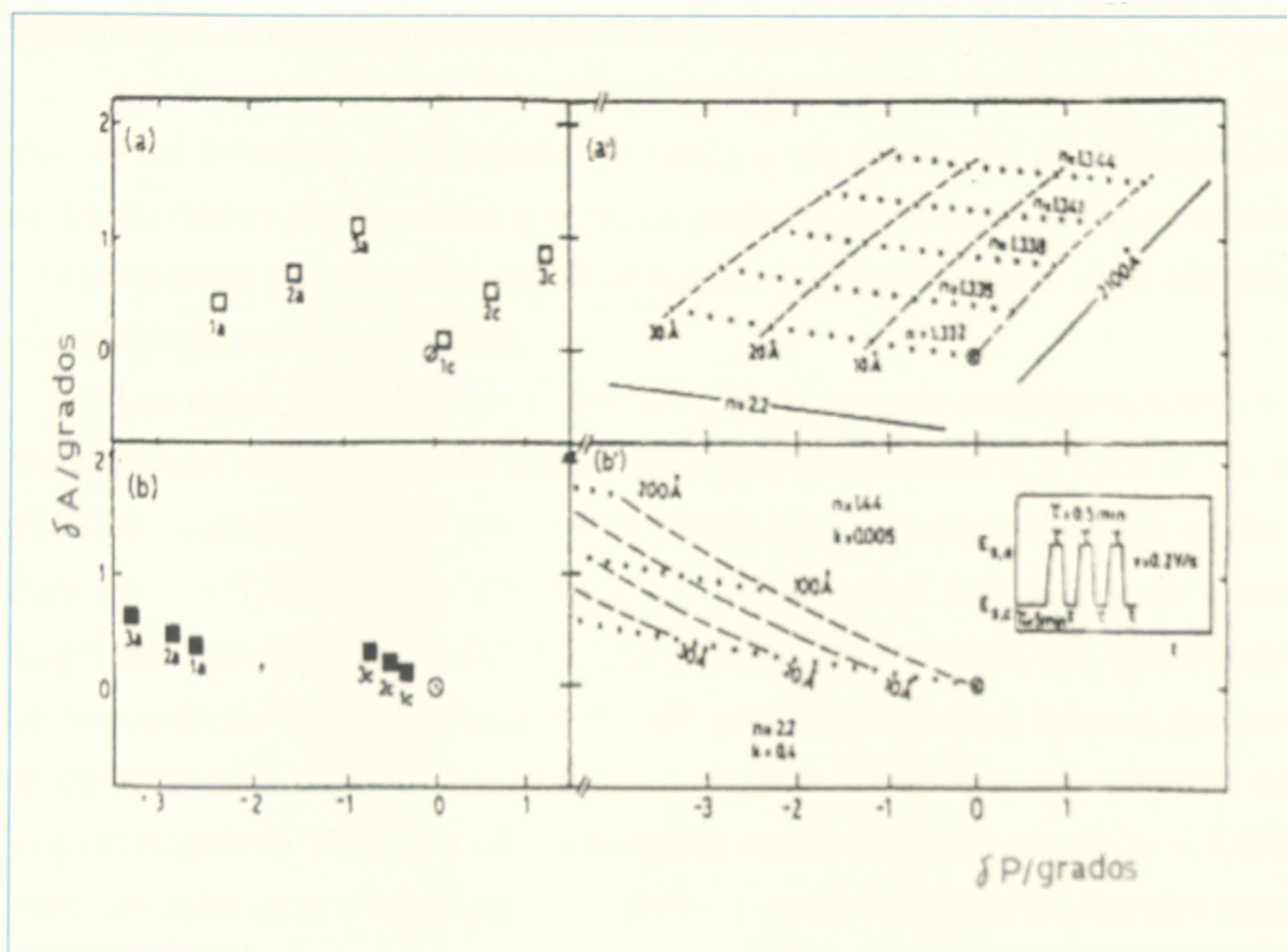
Por otra parte, utilizando el procedimiento B, con las condiciones de la Figura 17, se ha mostrado que los datos elipsométricos resultantes cambian gradualmente yendo del primero al tercer ciclo. La dirección y magnitud de estos cambios (reproducidos en la Figura 23), los cuales dependen de la composición del electrolito, pueden a primera vista ser comparados con aquéllos derivados de las Figuras 15a y 15b después de 60 min de anodización a  $E_{a,p}$ . Los cambios elipsométricos indican, entonces, la formación con el ciclado, de una película de características similares a la que se ha formado bajo polarización potencioestática, con una larga espera en el límite anódico.

Bajo estas condiciones, el modelo de capa única puede ser extendido a uno que involucre dos diferentes capas de óxido-hidróxido, homogéneas, superpuestas, como ha sido sugerido en la discusión de los resultados voltamétricos del capítulo 4, y como es propuesto por varios autores para el electrodo de hierro en medios neutros y alcalinos<sup>(39, 42, 43)</sup>. Esto es, una capa pasiva interna homogénea (cpi), que actúa como capa barrera, y una capa pasiva externa (cpe), que en principio también se supone homogénea.

Cuando se calculan los diagramas teóricos de  $\Delta P$  vs  $\Delta A$ , utilizando el programa ya mencionado<sup>(43)</sup>, pero ahora con el modelo de dos capas, una interna con índice óptico más elevado y espesor máximo del orden de los 30 Å, y una capa externa de menor índice de refracción, los resultados obtenidos en la simulación tienen la forma de los mostrados en las Figuras 23a' y 23b'.



**Figura 23**



Diagramas elipsométricos para la película anódica formada a  $E_{s,a} = 0.1$  V (símbolos 1a, 2a, 3a), y a  $E_{s,c} = -1.26$  V (símbolos 1c, 2c, 3c), durante los 1<sup>er</sup>, 2<sup>do</sup>, y 3<sup>er</sup> barrido a  $v = 0.2$  V/s. (a) solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , (b) solución  $\text{NaOH}$  0.04M, (a') y (b') diagramas teóricos correspondientes

Quando los diagramas teóricos de las Figuras 23a' y 23b' son comparados con los datos experimentales obtenidos, Figuras 23a y 23b, surge que los cambios elipsométricos pueden ser interpretados como la contribución de dos modelos de película única, una correspondiente al estado oxidado de la cpi, de índice óptico mayor, y el otro al estado oxidado de la cpe, de índice óptico menor. Si bien los parámetros ópticos globales involucran a ambos, la cpi y la cpe, los cambios de  $\delta P$  vs  $\delta A$  exclusivamente relacionados a la cpe pueden ser estimados siempre y cuando la corrección de la cpi pueda ser realizada. Considerando que esta capa es la única que se forma en magnitud significativa, en las condiciones de la experiencia de la Figura 14, o Figuras 15a y 22a y 15b y 22b para tiempos cortos, entonces descontando estos valores de la película interna, utilizando los



datos de la simulación mostrados en 22c, los parámetros de la cpe pueden ser identificados en los diagramas globales de las Figuras 23a' y 23b'.

La comparación de los datos elipsométricos y electroquímicos, en soluciones saturadas de hidróxido de calcio y en soluciones de hidróxido de sodio del mismo pH, muestran que las propiedades de la capa interna se toman independientes del electrolito, mientras que las propiedades de la capa externa, dependen del catión en solución.

Los datos elipsométricos obtenidos para la cpe, en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , son consistentes con valores del índice de refracción  $n \geq 1,332$  (Figuras 23a-23a') mientras que en solución de NaOH los datos experimentales ajustan para un  $n \approx 1,44$  (Figuras 23b-23b'). En ambos casos, los valores de  $k$  son pequeños, del orden de  $k \approx 0,005$ . Debe puntualizarse también, que en solución de hidróxido de calcio, los valores de  $\delta P$  y  $\delta A$  para la capa externa, podrían representar una situación en la cual el espesor permanece en un valor de aproximadamente 2000 Å y el índice óptico aumenta levemente de  $n = 1,332$  hasta un valor de  $n = 1,344$ , como se observa en las Figura 23 a'. Por otro lado, en el caso de soluciones de hidróxido de sodio se podría considerar un valor constante de  $n$ , mientras que el espesor de la capa externa aumenta constantemente (Figura 23b').

La carga involucrada en la formación de la capa interna es considerablemente más pequeña que aquella relacionada al crecimiento de la capa externa. Aún para potenciales positivos relativamente altos, la relación lineal observada en el intervalo de tiempos muy cortos entre  $\delta P$  y  $t$ , o la carga anódica,  $Q$  y  $t$  pueden ser explicados a través de la formación de la película interna (Figura 16). Esto último implica grandes cambios en el valor de  $\delta P$  a tiempos relativamente cortos, menores que 0,5 segundos. Para tiempos mayores que 2 s, el valor de  $\delta P$  permanece prácticamente constante, y en este caso, el aumento de la carga puede ser atribuido al transporte de iones  $\text{Fe}^{(III)}$  a través de la capa interna, contribuyendo al crecimiento de la capa externa y/o disolución.

La película barrera inicialmente formada ha sido asociada con  $n \geq 2.2$  (Figuras 22c, 23b y referencias <sup>(41,76)</sup>). Estos altos valores de  $n$  fueron interpretados en términos de una película de óxido de alta densidad, con bajo contenido de agua, y no poroso. La capa de pasividad primaria estaría conferida por una película constituida de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  <sup>(2,73)</sup>. De esta manera, como una primera aproximación, se puede explicar el comportamiento electroquímico y elipsométrico de la capa interna por considerar que para cada electrolito, sus propiedades son sólo determinadas por  $E_{s,s}$ , e independiente de la carga acumulada en la capa externa durante el ciclado.

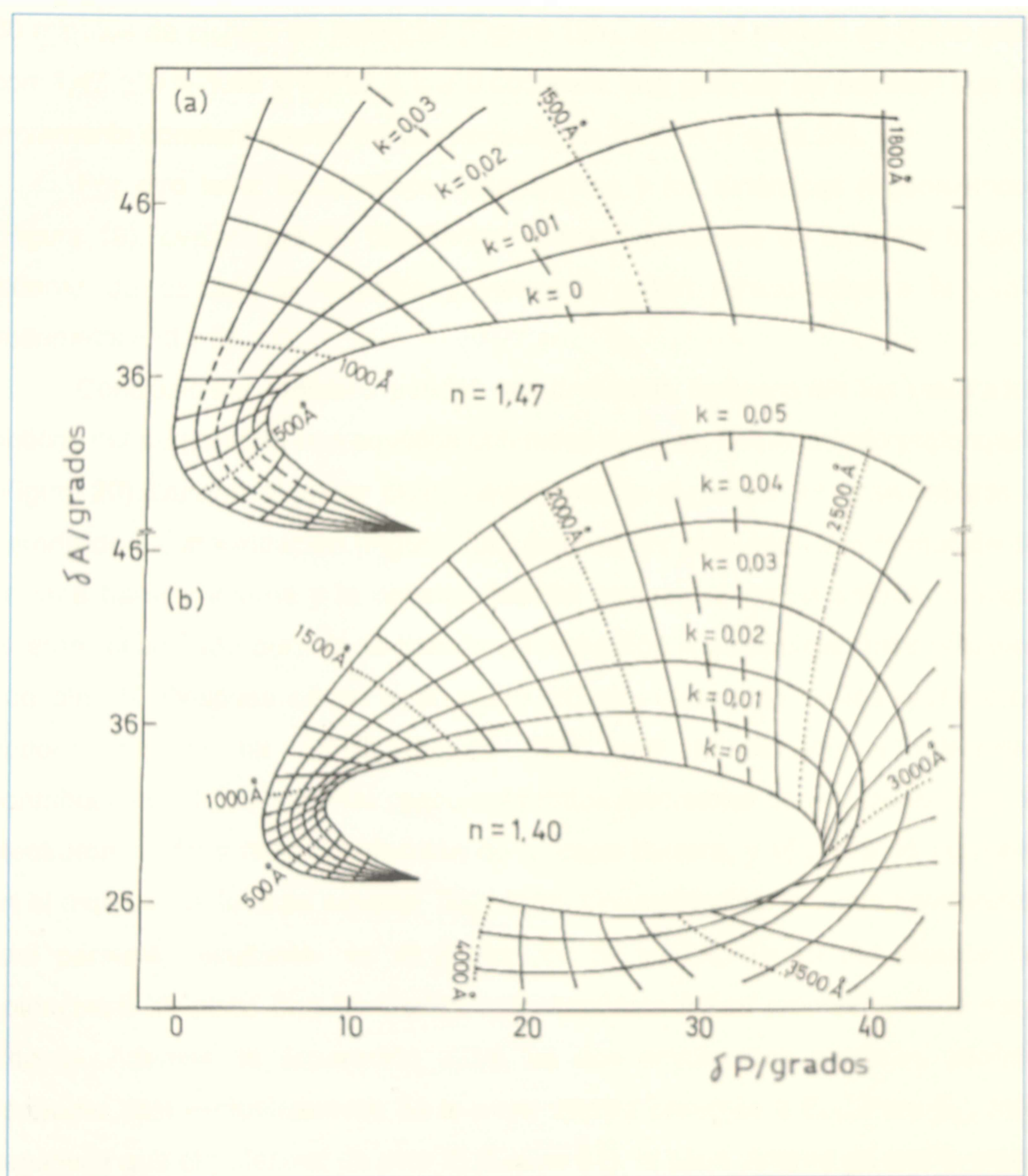
Cuando se analizan los resultados mostrados en las Figuras 18 y 19, el modelo de película de una sola capa es extendido a un modelo involucrando a dos capas de óxido homogéneas diferentes, que están superpuestas en la superficie del electrodo. En este caso, los valores de los parámetros ópticos del lazo externo de las Figuras 18 y 19 son tomados como la suma de los valores de  $\delta P$  y  $\delta A$  para las dos películas. Como los parámetros ópticos globales representados en dichas gráficas resultan de la suma de aquéllos de la capa interna y externa, la estructura dúplex de la capa pasivante, es claramente reflejada en los lazos internos y externos del diagrama elipsométrico. El lazo interno corresponde al estado reducido de la capa externa, mientras que el lazo externo implica el estado oxidado de esta capa, más la capa interna formada a  $E_{s,s}$ .

El cambio en los parámetros ópticos durante el ciclado, asociado con la capa externa, puede ser evaluado después de corregir el lazo externo con los valores de  $\delta P$  y  $\delta A$  del primer barrido de potencial a alta velocidad. Como la capa interna es completamente reducida a potenciales suficientemente negativos ( $<$  que pico V), la película remanente (lazo interno de las Figuras 18 y 19) puede ser asociada directamente al estado reducido de la capa externa. Bajo estas condiciones las lecturas elipsométricas resultantes, durante el ciclado de potencial, pueden ser discutidas también en términos de una sola película.

Con este propósito diagramas teóricos de  $\delta P$  y  $\delta A$  fueron simulados, para índices de refracción constantes, cubriendo un amplio alcance del coeficiente de

absorción y de espesores promedios de la película, utilizando el programa mencionado. Un resultado típico de este tipo de simulaciones es presentado en la Figura 24.

Figura 24



Diagramas teóricos de  $\delta P$  y  $\delta A$  calculados con : (a)  $n = 1,47$  ) y (b)  $n = 1,40$  para diferentes valores de  $k$  y diferentes espesores, sobre la base de un modelo de simple capa utilizando el procedimiento descrito en <sup>(83)</sup>.

En solución NaOH 0,04M, la contribución relativa de la capa interna en el diagrama global de  $\delta P$  y  $\delta A$  disminuye durante el ciclado de potencial (Figura

19b) y el cambio en las variables ópticas, entre el estado oxidado y reducido de la capa externa, para condiciones de ciclado comparables, puede ser interpretado como un cambio en  $k$  a espesor constante.

La respuesta elipsométrica del electrodo de hierro, obtenido después de 60 minutos de ciclado de potencial (Figura 19b), ajusta el modelo de doble capa con  $1,47 \geq n \geq 1,40$  y  $0,010 \geq k \geq 0,005$  para una película de espesor que se incrementa constantemente hasta alrededor de 2000 Å (Figura 24).

Por otro lado, los cambios voltamétricos y los dinámicos elipsométricos (Figura 19) revelan que las diferencias ópticas resultantes de convertir la capa externa de oxidada a reducida y viceversa están relacionados a la cupla voltamétrica III y IV.

Conclusiones similares pueden ser derivadas comparando los resultados ópticos del primer ciclo con aquellos obtenidos después de un ciclado prolongado (Figura 20). Durante el primer ciclo, los cambios en el gráfico  $\delta P$  vs  $\delta A$  debidos al barrido de electrooxidación (Figura 20b) pueden ser atribuidos a la formación de la capa barrera interna y la contribución del progresivo crecimiento de la capa externa, observado durante el barrido de reducción a potenciales más positivos que pico V. Después de un prolongado ciclado, el cambio en los parámetros ópticos durante un BPTS (Figura 20a) está relacionado a diferentes contribuciones, tales como las reacciones redox reversibles de la capa externa, la electroformación y electrorreducción de la capa barrera, y el pequeño aumento en el espesor de la capa externa. Bajo estas circunstancias, la curva envolvente, casi paralela, resultante en el gráfico de  $\delta P$  vs  $\delta A$ , dentro del alcance de potenciales de picos III y IV, implica una respuesta óptica reversible de la capa externa. Además, la separación entre las dos envolventes paralelas debería depender casi exclusivamente de la capa interna presente a  $E_{e,s}$ . Para  $E_{e,s}$  más negativos que el potencial de pico III (Figura 21), la capa externa ya sea formada durante el ciclado o resultante de la electrorreducción de la capa barrera interna, permanece sobre el electrodo en su estado reducido. En este caso, las dos envolventes están muy cercanas, y correspondientemente la carga del voltograma es pequeña (Figura 21a). Cuando el límite anódico es extendido más allá de los potenciales correspondientes al pico III, la carga del voltograma

aumenta inmediatamente tomando los valores del voltograma estabilizado en todo el entorno de potenciales, con importante acumulación de carga en la zona de los picos III/IV , y correspondientemente la separación entre los lazos interno y externo aumenta en la misma medida. Esto indica que cuando se llega a la zona de potenciales mayores que los del pico III, la capa acumulada sobre el electrodo se oxida (reacción  $\text{Fe}^{(III)}/\text{Fe}^{(IV)}$ ) y el lazo externo del diagrama elipsométrico representa nuevamente la respuesta aditiva de la capa interna y la capa externa en su estado oxidado.

Los resultados voltamétricos y elipsométricos obtenidos en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Figura 18) son cualitativamente similares a aquellos resultantes en  $\text{NaOH}$  0,04M. Los perfiles voltamétricos muestran claramente que la acumulación de carga en solución saturada de hidróxido de calcio es considerablemente menor que en hidróxido de sodio del mismo pH. Esto significa que la presencia de  $\text{Ca}^{++}$  actúa como inhibidor del proceso de corrosión, como ha sido reconocido en trabajos previos <sup>(37 39)</sup> . Además, los potenciales de los picos III y IV, asociados con la cupla redox en la capa externa, indican que la polarización de esta reacción, particularmente para el proceso de electroreducción en  $\text{NaOH}$  0,04M es mayor que en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat.

Los datos elipsométricos obtenidos en solución saturada de hidróxido de calcio son inconsistente con un valor constante de  $n$  , para la delgada película inicialmente formada, y debería ser asumido que durante los primeros 20 min de ciclado de potencial,  $n$  aumenta gradualmente desde  $n = 1,33$  hasta un valor cercano a aquél correspondiente al electrolito, es decir  $n = 1,44$ . Esto sugiere que la respuesta elipsométrica revela una estructura de óxido de baja densidad.

La respuesta del hierro en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  puede ser también interpretada en términos del mismo modelo de película pasivante ya descrito para hierro en  $\text{NaOH}$  0,04M. Las diferencias en el comportamiento voltamétrico y elipsométrico obtenidas para cada solución deberían estar relacionadas a la diferencia en la relación carga/tamaño de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{++}$ .

## Influencia específica de los iones $\text{Ca}^{2+}$ comparada a la de los iones $\text{Na}^+$

En base a los resultados experimentales, se puede decir que la influencia de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  en la respuesta electroquímica y elipsométrica del hierro en soluciones alcalinas se refleja particularmente en lo que ocurre a nivel de la cpe. Esto significa que el efecto de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  debería estar relacionado a cambios en la estructura de la parte externa ( $\text{FeOOH}$ ) de la capa pasivante.

Suponiendo que la capa interna de la película pasivante consiste de un film del tipo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , como es soportado por los datos ópticos obtenidos y por otros autores <sup>(2,42)</sup>, en el alcance de potenciales positivos, donde la capa pasivante interna es formada, la adsorción de iones  $\text{Ca}^{2+}$  debería ser mucho más fuerte que la de los iones  $\text{Na}^+$ . La adsorción preferencial de iones  $\text{Ca}^{2+}$  en el plano externo de la capa interna de óxido debería disminuir la fuerza del campo eléctrico que asiste el desplazamiento de iones hierro, desde el sustrato, a través de la capa interna hacia la región de la capa externa durante el ciclado de potencial. Simulando la estructura de la película pasivante como dos capacitores cargados en serie, se debería esperar que la presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  produzca una disminución de la capacidad total del electrodo. Este efecto ha sido reportado en la literatura para electrodos de hierro en soluciones alcalinas <sup>(41)</sup>. Los cationes adsorbidos,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Ba}^{2+}$ , retardan la ionización anódica del hierro y aceleran su pasivación. Es decir que la presencia del ion  $\text{Ca}^{2+}$  debería tener un efecto despolarizante sobre las reacciones electroquímicas ocurriendo en la parte externa de la capa pasivante interna, pero debido a una disminución de la fuerza del campo eléctrico que asiste al desplazamiento de iones, desde el sustrato, a través de la capa interna de la película pasivante. Este explicación es consistente con la escasa influencia de los cationes en la capa interna que se observa experimentalmente

El importante papel jugado por el agua en la pasivación del hierro, ha sido determinado a partir de estudios con Mössbauer, *in situ*, y sobre óxidos pasivos secos<sup>(32)</sup>. La presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  en la estructura de la capa pasivante para hierro en soluciones alcalinas fue revelada por diferentes técnicas analíticas<sup>(39,85)</sup>.

El modelo propuesto por estos autores para describir la película pasivante considera la inserción desde la solución, dentro de la estructura de la capa .

La influencia de los cationes debería ser estudiada teniendo en cuenta para la relación carga / tamaño, dos contribuciones: una relacionada a la carga iónica específica y otra al ión en solución. Los parámetros correspondientes<sup>(100)</sup> se muestran en la siguiente tabla

	Radio iónico de Pauling [nm]	Distancia ión-molécula de agua más cercana [nm]
<b>Na<sup>+</sup></b>	0,095	0,237
<b>Ca<sup>++</sup></b>	0,099	0,242

Si bien no hay acuerdo en los métodos para la medición del número de hidratación primario, a efectos comparativos se toman a continuación los determinados para el Ca<sup>++</sup> y Na<sup>+</sup> mediante medidas de entropía y movilidad:

	Número de hidratación	
	Medidas de movilidad	Medidas de entropía
<b>Na<sup>+</sup></b>	2 -4	4
<b>Ca<sup>++</sup></b>	7,5 - 10,5	10

Puede esperarse entonces un grado de hidratación de la capa externa significativamente mayor en el caso del Ca<sup>++</sup>. Por otro lado, efectos de coprecipitación deberían ser tenidos en cuenta en el caso de la solución de hidróxido de calcio, dada su relativamente baja solubilidad  $K_{ps}[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 4,68 \cdot 10^{-6}$ , lo que sería consistente con los pequeños valores calculados para el índice óptico de la película externa (muy cercanos al del electrolito) en esta solución.

