

Capítulo 1

Aspectos cinéticos de la corrosión y fenómenos de pasividad

María Criado,¹ Santiago Fajardo,¹ Benjamín Valdez,² José María Bastidas¹

¹ Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), CSIC, Avenida Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, España.

² Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California (UABC), Boulevard Benito Juárez y Calle Normal, 21280 Mexicali, Baja California, México.

mcriado@icmm.csic.es,
bastidas@cenim.csic.es

s.fajardo@cenim.csic.es,

benval@uabc.edu.mx,

Doi: <http://dx.doi.org/10.3926/oms.141>

Referenciar este capítulo

Criado M, Fajardo S, Valdez B, Bastidas JM. *Aspectos cinéticos de la corrosión y fenómenos de pasividad*. En Valdez Salas B, & Schorr Wiener M (Eds.). *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial*. Barcelona, España: OmniaScience; 2013. pp. 11-32.

1. Aspectos cinéticos de la corrosión

1.1. Polarización y tipos de polarización

El concepto de polarización.- La variación de potencial por el paso de una densidad de corriente (i) se conoce como polarización. Una curva de polarización es la representación del potencial (E) frente al logaritmo de la densidad de corriente ($\log(i)$). La diferencia de potencial de polarización entre el ánodo y el cátodo es la fuerza electromotriz (FEM) de la pila de corrosión. La corriente en el potencial de corrosión (E_{corr}), se define como corriente de corrosión (I_{corr}) del sistema. La Figura 1 muestra la curva de polarización obtenida utilizando acero al carbono en ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1,0 N, a temperatura de 30°C. La Figura 1 incluye, también, el diagrama de Evans (línea discontinua) obtenido a partir de la curva de polarización.

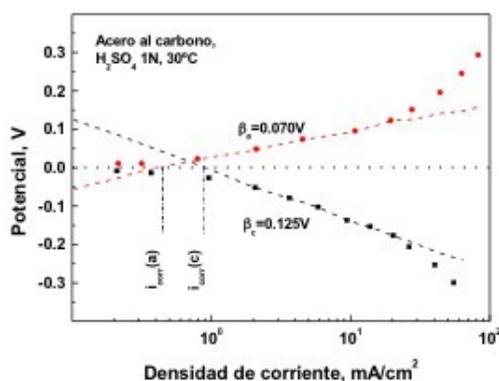


Figura 1. Curva de polarización del acero al carbono en ácido sulfúrico 1 N a 30 °C y diagrama de Evans (línea discontinua)

El diagrama de Evans de la Figura 2 muestra el concepto de polarización de la pila de corrosión. Los potenciales en circuito abierto ($E_{c,oc}$) y ($E_{a,oc}$) son los potenciales del cátodo y del ánodo, respectivamente. En el potencial en circuito abierto el único flujo de corriente es la corriente de intercambio (i_0). La i_0 es la cantidad de cargas que llegan o abandonan la superficie del electrodo, cuando éste alcanza el equilibrio dinámico.^{1,2}

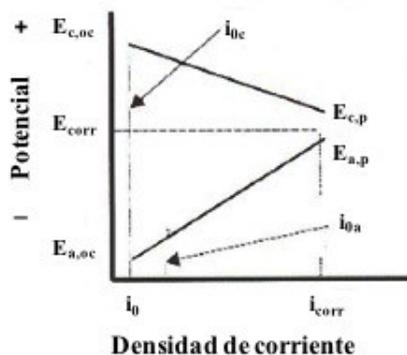


Figura 2. Diagrama de Evans concepto de polarización de una pila de corrosión. $E_{c,oc}$ es el potencial catódico en circuito abierto; $E_{a,oc}$ es el potencial anódico en circuito abierto; E_{corr} es el potencial de corrosión; i_0 es la densidad de corriente de intercambio; e i_{corr} es la densidad de corrosión

Polarización de resistencia.- La polarización de resistencia (η_{RE}) (V), también llamada polarización óhmica, se origina en cualquier caída óhmica (IR) en la inmediata vecindad del electrodo, por la formación de capas de precipitados sobre la superficie del electrodo, que impiden el paso de la corriente.

Polarización de activación.- La polarización de activación (η_{AC}) (V) se relaciona con la energía de activación necesaria para que la reacción de electrodo se verifique a una velocidad dada y es el resultado de la barrera de energía en la interfase metal/electrólito. El fenómeno plantea una relación E vs. i no lineal, de tipo semilogarítmico, E vs. $\log(i)$, descrito por Tafel, en 1906, Ecuación 1:

$$\eta_{AC} = \pm \beta \log(i) \quad (1)$$

donde β es la pendiente de Tafel (mV) ($+\beta$ es la pendiente anódica y $-\beta$ es la pendiente catódica), e i es la densidad de corriente (A/cm^2). La β es positiva cuando el sentido de la corriente es del electrodo al electrólito y la β es negativa cuando el sentido de la corriente es del electrólito al electrodo. La Figura 3 muestra la rama catódica de una curva de polarización controlada por activación. Se observa que se define una i_0 de $1,0 \times 10^{-6} A/cm^2$ y una β de -120 mV. El valor de la pendiente de Tafel depende de la reacción electroquímica, de la superficie del electrodo y del electrólito.

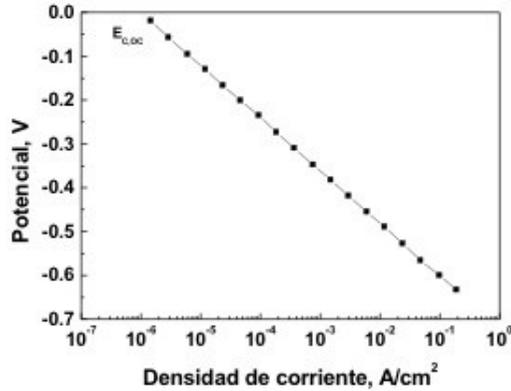


Figura 3. Curva de polarización catódica de acero al carbono en ácido sulfúrico 1 N con control de activación (η_{ac})

Polarización de concentración. La polarización de concentración (η_{co}) (V) es la variación del potencial de un electrodo debido a cambios de concentración en la inmediata vecindad del electrodo, motivados por el flujo de corriente. La variación del potencial, así originada, se deduce de la ecuación de Nernst, Ecuación 2:¹

$$\eta_{co} = 2,303 \left(\frac{RT}{nF} \right) \log \left(\frac{C_i}{C_0} \right) \quad (2)$$

donde R es la constante de los gases ideales (8,314 J/K mol), T es la temperatura absoluta (K), n es el número de electrones que intervienen en la reacción, F es la constante de Faraday ($9,649 \times 10^4$ C/mol), C_i y C_0 son, respectivamente, las concentraciones efectivas de las especies que participan en la reacción en la inmediata vecindad del electrodo y del electrólito. La Figura 4 muestra la influencia de la densidad de corriente límite (i_l) de difusión ($i_l = 3,0725 \times 10^{-3}$ A/cm²) sobre la η_{co} .

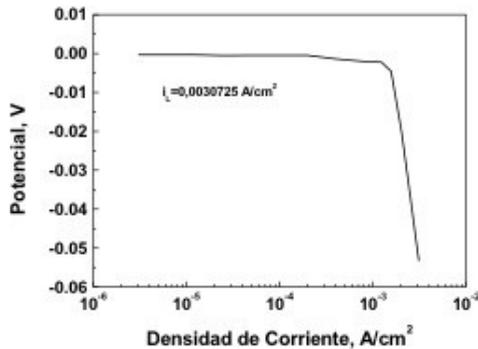


Figura 4. Curva de polarización catódica de acero al carbono en ácido clorhídrico 1 N con control de concentración (η_{co}), la intensidad límite de difusión (i_l) es $3,0725 \times 10^{-3}$ A/cm²

Tiene interés analizar la situación en la que η_{ac} y η_{co} actúan de forma combinada, la polarización total (η_{total}) es la suma de η_{ac} y η_{co} . Si se aplica una densidad de corriente de protección a una estructura y suponiendo la existencia de una sola reacción catódica, al principio, la velocidad de reacción es relativamente lenta, los reactivos son abundantes y los productos de reacción se mueven con facilidad. Por tanto, la reacción catódica está controlada por activación (η_{ac}). Sin embargo, con el aumento de la corriente de protección aplicada, la velocidad de reacción continúa aumentando hasta que la disponibilidad de reactivos disminuye, y los productos de reacción comienzan a precipitar. En esta situación, la η_{co} controla el proceso, y la corriente se aproxima a la i_L de difusión.