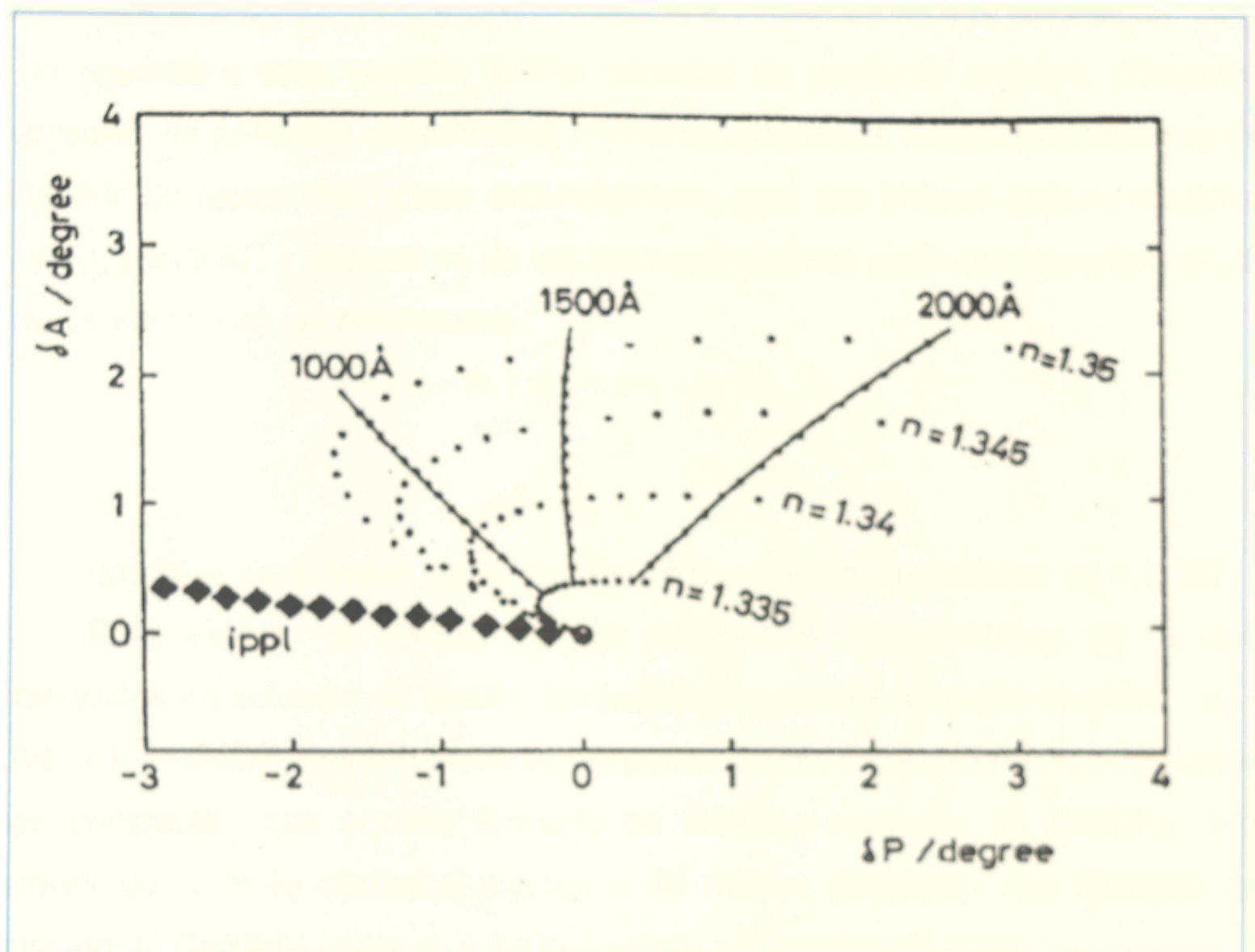
Por otra parte es conocido que  $\alpha$ -FeOOH es un óxido deficiente en oxígeno el cual tiene una estructura cristalina cercana a aquélla del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>(86)</sup>. La baja conductividad electrónica del  $\alpha$ -FeOOH es explicada por el salto de electrones "d" del Fe<sup>(II)</sup> al Fe<sup>(III)</sup> <sup>(87)</sup>. Para este tipo de óxidos deficientes en oxígeno el agregado de un ion metálico diferente, produce un mejoramiento de las propiedades semiconductoras de los mismos, ya sea tipo n o tipo p, dependiendo si la valencia del catión incorporado es más grande o más pequeña, respectivamente, que aquélla del catión normal del sitio. En el caso del  $\alpha$ -FeOOH este tipo de efecto ha sido investigado por el agregado de cationes, ya sea tetravalentes tales como Ti<sup>4+</sup>, Ge<sup>4+</sup> y Sn<sup>4+</sup>, o cationes divalentes como Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, y Cu<sup>2+</sup> <sup>(87)</sup>. La adición de Cu<sup>(II)</sup>, por ejemplo, favorece el estado amorfo. De acuerdo a esto, es posible que la naturaleza del catión en solución cambie las propiedades de la cpe. Así, en soluciones de Ca(OH)<sub>2</sub> la precipitación local de Ca<sup>2+</sup> puede incluirse en las especies Fe(OH)<sub>2</sub> y FOOH, formando una capa pasiva compuesta, donde la especie FeOOH presumiblemente se comporta como una estructura de valencia controlada, en la cual la conductividad eléctrica es modificada a través de un mecanismo similar a aquél de control de valencia en hidróxidos con reacciones químicas de defectos <sup>(88)</sup>, de manera que el cambio en la conductividad eléctrica es debido principalmente a la concentración de portadores, más que a un cambio en la movilidad. Esta explicación parece ser consistente con los valores de n y k de los estados oxidado y reducido de la capa pasivante, observados para soluciones de NaOH y Ca(OH)<sub>2</sub>.

Como se puntualizó antes, el estado reducido de las capas superficiales formadas en solución de NaOH puede ser relacionado a una película con  $n = 1,44$  y  $0,010 \geq k \geq 0,005$  para un espesor que crece continuamente hasta alrededor de 1400 Å.

Por otro lado, los resultados elipsométricos obtenidos para la cpe, formada en solución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub>, pueden ser explicado a través de los índices ópticos con  $1,35 \geq n \geq 1,335$  y  $k \geq 0$ , como se observa en la Figura 25.



Figura 25



Diagramas elipsométricos calculados para  $k = 0$ , espesores de película  $0 < d < 2100 \text{ \AA}$ , y rango de valores de  $n = 1,335, 1,34, 1,345, \text{ y } 1,35$  Sobre un modelo de una sola capa. Los símbolos llenos corresponden a la cpi con  $n = 2,2$  y  $k = 0,4$

A valor constante de  $n$ , el aumento de  $k$  corresponde a un incremento en el valor calculado de  $\delta A$ . Los diagramas elipsométricos simulados muestran que en el alcance de  $2^\circ \geq \delta P \geq 0^\circ$  y  $2^\circ \geq \delta A \geq 0^\circ$ , valores de  $n$  más pequeños que 1,35 son requeridos para reproducir los datos experimentales (Figura 25). Tales valores de  $n$  son asociados con una capa de óxido de baja densidad. Por tal situación es posible interpretar el comportamiento elipsométrico de la cpe, durante el ciclado de potencial, a través de una película de espesor constante ( $\cong 2100 \text{ \AA}$ ) con un valor de  $n$  aumentando desde uno cercano a aquél de la solución hasta aproximadamente  $n = 1,35$ . Esta explicación es consistente con un proceso de precipitación en solución saturada del hidróxido del metal.

Para estimar la cantidad de hidróxido de hierro en la cpe, se puede considerar el cambio de  $\delta A$ , correspondiente a una capa superficial constante, que involucra una estructura compuesta hidróxido de hierro-solución electrolítica. Las teorías para la constante dieléctrica de una capa compuesta predicen dependencia lineal de  $n$  y  $k$  sobre la fracción en volumen de sus constituyentes<sup>(89)</sup>. De acuerdo a esto, para la misma cantidad de producto anódico, diferentes espesores de películas superficiales contienen diferentes fracción en volumen de hidróxido de hierro. Bajo estas circunstancias, para dos índices ópticos efectivos  $n_1$  y  $n_2$ , y  $k_1$  y  $k_2$ , y espesores de las correspondientes películas superficiales,  $d_1$  y  $d_2$ , se satisfacen las ecuaciones :

$$(n_1 - n_0) d_1 = (n_2 - n_0) d_2 \quad [2]$$

y

$$k_1 d_1 = k_2 d_2 \quad [3]$$

donde  $n_0$  es el índice de refracción de la solución electrolítica,  $n_0 = 1,332$ .

Para evaluar el cambio de los parámetros elipsométricos de la cpe, observados en solución de NaOH, los índices siguientes han sido elegidos :  $n_1 = 1,44$  y  $k_1 = 0,005$ . Estos índices corresponde a una capa externa relativamente más compacta que aquella formada en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Los valores de  $n_2$  y  $k_2$  correspondientes a la menos compacta cpe formada en solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , para  $d_2 < 2100 \text{ \AA}$  puede ser expresado como :

$$n_2 = n_0 + \alpha (n_1 - n_0) \quad [4]$$

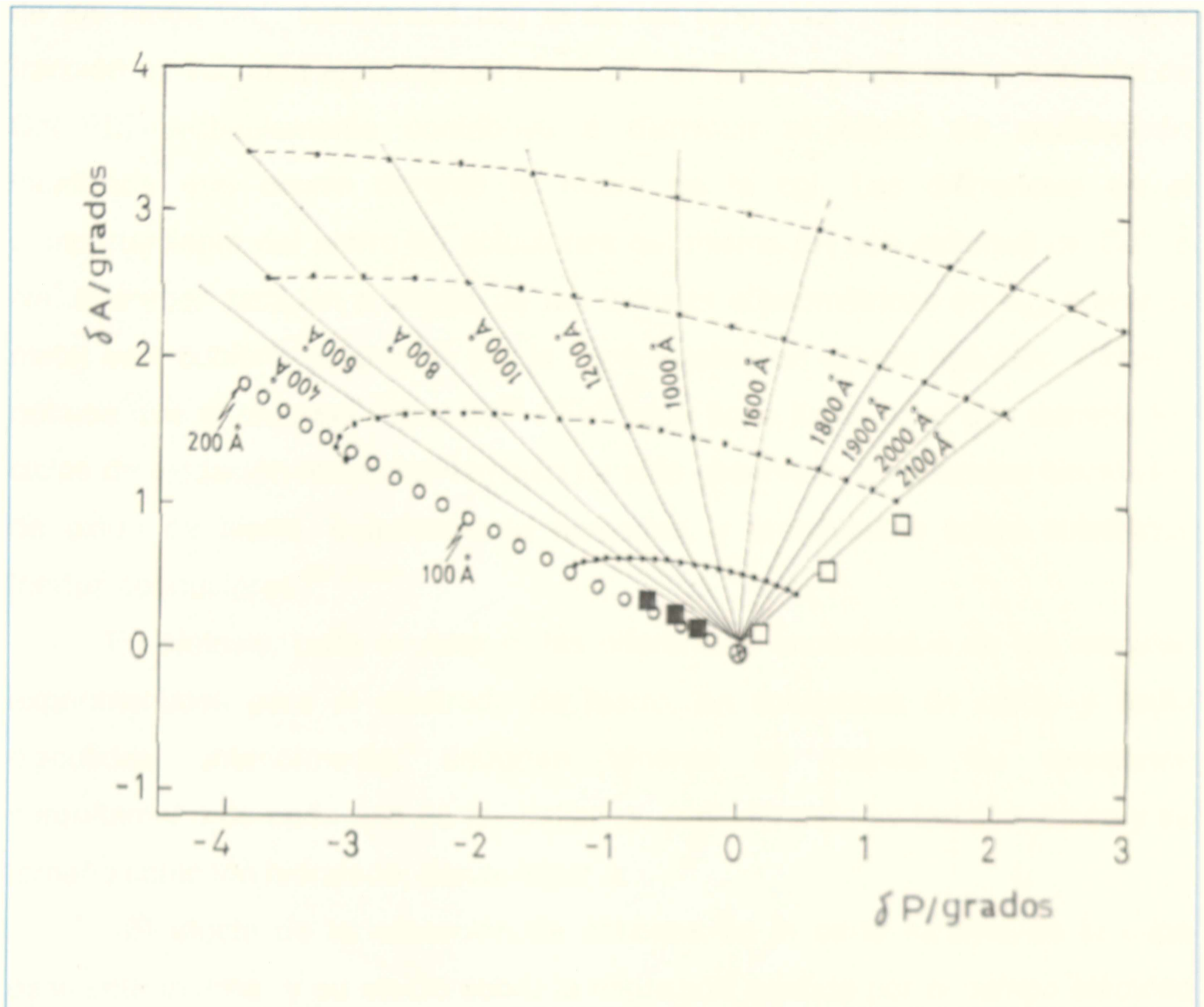
y

$$k_2 = \alpha k_1 \quad [5]$$

donde  $\alpha$  representa la fracción de volumen aparente del hidróxido de hierro en la capa compuesta, la cual varía entre  $\alpha = 0$  para  $n_2 = n_0 = 1,332$  (electrolito puro) y  $\alpha = 1$  para  $n_2 = n_1$  (capa compacta de la cpe formada en solución de NaOH).

Las ecuaciones 2-5 nos permiten correlacionar los parámetros  $n_2$  y  $k_2$  para valores diferentes de  $d_2$ , como puede verse en la Figura 26.

Figura 26



Diagramas elipsométricos calculados sobre la base de un modelo de simple capa. Los símbolos abiertos corresponden al caso más compacto (caso límite), de fracción constante de hidróxido de hierro de  $N = 1,44$  y  $k = 0,005$ . Los puntos llenos corresponden a un óxido de espesor constante y menos compacto (curvas discontinuas), y a una capa con volumen constante de hidróxido (líneas continuas) como es descrito por las ecuaciones 2-5. Los resultados experimentales en  $E_{s,c} = -1,26V$ , para los tres primeros ciclos, son mostrados con cuadrados llenos para NaOH y con cuadrados vacíos para  $Ca(OH)_2$ .

Los cambios de el diagrama  $\delta P$  vs  $\delta A$  observados durante los primeros tres ciclos de potencial son más grandes para hierro en solución de  $Ca(OH)_2$  que aquellos obtenidos en solución de NaOH. Este efecto puede ser asociado con una cantidad de hierro precipitada sobre el electrodo, en solución de  $Ca(OH)_2$ , que es más grande que aquella precipitada en solución de NaOH.

La influencia de los cationes en las características de la capa de pasivación también puede ser relacionada a las diferencias en sus energías de

hidratación y a la relación carga/tamaño, produciendo una adsorción más fuerte de los iones  $\text{Ca}^{++}$  comparada con la de los iones  $\text{Na}^+$ , en la cpe. La mayor fracción en volumen aparente del electrolito en la cpe, producida en solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  probablemente contribuye a disminuir el efecto de acidificación localizada que ocurre durante la rotura de la cpi. Las diferencias en el comportamiento del hierro en soluciones del mismo pH con cationes de  $\text{Ca}^{++}$  o  $\text{Na}^+$  aparecen también a través de las lecturas elipsométricas en  $E_{sc}$  donde el metal está cubierto solamente por la capa externa en estado reducido. Debería notarse que el proceso redox  $\text{Fe}^{(II)} / \text{Fe}^{(III)}$  que tiene lugar en el cpe durante los ciclos de oxidación-reducción también ha sido observado en películas hidratadas de óxido de hierro, químicamente formadas, y precipitadas sobre sustratos inertes conductores <sup>(14.79.90)</sup>.

En síntesis, para explicar las diferencias encontradas en las medidas experimentales para el electrodo de hierro, en soluciones de calcio y sodio discutidas anteriormente, deberían tenerse en cuenta las relaciones carga/tamaño de cada uno de los cationes, considerando su tamaño iónico y su tamaño como ión hidratado, dando lugar a:

-El efecto de la adsorción de cationes en la parte externa de la capa pasivante interna y su efecto sobre la migración asistida por el campo eléctrico de los iones ferrosos, a través de dicha película, hacia la capa externa. Aquí el efecto del  $\text{Ca}^{++}$  es más importante que el  $\text{Na}^+$ , favoreciendo la pasivación del hierro en soluciones del primero. Esto es consistente también con la escasa influencia de los cationes sobre la capa interna.

-El efecto de la inserción de cationes en la capa pasivante externa y su influencia en la hidratación de la misma, aquí no solo debe tenerse en cuenta la relación carga/tamaño, sino también la posibilidad de tener coprecipitación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dada su baja solubilidad. Esto es consistente con un mayor contenido de agua en la cpe, lo que experimentalmente se refleja en los valores pequeños de los índices de refracción (cerca de los valores del electrolito) calculados para las soluciones de hidróxido de calcio.

No debería descartarse algún efecto de modificación de la conductividad electrónica de la película de FeOOH por efecto del agregado de iones metálicos diferentes ( $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Na}^+$ ), lo que mejoraría sus propiedades semiconductoras.

## *Capítulo 6*

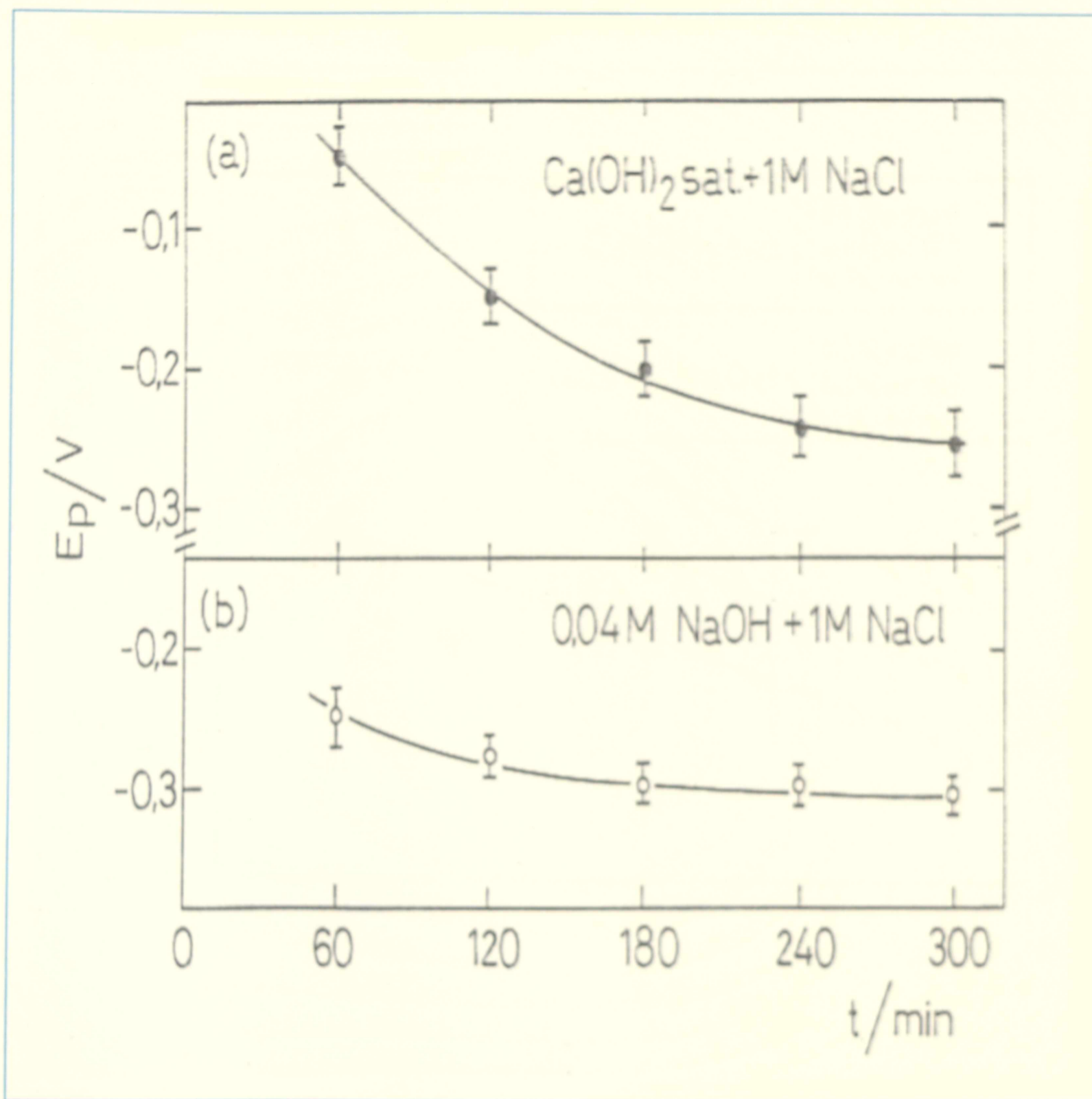
### **EFEECTO DE LA PRESENCIA DE ION CLORURO EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LA PELÍCULA PASIVA**

Este capítulo está dedicado al estudio de la influencia de la adición de iones  $\text{Cl}^-$ , en soluciones alcalinas, sobre el potencial de rotura (o el de picado) de electrodos de hierro pasivados, y además a un estudio comparativo de la influencia de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{++}$  sobre el efecto del mencionado anión, con la intención de establecer criterios de protección, particularmente para soluciones saturadas de hidróxido de calcio.

#### **Resultados**

El potencial de picado,  $E_p$ , del hierro en soluciones  $\text{NaOH}$  0,04M y saturada de  $\text{Ca(OH)}_2$  conteniendo diferentes concentraciones de  $\text{NaCl}$ , fue medido a  $i = 0,15 \text{ mA/cm}^2$  durante 300 min. En este caso los especímenes fueron catodizados durante 5 min a  $i_c = 0,3 \text{ mA/cm}^2$ . Los gráficos potencial de picado tiempo (Figura 27) son similares para ambas soluciones, pero el valor del potencial estacionario en solución saturada de hidróxido de calcio (Figura 27a) es alcanzado más lentamente que en  $\text{NaOH}$  0,04M (Figura 27b).