La Figura 5 muestra el efecto combinado de η_{ac} y η_{co} ($i_L=3,0725 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$).

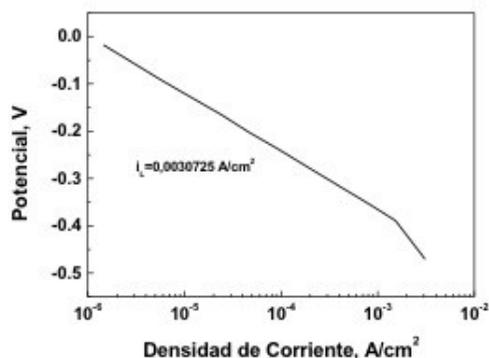


Figura 5. Curva de polarización catódica de acero al carbono en ácido cítrico 1 N mostrando el efecto combinado de activación η_{ac} y de concentración η_{co} la intensidad límite de difusión (i_L) es $3,0725 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$

En procesos controlados por η_{co} es útil utilizar un electrodo de disco rotatorio (RDE), en el que la intensidad límite de difusión (i_L) depende de la velocidad de giro del electrodo (ω) según el modelo de Levich definido por la Ecuación 3:¹

$$i_L = \frac{0,620 n F A D^{2/3} C \sqrt{\omega}}{\nu^{1/6}} \quad (3)$$

donde ω es la velocidad de giro del electrodo (rpm), A es la superficie del electrodo, D el coeficiente de difusión (cm^2/s) y ν es la viscosidad (V/s), los demás parámetros se han definido anteriormente. La Figura 6 muestra un diagrama de Levich (i_L vs. $\sqrt{\omega}$), se observa que a baja velocidad de giro del electrodo existe una relación lineal entre i_L y $\sqrt{\omega}$. Posteriormente, a medida que la velocidad de giro aumenta, se define un rellano en el que la i_L es independiente de ω . La Figura 7 muestra la variación de la desviación estándar del ruido electroquímico (fluctuaciones de potencial) frente a la raíz cuadrada de la velocidad de giro de un electrodo de acero al carbono en ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 N.³ Se observa cómo a medida que aumenta la velocidad de giro, aumenta el nivel de ruido, mostrando a bajas velocidades comportamiento lineal que se puede asimilar a un comportamiento de Levich (i_L vs. $\sqrt{\omega}$). La técnica electroquímica acabada de introducir, ruido electroquímico (1/f), se define como la fluctuación del potencial o de la corriente de un metal que se corroe sin introducir modificación externa, solo “escuchando el sistema”. Posteriormente, con el adecuado tratamiento numérico de las fluctuaciones se interpretan los datos de ruido. Es habitual pasar la información existente,

por ejemplo, de la variable tiempo a la variable frecuencia y obtener el espectro de ruido (dB vs. frecuencia). Por desgracia, se desconoce el origen del fenómeno de las mencionadas fluctuaciones, lo que pone a esta “prometedora técnica” en una situación de debilidad.

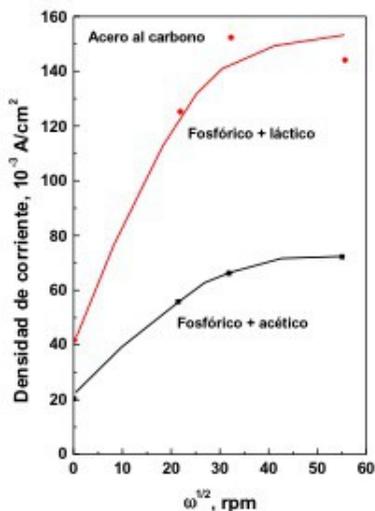


Figura 6. Variación de la densidad de corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad de giro del electrodo (ω), modelo de Levich, del acero al carbono en presencia de los ácidos fosfórico, acético y láctico

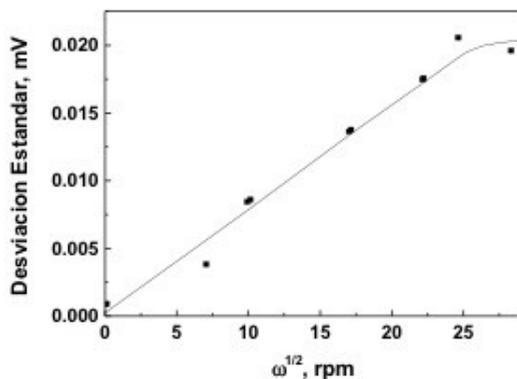


Figura 7. Relación entre el nivel de ruido (expresado como desviación estándar) y la raíz cuadrada de la velocidad de giro del electrodo de acero al carbono en presencia de ácido sulfúrico 1 N

1.2. Determinación de la velocidad de corrosión mediante corriente continua

La determinación de la velocidad de corrosión, como densidad de corriente de corrosión, se puede realizar de dos formas distintas:^{2,4} (1) Mediante el trazado de las curvas de polarización y definir la intersección, por extrapolación de las pendientes anódica y catódica, en la zona correspondiente a la polarización de activación (η_{ac}); y (2) mediante la medida de la pendiente

de la curva de polarización en las proximidades del potencial de corrosión (E_{corr}), término conocido como resistencia de polarización lineal (R_p) definido por la Ecuación 4:

$$\frac{1}{R_p} = \left(\frac{di}{dE} \right)_{E \rightarrow 0} \quad (4)$$

La R_p o, mejor aún, su inversa (la conductancia) se puede utilizar directamente como parámetro estimativo de la densidad de corrosión o bien como medio para calcular el valor de la i_{corr} a partir de la Ecuación 5:

$$i_{corr} = \left(\frac{di}{dE} \right)_{E \rightarrow 0} \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad (5)$$

donde β_a y β_c son las pendientes anódica y catódica, respectivamente.

1.3. Determinación de la velocidad de corrosión mediante impedancia

En general, la técnica de impedancia (EIS) permite cuantificar los tres parámetros que definen un proceso de corrosión: (1) la velocidad de corrosión, mediante la determinación de la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) ($\Omega \text{ cm}^2$) o, también, R_p , como se le denomina habitualmente en similitud con el método R_p de corriente continua; (2) la capacidad de la doble capa electroquímica (C_{dl}) (F/cm^2) de la interfase metal/medio acuoso; y (3) el transporte de masa, coeficiente de difusión de Warburg (σ_w) ($\Omega \text{ cm}^2/\text{s}^{1/2}$).

En la práctica, el valor de R_p se determina mediante el valor del diámetro del semicírculo en un diagrama de Nyquist (Z' vs. Z'' : $Z = Z' + jZ''$). El valor de C_{dl} se determina mediante la Ecuación 6:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f Z''_{m\acute{a}x}} \quad (6)$$

donde f es la frecuencia aplicada (Hz) del punto del semicírculo en el que la parte imaginaria de la impedancia es máxima ($Z''_{m\acute{a}x}$) en un diagrama de Nyquist, y 2π es la constante de conversión habitual.⁵ El valor de σ_w se determina de los puntos definidos a baja frecuencia que forman un ángulo de 45° con la parte real de la impedancia, en un diagrama de Nyquist, las llamadas "colas de difusión".