**Figura 27**

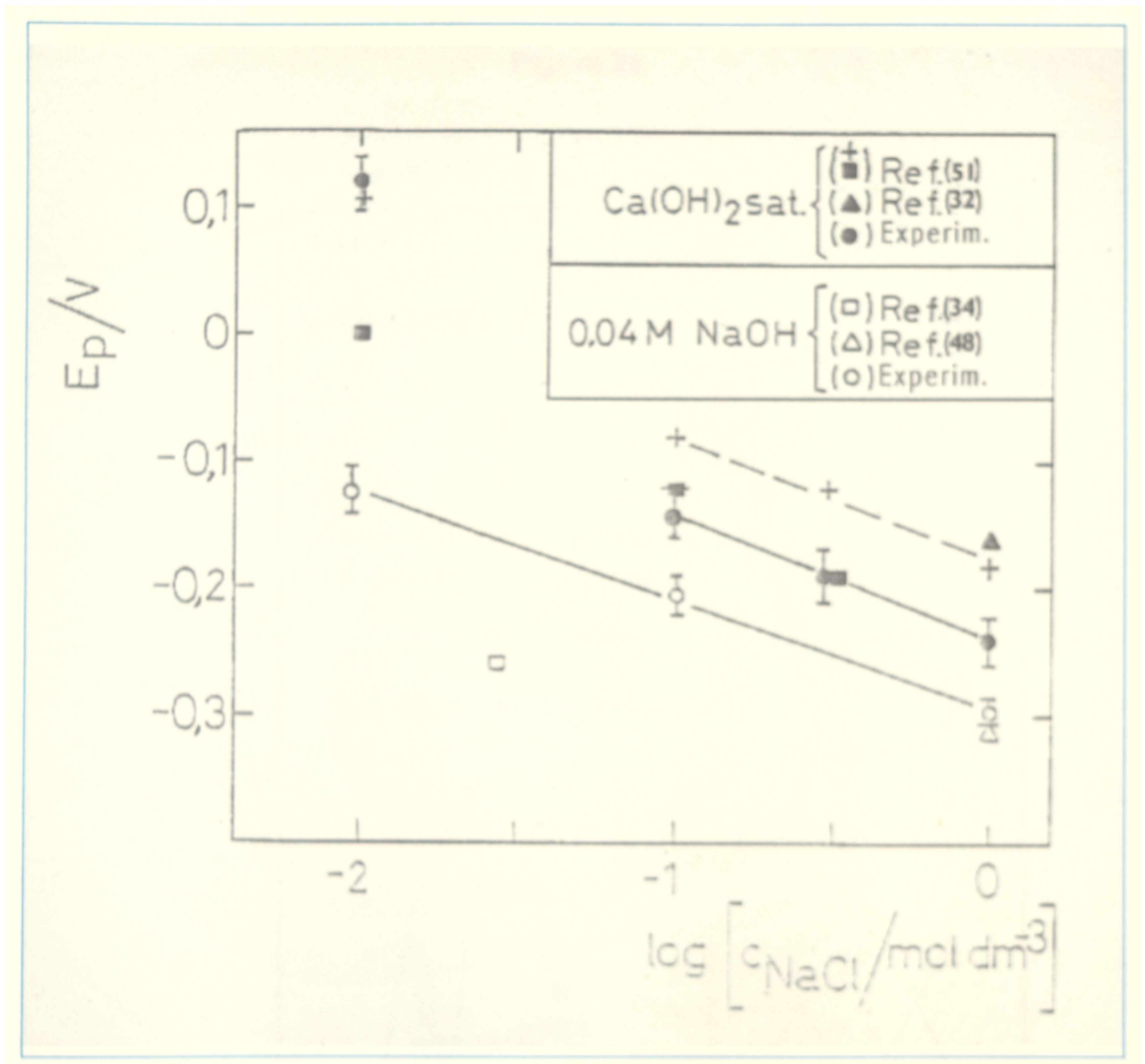


Curvas potencial-tiempo para el Fe en (a) solución saturada de  $Ca(OH)_2 + NaCl$  1M, (b) solución NaOH 0,04M + NaCl 1M. Técnica galvanostática empleando una densidad de corriente de  $i = 0,15 \text{ mA/cm}^2$ .

Además, los valores de  $E_p$  en soluciones saturadas de  $Ca(OH)_2$  son más positivos que aquellos obtenidos en soluciones de NaOH (Figura 28). Esta diferencia se incrementa cuando la concentración de NaCl disminuye. Para comparación, los valores de  $E_p$  previamente reportados en la literatura han sido incluidos en la Figura 28.



Figura 28



Comparación de potenciales de picado obtenidos a diferentes concentraciones de NaCl en solución saturada de  $Ca(OH)_2$  (símbolos llenos) y datos reportados en la literatura (símbolos vacíos).

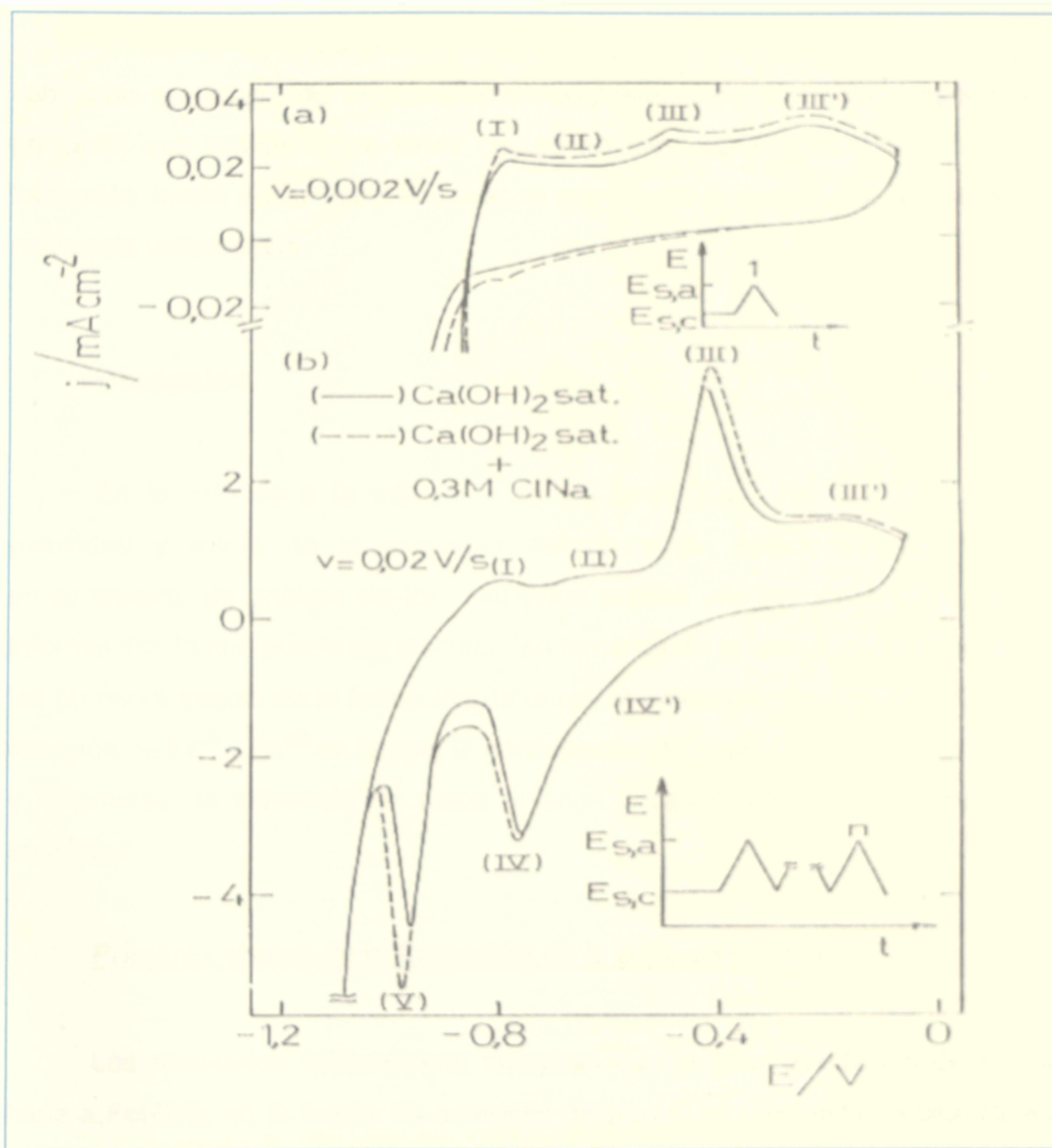
En general, relaciones lineales de  $E_p$  vs  $\log C_{NaCl}$  pueden ser obtenidos, siendo la pendiente mayor que el valor teórico de  $-2,303 RT/F$ . Los resultados mostrados en las Figura 27 y 28 sugieren que la capa anódica formada sobre el electrodo de hierro en soluciones alcalinas conteniendo  $Ca^{++}$  ofrece una resistencia mayor al ataque localizado producido por iones  $Cl^-$ , que la película formada en NaOH solamente. Esta diferencia también puede ser comparada al



comportamiento voltamétrico de los picos (III) III' / (IV') IV , en ambas soluciones, los cuales representan las reacciones de  $Fe^{(II)} / Fe^{(III)}$  tomando lugar en la cpe.

En la Figura 29 se muestra la respuesta voltamétrica del electrodo de hierro, en solución de  $Ca(OH)_2$  sat., con el agregado de NaCl

Figura 29



Voltagramas correspondientes a programas de: (a) BPTS a  $v = 0.002\ V/s$ ; (b) BPTR a  $v = 0.02\ V/s$ . Líneas continuas: Fe en solución de  $Ca(OH)_2$  sat.; Líneas discontinuas: Fe en solución de  $Ca(OH)_2$  sat. + NaCl 0.3 M.

El voltograma correspondiente a un BPTS, realizado a 0,002 V/s (Figura 29a) y el voltograma correspondiente a un programa de BPTR realizado a 0,02 V/s (Figura 29b) para el electrodo de hierro en solución saturada de hidróxido de calcio, permanecen prácticamente inalterados por la adición de NaCl (líneas discontinuas en la Figura 29), al menos para concentraciones de NaCl de hasta 0,3 M.

Estos voltogramas realizados entre  $E_{s,c} = -1,16 \text{ V}$  y  $E_{s,a} = -0,06 \text{ V}$ , cubriendo el rango de potenciales activo-pasivo para el hierro, sugieren en principio, que la adición de iones cloruro no tiene apreciable influencia en la formación inicial de la capa anódica, al menos en lo que puede verse en su respuesta voltamétrica.

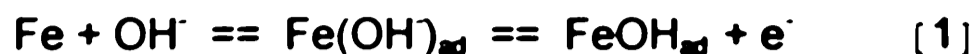
## Discusión

En lo referido a la influencia de los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , y  $\text{Cl}^-$  sobre la pasividad y rotura de la pasividad del hierro en soluciones alcalinas, el procedimiento de análisis de los resultados provee una razonable cantidad de información, la que puede ser discutida en términos de la reacción inicial, esto es, las primeras etapas de la formación de la cpi, la influencia de los iones  $\text{Cl}^-$  en la reacción de  $\text{Fe}^{(II)} / \text{Fe}^{(III)}$  en la cpe, la participación de iones  $\text{Ca}^{2+}$  a nivel de la cpe, y finalmente, la influencia de estos aniones y cationes sobre la rotura de la pasividad.

### Primeras etapas de la formación de la película interna

Los resultados voltamétricos muestran que la electrooxidación del metal base a  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  en la región de potencial de pico I, en presencia de cloruro, es similar a la producida en ausencia de anión. Por lo tanto, la reacción que produce las primeras monocapas de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  sobre el metal base, que depende del pH de la solución alcalina, es independiente del catión presente y prácticamente no es afectada por la presencia de iones  $\text{Cl}^-$  (Figura 29).

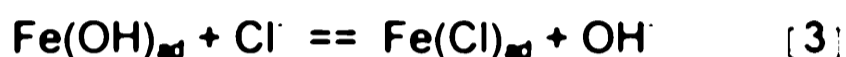
En solución alcalina, la alta adsorbabilidad de los iones  $\text{OH}^-$  determina el primer paso de la reacción de corrosión y pasivación del hierro, esto es, la reacción :



será escasamente influenciada por la presencia de una baja concentración de iones  $\text{Cl}^-$ . Sin embargo, cuando la cantidad de este último ion se incrementa, se produce una adsorción competitiva tal como :



y



se vuelven crecientemente importantes. En estos casos, la disolución anódica del Fe como una especie aniónica compleja podría impedir la formación de la capa de óxido pasivante sobre el hierro. Este tipo de proceso ha sido extensivamente considerado, mayormente en reacción a la familia de metales del hierro en soluciones ácidas <sup>(92, 53)</sup>.

### La influencia del $\text{Cl}^-$ en la película compuesta

En el rango de potenciales de pico II la capa prepasiva de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  es convertida a una capa barrera compuesta de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cuyo espesor se incrementa en la región pasiva dependiendo del potencial del electrodo (Figura 1-5). Recientes medidas transitorias electroquímicas y elipsométricas realizadas a potencial constante, para hierro en solución  $\text{NaOH}$  0,04M <sup>(53)</sup>, revelan que los parámetros ópticos y la corriente varían con el tiempo, debido a la incorporación de  $\text{NaCl}$  hasta 0,05 M, aún después de una previa, prolongada anodización en la solución base sin cloruro. Estas variaciones operadas en la dirección del

decrecimiento del índice refractivo de la película pasivante, probablemente debido al leve decrecimiento en espesor (menor al 10%) del cpi o a defectos inducidos en la estructura del óxido <sup>(50)</sup>. Recientes mediciones <sup>(93)</sup> empleando técnicas con radiotrazadores muestran adsorción y absorción de iones Cl<sup>-</sup> en la capa pasiva de hierro en soluciones reguladoras de borato, a valores de tiempo de alrededor de 1min y 60 min, respectivamente. Está claro que a potenciales más positivos que los de pico III, la presencia de iones Cl<sup>-</sup> favorece la ruptura de la capa pasivante.

Los valores del potencial de picado decrecen cuando la concentración de cloruro se incrementa aproximándose, dentro del error experimental, a una relación lineal  $E_p$  vs  $\log C_{NaCl}$ , con una pendiente cercana al valor de  $(-2,3 RT/F)$ . Este es el tipo de dependencia que debería ser esperado para una creciente influencia del anión agresivo (Figura 28). Sin embargo, a una concentración del ion cloruro constante, la influencia de este último sobre el  $E_p$  es más suave en soluciones de  $Ca(OH)_2$  que en soluciones de NaOH. En este sentido es claro que a potenciales que exceden el valor del  $E_p$ , los iones Cl<sup>-</sup> asisten la ruptura de la capa pasivante, esto significa que la cpe sufre igualmente el ataque en ambas soluciones <sup>(50)</sup>.

Por otro lado, las características redox de la cpe no son considerablemente modificadas debido a la presencia de iones Cl<sup>-</sup>, excepto que la carga voltamétrica se incrementa debido al ataque del metal base en estas soluciones alcalinas, acumulando mayor cantidad de especies FeOOH.

El hecho que a concentración de ión Cl<sup>-</sup> constante, el valor del  $E_p$  en solución saturada de  $Ca(OH)_2$  se torna más positivo que en NaOH 0,04M, indica una mayor protección producida por la presencia de Ca<sup>++</sup> en la cpe lo cual deriva de las características específicas impuestas por el catión a la capa pasivante. Este hecho puede ser usado para analizar nuevos criterios de protección de metales en medios agresivos.

En presencia de activadores de corrosión, el  $Ca(OH)_2$  juega un papel importante como inhibidor para el acero al carbono. Sin embargo, para el caso práctico de acero en concreto, es más que difícil intentar definir ya sea un umbral de contenido de cloruro o una relación  $C_{Cl^-}/C_{OH^-}$  crítica, como un criterio de

protección debido a que otros factores como la adhesión del acero al concreto, la formación de agujeros, "voids" en el acero, y la relación de área ánodo / cátodo, también tienen considerable influencia en el proceso de corrosión <sup>(94,95)</sup> .

## *Capítulo 7*

### **EXPERIENCIAS CON ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA**

#### **Resultados**

##### **Medidas en el potencial de corrosión**

Cuando el electrodo es colocado a circuito abierto, después de haber eliminado todo el óxido superficial por pulido/catodizado, se observa que rápidamente la corriente cae a un valor muy pequeño y en alrededor de 10 minutos el potencial se estabiliza a un valor de  $E = -0,57 \text{ V}$  (ENH). Una vez que el potencial alcanza un valor constante se realiza la medida de impedancia.

El diagrama de Nyquist correspondiente a un potencial de corrosión  $E = -0,58 \text{ V}$ , se muestra en la Figura 30.

**Figura 30**

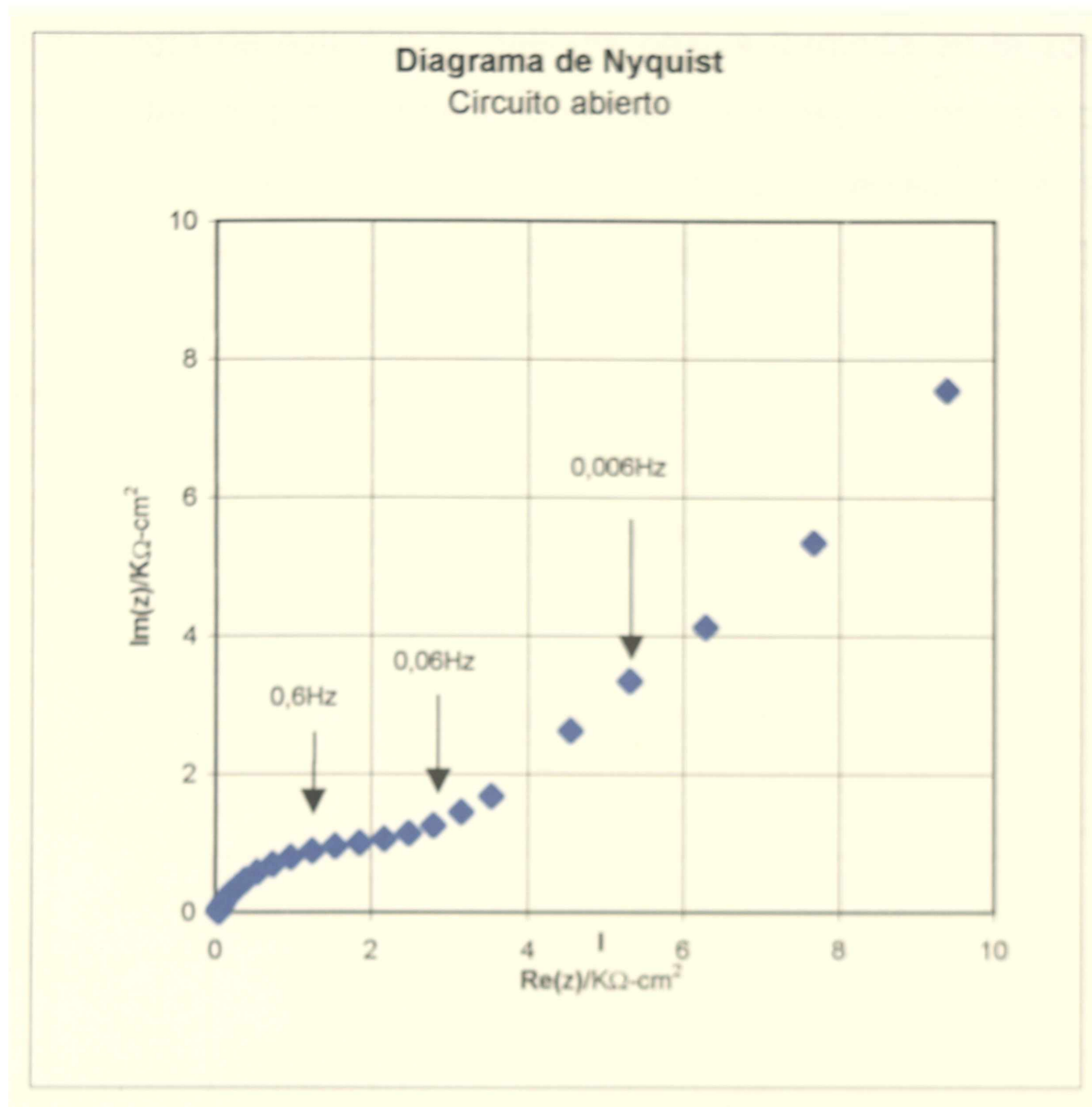


Diagrama de Nyquist del electrodo de hierro en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , medida a circuito abierto,  $\text{N}_2$  a saturación. Previo catodizado 10 minutos a  $-1,26 \text{ V}$  (ENH).

El espectro de impedancia exhibe en altas frecuencias un semicírculo capacitivo levemente distorsionado, que se continúa con una zona recta de pendiente cercana a los  $45^\circ$ .

### Películas anódicas formadas potencioestáticamente

En esta serie de experiencias el electrodo es perturbado utilizando un escalón de potencial desde el límite catódico  $E_c = -1,26 \text{ V}$  (ENH) hasta distintos potenciales anódicos  $E_a$ , donde el electrodo es polarizado durante un tiempo  $\tau$ , antes de obtener un diagrama de impedancias.

Con el objeto de estudiar la película pasiva formada en la zona anódica que comprende desde pico II hasta potenciales correspondientes a pico III (ver Capítulos 4 y 5), se realizaron experiencias independientes en el alcance de potenciales de formación de  $E_a = -0,56 \text{ V}$  hasta  $E_a = 0,04 \text{ V}$ , con tiempos de espera en  $E_a$  de 30 minutos. Los diagramas de Nyquist correspondientes se muestran en las Figuras 31 - 33.