De forma general y desde un punto de vista de corrosión, las medidas de impedancia se obtienen en el E_{corr} . Posteriormente, se interpretan mediante la utilización de un circuito eléctrico equivalente (CEEq) que simula los datos experimentales obtenidos. Básicamente, hay tres CEEq de interés en corrosión: (a) el circuito de Randles con una constante de tiempo,⁶ (b) el circuito propuesto por Mikhailovskii et al. con dos constantes de tiempo,⁷ y (c) la utilización de una línea de transmisión.⁸

a) Circuito de Randles. Utilizando el circuito eléctrico equivalente propuesto por Randles de la Figura 8a), para simular la interfase metal/electrólito,⁶ se puede observar que el potencial a través de dicha interfase es combinación del condensador definido por la doble capa electroquímica (C_{dl}) (en general, C_{dl} es del orden de $10\text{-}90 \mu\text{F/cm}^2$), en paralelo con la resistencia de polarización (R_p) (proceso de corrosión), ésta en serie con la impedancia de Warburg (Z_w) consecuencia de los productos precipitados sobre el electrodo (transporte de masa) y todo ello en serie con la resistencia del electrólito (R_s). Este circuito se utiliza en sistemas sencillos caracterizados por una sola constante de tiempo (τ) definida por el producto de C_{dl} por R_p ($\tau = C_{dl} R_p$).⁹

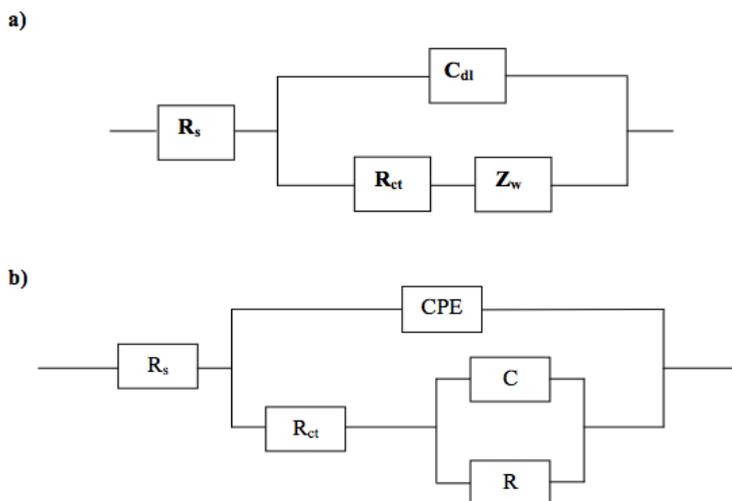


Figura 8. (a) Circuito eléctrico equivalente de Randles para modelar la interfase metal/electrólito. R_s es la resistencia del electrólito; C_{dl} es la doble capa electroquímica; R_{ct} es la resistencia de polarización; y Z_w es la resistencia de los productos formados sobre el electrodo (difusión). (b) Circuito eléctrico equivalente de Mikhailovskii et al. para modelar la interfase metal/recubrimiento/electrólito. R_s es la resistencia del electrólito; CPE es la capacidad del recubrimiento protector; R_{ct} es la resistencia del recubrimiento protector; C es la doble capa electroquímica; y R es la resistencia de polarización

b) Circuito de Mikhailovskii et al. La Figura 8b) muestra el circuito equivalente propuesto por Mikhailovskii et al. para un electrodo con un recubrimiento protector o la existencia de algún tipo de precipitado sobre el mismo.⁷ Consta de dos constantes de tiempo, una a elevadas frecuencias (τ_1) que caracteriza al sistema electrodo/recubrimiento ($\tau_1 = C_{dl} R_{ct}$), C_{dl} es la capacidad del recubrimiento y R_{ct} es la resistencia del recubrimiento (poros y defectos), y otra a bajas frecuencias (τ_2) que caracteriza al sistema electrodo/medio acuoso ($\tau_2 = CR$) (proceso de corrosión), y es consecuencia de que el recubrimiento presenta poros o defectos a través de los cuales el electrólito accede hasta la base del electrodo. Este circuito es similar al circuito de Randles pero, adicionalmente, incluye un segundo circuito en serie con la resistencia del recubrimiento (R_{ct}) y que consta de una capacidad (C) en paralelo con una resistencia (R).¹⁰

c) Línea de transmisión. En situaciones más complicadas el circuito eléctrico equivalente utilizado es el definido por una línea de transmisión. Por ejemplo, Park y Macdonald utilizan una línea de transmisión para interpretar los datos de impedancia de un electrodo constituido por poros con forma cilíndrica,⁸ el crecimiento de una capa de magnetita sobre acero. Park y Macdonald⁸ utilizan la línea de transmisión uniforme propuesta por De Levie,^{11,12} en la que la impedancia de un poro (Z_{poro}), de longitud L (profundidad del poro) está dada por la Ecuación 7:

$$Z_{poro} = \sqrt{R_s Z} \coth \left(L \sqrt{\frac{R_s}{Z}} \right) \quad (7)$$

donde R_s es la resistencia dentro del poro, y Z es la impedancia de la interfase electrodo/electrólito a lo largo de la pared del poro. Si en el intervalo de frecuencias de interés, la longitud de penetración de la señal eléctrica aplicada (λ) es muy pequeña frente a la longitud del poro ($L > \lambda$), éste se comporta como si tuviera longitud infinita, la Ecuación 7 queda reducida

a $Z_{poro} = \sqrt{R_s Z}$, dado que: $\coth(L\sqrt{R_s/Z}) \approx 1$.¹³ Park y Macdonald⁸ suponen que la impedancia del material electrodico (Z_m) esta definida por una resistencia (R_m): $Z_m \approx R_m$, y que la impedancia de la interfase electrodo/electrolito en la base del poro (Z_u) tiene un valor finito. Bajo estos supuestos, la impedancia del poro (Z_{poro}) del modelo de línea de transmisión uniforme descrito por De Levie^{11,12} está dada por la Ecuación 8:

$$Z_{poro} = \frac{R_m R_s}{R_m + R_s} L + \frac{2R_m R_s \sqrt{\gamma + \sqrt{\gamma(R_m^2 + R_s^2)}} C + S\gamma R_s^2}{\sqrt{\gamma(R_m + R_s)}(S\sqrt{\gamma} + C\gamma)} \quad (8)$$

Donde $C = \cosh(L\sqrt{\gamma})$, $S = \sinh(L\sqrt{\gamma})$, y $\gamma = \frac{R_m + R_s}{Z}$.

Una vez determinado el valor de R_p , mediante corriente continua o alterna, se supone, como una aproximación, que R_p es inversamente proporcional a la densidad de corrosión (i_{corr}), de acuerdo con Stern-Geary, Ecuación 9:¹⁴

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (9)$$

donde $B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)}$. Posteriormente y asumiendo que el material se corroe de forma uniforme en toda su superficie (corrosión generalizada), mediante la ley de Faraday se calcula la pérdida de masa (penetración) por corrosión (mm/año): $W_e = \frac{M_a i t}{Fn}$ donde W_e es la pérdida de masa; M_a es el peso atómico; i es la densidad de corriente; t es el tiempo; F es la constante de Faraday; y n el número de electrones del proceso de corrosión. Por ejemplo, el cobre en ácido cítrico 0,1 M tiene una $R_p \approx 4780 \Omega \text{ cm}^2$, una constante $B=29 \text{ mV}$ y para un tiempo de ensayo de 96 horas, la pérdida de masa por corrosión es $\approx 69 \text{ mg/dm}^2$.

1.4. Aplicación de las medidas de capacidad

A continuación se analizan tres ejemplos de aplicación de las medidas de capacidad (C) en los estudios de corrosión.

(1) Determinación del poder de captación de agua (water uptake) de un recubrimiento de pintura aplicado sobre un material metálico. De acuerdo con el modelo empírico de Brasher-Kingsbury,¹⁵ definido por la Ecuación 10, permite calcular el poder de captación de agua:

$$V_{H_2O} = \frac{\log(C_t/C_{t=0})}{\log 80} \times 100 \quad (10)$$

donde V_{H_2O} es el porcentaje del volumen de agua absorbida, C_t es la capacidad para un tiempo t , y $C_{t=0}$ es la capacidad al comienzo del ensayo (tiempo cero de exposición). La capacidad de un recubrimiento es función de la frecuencia aplicada, como se muestra en la Ecuación 6.

Se podría indicar que la Ecuación 10 se ha deducido suponiendo: una relación lineal entre la permitividad (ϵ) (F/m) del sistema polímero/agua en componentes puros, (b) una distribución aleatoria del agua en el polímero, y (c) una relación lineal entre ϵ y la capacidad (C). Finalmente, es posible obtener una expresión para el cálculo del coeficiente de difusión (D) (cm^2/s) del agua en el polímero, la Ecuación 11 permite calcular D para un comportamiento ideal de Fick.¹⁶

$$\frac{\log C_t - \log C_0}{\log C_\infty - \log C_0} = \frac{2\sqrt{t}}{L\sqrt{\pi}} \sqrt{D} \quad (11)$$

donde C_∞ es la capacidad en el equilibrio; L el espesor del polímero, los demás parámetros se han definido anteriormente.

La porosidad de un recubrimiento se puede determinar a partir de la Ecuación 12 empírica propuesta por Elsener et al.:¹⁷

$$P = \left(\frac{R_{p,m}}{R_p} \right) \times 10^{\left(\frac{\Delta E_{corr}}{\beta_a} \right)} \quad (12)$$

donde P es la porosidad total del recubrimiento, $R_{p,m}$ la resistencia de polarización del material base, R_p la resistencia de polarización, ΔE_{corr} la diferencia entre los potenciales de corrosión, y β_a la pendiente anódica de Tafel del material base.

(2) Un segundo ejemplo de aplicación de las medidas de capacidad consiste en la determinación de la carga de una superficie metálica (zeta potencial, ξ) mediante el concepto del potencial de cero carga (E_{pzc}) (potential of zero charge, PZC) y su aplicación, por ejemplo, en el estudio del mecanismo de actuación de un inhibidor de corrosión. A partir de las curvas de capacidad frente al potencial (C vs. E) y de acuerdo con el modelo de Luo et al.,¹⁸ se determina la carga de la superficie metálica mediante la diferencia entre el E_{corr} y el E_{pzc} ($\xi = E_{corr} - E_{pzc}$). Por ejemplo, hojalata con un tratamiento de conversión utilizando nitrato de cerio ($Ce(NO_3)_3$), en presencia del inhibidor de corrosión 2-butoxietanol, en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a temperatura ambiente, el valor de ξ es: $\xi = -0,474 V_{ECS} - (\approx -0,950 V_{ECS}) \approx +0,203 V_{ECS}$. Este resultado indica que la hojalata, en estas condiciones experimentales, está cargada positivamente en el E_{corr} . Por otra parte, teniendo en cuenta que el momento dipolar del 2-butoxietanol es 1,6 D,¹⁹ se puede concluir que el proceso de inhibición de la corrosión está favorecido por una atracción electrostática entre el 2-butoxietanol y la hojalata. Este mecanismo de inhibición fue corroborado por el modelo de adsorción definido por la ecuación de Frumkin, Ecuación 13:

$$kc = \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp(-f\theta) \quad (13)$$

donde k es la constante de equilibrio termodinámico de la reacción de adsorción dada por la expresión: $k = \left(\frac{1}{55,5} \right) \left[\exp \left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{KT} \right) \right]$, el valor de 55,5 es la concentración de agua en la solución (mol/L), ΔG_{ads}^0 es la energía de adsorción (kJ/mol), y R y T han sido definidas anteriormente; c es la concentración del inhibidor (mol/L); f es el parámetro de interacción electrostática, $f < 0$ indica fuerza de repulsión entre moléculas orgánicas adsorbidas y $f > 0$ fuerza de atracción entre moléculas orgánicas adsorbidas;²⁰ y θ es el grado de recubrimiento de la superficie metálica.

Se podría indicar que el concepto del PZC es muy útil en el estudio del comportamiento de biomateriales. En este campo científico, la metodología utilizada es el "isoelectric point (IEP)", el cual permite estudiar los factores electrostáticos sobre la superficie de un biomaterial.^{21,22} El concepto del IEP se utiliza también en el control de la química del agua en centrales nucleares.²³

También se ha utilizado el parámetro ξ para analizar la influencia del electrólito externo en el flujo electroosmótico inducido por realcalinización en el hormigón armado.^{24,25}

(3) Finalmente, se describe un tercer ejemplo sobre la utilidad de la capacidad (C) en el estudio de las propiedades semiconductoras de una capa pasiva utilizando el modelo de Mott-Schottky (MS) definido por la Ecuación 14:

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{1,41 \times 10^{20}}{\epsilon \epsilon_0 q N_d} \right) \left(E - E_{fb} - \frac{\kappa T}{e} \right) \quad (14)$$

donde ϵ es la permitividad del medio, también llamada constante dieléctrica del semiconductor, en agua pura $\epsilon=80$ F/m, ϵ_0 es la constante de permitividad del vacío ($8,85478717 \times 10^{-12}$ F/m), q la carga elemental ($+e$ para electrones y $-e$ para huecos), N_d es la concentración o densidad ("doping densities") de los portadores de carga (agentes dopantes o impurezas donantes) (cm^{-3}), E_{fb} es el potencial de banda plana ("flat band potencial") (V), E es el potencial aplicado externamente (V), κ es la constante de Boltzmann ($1,38066 \times 10^{-23}$ J/K), y T es la temperatura absoluta (K). Podría ser de utilidad indicar que el concepto de E_{fb} se utiliza como potencial característico de un electrodo para definir sus propiedades semiconductoras. En electrodos metálicos este concepto se utiliza como E_{pzc} . El E_{pzc} indica la posición de la banda de valencia (BV) en una escala de potencial relativa a los niveles de energía del sistema redox, y significa la condición en la que la caída de potencial dentro del electrodo es nula. En un diagrama MS ($\frac{1}{C^2}$

vs. E), la inversa de la capacidad al cuadrado frente al potencial aplicado externamente, una pendiente positiva indica conducción tipo-n (conducción por electrones: "donantes") y una pendiente negativa indica conducción tipo-p (conducción por huecos o vacantes: "aceptores"). Se ha demostrado que en la hojalata con un tratamiento de conversión a base de nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) y en presencia del inhibidor de la corrosión 2-butoxietanol se forma una capa interna de óxido de cerio(IV) (CeO_2) tipo-n (conducción por electrones) y una capa externa de óxido de cerio(III) (Ce_2O_3) tipo-p (conducción por huecos).²⁶

Se debería indicar que hay situaciones, muy frecuentes en la práctica, en las que el diagrama de Nyquist está aplanado y para su interpretación es necesario sustituir la capacidad (C) del CEEq por un elemento de fase constante (constant phase element, CPE), un elemento eléctrico distribuido.²⁷ En estas situaciones es necesario realizar aproximaciones para calcular la capacidad (C). Un CPE es una función empírica de la admitancia definida por: $Y_{CPE} = Y_p (j\omega)^\alpha$, donde Y_p es una constante, número real, independiente de la frecuencia ($\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{(1-\alpha)}$) o ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^\alpha$), el exponente fraccional α es adimensional ($-1 \leq \alpha \leq 1$) y está relacionado con la amplitud de la distribución del tiempo de relajación.^{28,29} En superficies rugosas se habla de "dispersión de la capacidad". La impedancia no es puramente capacitiva, pero la define una función que tiene una forma como si la doble capa (C_{dl}) fuese dependiente de la frecuencia: $C_{dl}(\omega) \propto Y_p(j\omega)^{\alpha-1}$.³⁰ Cuando $\alpha = 0$ el parámetro CPE es una resistencia, $R = 1/Y_p$; cuando $\alpha = 1$ es un condensador, $C_{dl} = Y_p$; y cuando $\alpha = (-1)$ es una inductancia, $L=1/Y_p$. Finalmente, si $\alpha = 0.5$, el CPE se puede escribir como: $Y_{CPE} = Y_p \sqrt{j\omega}$ y el CPE es la admitancia de Warburg.³¹ En este caso, la relación entre el parámetro Y_p y el coeficiente de Warburg (σ_w) es $\sigma_w = \frac{1}{Y_p \sqrt{2}}$. En la bibliografía existen

diferentes aproximaciones para la conversión del parámetro Y_p en el parámetro capacidad (C_{dl}): $C_{dl} = Y_p (\omega''_m)^{\alpha-1}$, donde ω''_m es la frecuencia angular en la cual la parte imaginaria de la

impedancia (Z'') es máxima en un diagrama de Nyquist.^{32,33} Otros autores han propuesto la expresión: $C_{dl} = \sqrt[4]{Y_P (R_{CT})^{1-\alpha}}$.³⁴⁻³⁸

1.5. Transporte de materia

El coeficiente de Warburg (σ_w) ($\Omega \text{ cm}^2/\text{s}^{1/2}$) se define como se indica en la Ecuación 15:

$$\sigma_w = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C \sqrt{D}} \right) \quad (15)$$

donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, n es el cambio de valencia en el proceso redox, F es la constante de Faraday, A es el área de la superficie del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión de la especie controlante (cm^2/s), y C su concentración en el electrólito soporte (mol/L). Utilizando la Ecuación 15 se puede determinar el valor de $C \sqrt{D}$. El valor de n se ha supuesto que es la unidad. Para la difusión en la solución acuosa: $C \sqrt{D} \approx 2 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}^{1/2}$. Finalmente, si se supone que D para una solución acuosa es $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ y que, aproximadamente, un valor tentativo de $C \approx 10^{-6} \text{ mol/L}$ se puede obtener para la concentración de equilibrio de las especies que se están disolviendo en la solución. En otras palabras, si C permanece constante, entonces σ_w solo depende de D . En este supuesto, cuanto mayor sea el valor de σ_w mas impedido estará el proceso de difusión.