**Figura 31**

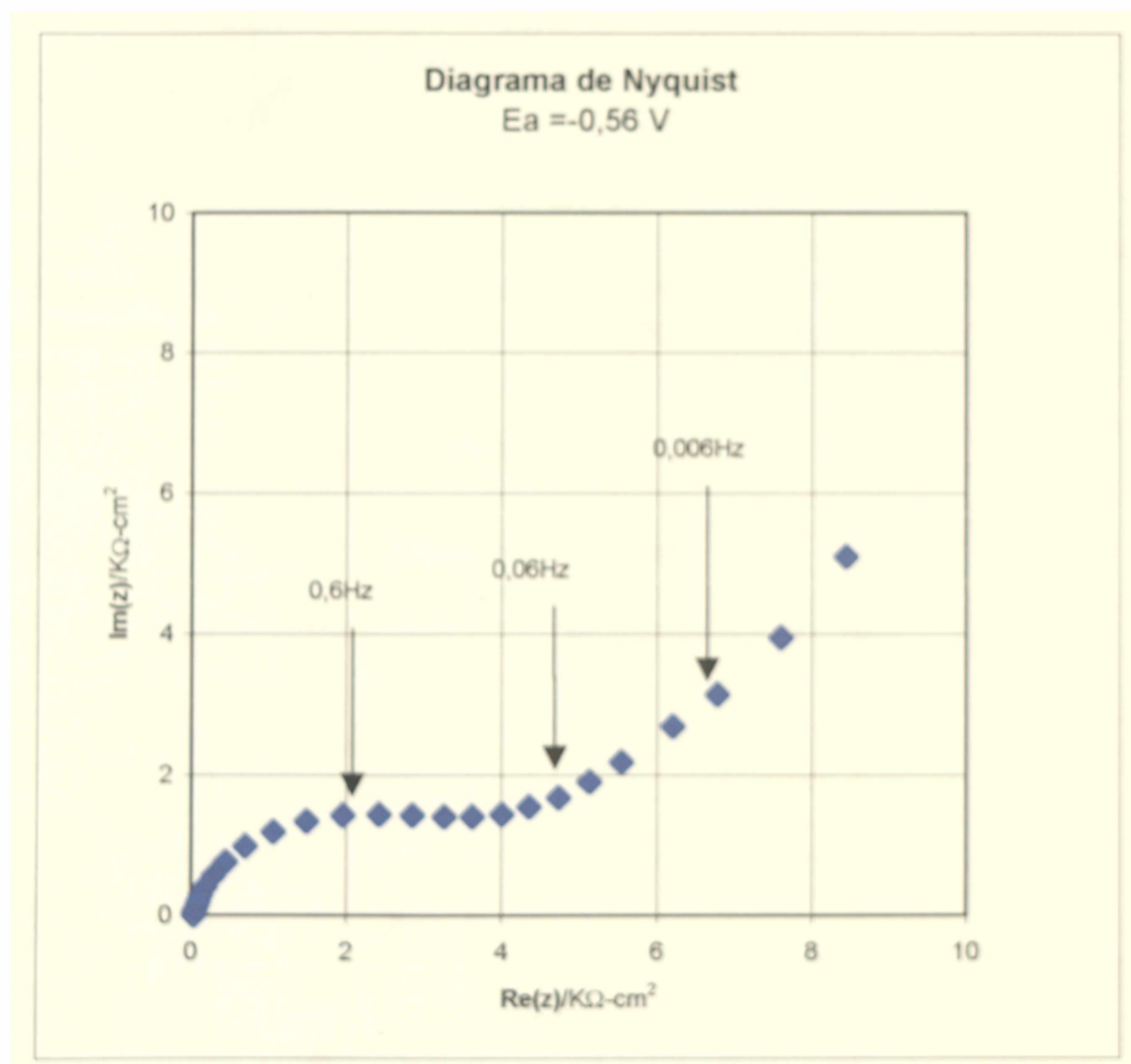


Diagrama de Nyquist para el sistema  $\text{Fe}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ , correspondiente a una película formada potencioestáticamente durante 30 min a  $E_a = -0,56 \text{ V}$ , previo catodizado de 10 minutos a  $-1,26 \text{ V}$ .



**Figura 32**

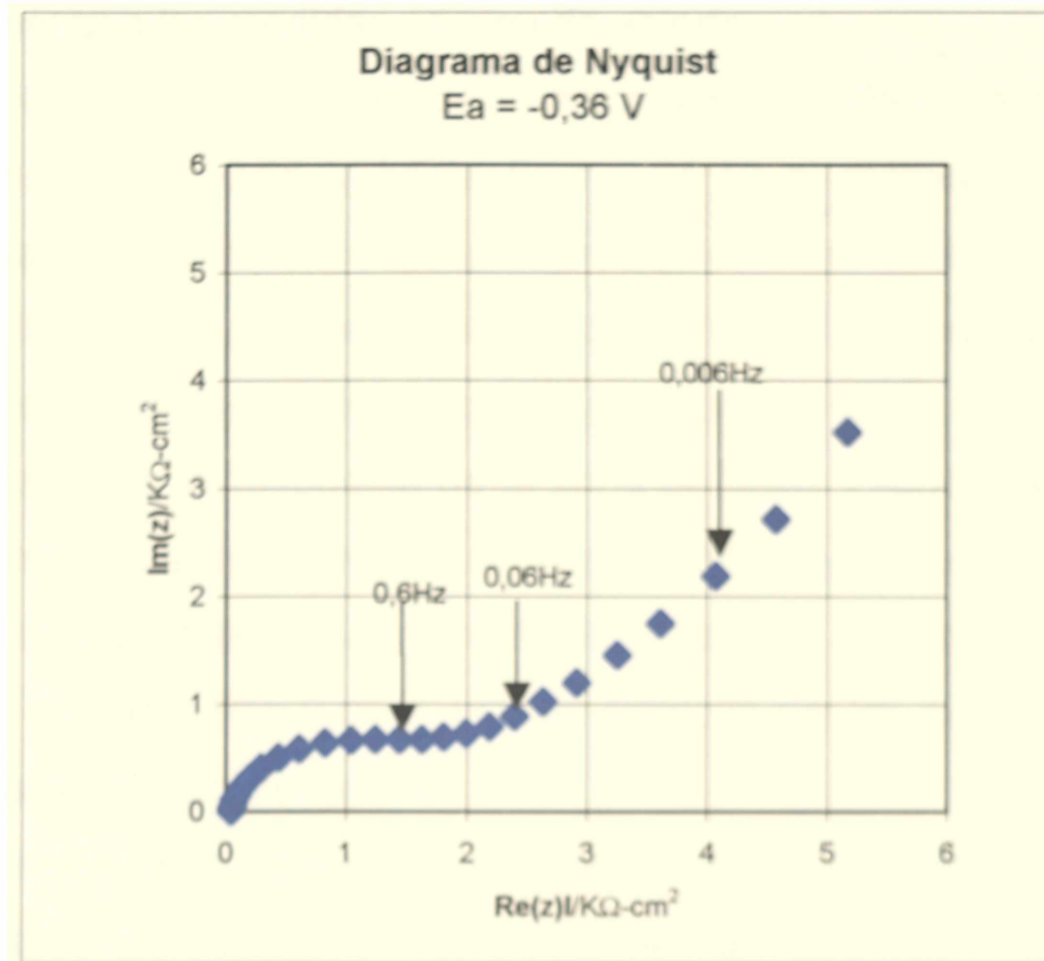


Diagrama de Nyquist para el sistema Fe/Ca(OH)<sub>2</sub> correspondiente a una película formada potencialesticamente durante 30 min a  $E_p = -0,36 \text{ V}$ , previo catodizado de 10 minutos a  $-1,26 \text{ V}$ .

**Figura 33**

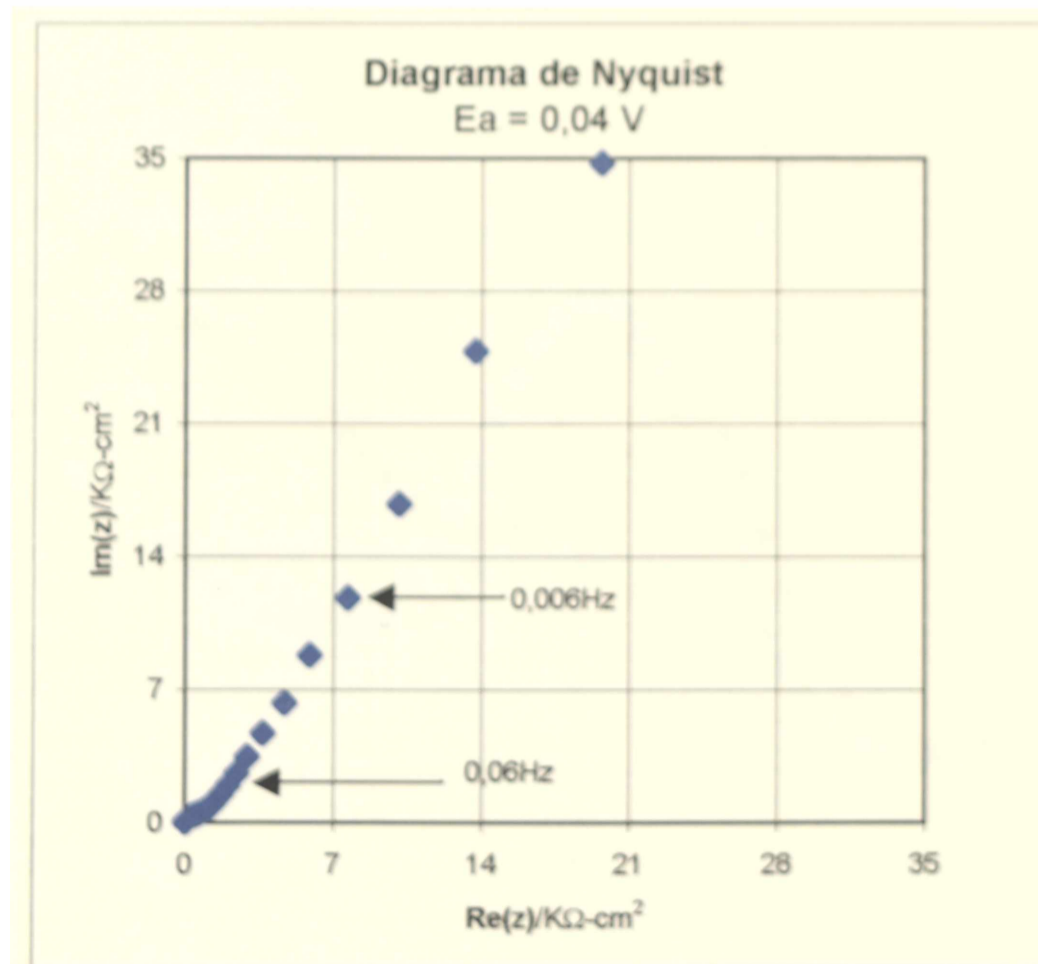


Diagrama de Nyquist para el sistema Fe/Ca(OH)<sub>2</sub> correspondiente a una película formada potencialesticamente durante 30 min a  $E_p = 0,04 \text{ V}$ , previo catodizado de 10 minutos a  $-1,26 \text{ V}$ .

Puede observarse que la respuesta obtenida es cualitativamente similar a la correspondiente a las medidas en circuito abierto.

A medida que el potencial de formación se desplaza hacia valores más positivos (desde  $E_a = -0,56$  V hasta  $E_a = 0,04$  V) el diámetro del semicírculo formado a altas frecuencias disminuye apreciablemente. Esta disminución de la constante de tiempo del proceso aquí estudiado, con el aumento del potencial de anodización será cuantificado luego con el ajuste numérico.

Por otra parte, la respuesta de la zona de bajas frecuencias sigue siendo aproximadamente una línea recta que muestra un muy pequeño aumento de la pendiente a medida que se incrementa el potencial de formación, aunque al potencial más anódico,  $E_a = 0,04$  V, la línea formada por los datos experimentales se desvía levemente hacia el eje real.

La variación de la respuesta de impedancias del sistema con el potencial puede apreciarse claramente en los diagramas de fase obtenidos (Figura 34). Cuando se comparan los gráficos de fase para estas tres experiencias se ve que al potencial de  $0,04$  V comienza a aparecer una nueva constante de tiempo.

**Figura 34**

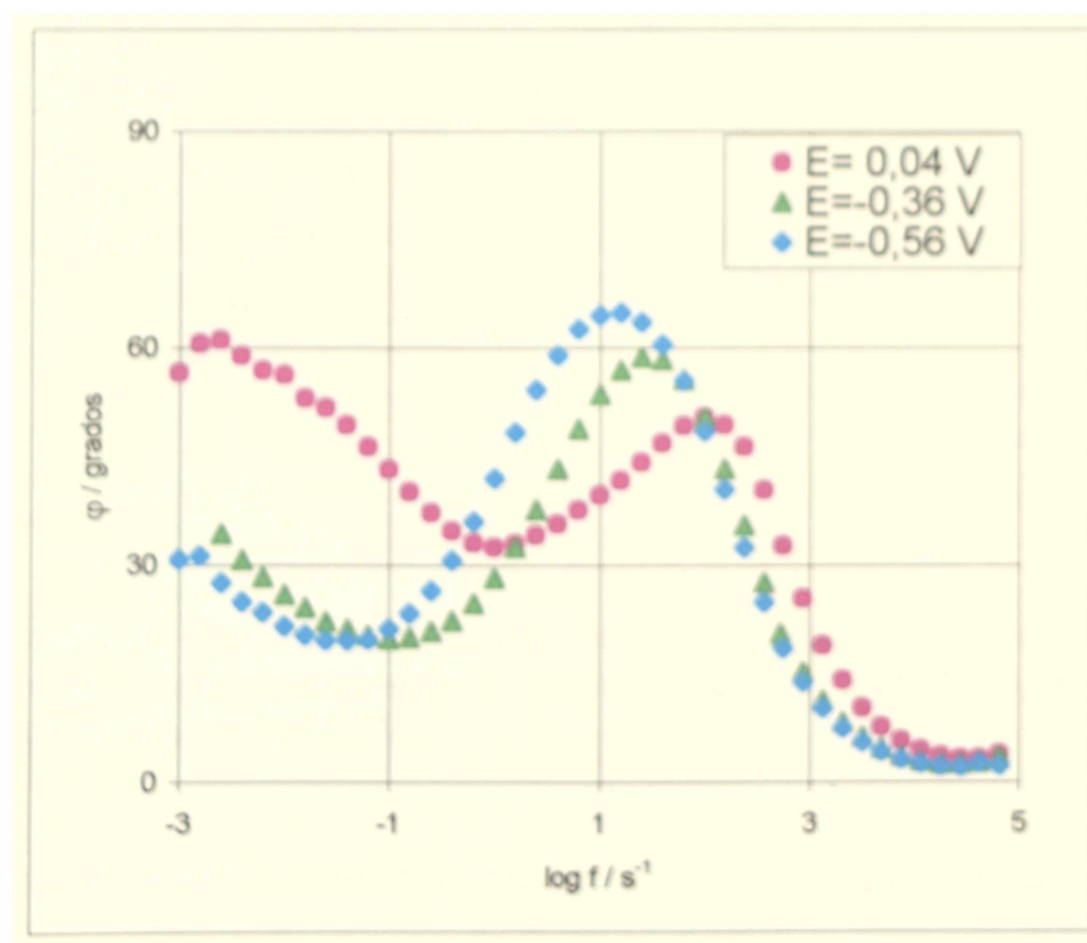


Diagrama de fase para el sistema  $\text{Fe}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ , correspondiente a películas formadas potencioestáticamente durante 30min a distintos potenciales  $E_a$ .

Por otra parte se caracterizó por EIE la película formada a potenciales mayores que los correspondientes a pico III. En este caso se potenciostatóizó al electrodo durante un tiempo suficientemente largo como para permitir un crecimiento apreciable de la capa externa de la película pasiva (capítulos 4 y 5).

En la Figura 35 se muestra un diagrama de Nyquist obtenido después de polarizar al electrodo durante 180 minutos a un potencial de  $E_a = 0.44 \text{ V}$ .

**Figura 35**

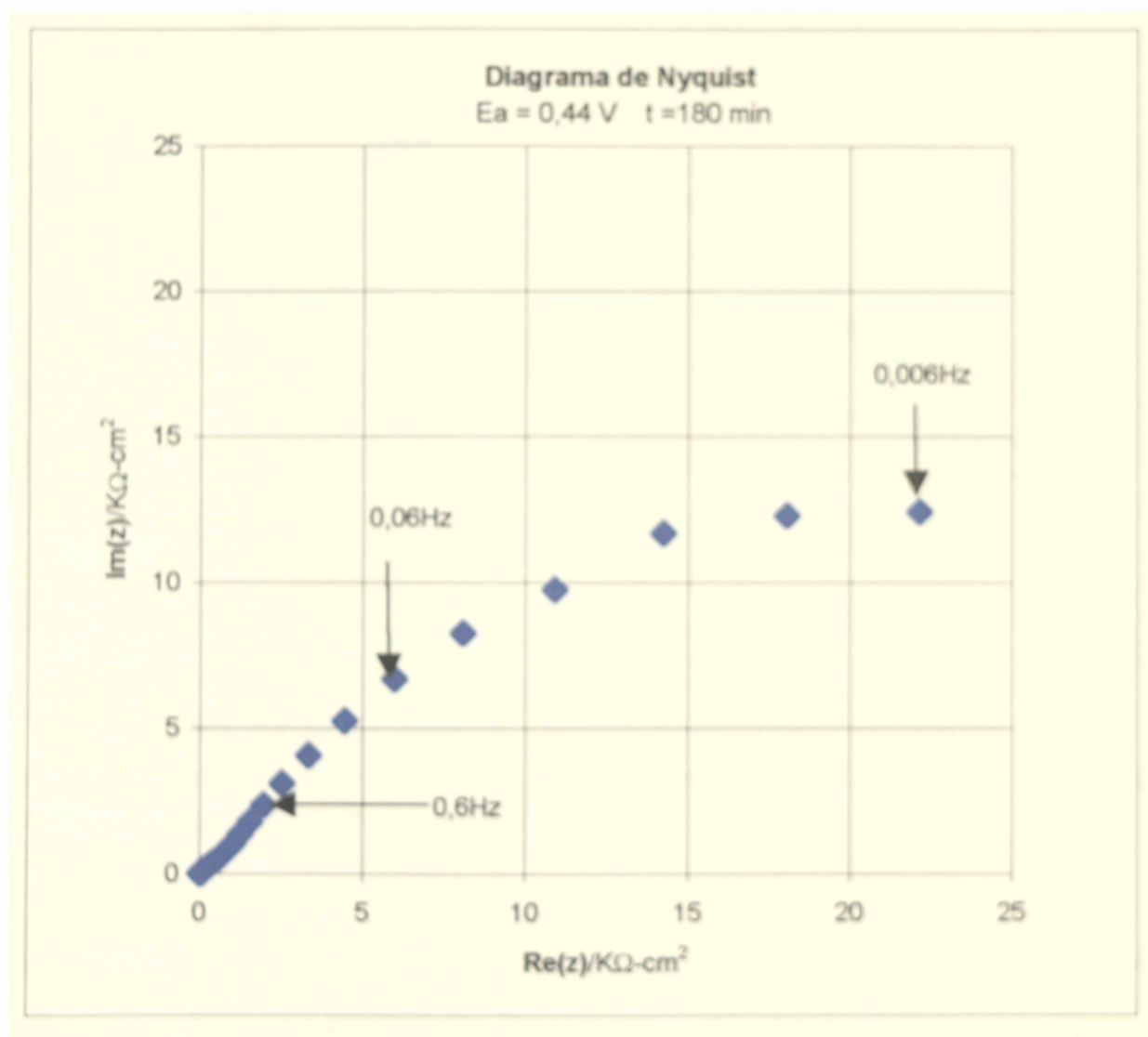


Diagrama de Nyquist para el sistema  $\text{Fe}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ , correspondiente a una película formada potenciostáticamente durante 180 min a  $E_a = 0.44 \text{ V}$ , previo catodizado de 10 minutos a  $-1.26 \text{ V}$ .

La zona de altas frecuencias muestra un lazo capacitivo de muy pequeño diámetro. Sin embargo, puede observarse que en la parte de bajas frecuencias no hay una zona recta, sino que esta parte del diagrama muestra también un semicírculo incompleto.

La presencia de dos procesos capacitivos con constantes de tiempo apenas separadas puede apreciarse mejor representando los datos experimentales en forma de diagramas de Bode, como se observa en la Figura 36.

**Figura 36**

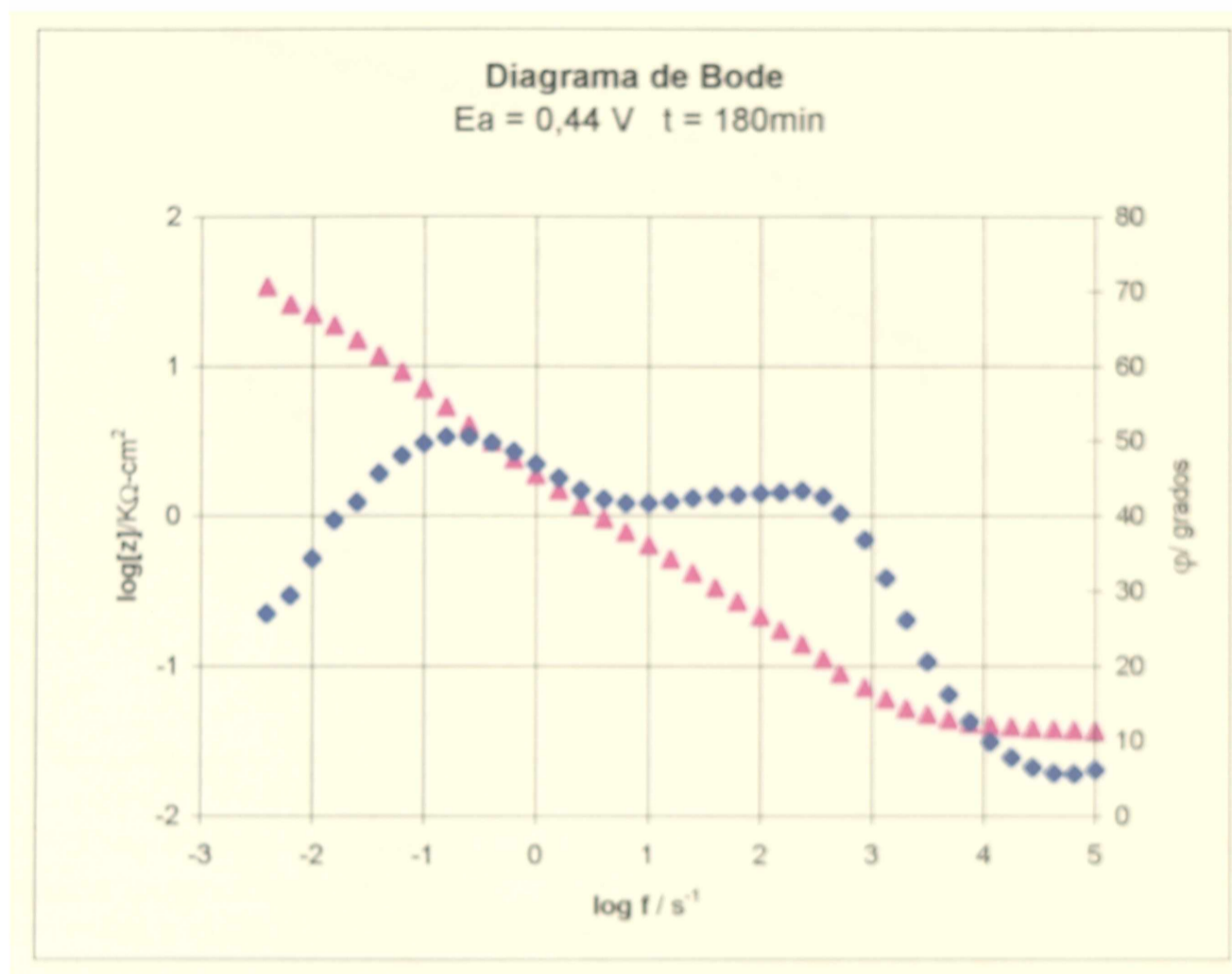


Diagrama de Bode para el sistema Fe/Ca(OH)<sub>2</sub>, correspondiente a una película formada potencioestáticamente durante 180 min a  $E_a = 0,44$  V, previo catodizado de 10 minutos a -1,26 V

Debe señalarse sin embargo que en algunas experiencias, a potenciales más anódicos que los correspondientes a pico III, los semicírculos aparecen muy poco separados, los valores de impedancia son mayores y aún en el diagrama de Bode lo que se observa es solamente un semicírculo muy distorsionado, como se ve en la Figura 37, donde se muestran los resultados para una experiencia donde la película se formó potencioestatizando al electrodo a 0,24 V durante 60 minutos.