1.6. Influencia del oxígeno

Tiene utilidad realizar ensayos en condiciones desairadas para evitar la influencia del oxígeno en el proceso de corrosión. El oxígeno, junto con otros agentes oxidantes, es un reactivo catódico, como resultado disminuye la pendiente de la curva de polarización catódica. El oxígeno, por ejemplo, participa en la reacción de reducción catódica ($2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$) y reduce la polarización. La Figura 9 muestra un diagrama de Evans comparando la rama catódica antes y después de añadir oxígeno al electrólito.

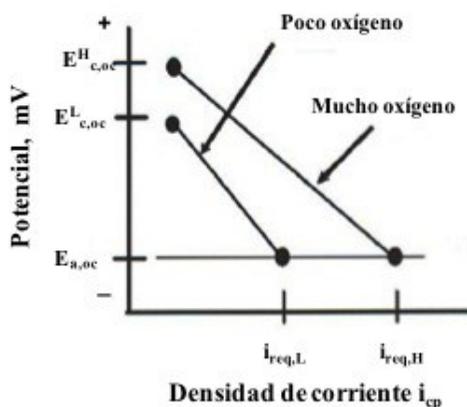


Figura 9. Diagrama de Evans mostrando el efecto del oxígeno en la densidad de corriente. $E^H_{c,oc}$ es el potencial catódico en circuito abierto con elevado oxígeno; $E^L_{c,oc}$ es el potencial catódico en circuito abierto con bajo oxígeno; $E_{a,oc}$ es el potencial anódico en circuito abierto; i_{rel} es la densidad de corriente con bajo oxígeno; e i_{reH} es la densidad de corriente a elevado oxígeno

2. Fenómenos de pasividad

Se entiende por pasividad, la propiedad que presentan determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios en los cuales, de acuerdo con la termodinámica, se deberían comportar como metales activos y, por tanto, disolverse a través de un mecanismo de disolución electroquímica.³⁹ Aunque las primeras informaciones sobre el fenómeno de pasividad datan de mediados del siglo XVIII fue Schönbein, casi un siglo después (1836), quien publicó los primeros resultados de experimentos relacionados con el fenómeno de la pasividad.

Aunque durante mucho tiempo se mantuvo una disparidad de criterios en cuanto al origen de la pasividad, en la actualidad se acepta que el fenómeno puede ser consecuencia de la formación de una capa de óxidos de muy pequeño espesor pero compacta, adherente y de muy baja porosidad que prácticamente aísla al metal del medio. Así, la capa pasiva es una barrera formada por una capa de productos de reacción, por ejemplo, un óxido metálico u otro compuesto que separa al metal del medio que le rodea y reduce la velocidad de corrosión. A esta teoría se le denomina, algunas veces, “teoría de la película de óxido”.

En muchos casos se sabe que inicialmente se forman pequeños núcleos del producto oxidado pasivante y que, posteriormente, crecen extendiéndose a lo largo de toda la superficie. En otros, como ocurre en el caso de las aleaciones de mayor interés tecnológico, como los aceros inoxidable, el proceso transcurre a través de la formación de una monocapa de óxido que se genera simultáneamente a lo largo de toda la superficie expuesta. La presencia de agua condiciona, a menudo, el que se forme o no la capa pasiva.

Una vez formada la capa pasiva inicial, constituida por una capa de óxido mono o diatómico, el crecimiento en espesor de la misma se lleva a cabo, fundamentalmente, como consecuencia de fenómenos de migración iónica a su través, propiciados por el fuerte campo eléctrico generado entre sus extremos, teniendo en cuenta la diferencia de potencial generada entre la intercara metal/película rica en el catión y, por tanto, cargada positivamente y a la intercara película pasiva/electrólito rica en el anión y cargada negativamente.

2.1. Acero inoxidable

Un acero inoxidable se define como una aleación que contiene hierro como constituyente principal, cromo en proporción no inferior al 10% en peso y carbono como máximo un 1,2% en peso.^{40,41} El acero inoxidable es una aleación de altísima importancia. Ésta se manifiesta en la amplitud de las aplicaciones que presenta y en la cantidad de utilidades en las que está presente. Desde aplicaciones domésticas como, por ejemplo, su uso en utensilios de cocina o mobiliario del hogar a otras mucho más sofisticadas, como los vehículos espaciales,⁴² la utilización de acero inoxidable es indispensable. De hecho, la omnipresencia del acero inoxidable en nuestra vida diaria hace imposible enumerar la totalidad de sus aplicaciones.

2.2. Clasificación de los aceros inoxidables

Los aceros inoxidables se clasifican en martensíticos, austeníticos, ferríticos y dúplex. Las propiedades que los caracterizan se describen a continuación.

Acero inoxidable martensítico. Es acero que contiene 12 a 17% de cromo y 0,1 a 0,5% de carbono. Posee una microestructura constituida por martensita y una estructura tetragonal

centrada en el cuerpo (TCC). Es capaz de transformarse completamente en austenítico durante el calentamiento y de templarse en el enfriamiento (algunas de las aleaciones comerciales). Raramente contiene otros elementos de aleación, salvo el silicio para resistir la oxidación en caliente. Alcanza una resistencia mecánica de 145 a 200 kg/mm² tras ser templados y de 80 a 130 kg/mm² después de revenidos, dependiendo el valor final del contenido de carbono. Posee buena resistencia a la corrosión frente a ciertos ácidos débiles orgánicos e inorgánicos, y algunos productos alimenticios, donde no haya, por ejemplo, procesos enzimáticos de fermentación. En la práctica, se les conoce como “inoxidable al agua”. Presenta ferromagnetismo.

Acero inoxidable ferrítico. Es aquel que contiene 16 a 30% de cromo. El contenido de carbono debe ser bajo pero puede llegar a 0,35% para contenidos de cromo del 30%. Habitualmente, el contenido de carbono es menor de 0,1%. Poseen una microestructura constituida por ferrita y una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (CCC_{uerpo}). Este tipo de acero no tiene punto de transformación, por lo tanto, no se puede endurecer por temple. Estructuralmente es sensible al crecimiento de grano por calentamiento a alta temperatura y experimentan gran fragilidad. Su resistencia mecánica es de alrededor de 50 kg/mm², y su alargamiento del 22%. En general, se puede considerar con mejor resistencia química que el acero martensítico pero peor que el austenítico. Presenta ferromagnetismo.

Acero inoxidable austenítico. Es acero que contiene de 18 a 25% de cromo y de 8 a 12% o hasta 20% de níquel. Posee una microestructura constituida por austenita y una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (CCC_{aras}). Su composición está equilibrada para que conserve la estructura austenítica a temperatura ambiente. Como no tiene punto de transformación hace que sea sensible al crecimiento de grano a alta temperatura. Sin embargo, este crecimiento no genera fenómenos de fragilidad tan notables como en el ferrítico. Las características mecánicas son muy buenas. Tiene gran ductibilidad, una resistencia mecánica entre 56 a 60 kg/mm² y un alargamiento del 60%. Su resistencia mecánica se ve aumentada considerablemente por deformación plástica en frío. Además, tiene elevada resiliencia con una temperatura de transición de fractura muy baja (hasta alrededor de -200 °C), lo cual le hace ideal para procesos criogénicos. No presenta propiedades magnéticas.

Acero inoxidable austenítico-ferríticos (Dúplex). Es análogo a los anteriores, cuya composición esta equilibrada de forma que contengan cierta cantidad de ferrita. El contenido de cromo es de 20 a 25% y el níquel 8%. Posee una resistencia mecánica de aproximadamente 70 kg/mm². Presenta la ventaja de ser insensible a la corrosión intergranular y a la corrosión bajo tensión (SCC).

La capa pasiva formada espontáneamente sobre el acero inoxidable austenítico ha sido ampliamente estudiada utilizando técnicas de análisis de superficie,⁴³⁻⁴⁸ dicha capa está formada por una mezcla de óxidos de hierro y cromo, con hidróxidos y compuestos conteniendo agua en la región más externa de la capa y un óxido rico en cromo en la región más interna de la interfase metal/capa pasiva. El molibdeno ni enriquece la capa pasiva ni afecta a su crecimiento.⁴⁹ No obstante, este elemento tiene una fuerte influencia en el comportamiento frente a la corrosión del acero inoxidable austenítico.⁴⁸

La Figura 10 muestra dos diagramas de Nyquist obtenidos utilizando acero inoxidable AISI 316L en presencia de una solución de cloruro de sodio al 3%. Se observa comportamiento capacitivo y procesos de adsorción. A bajas frecuencias se producía una dispersión de los resultados. Para validar el procedimiento experimental, se utilizaron las relaciones de Kramers-Kronig (KK).⁵⁰ Las integrales de las relaciones de KK se pueden escribir como se indica en la Ecuaciones 16 y 17:

$$Z'(\omega) = Z'(\infty) + \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (16)$$

$$Z''(\omega) = \left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (17)$$

donde $Z'(x)$ y $Z''(x)$ son la parte real e imaginaria de la impedancia, respectivamente; x ($0 < x < \infty$) variable de integración, y ω la frecuencia angular. Utilizando la Ecuación 16 es posible transformar la parte imaginaria en la parte real y viceversa, Ecuación 17. Comparando los diagramas experimentales con los diagramas calculados, por este método, es un ensayo de validación de las medidas de impedancia.⁵⁰

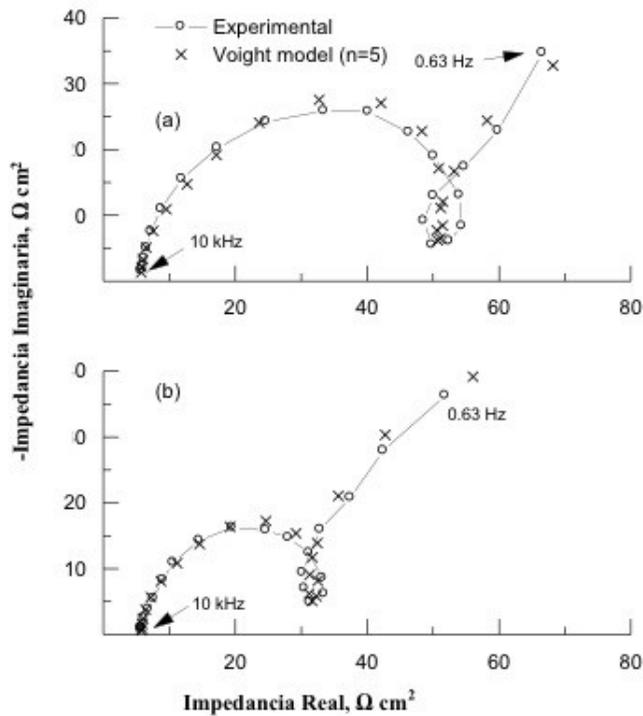
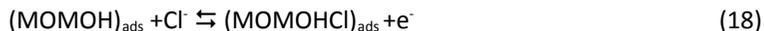


Figura 10. Diagramas de Nyquist para el acero inoxidable AISI 316L en solución de cloruro sódico 3% en una zona con presencia de picaduras, a dos temperaturas: (a) 25°C, (b) 60°C

Se podría indicar que es habitual escribir la Ecuación 17 con un signo menos, $Z''(\omega) = -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx$ lo cual refleja el acuerdo de presentar la impedancia compleja en coordenadas (Z' vs. $-Z''$), es decir, en el primer cuadrante del plano complejo, comúnmente utilizado en corrosión y en electroquímica. Esto hablando con rigurosidad es erróneo y puede conducir a confusión, cuando la Ecuación 17 con un signo menos se introduce en el cálculo numérico.

El mecanismo de corrosión propuesto, de los resultados indicados en la Figura 10, consiste en que la formación de clorocomplejos $(\text{MOMOHCl})_{\text{ads}}$ y $(\text{MOMCl})_{\text{ads}}$ pueden acelerar la disolución del metal $(\text{M}^{2+})_{\text{sol}}$ mediante el siguiente proceso:



En estas Ecuaciones 18-21 las especies $(\text{MOMOHCl})_{\text{ads}}$ y $(\text{MOMCl})_{\text{ads}}$ son las responsables de los procesos de relajación.⁵⁰

2.3. Capa pasiva de conversión con sales de cromo y de cerio

El ion cromato es uno de los inhibidores de corrosión más efectivos para un gran número de metales, incluido el aluminio, zinc, acero, cadmio y magnesio. Esta inhibición se debe a la formación de una capa protectora, mezcla cromo/óxido del metal de $\approx 0,1-1 \mu\text{m}$ de espesor, como resultado de una reducción electroquímica del ion cromato. La habilidad del cromato para ser reducido a óxido de cromo se utiliza en el proceso de conversión y esto hace posible el uso de pigmentos de cromo en pinturas.

Una de las ventajas del cromatado es que el sistema cromo/sustrato-óxido-metal aporta mejor resistencia a la corrosión que el sustrato-óxido-metal solo. Una protección adicional frente a la corrosión la suministran los iones atrapados en la capa de conversión. Otra propiedad de los iones cromato es su habilidad de favorecer la adherencia. Esto probablemente sea debido a la estructura celular de la capa de óxido mixto.⁵¹

El cromo puede existir en cuatro estados de oxidación diferentes: cromo (II), cromo (III), cromo (V) y cromo (VI). De entre todos los estados, los compuestos de cromo (VI), principalmente los cromatos, se han utilizado extensamente para prevenir la corrosión de diferentes metales y aleaciones, entre los que cabe citar el acero, las aleaciones de aluminio, zinc, cobre y otras.⁵²⁻⁵⁵ Su alta relación eficacia/coste hace que, en la actualidad, sean una de las sustancias más utilizadas como inhibidor de corrosión.⁵⁶ Desde el punto de vista de su mecanismo de actuación, los cromatos son considerados como inhibidores oxidantes o pasivantes.^{57,58} En general, la inhibición de los cromatos se debe a la formación, sobre la superficie metálica, de una capa protectora en la que coexisten óxidos y cromo metal.⁵⁹ Esta capa suele tener entre $0,1-1 \mu\text{m}$ de espesor y se forma como resultado de la reducción electroquímica del ion cromato. No obstante, no existe un conocimiento suficientemente detallado del mecanismo de inhibición de la corrosión de los cromatos.

Debido a su naturaleza oxidante, la concentración del ion cromato, se debe controlar periódicamente cuando se utiliza como inhibidor, con el fin de evitar situaciones imprevistas de fenómenos de corrosión. Así, concentraciones inferiores a un valor crítico y en presencia de iones cloruro se pueden favorecer los procesos de corrosión localizada. Igualmente, si la cantidad de cromato añadida no es la óptima, la presencia de sustancias reductoras en la solución puede trasladar su concentración fuera del intervalo crítico, por reducción del cromo(VI) a cromo(III), provocando la aparición del problema anteriormente mencionado. Por otra parte, no se debe exceder un límite de concentración superior, con vistas a mantener sus

propiedades como inhibidor, por ejemplo, cuando los cromatos se emplean como pigmento en pintura.