Debe señalarse entonces que los diagramas obtenidos en este alcance de potenciales pueden presentar dos constantes capacitivas separadas o una muy ancha, distorsionada (ver Figuras 36-37).

**Figura 37**

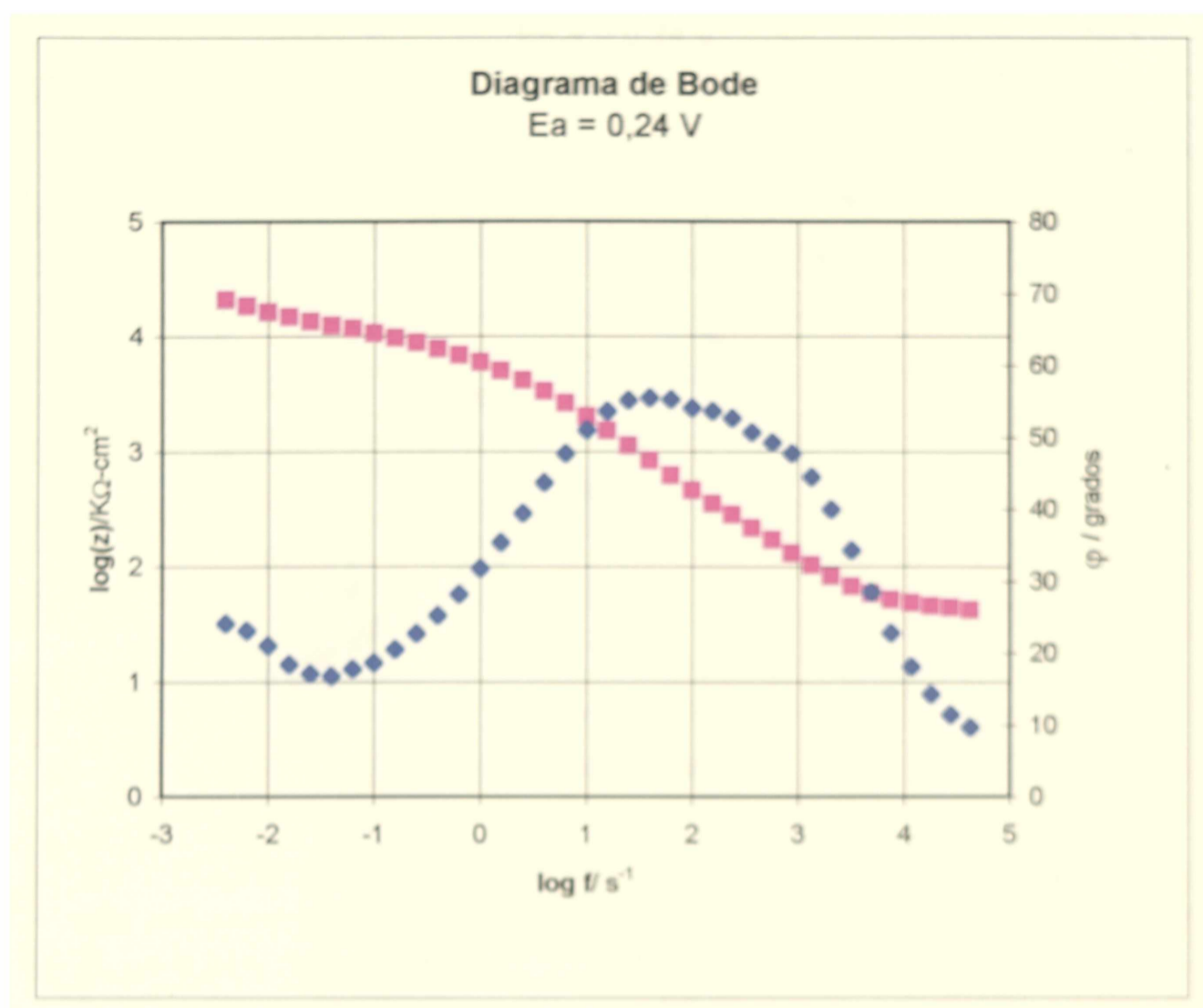


Diagrama de Bode para el sistema Fe/Ca(OH)<sub>2</sub>, correspondiente a una película formada potencioestáticamente durante 60 min a  $E_a = 0,24 \text{ V}$ , previo catodizado de 10 minutos a  $-1,26 \text{ V}$

### Películas anódicas formadas potenciodinámicamente

Si la película pasiva se forma ciclando al electrodo con BPTR, entre límites de conmutación fijos, de manera de permitir el crecimiento sobre el electrodo de una película anódica gruesa a través de los sucesivos ciclos de potencial ( $E_{a,a} > 0,04 \text{ V}$ ), la respuesta obtenida tiene las características generales que pueden observarse en la Figuras 38 y 39 para  $E_a = 0,24 \text{ V}$   $\tau_c = 60 \text{ min}$ , y  $E_a = 0,44 \text{ V}$   $\tau_c = 90 \text{ min}$ , respectivamente.

**Figura 38**

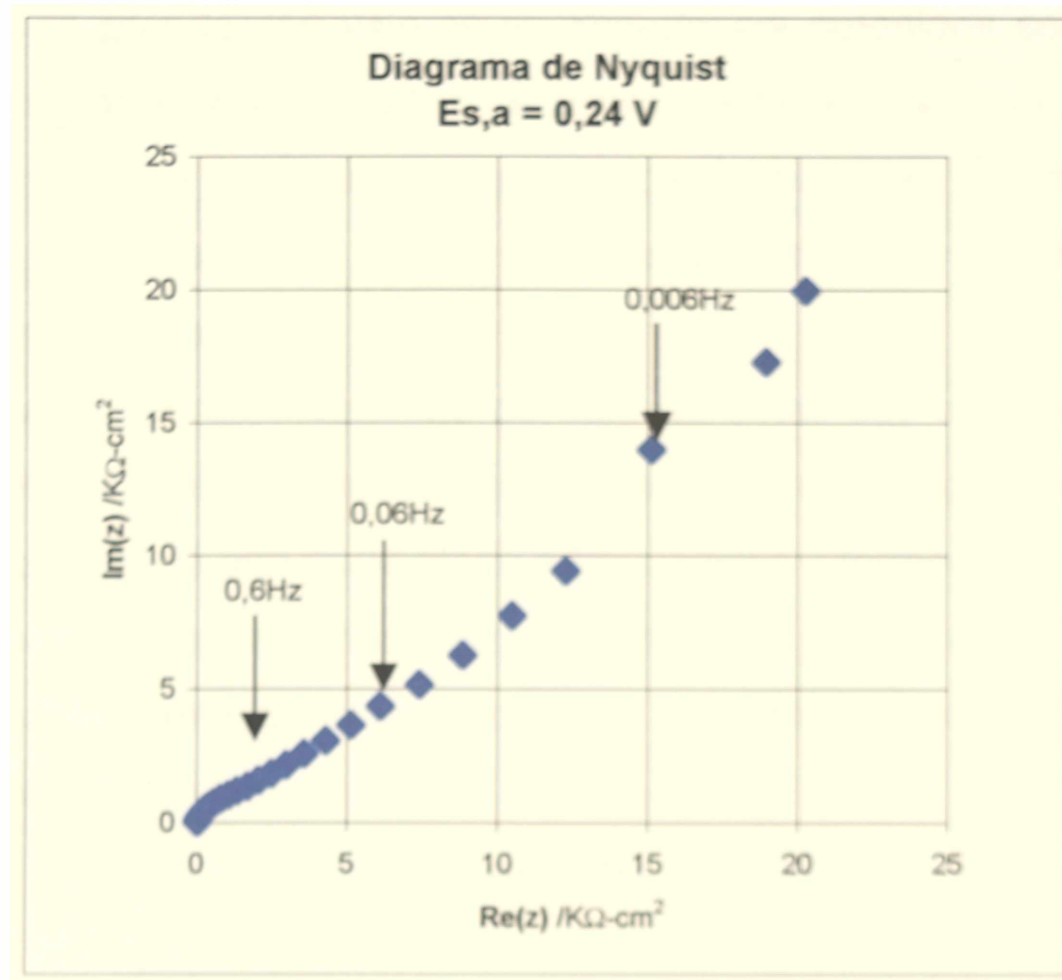


Diagrama de Nyquist para el sistema Fe/Ca(OH)<sub>2</sub>, correspondiente a una película formada mediante BPTR, durante 60 min, entre  $E_{s,c} = 1,26$  V y  $E_{s,a} = 0,24$  V, catodizado 10 minutos a -1,26 V

**Figura 39**

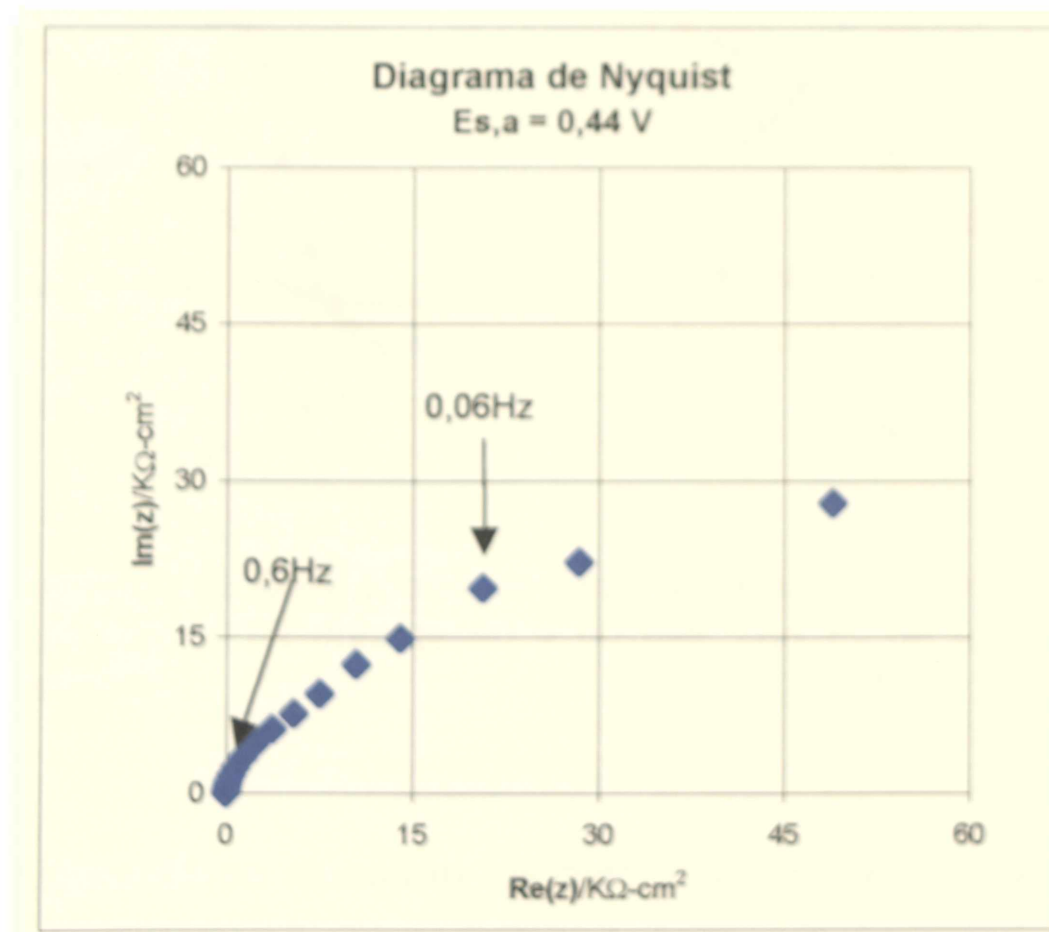


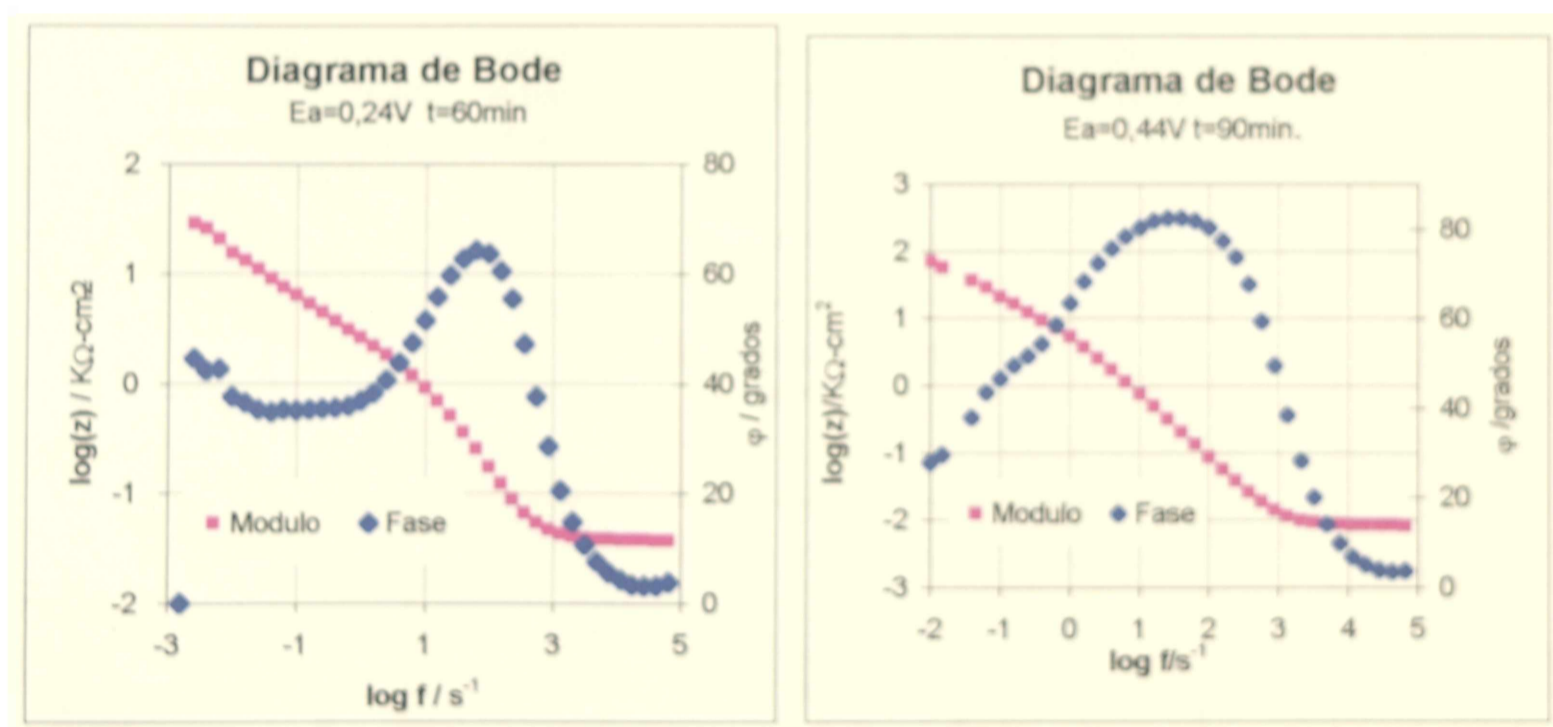
Diagrama de Nyquist para el sistema Fe/Ca(OH)<sub>2</sub>, correspondiente a una película formada mediante BPTR, durante 90 min, entre  $E_{s,c} = -1,26$  V y  $E_{s,a} = 0,44$  V, previo catodizado de 10 minutos a -1,26 V.



Puede observarse que cuando la acumulación de carga sobre la superficie del electrodo es grande, los valores de impedancia obtenidos son mayores, la pendiente inicial de la zona de altas frecuencias es mayor y en la zona de bajas frecuencias no parece haber una parte lineal, sino más bien un semicírculo muy distorsionado, especialmente en la experiencia de mayor crecimiento de la película mostrada en la Figura 39.

Por otra parte, los diagramas de fase de estas dos experiencias (Figura 40), puede verse que en la primer condición hay una constante capacitiva a altas frecuencias seguida de una parte plana a frecuencias intermedias y en la zona de los procesos muy lentos (algunos mHz), se insinuaría un proceso difusional. En la segunda condición (mayor acumulación de la película externa), sólo se ve proceso global.

**Figura 40**



Diagramas de Bode correspondiente a películas formadas perturbando al electrodo con BPTR durante 60 y 90 min, con  $E_a$  de 0,24 V y 0,44 V respectivamente.

En la Figura 41 se muestran los diagramas de Nyquist y Bode para una experiencia en la cual se formó la película ciclando hasta un potencial anódico (mayor que pico III), se realizó la medida de impedancias (Figura 41a) y entonces

se colocó al electrodo a un potencial más catódico (menor que pico III) y se realizó nuevamente una medida de impedancias (Figura 41b).

**Figura 41a**

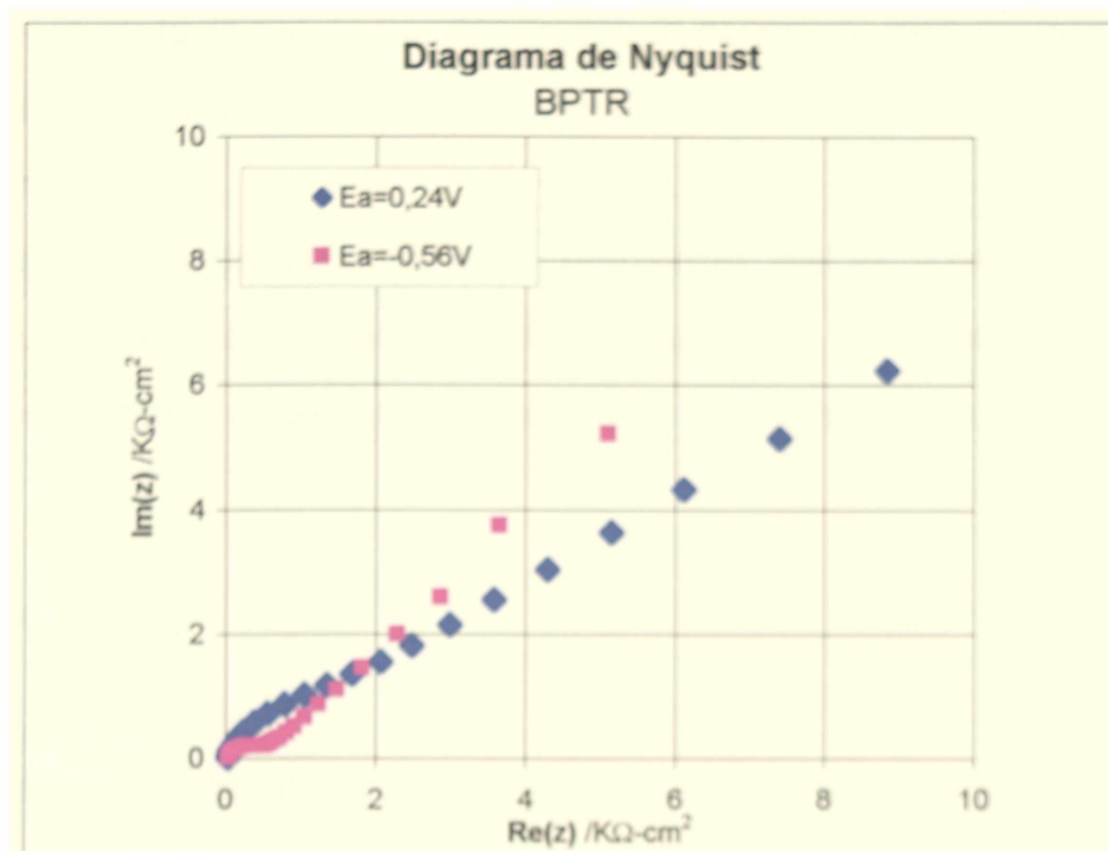


Diagrama de Nyquist para el sistema  $\text{Fe}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ , correspondiente a una película formada mediante BPTR, 60 min, entre  $E_{a,c} = 1,26 \text{ V}$  y  $E_{a,s} = 0,56 \text{ V}$ . Impedancias medidas a  $E_a = -0,56 \text{ V}$  y  $E_a = 0,24 \text{ V}$ .

**Figura 41b**

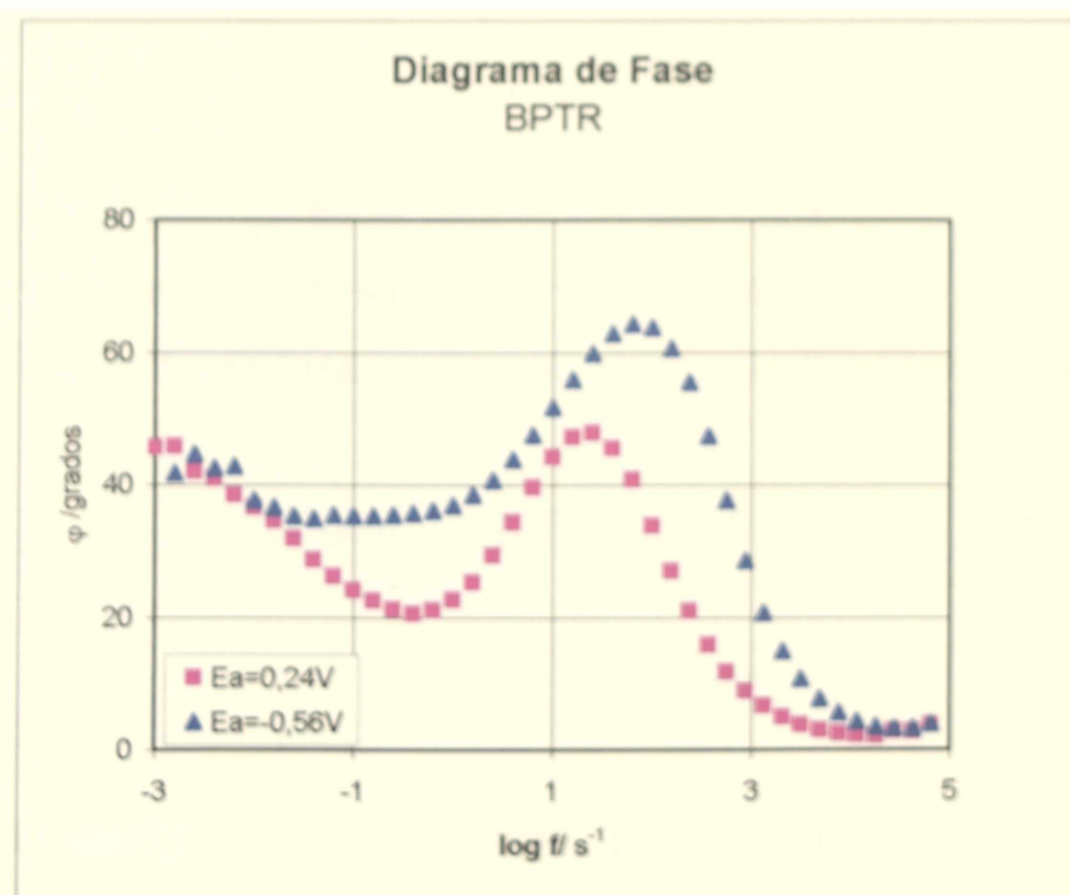


Diagrama de Fase de  $Z$  para  $\text{Fe}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ , correspondiente a una película formada mediante BPTR, durante 60 min, entre  $E_{a,c} = 1,26 \text{ V}$  y  $E_{a,s} = 0,56 \text{ V}$ . Medidas a  $E_a = -0,56 \text{ V}$  y  $E_a = 0,24 \text{ V}$ .



Es interesante notar que la respuesta correspondiente a  $E_a = 0,24 \text{ V}$  presenta claramente dos constantes de tiempo (aunque no suficientemente separadas), además del proceso a bajas frecuencias, mientras que solamente una se observa en la curva correspondiente al potencial más catódico,  $E_a = -0,56 \text{ V}$ , probablemente debido a la ausencia del proceso redox que tiene lugar al potencial más anódico.

Por último, medidas realizadas utilizando  $\text{NaOH } 0,04\text{N}$  como electrolito revelan resultados cualitativamente similares a las realizadas en  $\text{Ca(OH)}_2$ , tanto en condiciones potencioestáticas como para electrodos perturbados con BPTR.

## Discusión

El análisis cuantitativo de los resultados experimentales a través de una función de transferencia obtenida por procedimientos de identificación paramétrica y métodos de ajuste no-lineales permiten asignar a la respuesta del electrodo de hierro en condiciones de circuito abierto la siguiente expresión:

$$Z_T(j\omega) = R_{\Omega} + Z(j\omega) \quad [1]$$

con  $\omega = 2\pi f$  y donde  $R_{\Omega}$  es la resistencia que comprende a la suma de todos los componentes óhmicos del sistema bajo estudio, en serie con  $Z(j\omega)$ , que está dada por un elemento de fase constante, CPE, y la impedancia faradaica  $Z_f(j\omega)$ . Siendo:

$$[Z(j\omega)]^{-1} = [\text{CPE}]^{-1} + [Z_f(j\omega)]^{-1}$$

y

$$[\text{CPE}] = [C_{\alpha}(j\omega)^{\alpha}]^{-1}$$

El CPE incluye una capacitancia, probablemente la de la doble capa eléctrica, y un exponente empírico  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ) que indica la distribución de constantes de tiempo debido a heterogeneidades de la superficie.

A su vez

$$Z(j\omega) = R_a + Z_0$$

siendo  $R_a$  la resistencia de transferencia de carga y  $Z_0$  la impedancia de un componente difusional tipo Warburg.

$$Z_0 = f(j, \omega, D)$$

donde  $j$  es el operador complejo, y  $D$  el coeficiente de difusión.

La buena concordancia entre los datos experimentales y los simulados numéricamente con esta ecuación de transferencia puede ser observada en las Figuras 42a y 42b.

Figura 42a

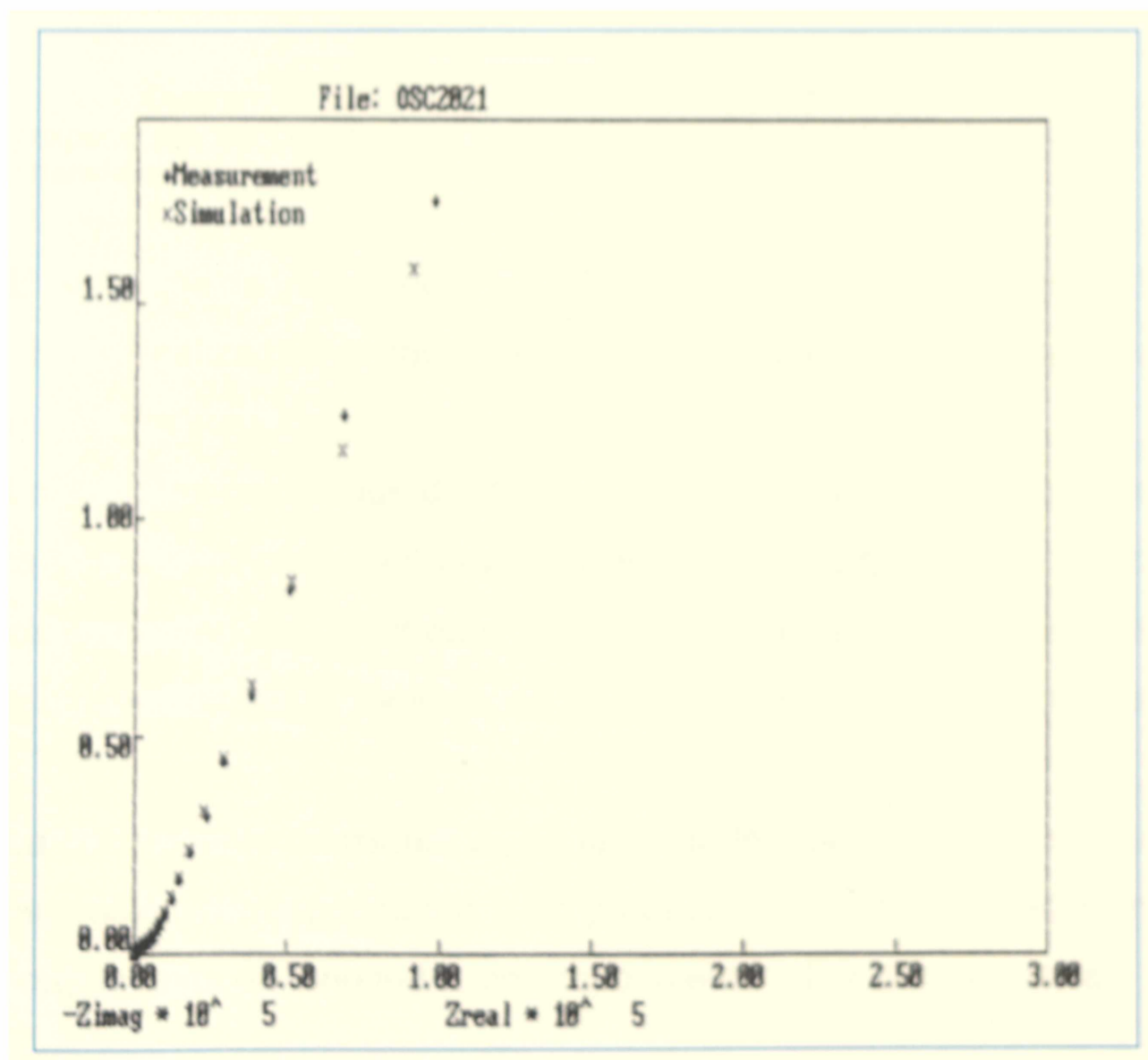
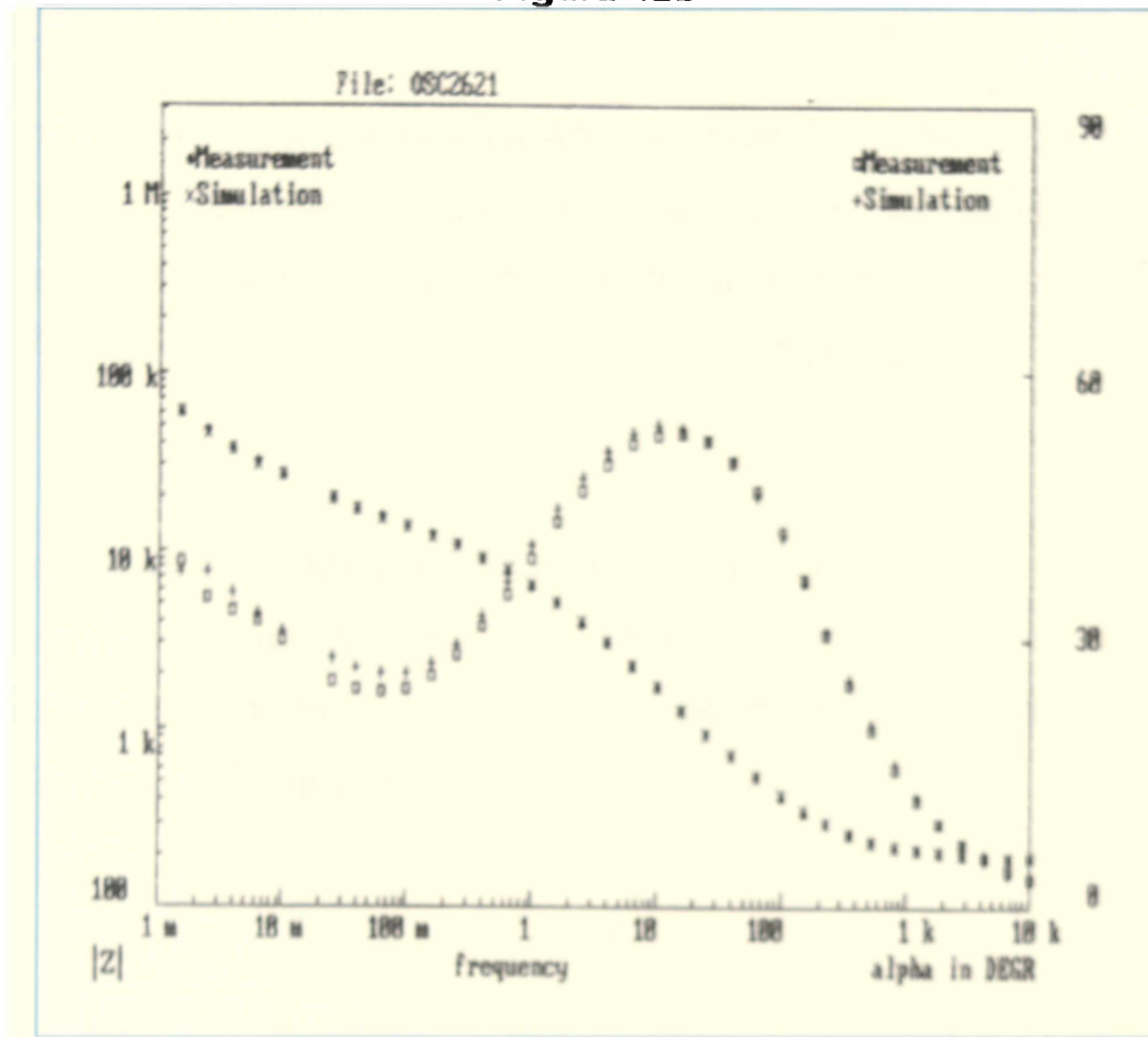


Diagrama Nyquist, para datos experimentales de la expeencia de circuito abierto (Figura 1), y simulados con la ecuación de transferencia.

Figura 42b



Diagramas de Módulo y Fase para datos experimentales de la experiencia de circuito abierto (Figura 1), y simulados con la ecuación de transferencia

El valor de la resistencia  $R_0$  es prácticamente constante en todas las experiencias realizadas e igual a  $37 \pm 2 \text{ Ohm.cm}^2$  y correspondería a la resistencia de la solución.

Los valores calculados de la capacidad, correspondientes a la doble capa eléctrica,  $C = 130 \mu\text{Fcm}^2$ , dan un valor algo elevado, lo que estaría indicando una superficie irregular del electrodo, es decir un área real mayor que el área geométrica medida. Esto también se corresponde con la obtención de un  $\alpha \cong 0,75$ .

La componente difusional  $Z_0$  en la zona de bajas frecuencias fue ajustada con la expresión correspondiente a un proceso con control por difusión a través de una región finita de longitud  $L$ , correspondiente a la película pasiva .

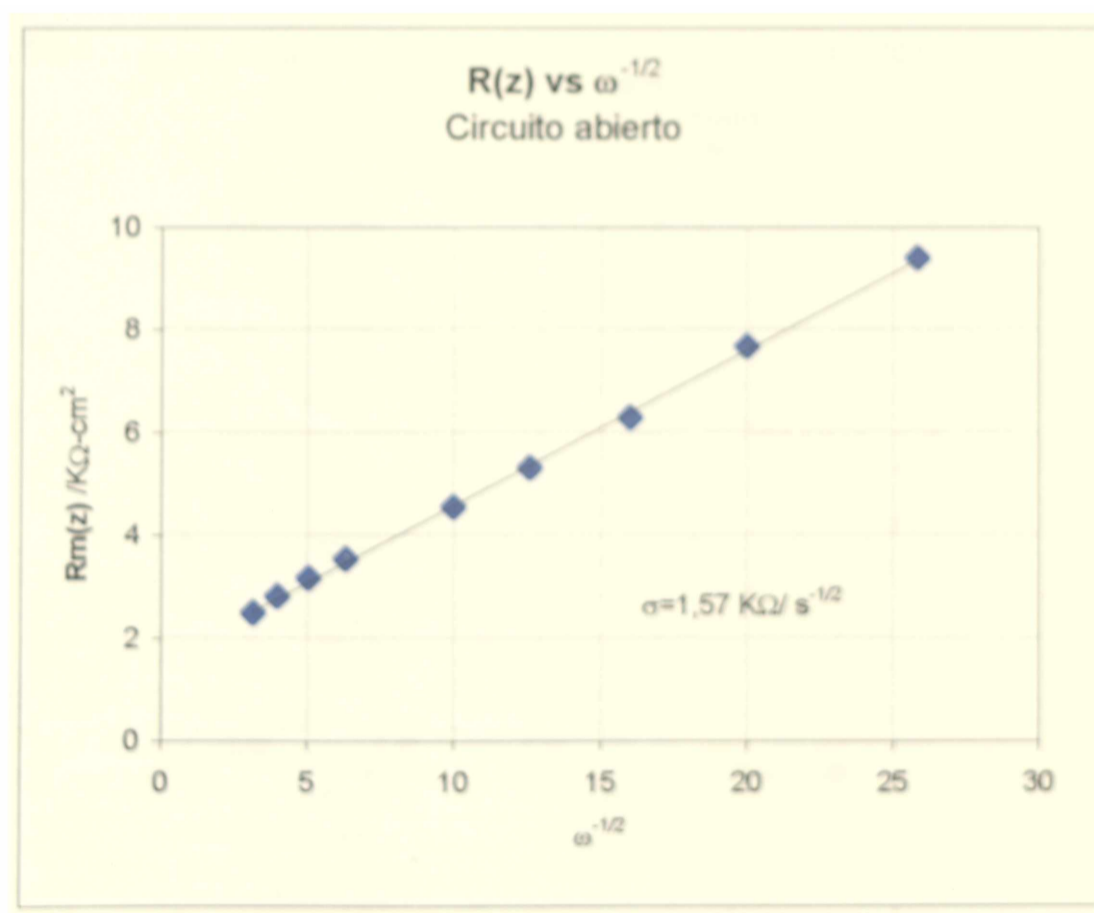
$$Z_0 = R_{00} (jS)^{-1/2} \tanh (jS)^{1/2}$$

donde la resistencia  $R_{\infty}$  es el límite de  $Z_D$  cuando  $\omega \rightarrow 0$  y el parámetro  $S=L^2\omega/D$ .

Tomando un valor de espesor del orden de  $L = 3 \cdot 10^{-7}$  cm (ver espesores calculados por elipsometría para la capa interna) es posible calcular un coeficiente de difusión  $D = 2 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/s. Este valor es muy similar al obtenido por Newman<sup>(65)</sup> para la difusión de intersticiales en una película de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $D = 2 \cdot 10^{-16}$  cm/s).

A los efectos de analizar mejor la zona de bajas frecuencias en la Figura 43, se presentan los valores de la parte real de la impedancia versus la inversa de la raíz cuadrada de la frecuencia. De la pendiente puede calcularse el valor del coeficiente de Warburg ( $\sigma$ ) definido como  $\sigma = d\text{Re}(z) / d\omega^{-1/2}$

Figura 43



El valor de  $\sigma$  obtenido ( $\sigma = 1570 \text{ Ohm}/\text{seg}^{1/2}$ ) es del orden del encontrado por Macdonald<sup>(67)</sup> para la difusión en una película pasivante de acero 304 en solución de fosfatos, y atribuido a la difusión de oxígeno. Estos valores son mucho más altos que los valores correspondientes a difusión en solución.

Por otra parte, los resultados experimentales de películas formadas potencioestáticamente en el alcance de potenciales  $E_{\text{potcol}} \leq E_e \leq E_{\text{potcolIII}}$  (Figuras 32-34) fueron ajustadas utilizando la siguiente función de transferencia:

$$Z_T(j\omega) = R_{\Omega} + 1/(j\omega C_1)^{\alpha_1} + \{ R_1 + [(j\omega C_2)^{\alpha_2} + (R_2 + Z_D)^{-1}]^{-1} \}^{-1} \quad [2]$$

La concordancia entre los datos simulados y los experimentales es muy buena como se observa en las Figuras 44-46, en diagramas de Nyquist y Bode.