A lo largo de los últimos años, se ha visto que las sales de las tierras raras son unos inhibidores muy efectivos de la corrosión para una gran variedad de metales y aleaciones. El fundamento de ésta inhibición es la formación de una capa protectora de óxidos. Por ejemplo, en una aleación de aluminio en contacto con 1000 ppm de cloruro de cerio ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) se forma una capa hidratada de óxido de cerio que proporciona protección frente a la corrosión.^{60,61} El grado de protección depende en gran medida del tiempo de inmersión en la solución de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Para conseguir una protección significativa el tiempo de inmersión tiene que ser de unas 20 horas, este excesivo tiempo no es atractivo desde el punto de vista industrial.⁶²

Recientemente, se ha estudiado la utilización de sales de cerio como alternativa a los cromatos en los tratamientos de conversión de la hojalata. Los resultados indican que la capa de conversión esta formada de óxido de cerio (CeO_2), hidróxidos de cerio ($\text{Ce}(\text{OH})_3$ y $\text{Ce}(\text{OH})_4$) y agua adsorbida. En estas investigaciones realizadas con hojalata en presencia y ausencia de cromo, este elemento esta en forma de óxido Cr_2O_3 e hidróxido $\text{Cr}(\text{OH})_3$. En ningún caso se observó el cromo hexavalente, cromo(VI). Este resultado es de gran utilidad práctica, ya que se acepta que el cromo(VI) es el más nocivo desde el punto de vista de la salud de todos los estados de oxidación del cromo. Se observa la presencia de estaño metálico y los óxidos de estaño SnO y/o SnO_2 . El perfil de profundidad muestra una estructura estratificada de la hojalata con los hidróxidos localizados externamente y los óxidos en capas más internas.^{63,64} Otra alternativa para formar la capa de conversión puede ser la utilización de sales de titanio.^{65,66}

3. Conclusiones

La obtención de las curvas de polarización es de gran utilidad en la cuantificación del proceso de corrosión. Por una parte, suministran información básica sobre la contribución de los procesos anódico y catódico y, por otra, permite cuantificar de forma aproximada la densidad de corriente de corrosión mediante el método de intersección. La técnica de resistencia de polarización lineal, en un sistema metal/electrolito sencillo, es el procedimiento más utilizado (rápido y eficaz) para determinar la velocidad de corrosión. En cuanto a la técnica de impedancia, EIS, es una técnica útil para estudiar el mecanismo del proceso de corrosión, permite cuantificar los tres parámetros que definen un proceso de corrosión: la velocidad de corrosión, la capacidad de la doble capa electroquímica y el transporte de masa. El procedimiento utilizado en el presente capítulo para la interpretación física de los datos de impedancia requiere la utilización de un circuito eléctrico equivalente. El fenómeno de pasividad es una consecuencia de la formación de una capa de óxidos, de pequeño espesor, compacta y adherente que aísla al metal del medio. Finalmente, las técnicas de análisis de superficie han permitido conocer la constitución de la capa pasiva formada espontáneamente sobre un acero inoxidable, por ejemplo, austenítico formado por una mezcla de óxidos de hierro y cromo, con hidróxidos y compuestos conteniendo agua en la región más externa y un óxido rico en cromo en la región más interna de dicha capa pasiva.

Agradecimientos

M. Criado y S. Fajardo expresan su agradecimiento al Ministerio de Ciencia e Innovación y al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de España por la financiación de sus contratos Juan de la Cierva y Programa JAE, respectivamente, cofinanciados por el Fondo Social Europeo. Los autores desean expresar su agradecimiento a la CICYT de España por la financiación del Proyecto DPI2011-26480.

Referencias

1. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Nueva York : Wiley; 1980: 86, 280.
2. González JA. *Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, Madrid. 1989: 45, 101, 199.
3. Bastidas JM, Malo JM. *El ruido electroquímico (1/f) para el estudio de la eficacia de un inhibidor de corrosión*. Rev Metal. Madrid. 1985; 21: 337-41.
4. Hausler RH. *Practical experiences with linear polarization measurements*. Corrosion. 1977; 33: 117-28. <http://dx.doi.org/10.5006/0010-9312-33.4.117>
5. Walter GW. *A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals*. Corros Sci. 1986; 26: 681-703. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(86\)90033-8](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(86)90033-8)
6. Randles JEB. *Kinetics of rapid electrode reactions*. Disc Faraday Soc. 1947; 1: 11-9. <http://dx.doi.org/10.1039/df9470100011>
7. Mikhailovskii YN, Leonov VV, Tomashov ND. *Mechanism of electrochemical corrosion of metals under insulating coatings*. 1. Kinetics of deterioration of insulating coatings on metal in electrolytes. Korr Metal Spanov (British Lending Library Translation). 1965: 202-9.
8. Park JR, Macdonald DD. *Impedance studies of the growth of porous magnetite films on carbon-steel in high-temperature aqueous systems*. Corros Sci. 1983; 23: 295-315. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(83\)90063-X](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(83)90063-X)
9. Feliu S, Barajas R, Bastidas JM, Morcillo M. *Mechanism of cathodic protection of zinc-rich paints by electrochemical impedance spectroscopy*. II. Barrier stage. J Coating Technol. 1989; 61: 71-6.
10. Catalá R, Cabañes JM, Bastidas JM. *An impedance study on the corrosion properties of lacquered tinfoil cans in contact with tuna and mussels in pickled sauce*. Corros Sci. 1998; 40: 1455-67. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00050-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00050-X)
11. De Levie R. *On porous electrodes in electrolyte solutions*. Electrochim Acta. 1963; 8: 751-80. [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(63\)80042-0](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(63)80042-0)
12. De Levie R. *On porous electrodes in electrolyte solutions-IV*. Electrochim Acta. 1964; 9: 1231-45. [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(64\)85015-5](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(64)85015-5)
13. Polo JL, Bastidas JM. *Líneas de transmisión: su utilización en la interpretación de las medidas de impedancia en los estudios de corrosión*. Rev Metal Madrid. 2000; 36: 357-65. <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.2000.v36.i5.586>
14. Stern M, Geary AL. *Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves*. J Electrochem Soc. 1957; 104: 56-63. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2428496>

15. Brasher DM, Kingsbury AH. *Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal .1. comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake*. J Appl Chem. 1954; 4: 62-72.
<http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5010040202>
16. Philippe LVS, Lyon SB, Sammon C, Yarwood Y. *Validation of electrochemical impedance measurements for water sorption into epoxy coatings using gravimetry and infra-red spectroscopy*. Corros Sci. 2008; 50: 887-96.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2007.09.008>
17. Elsener B, Rota A, Böhni H. *Impedance study on the corrosion of PVD and CVD titanium nitride coatings*. Mater Sci Forum. 1989; 44-45: 29-38.
18. Luo H, Guan YC, Han KN. *Inhibition of mild steel corrosion by sodium dodecyl benzene sulfonate and sodium oleate in acidic solutions*. Corrosion. 1998; 54: 619-27.
<http://dx.doi.org/10.5006/1.3287638>
19. Kim YJ, Gao Y, Herman GS, Theuvhasan S, Jiones W, McCready DE, Chambers SA. *Preparation and characterization of model ceria thin films, Interfacial and Processing Sciences*. Annual Report, Nueva York. 1999.
20. Polo JL, Pinilla P, Cano E, Bastidas JM. *Trifenylnmethane compounds as copper corrosion inhibitors in hydrochloric acid solution*. Corrosion. 2003; 59: 414-23.
<http://dx.doi.org/10.5006/1.3277573>
21. Gallardo-Moreno AM, Multigner M, Calzado-Martín A, Méndez-Vilas A, Saldaña L, Galván JC et al. *Bacterial adhesion reduction on a biocompatible Si⁺ ion implanted austenitic stainless steel*. Mat Sci Eng. 2011; C 31: 1567-76.
22. Anderson NL, Anderson NG. *Microheterogeneity of serum transferrin, haptoglobin and α 2HS glycoprotein examined by high resolution two-dimensional electrophoresis*. Biochem Bioph Res Co. 1979; 88: 258-65.
[http://dx.doi.org/10.1016/0006-291X\(79\)91724-8](http://dx.doi.org/10.1016/0006-291X(79)91724-8)
23. Jayaweera P, Hettiarachchi S, Ocken H. *Determination of the high temperature zeta potential and pH of zero charge of some transition metal oxides*. Colloid Surface. 1994; A 85: 19-27.
24. Castellote M, Llorente I, Andrade C. *Influence of the composition of the binder and the carbonation on the zeta potential values of hardened cementitious materials*. Cement Concrete Res. 2006; 36: 1915-21.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.05.033>
25. Castellote M, Llorente I, Andrade C, Turrillas X, Alonso C, Campo J. *Neutron diffraction as a tool to monitor the establishment of the electro-osmotic flux during realkalisation of carbonated concrete*. Physica. 2006; B 385-386: 526-8.
26. Mora N. *Pasivado de la Hojalata con Sales de Cerio: una Alternativa a las Sales de Cromo Convencionales*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 2003.
27. Bastidas DM, Cano E, astidas JM, Mora EM. *High Performance Coatings for Automotive and Aerospace Industries*. Makhoulf ASH (Editor). Nova Science Publishers, Hauppauge, NY, USA. 2010.
28. Brug GJ, van den Eeden ALG, Sluyters-Rehbach M, Sluyters JH. *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*. J Electroanal Chem. 1984; 176: 275-95. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80324-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1)
29. Rammelt U, Reinhard G. *On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes*. Electrochim Acta. 1990; 35: 1045-49.
[http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)90040-7](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(90)90040-7)