Figura 44

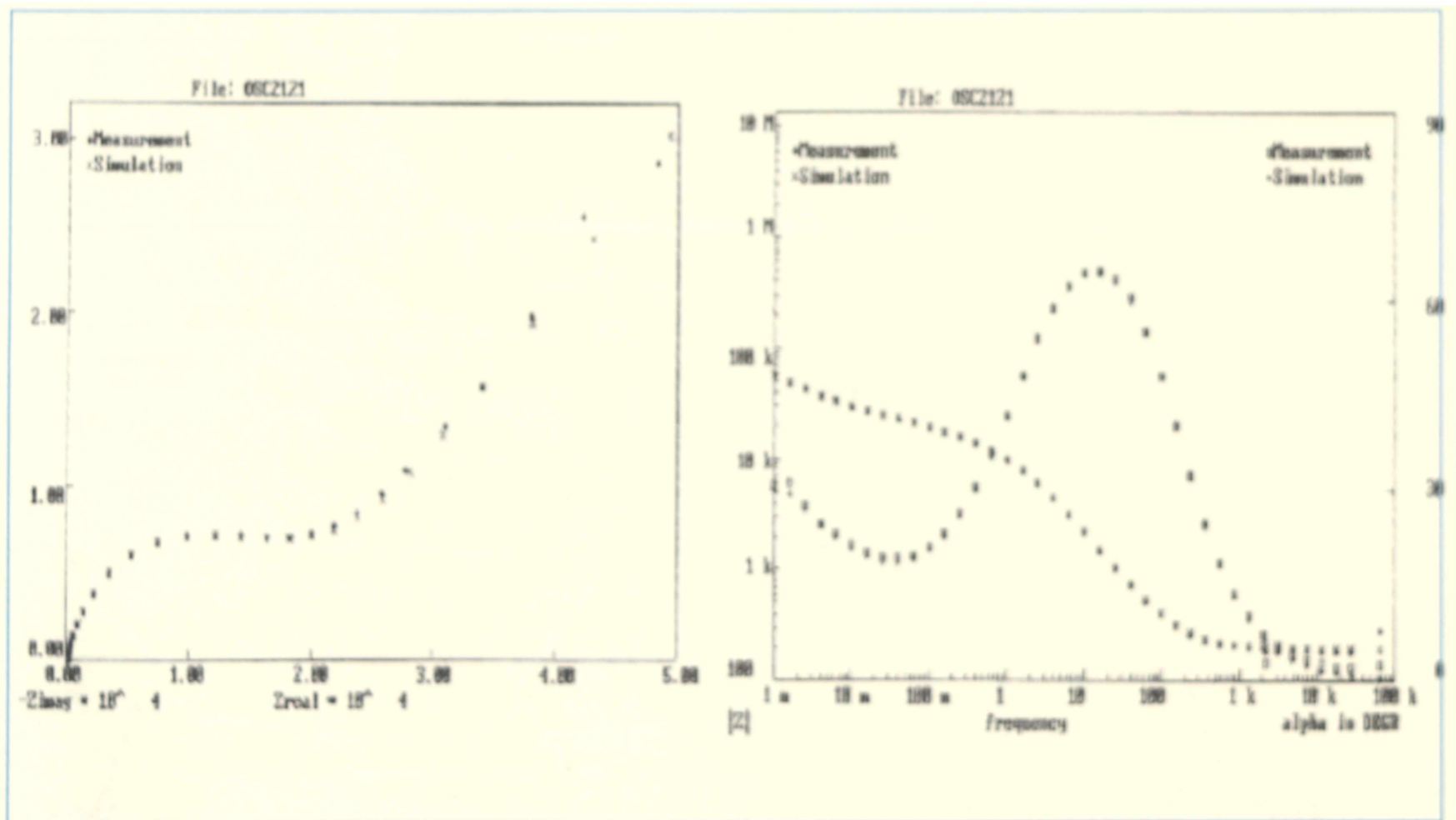


Figura 45

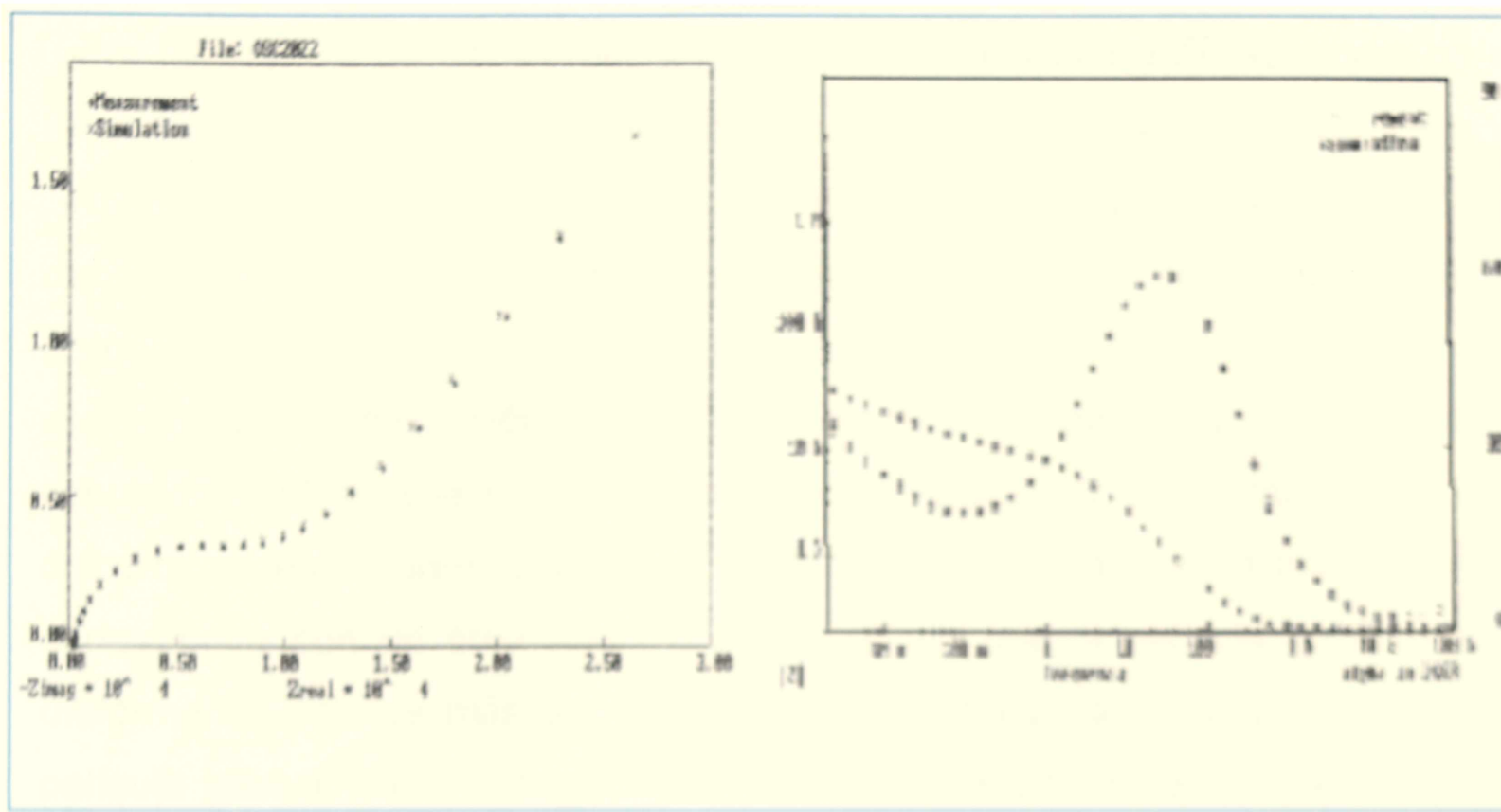
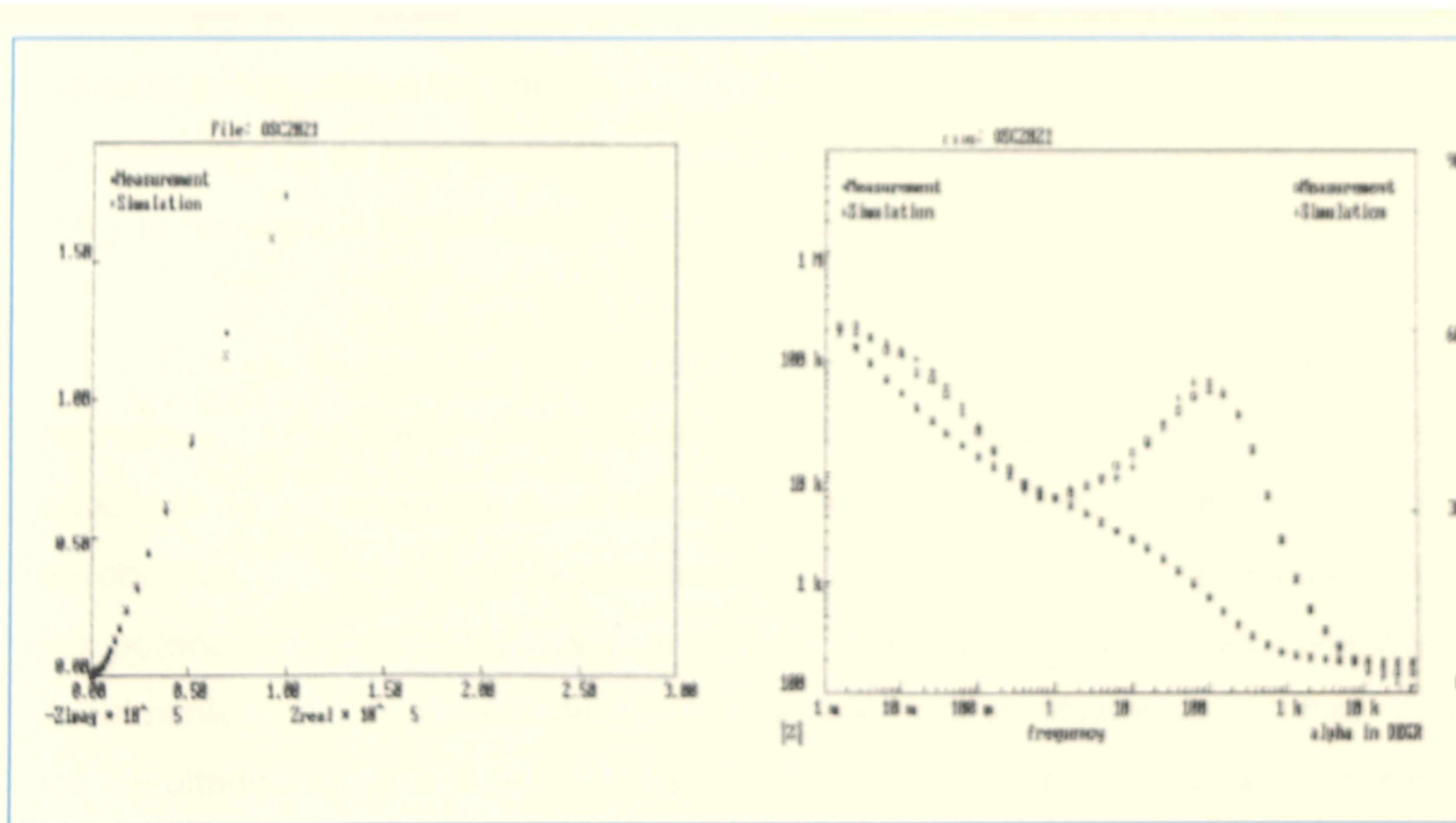


Figura 46

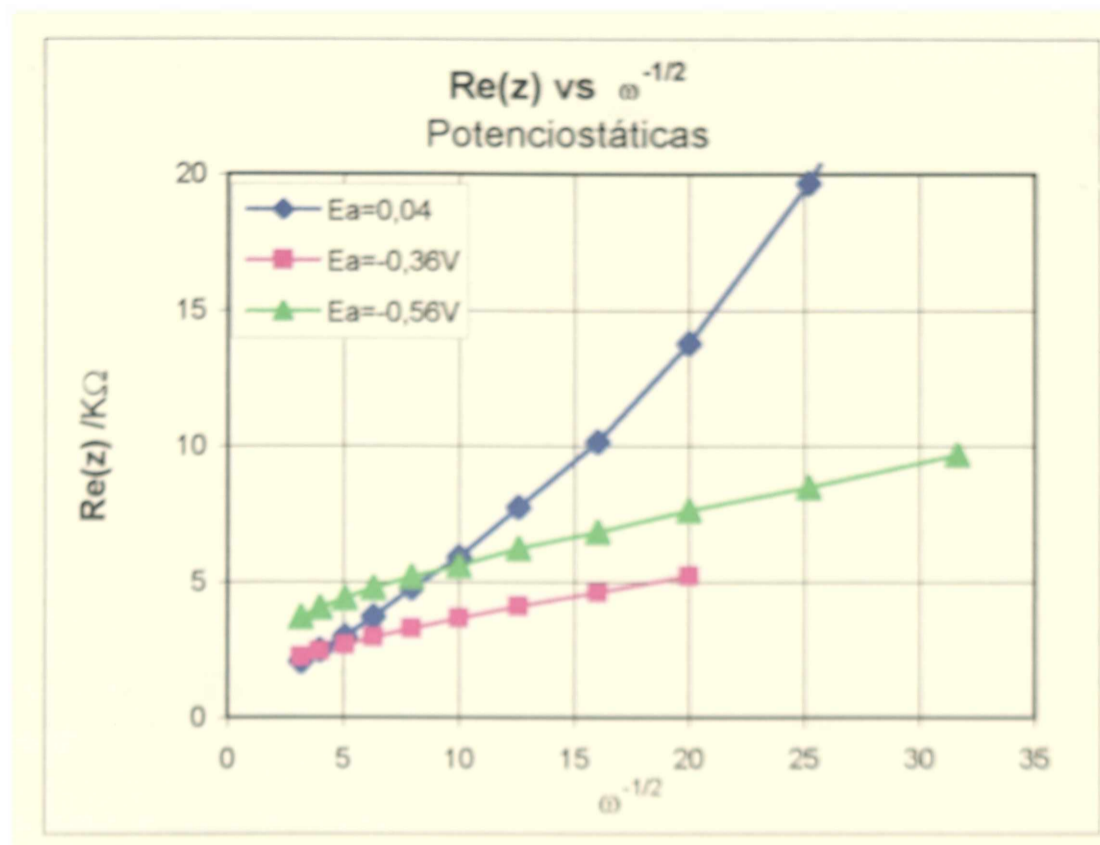


Como se puede observar, a medida que las experiencias se realizan a potenciales más anódicos la constante de tiempo del proceso que ocurre en altas frecuencias disminuye continuamente, a consecuencia de valores más pequeños de la resistencia de transferencia (2,9, 1,3 y 0,84 Kohm.cm<sup>2</sup>), así como de un menor valor de la capacitancia asociada al proceso (64, 52 y 50 μF.cm<sup>2</sup>) respectivamente. Si se asume que esta resistencia corresponde a la reacción de transferencia de electrones del proceso Fe-Fe<sup>II</sup> que ocurre en la película pasiva a través de los mecanismos propuestos en los capítulos 4-5, es razonable esperar una disminución de la resistencia a medida que aumenta el sobrepotencial para la misma. Al analizar el valor de la capacitancia es difícil discernir si esta corresponde a la doble capa eléctrica y su disminución se corresponde con un área real menor, a medida que la película se hace más uniforme en valores más anódicos, o si corresponde a la capacitancia de la película pasiva (capa interna), y la menor capacidad se debe al aumento (ya medido con elipsometría) del espesor de la capa pasivante a medida que aumenta el potencial.

Para el proceso que ocurre a frecuencias intermedias no es posible calcular con precisión los valores numéricos de los parámetros involucrados, pero la capacidad C<sub>2</sub> es muy grande ( 500-800 μF.cm<sup>2</sup>), con valores de α del orden de 0,6 y la resistencia R<sub>2</sub> del orden de los 10<sup>3</sup> ohm cm<sup>2</sup>

Cuando se analizan los datos obtenidos en la zona de bajas frecuencias representando la parte real de la impedancia versus la inversa de la raíz cuadrada de la frecuencia, a los efectos de determinar el coeficiente σ, Figura 47, se observa que solamente la respuesta de las experiencias correspondientes a los potenciales más catódicos (E<sub>a</sub> = -0,56 V y E<sub>a</sub> = -0,36 V) se comportan linealmente como se espera de un proceso con control difusional, mientras que los resultados a E<sub>a</sub> = 0,04 V claramente se desvían de este comportamiento, indicando más bien un proceso pseudocapacitivo, como la acumulación de carga en la película pasiva<sup>(68)</sup>.

**Figura 47**



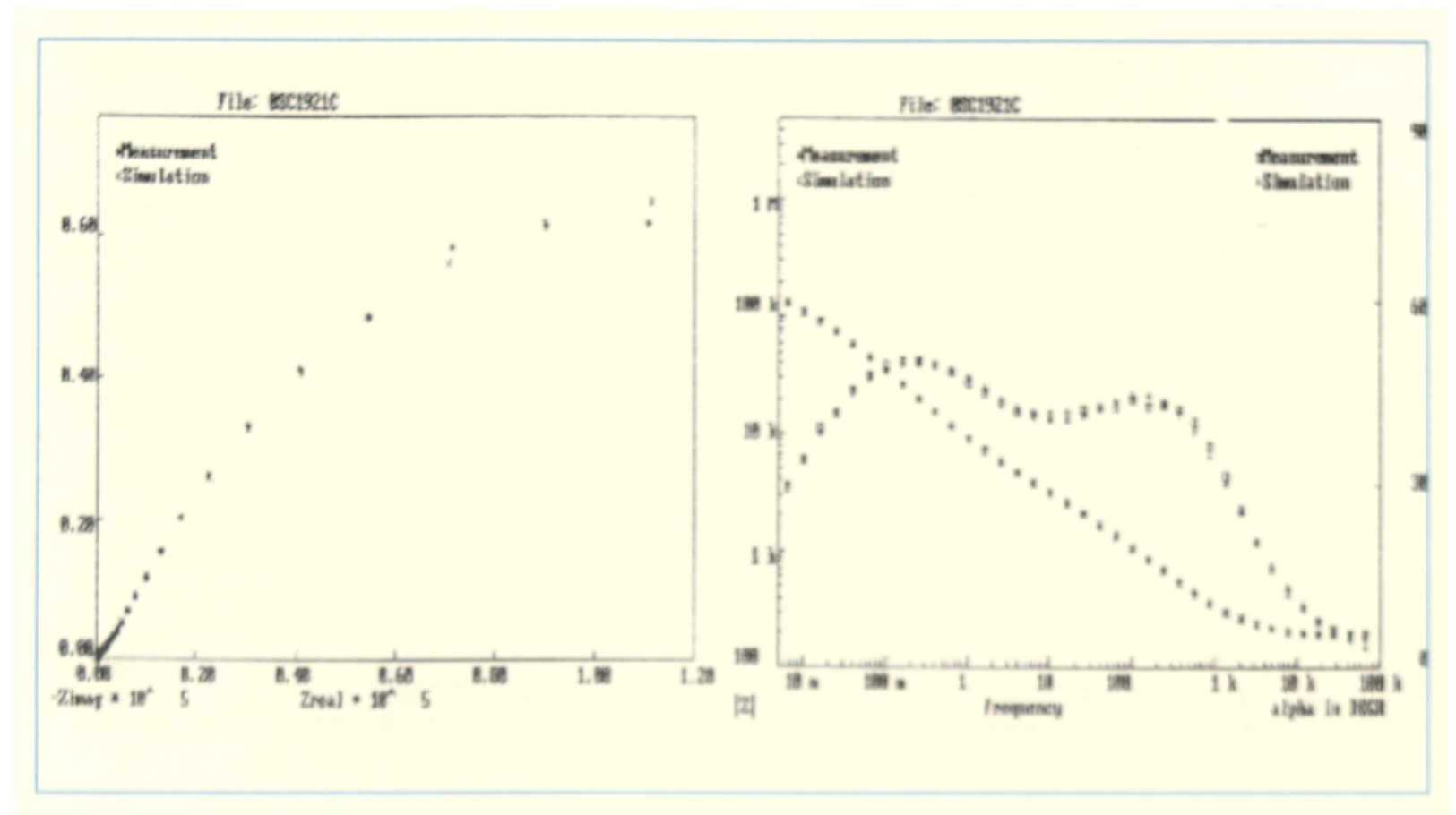
Los valores obtenidos para el coeficiente  $\sigma$  son respectivamente,  $\sigma = 1029$  ohm/seg<sup>1/2</sup>, para  $E_a = -0,56$  V y  $\sigma = 880$  ohm/seg<sup>1/2</sup>, para  $E_a = -0,36$  V. Estos coeficientes están en el orden de los obtenidos en las experiencias a circuito abierto, y corresponden a los valores de difusión en una película sólida pasivante (57)

Los datos experimentales correspondientes a una experiencia potenciostática en la que se espera un mayor crecimiento de la película pasiva ( $E_a = 0,44$  V y  $\tau = 180$  minutos), son representados correctamente por la ecuación [2], pero sin presentar un proceso difusional operativo a bajas frecuencias

El ajuste es bueno, como se puede observar en los diagramas de Nyquist y Bode de la Figura 48.



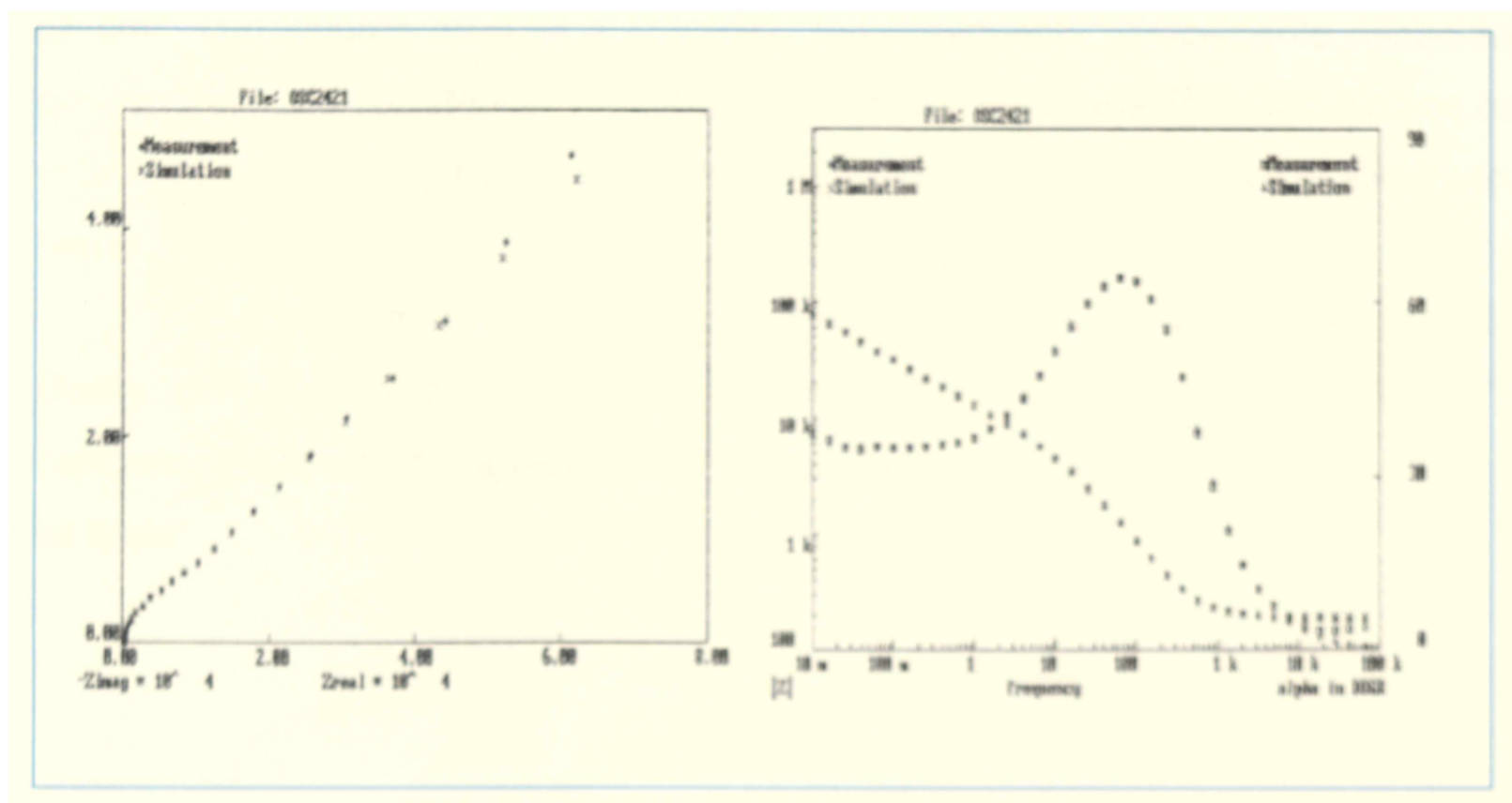
**Figura 48**



A partir del ajuste de la zona de bajas frecuencias , el valor calculado de la resistencia  $R_2$  es de 46 Kohms.cm<sup>2</sup>, y la capacidad  $C_2$  de 142  $\mu$ F.cm<sup>2</sup> , valores muy similares a los informados por LeBlanc <sup>(60)</sup> ( $R=46$  Kohms cm<sup>2</sup>, $C=142$   $\mu$ F.cm<sup>2</sup>), para aceros en soluciones de Ca(OH)<sub>2</sub> sin aniones agresivos, y atribuidos por el autor a la resistencia de transferencia de la reacción de corrosión y a la capacidad de la doble capa.

Cuando la acumulación de película pasivante sobre la superficie del electrodo se obtiene mediante barridos de potencial triangular repetitivos (BPTR), de manera de obtener una capa externa de mucho espesor, la respuesta correspondiente a EIE puede también ser simulada utilizando la ecuación de transferencia [2]. Los resultados del ajuste, para el caso de la experiencia mostrada en las Figuras 38-40, se presentan en la Figura 49.

**Figura 49**



Los resultados de ajustar estas de experiencias en la zona de altas frecuencias dan una resistencia de valor similar a experiencias anteriores  $R_1 = 1.2-1.6 \text{ Kohms-cm}^2$ , pero un valor más pequeño de la capacidad  $C_1 = 15-20 \mu\text{F.cm}^2$ , con coeficientes cercanos a la unidad  $\alpha = 0.9-0.92$ . Estos parámetros ( $C_1$ ,  $\alpha$ ) estarían indicando que la respuesta medida corresponde a una película (capa interna) más compacta que en el caso donde no hay tanta acumulación de la capa externa (formadas potencioestáticamente).

En experiencias de BPTR pero cuando la acumulación de la película externa es muy grande, largo tiempos de ciclado con valores de  $E_{c,c}$  muy positivos (como la experiencia mostrada en las Figuras 39, 40), el ajuste de los datos experimentales es difícil de realizar, sólo aparece un proceso global y se puede ajustar una ecuación de transferencia simple, con una sola constante de tiempo, como se puede encontrar en la bibliografía para la respuesta de aceros en hormigón armado (60.66.68)

$$Z_T(j\omega) = R_0 + R / [1 + (j\omega RC_1)^{\alpha_1}]$$

Las capacidades calculadas a altas frecuencias siguen siendo de 20-25  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ , con valores de  $0,94 \geq \alpha \geq 0,92$ . Esta respuesta básicamente capacitiva y con un valor de resistencia muy alto (resistencia calculada  $R = 100 \text{ Kohms}\cdot\text{cm}^2$ ), está indicando la muy buena pasivación lograda en estos casos por el electrodo de hierro.

Si se calcula la velocidad de corrosión utilizando la ecuación de Stern-Geary, con un valor de  $B = 52 \text{ mV}$ , correspondiente a un electrodo pasivado<sup>(78)</sup> en concreto, y asimilando la resistencia  $R$  medida, a la resistencia de polarización  $R_p$ , se tiene:

$$i_{\text{corr}} = B / R_p = 0,52 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$$

Este valor de corriente de corrosión está en el orden de las  $i_{\text{corr}}$  medidas por Jhon et.al., para acero en concreto<sup>(66)</sup> y por Zakroczyński para acero en solución de hidróxido de sodio-hidróxido de calcio que simula concreto<sup>(68)</sup>.

Por último, es interesante analizar la respuesta del electrodo sobre el cual se a formado (ciclado) una película de gran espesor (Figura 41). Esta película está compuesta de una capa interna compacta y una capa externa muy gruesa e hidratada, que permanece sobre el electrodo cuando el potencial es colocado a  $E = -0,56 \text{ V}$ . Cuando la medida de EIE se realiza a este potencial, la respuesta cualitativamente similar a la película formada a circuito abierto ( $E = -0,57 \text{ V}$ ), y la respuesta de la película formada potencioestáticamente a  $E = -0,56 \text{ V}$ , condiciones en las cuales no esta presente la película de gran espesor. Esta similitud se presenta tanto en los valores de la constante de tiempo a altas frecuencias  $\tau_1$ , como en la no aparición del proceso a frecuencias intermedias ( $Q_2, n, R_2$ ) que sí aparece en la respuesta de la misma película medida a  $E_a = 0,24 \text{ V}$ . Esto también indicaría que la respuesta medida a frecuencias intermedias esta relacionada con un proceso redox que ocurre a potenciales dentro del alcance de picos II-III.

Pueden resumirse de la discusión anterior las siguientes conclusiones preliminares:

La respuesta en impedancias del sistema Fe/Ca(OH)<sub>2</sub> muestra una marcada dependencia, no sólo del programa de potencial-tiempo con el cual se ha formado la película pasiva, sino y *principalmente* con la zona de potenciales en que se realiza la medida de impedancia. Películas formadas de distinta manera (a circuito abierto, potencioestáticamente, con BPTR), que dan respuestas muy distintas en voltametría y elipsometría, medidas en EIE presentan respuestas similares. Por ejemplo películas diferentes medidas a  $E = -0,56 \text{ V}$  dan respuestas similares: un proceso capacitivo con  $\tau$  del mismo orden, y un proceso con control difusional a bajas frecuencias. Sin embargo cuando son evaluadas a potenciales más anódicos la respuesta depende del programa de formación empleado.

La respuesta obtenida en la zona de potenciales menores que los correspondientes a pico III (Medidas a  $E < 0,04 \text{ V}$ ) corresponde, en altas frecuencias, a una resistencia de transferencia  $R_t$  del proceso redox Fe/Fe<sup>(III)</sup>, en serie con una capacidad compuesta probablemente por la suma de la doble capa eléctrica y la resistencia de capa interna de la película pasivante. En bajas frecuencias se observa un proceso difusional a través de un medio sólido de espesor finito (película pasiva). La resistencia de transferencia de la reacción global  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{(III)}$ , disminuye a medida que aumenta el sobrepotencial de la misma ( $E$  más positivos).

En las medidas realizadas en la zona de potenciales más anódicos (Medidas a  $E > 0,04 \text{ V}$ ), la respuesta en altas frecuencias sigue respondiendo a los elementos antes mencionados, pero la capacidad  $C_1$  es menor que en las medidas a potenciales más catódicos (se mantiene prácticamente constante en valores de 15-27  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ , contra 50-130  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  medidos para  $E < 0,04 \text{ V}$ ), como consecuencia, probablemente, de una película interna más compacta, lo que también se refleja en los valores significativamente mayores de  $\alpha$ .

La aparición a frecuencias menores, de otro proceso capacitivo, difícil de separar completamente del anterior, con constantes de tiempos mayores, estaría asociado con la oxidación-reducción de especies Fe<sup>(III)</sup>/Fe<sup>(III)</sup> acumuladas sobre la superficie del electrodo, en la capa externa de la película pasivante. Esto

daría cuenta de los altos valores de la capacidad  $C_2$  medidas y que también se ven en los registros voltamétricos (BPTR) en la zona de picos III / IV, donde estas reacciones están operativas.

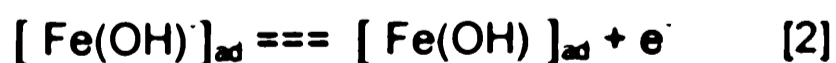
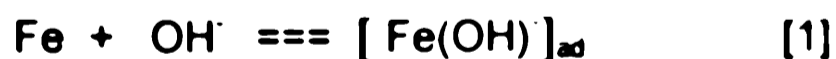
Por último cuando la película tiene un espesor muy grande (del orden de los cientos de nanómetros), la respuesta global no permite observar los distintos procesos, sino solamente un lazo capacitivo muy distorsionado, con un valor de capacidad que permanece en los  $20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$  (como corresponde a una capa interna que sigue siendo muy compacta,  $\alpha$  cercano a la unidad), y un valor grande de resistencia. En este caso sí sería válido tomar el valor de R como resistencia de polarización  $R_p$ , y los valores de corrientes de corrosión así obtenidas serían extrapolables a la corrosión del acero en concreto.

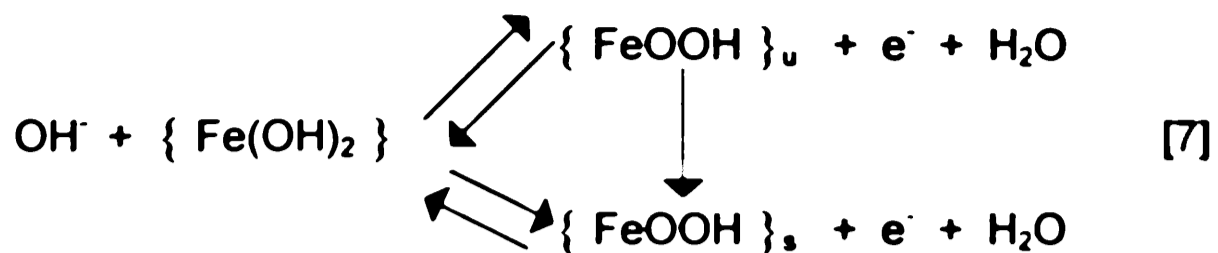
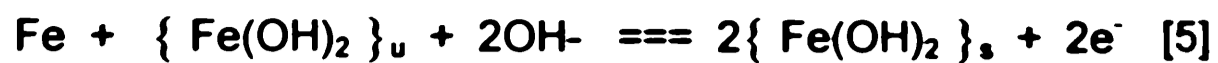
## Capítulo 8

### CONCLUSIONES

Dentro de las conclusiones del trabajo de tesis y antes de comenzar a exponer las conclusiones referidas específicamente al sistema estudiado, resulta oportuno remarcar la importancia (como surge de los resultados obtenidos) de combinar técnicas que son potentes en sí mismas, que pueden ser aplicadas in situ, y que aún con programas de perturbación complejos, dan resultados perfectamente coherentes. Tal es el caso de la clara correspondencia existente entre las respuestas voltamétricas y elipsométricas obtenidas al perturbar al electrodo con BPTR, y cambiar los potenciales de conmutación. Este tipo de experiencias no se había probado con anterioridad y podría dar lugar a trabajos posteriores.

De los resultados y la discusión precedente surge, para la pasivación del hierro en soluciones de hidróxido de calcio y sodio de pH = 12,6, la propuesta de un mecanismo complejo cuya cinética involucra reacciones serie/paralelo de adsorción, transferencia de electrones y reacciones de reacomodamiento superficial, con un esquema global como el que se muestra a continuación :





El significado de los símbolos es el ya indicado en la discusión previa y como antes los corchetes indican intermediarios de reacción mientras que las llaves señalan la formación de una fase.

Las reacciones [1] a [5] están asociadas con los picos I, II y V del los voltagramas, mientras que las que involucran a  $\text{Fe}^{(III)}$ , reacciones [6] a [8] están relacionadas a los picos conjugados III (III') / IV (IV').

Por otra parte, se pueden resumir las siguientes conclusiones respecto a la estructura de la película pasivante formada:

En ambas soluciones de pH 12,6,  $\text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{NaOH}$ , la película pasiva del hierro está formada por la superposición de una capa interna y una capa externa.

La capa interna, de menor espesor, actúa como capa barrera, y su espesor es proporcional al potencial de electroformación.

La electroreducción de la capa interna a  $\text{Fe}^{(0)}$  involucra dos reacciones paralelas y, probablemente, la formación de un producto que se incorpora a la capa externa.

La capa interna está fuertemente deshidratada y sus índices ópticos corresponderían a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

A potenciales negativos, del orden de los que corresponden a la descarga de hidrógeno en la solución, la capa interna es completamente electroreducida.

La capa externa se comporta como una estructura porosa, cuyo espesor aumenta con el ciclado de potencial.

Se puede pensar en la capa externa como una película muy porosa, probablemente de Fe(OH)<sub>2</sub>, conteniendo considerable cantidad de electrolito en su interior, resultando una estructura "gelatinosa", como la que se forma cuando se depositan hidróxidos sobre sustratos inertes.

La cupla Fe<sup>(III)</sup> / Fe<sup>(II)</sup> en la capa externa se comporta como una reacción relativamente reversible.

La acumulación de carga en mayor y la capa externa es más compacta, en solución de NaOH que en solución de Ca(OH)<sub>2</sub>. Las características de la capa externa probablemente dependen del grado de hidratación del catión incorporado en su estructura desde la solución.

Los potenciales de picado medidos en soluciones de pH = 12,6, en presencia de distintas concentraciones del ión cloruro, son más positivos en Ca(OH)<sub>2</sub> que en NaOH, mostrando el efecto inhibitor del ión Ca<sup>2+</sup>. Sin embargo no se observan cambios en la respuesta voltamétrica de la capa pasivante compuesta formada.

La película pasiva tiene una respuesta en EIE compleja, que en su forma más general puede ser representada por la ecuación de transferencia

$$Z_T(j\omega) = R_{11} + 1/(j\omega C_1)^{u_1} + \{ R_1 + [(j\omega C_2)^{u_2} + (R_2 + Z_0)^{-1}]^{-1} \}^{-1}$$

Donde los símbolos utilizados tienen el significado ya descrito en el capítulo 7.

Los procesos de transferencia de carga representados en esta ecuación están asociados principalmente a procesos redox de los óxidos-hidróxidos de hierro presentes en la película pasiva, y más que a la disolución anódica del hierro.

Las altas capacidades medidas en la película pasiva, a potenciales anódicos, están relacionados a la acumulación de carga en la película pasivante a través de la reacción Fe<sup>(III)</sup> / Fe<sup>(II)</sup>.



Los procesos difusionales medidos corresponden a difusión en la película pasivante y no en el electrolito. El coeficiente calculado en las medidas a circuito abierto,  $D = 2 \cdot 10^{-16}$  cm/s , tiene un valor muy cercano al que corresponde a la difusión de un ion, moviéndose a través de una película de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de  $\approx 30$  Å de espesor. Éste es el espesor calculado con elipsometría para la capa interna.

Sólo en condiciones muy específicas de medida, la respuesta en EIE puede ser utilizada para determinar la resistencia de polarización y calcular directamente una velocidad de corrosión que sea extrapolable a la corrosión del acero en concreto.

## *Bibliografía*

- 1.-Uhlig, H. H., *Chem. Eng. News* **24**, 3154 (1946).
- 2.-Kolotykin, M. Z., *Elektrochem. Soc.* , **106**, 1 (1959).
- 3.-Frumkin, A., *Vsp. Kchim.*, **24**, 933 (1955).
- 4.-Uhlig, H. H., *Corros. Sci.*, **7**, 325 (1967).
- 5.-Müller W. J., *Elektrochem.* **33**, 401 (1927).
- 6.-Vetter, K. J., *Electrochim. Acta*, **16**, 1923 (1971).
- 7.-Sato, N., in *Passivity of Metals*, The Electrochemical Society Inc., New Jersey (1978).
- 8.-Vilche J. R. and Arvia A. J., *Acta Cient. Venez.* **31**, 408 (1980).
- 9.-Heusler K. E., in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements* (Editada por Bard J. A.), Vol.9A, pp.229-381. Marcel Dekker, New York (1982).
- 10.-Schrebler Guzmán, R. S., Vilche J. R. and Arvia A. J., *Electrochim. Acta* **24**, 395 (1979); *J. Appl. Electrochem.* **11**, 551 (1981).
- 11.-Mac Donald D. D. and Roberts R., *Electrochim. Acta* **23**, 781 (1978).
- 12.-Poa D. S., Miller J. F. and Yao N. P., Ext. Abs. 164<sup>th</sup> Meet. *Electrochem. Soc.*, Washington, pp.17-18 (1983).
- 13.-Stepina T. G. and Iofa Z. A., *Elektrokhimiya* **15**, 151 (1979).
- 14.-Vela M. E., Vilche J. R. and Arvia A. J., *J. Appl. Electrochem.* **16**, 490 (1986).
- 15.-Wieckowski A. and Ghali E, *Electrochim. Acta* **30**, 1423 (1985).
- 16.-Muralidharan V. S. and Veerashanmugamani M., *J. Appl. Electrochem.* **15**, 675 (1985).
- 17.-Schrebler Guzmán R. S., Vilche J. R. and Arvia A. J., *J. Appl. Electrochem.* **11**, 551 (1981).
- 18.-Zerbino J. O., Vilche J. R. and Arvia J.R., *J. Appl. Electrochem.* **11**, 703 (1981).
- 19.-Sarasola C., Fernández T and Jiménez Y., *Electrochimica Acta* **33**, 1295 (1988).
- 20.-Jayalakshmi M. and Muralidharan V. S., *Corrosion* **48**, 918 (1992).
- 21.-Amaral S. T., Muller I. L. and Agostini Martini M., *J. Braz. Chem. Soc.* **6**, 71 (1995).

- 22.-Hinatsu J, T., Graydon W. F. and Foulkes F. R., *J. Applied Electrochem.* **21**, 425 (1991).
- 23.-McKubre M. C. H. and Madou M. J., *Ext. Abs. 163<sup>rd</sup> Meet. Electrochem. Soc.*, San Francisco, pp 81-82 (1983).
- 24.-Haiyan Zhang and Su-Moon Park, *J. Electrochem. Soc.* **141**,718 (1994).
- 25.-Wilinski J., Flis J. and Kedezierzawski P., *Br. Corros. J.* **25**, 184 (1990).
- 26.-Ojefors L., *J. Electrochem. Soc.* **123**,1691 (1976).
- 27.-Olefjord I., J., *Appl. Electrochem.* **5**, 145 (1975).
- 28.-Haupt S., Calinski C., Collisi U., Hoppe H. W., Speckmann H. D. and Strehblow H. H., *Surf. Interf. Anal.* **9**. 357 (1986).
- 29.-Nueugebauer H.,Nauer G., Brinda-Konopik N. and Gidaly G., *J. Electroanal. Chem.* **122**, 381 (1981).
- 30.-Geronov Y., Tomov T. and Georgiev S. J., *Appl. Electrochem.* **5**, 351 (1975).
- 31.-Froelicher M., Hugot-Le Goff A.,Pallota C., Dupeyrat R. and Mason M. en *Passivity of Metals and Semiconductors* (Editado por Froment M.), pp.101-105, Elsevier, Amsterdam (1983).
- 32.-O'Grady W. E., *J. Electrochem. Soc.* **127**, 555 (1980).
- 33.-Beden L., Crouigneau P., Beden B. and Lamy C., *J. Electroanal. Chem.* **405**, 241 (1996).
- 34.- Gutiérrez C. and Martinez M. A., *J. Electrochem. Soc.* **133**,1873 (1986).
- 35.-Froelicher M., Hugot-Le Goff A. and Jovanicevic V., en *Passivity of Metals and Semiconductors* (Editada por Froment M.), pp.85-88, 491-495, Elsevier, Amsterdam (1983).
- 36.-Drazic D. M. and Hao C. S., *Electrochim. Acta* **27**, 1409 (1982).
- 37.-Stepina T. G., Iofa Z. A., Kasatkin E. V., Shepelin V. A. and Safonov V. A., *Elektrokhimiya* **16**, 1884 (1980).
- 38.-Burststein G. T. and Ashley G. W., *Corrosion* **39**, 241 (1983).
- 39.-Oranowska H. and Szklarska-Smialowska Z., *Corros. Sci.* **21**, 735 (1981).
- 40.-Kozlowski W. And Szklarska-Smialowska A., *J. Electrochem. Soc.* **131**, 234,499,723 (1984).

- 41.-Ord J. L. and DeSmet D. J., *J. Electrochem. Soc.* **113**, 1253 (1966); **118**, 206 (1971); **123**, 1876 (1976).
- 42.-Huang Z.Q. and Ord J.L., *J. Electrochem. Soc.* **132**, 24 (1985).
- 43.-Sato N., Kudo K.y Noda T., *Electrochim. Acta* **16**, 447 (1971).
- 44.-Nishimura R. and Kudo K., *Surface Science* **96**, 413 (1988).
- 45.-Brusic V., Genshaw M. and Cahan B., *J. Opt. Soc.* **9**, 1634 (1970).
- 46.-Bockris J. O., Genshaw M. and Brusic V., *Symp. Faraday Soc.* **4**, 177 (1970).
- 47.-Zakroczymski T., Fan C. J. and Sklarska-Smialowska Z, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 2862 (1985).
- 48.-Alvarez M. G. and Galvele J. R., *Corros. Sci.* **24**, 27 (1984).
- 49.-Yuan-Tung Chin and Cahan B. D., *J. Electrochem. Soc.* **139**, 1432 (1992).
- 50.-Juanto S., Zerbino J. O., Vilche J. R. and Arvia A. J., *en Surfaces, Inhibition and Passivation* (Editada por McCafferty E. and Brodd R. J.), pp.226-238, The Electrochemical Society, Pennington, NJ (1986).
- 51.-Henriksen J. F., *Corros. Sci.* **20**, 1241 (1980).
- 52.-Zakroczymski T., Fan C. J. and Sklarska-Smialowska Z, *J. Electrochem. Soc.* **132**,2868 (1985).
- 53.-Juanto S., Zerbino J. O., Miguez M. I., Vilche J. R. and Arvia A. J., *Electrochim. Acta* **32**,1743 (1987).
- 54.-Armstrong R. D. y Edmondson K., *Electrochimica Acta* **18**, 937 (1973).
- 55.-Chao C. Y., Lin L. F. y Macdonald D. D., *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1187 (1981).
- 56.-Chao C. Y., Lin L. F. y Macdonald D. D., *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1194 (1981).
- 57.-Chao C. Y., Lin L. F. y Macdonald D. D., *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1874 (1982).
- 58.-Keddarn M., Rosa Mattos O. y Takenouti H., *J. Electrochem. Soc.* **128**, 257 (1981).
- 59.-Keddarn M., Rosa Mattos O. y Takenouti H., *J. Electrochem. Soc.* **128**, 266 (1981).
- 60.-Boah J. K., Somuah S. K., and Le Blanc P., *Corrosion* **46**, 153 (1990).
- 61.-Wang C., *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1801 (1981).
- 62.-Frateur I., Deslouis C., Orazem M. E. y Tribollet B., *Electrochimica Acta.* **44**, 4345 (1999).

- 63.-Agarwal P. y Orazem M. E., *J. Electrochem Soc.* **139**, 1917 (1992).
- 64.-Bousselmi L., Fiaud C., Tribollet B. y Triki E., *Electrochimica Acta* **44**, 4357 (1999).
- 65.-Battaglia V. y Newman J., *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1423 (1995).
- 66.-Jafar M.I., Dawson J. L. y Gareth John D., *Electrochemical Impedance ASTM STP 1188*, 384 (1993).
- 67.-Pang J., Briceno A. y Chander S., *J. Electrochem. Soc.* **137**, 3447 (1990).
- 68.-Flis J. y Zakroczymski T., *J. Electrochem. Soc.* **143**, 2458 (1996).
- 69.-Amaral S. T. y Muller I. L., *Corrosion* **55**, 17 (1999).
- 70.-Sfaira M., Srhiri A., Keddou M. y Takenouti H., *Electrochimica Acta* **44**, 4395 (1999).
- 71.-Bard A. J. and Faulkner L. R., *Electrochemical Methods*, Jhon Wiley & Sons, New York (1980).
- 72.-Vilche J. R., *Metalurgia Moderna* **5**, 4 (1993).
- 73.-Srinivasan S. and Gileadi E., *Electrochimica Acta* **11**, 321 (1966).
- 74.-Sustersic M. G., Zerbino J. y Arvia A. J., *Anales Asoc. Quim. Argentina* **65**, 127 (1977).
- 75.-Calandra A. J., Tacconi N. R., Pereiro R. and Arvia A. J., *Electrochimica Acta* **19**, 901 (1974).
- 76.-Cahan B. D. and Chen C. T., *J. Electrochem. Soc.* **129**, 17 (1982).
- 77.-Cahan B. D. and Chen C. T., *J. Electrochem. Soc.* **129**, 474 (1982).
- 78.-Feliu S., Gonzales J., Andrade C. y Feliu V., *Corrosion Sci.* **26**, 971 (1986).
- 79.-Macagno V. A., Vilche J. R. and Arvia A. J., *J. Appl. Electrochem.* **11**, 417 (1981).
- 80.-Albani O. A., Zerbino J. O., Vilche J. R. and Arvia A. J., *Electrochim. Acta* **11**, 1403 (1986).
- 81.-Zerbino J. O., Bulhoes O. L., Juanto S., Miguez M. I., Vilche J. R. and Arvia A. J., *Thin Solid Films* **233**, 74 (1993).
- 82.-Pourbaix, Marcel *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, pag. 307-321, NACE, Houston (1966).

- 83.-McCracking F. L., *Nat. Bur. Stand. Tech. Note 479*, U. S. Gov. Printing Office, Washington (1969).
- 84.-Nicholson R. S. and Shain I., *Analytical Chemistry*, **36**, 706 (1964).
- 85.-Viefhaus H. and Janik-Czachor M., *Werkst. Korros.* **28**, 219 (1977).
- 86.- Kaneko K. Serizawa M., Ishikawa T. and Inouye K, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **48**, 1764 (1975).
- 87.-Kaneko K. and Inouye K, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **47**, 1139 (1974);**49**,3689 (1974); **52**,315 (1979).
- 88.- Kaneko K., Inoue N. and Ishikawa T., *J. Phys. Chem.* **93**, 1988 (1989).
- 89.-Aspnes D. E., *Handbook of Optical Constants of Solids*, Ch.5, p 89, Academic Press, New York (1985).
- 90.-Vilche J. R. and Arvia A. J., *Acta Cient. Venezolana* **31**, 408 (1980).
- 91.-Galindo M. C., Martins M. E., Vilche J. R. and Arvia A. J., *J. Appl. Electrochem.* **20**, 102 (1990).
- 92.-Real S. G., Vilche J. R. and Arvia A. J., *Anales Asoc. Quim.Arg.*, **67**, 153 (1977).
- 93.-Jovanicicevic V., Bockris J. O'M., Carbajal J. L., Zelenay P. and Mizuno T., *J. Electrochem. Soc.* **133**, 2219 (1986).
- 94.-Stratfull R. F., *Corrosion* **43**, 483 (1987).
- 95.-Yonezawa T., Ashworth and Procter R. P. M., *Corrosion* **44**, 489 (1988).
- 96.-Nishimura R. and Sato N., *Proceeding of the 9<sup>th</sup> International Congress on Metals Corrosion* (ICMC,jul.1984,Toronto), Vol1, pp.96-101, National Research Council of Canada, Ottawa )1984).
- 97.-Pang J., Briceno A. y Chander S. *J. Electrochem. Soc.* **137**, 3447 (1990)
- 98.-Sfaira M., Srhiri A., Keddami M. y Takenouti H. *Electrochimica Acta* **44**, 4395 (1999).
- 99.-Amaral S.T. y Muller I.L. *Corrosion* **55**, 17 (1999).
- 100.-West R.C., *Handbook of Chemistry and Physics*, 17<sup>th</sup> edn., CRC Press. Boca Raton, FL (1987).