30. Kerner Z, Pajkossy T. *On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes*. Electrochim Acta. 2000; 46: 207-11.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00574-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00574-0)
31. Cai M, Park SM. *Oxidation of zinc in alkaline solutions studied by electrochemical impedance spectroscopy*. J Electrochem Soc. 1996; 143: 3895-902.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.1837313>
32. Ilevbare GO, Scully JR. *Mass-transport-limited oxygen reduction reaction on AA2024-T3 and selected intermetallic compounds in chromate-containing solutions*. Corrosion. 2001; 57: 134-52. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3290339>
33. Hsu CH, Mansfeld F. *Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance*. Corrosion. 2001; 57: 747-8.
<http://dx.doi.org/10.5006/1.3280607>
34. Popova A, Christov M. *Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds*. Corros Sci. 2006 48: 3208-21.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2005.11.001>
35. Martínez S, Metikos-Hukovic M. *A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors*. J Appl Electrochem. 2003; 33: 1137-42.
<http://dx.doi.org/10.1023/B:JACH.0000003851.82985.5e>
36. Ruíz-Morales JC, Marredo-López D, Canales-Vázquez J, Núñez P, Irvine JPS. *Application of an alternative representation to identify models to fit impedance spectra*. Solid State Ionics. 2005; 176: 2011-22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2004.12.015>
37. Sánchez M, Gregori J, Alonso MC, García-Jareño JJ, Vicente F. *Anodic growth of passive layers on steel rebars in an alkaline medium simulating the concrete pores*. Electrochim Acta. 2006; 52: 47-53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.071>
38. Folquer ME, Ribotta SB, Real SG, Gassa LM. *Study of copper dissolution and passivation processes by electrochemical impedance spectroscopy*. Corrosion. 2002; 58: 240-7.
<http://dx.doi.org/10.5006/1.3279875>
39. Bastidas JM, Polo JL, Torres CL, Cano E, Botella J. *Passivity of Metals and Semiconductors*. En *The Electrochemical Society*. Ives MB, Luo JL, Rodda JR (Editores). USA: Pennington, Vol 99-42, 2001.
40. Davison RM. *ASTM update for stainless steels II*. Mater Performance. 1999; 38(10): 60-1.
41. Torres CL. *Utilización de los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316L en industrias que operan con cloruro sódico*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 1999.
42. Lula RA. *Stainless Steel*. American Society for Metals. 1986.
43. Hashimoto K, Asami K, Teramoto K. *An X-ray photo-electron spectroscopic study on the role of molybdenum in increasing the corrosion resistance of ferritic stainless steels in HC1*. Corros Sci. 1979; 19: 3-14. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(79\)90003-9](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(79)90003-9)
44. Wegrelius L, Falkenberg F, Olefjord I. *Passivation of stainless steels in hydrochloric acid*. J Electrochem Soc. 1999; 146: 1397-406. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1391777>
45. Polo JL, Cano E, Bastidas JM. *An impedance study on the influence of molybdenum in stainless steel pitting corrosion*. J Electroanal Chem. 2002; 537: 183-7.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01224-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01224-X)
46. Bastidas JM, López MF, Gutiérrez A, Torres CL. *Chemical analysis of passive films on type AISI 304 stainless steel using soft X-ray absorption spectroscopy*. Corros Sci. 1998; 40: 431-8. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00149-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00149-2)

47. López MF, Gutiérrez A, Torres CL, Bastidas JM. *Soft X-ray absorption spectroscopy study of electrochemically formed passive layers on AISI 304 and 316L stainless steels*. J Mater Res. 1999; 14: 763-70. <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1999.0102>
48. Bastidas JM, Torres CL, Cano E, Polo JL. *Influence of molybdenum on passivation of polarised stainless steels in a chloride environment*. Corros Sci. 2002; 44: 625-33. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00072-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00072-5)
49. Clayton CR, Lu YC. *A bipolar model of the passivity of stainless-steel - the role of Mo addition*. J Electrochem Soc. 1986; 133: 2465-73. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2108451>
50. Bastidas JM, Polo JL, Torres CL, Cano E. *A study on the stability of AISI 316L stainless steel pitting corrosion through its transfer function*. Corros Sci. 2001; 43: 269-81. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00082-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00082-2)
51. Fin N, Dodiuk H, Yaniv AE, Drori L. *Oxide treatments of al-2024 for adhesive bonding - surface characterization*. Appl Surf Sci. 1987; 38: 11-33. [http://dx.doi.org/10.1016/0169-4332\(87\)90025-0](http://dx.doi.org/10.1016/0169-4332(87)90025-0)
52. Maji KD, Singh I. *Studies on the effect of sulphide ions on the inhibition efficiency of chromate on mild steel using radio-tracer technique*. Anti-Corros Method Mater. 1982; 29: 8-14. <http://dx.doi.org/10.1108/eb007209>
53. McCafferty E. *Inhibition of the crevice corrosion of iron in chloride solutions by chromate*. J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 385-93. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2129047>
54. McCafferty E. *Thermodynamic aspects of the crevice corrosion of iron in chromate/chloride solutions*. Corros. Sci. 29 (1989) 391-8. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90094-2](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(89)90094-2)
55. Hackerman N, Snavely ES. *Corrosion Basics*, NACE, Houston. 1984: 136-45.
56. Wittke WJ. *The new age in pretreatment*. Metal Finish. 1989; 87: 24-37.
57. Brasher DM, Kingsbury AH. *The study of the passivity of metals in inhibitor solutions, using radioactive tracers*. 1. The action of neutral chromates on iron and steel. Tras Faraday Soc. 1958; 54:1214-22. <http://dx.doi.org/10.1039/tf9585401214>
58. Lusdem JB, Szklarska-Smialowska Z. *Properties of films formed on iron exposed to inhibitive solutions*. Corrosion. 1978; 34: 169-76. <http://dx.doi.org/10.5006/0010-9312-34.5.169>
59. Macdonald DD. *On the formation of voids in anodic oxide films on aluminum*. J Electrochem Soc. 1993; 138: L27-32. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2056179>
60. Hinton BRW, Arnott DR, Ryan NE. *Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminium*. Mater Forum. 1986; 9: 162-73.
61. Hinton BRW. *Corrosion prevention and chromates, the end of an era*. Metal Finish. 1991; 89: 55-61.
62. Kiyota S, Valdez B, Stoytcheva M, Zlatev R, Bastidas JM. *Anticorrosion behavior of conversion coatings obtained from unbuffered cerium salts solutions on AA6061-T6*. J Rare Earth. 2011; 29: 961-8. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60579-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60579-0)
63. Mora N, Cano E, Polo JL, Puente JM, Bastidas JM. *Corrosion protection properties of cerium layers formed on tinplate*. Corros Sci. 2004; 46: 563-78. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00171-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00171-9)
64. Almeida E, Costa MR, De Cristofaro N, Mora N, Bastidas JM, Puente JM. *Environmentally friendly coatings for tinplate cans in contact with synthetic food media*. J Coating Technol Res. 2004; 1: 103-9. <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-004-0004-4>

65. Catalá R, Alonso M, Gavara R, Almeida E, Bastidas JM, Puente JM, De Cristofaro N. *Titanium-passivated tinfoil for canning foods*. Food Sci Technol Int. 2005; 11: 223-7. <http://dx.doi.org/10.1177/1082013205054933>
66. Almeida E, Costa MR, De Cristofaro N, Mora N, Catalá R, Puente JM, Bastidas JM. *Titanium passivated lacquered tinfoil cans in contact with foods*. Corros Eng Sci Techn. 2005; 40: 158-64. <http://dx.doi.org/10.1179/174327805X29859>