

Comportamiento electroquímico de un acero inoxidable AISI 430 implantado con cerio^(*)

C.M. Abreu*, M.J. Cristóbal*, P. Merino*, X.R. Nóvoa*, G. Pena* y M.C. Pérez*

Resumen En los últimos años, se ha extendido el uso de disoluciones de sales de cerio como tratamiento para mejorar la resistencia localizada de las aleaciones de aluminio y para incrementar la resistencia a la corrosión en resquicio de diversos aceros inoxidables. En el caso de estos últimos, la adición de cerio mediante implantación iónica supone notables ventajas con respecto a otros tratamientos. En este artículo se investiga el efecto que ejerce la implantación de cerio sobre la película pasivante de un acero inoxidable ferrítico AISI 430. Para ello, se analiza el comportamiento electroquímico en medio básico mediante la utilización de voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica. La caracterización química de la película de óxidos formada se realiza mediante XPS, y el estudio morfológico mediante SEM. Los resultados muestran una importante inhibición en la formación de magnetita, así como una reducción en el proceso de oxidación que experimenta el cromo en el acero implantado con cerio.

Palabras clave Acero inoxidable. Implantación de cerio. Voltametría cíclica. Espectroscopía de impedancia electroquímica. XPS.

Electrochemical behaviour of an AISI 430 stainless steel implanted with cerium

Abstract Chemical treatment in solutions containing cerium compounds has been widely used for prevention of localized corrosion in aluminium alloys (pitting corrosion) as well as in stainless steels (crevice corrosion). Ionic implantation presents several advantages for stainless steels. The present paper is devoted to study the effect of cerium implantation on the properties of passive films formed on an AISI 430 stainless steel in alkaline medium. The electrochemical study is performed by cyclic voltammetry and EIS. The chemical characterisation of the oxides film developed is performed by XPS, and the morphological study corresponds to SEM examination. The results show that cerium implantation hinders magnetite formation as well as chromium oxidation processes.

Keywords Stainless steel. Implanted cerium. Cyclic voltammetry. Electrochemical impedance spectroscopy. XPS.

1. INTRODUCCIÓN

Recientemente se han desarrollado nuevas familias de aceros inoxidables de alta aleación, con objeto de mejorar la resistencia a la corrosión localizada de estas aleaciones. El incremento en la proporción de ciertos aleantes (Cr, Mo, Ni, N...), ha permitido extender el uso de los aceros inoxidables a aplicaciones en las que anteriormente se producían importantes ataques por picadura.

Sin embargo, para incrementar la resistencia del metal frente a la corrosión en resquicio, el método más adecuado no sería reducir la velocidad de la reacción anódica sino limitar las reacciones catódicas, ya que el inicio de este tipo de ataque es el

desarrollo de una pila de aireación diferencial, lo que lo diferencia de la corrosión por picaduras.

En este sentido, se ha comprobado que el tratamiento químico de los aceros inoxidables empleando sales de cerio es un medio muy eficaz de incrementar la resistencia a la corrosión localizada de estas aleaciones^[1-3]. El efecto del cerio se ha atribuido a la inhibición de las reacciones catódicas, tanto de reducción de O₂ en medio neutro, como de reducción protones en medio ácido. Trabajos similares en los que el cerio se incorpora a la superficie del acero mediante implantación iónica^[4] muestran una reducción aún más importante de las corrientes catódicas correspondientes.

(*) Trabajo recibido el día 13 de noviembre de 2001 y aceptado en su forma final el día 11 de noviembre de 2002.

(*) Universidade de Vigo, ETSEI, Lagoas-Marcosende, 9. E-36200 Vigo (España). Tfn.: 986 812229, Fax: 986 812201. E-mail: gpena@uvigo.es

Sin embargo, en estas investigaciones quedan algunos aspectos que no están suficientemente aclarados. Así, se apunta la mejora que produce el cerio en el comportamiento anódico del material, cuyo intervalo de pasividad se amplía notablemente. Otros autores^[5], utilizando técnicas de medida de corrientes locales, concluyen que el cerio actúa como inhibidor anódico. El mecanismo de actuación está, en consecuencia, aún sin clarificar, siendo necesario analizar de qué forma se incorpora el cerio a la capa pasiva de las aleaciones o qué modificaciones induce en ellas.

El propósito de este trabajo es profundizar en el estudio de los cambios que introduce el cerio en la formación y evolución de la película pasiva que se forma sobre un acero inoxidable ferrítico tipo AISI 430 en medio básico. Para ello, se han empleado técnicas electroquímicas como Voltametría Cíclica y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, interpretándose los resultados obtenidos con el apoyo de técnicas microscópicas (SEM) y de análisis superficial (XPS).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras empleadas en esta investigación se extrajeron de una chapa de acero inoxidable AISI 430 (laminada en frío y recocida) suministrada por Acerinox S.A., cuya composición se indica en la tabla I.

La implantación de Ce⁺ se ha realizado a dosis de 1×10^{17} iones/cm² (superior a la saturación, según simulaciones realizadas con el programa PROFILE) sobre muestras de 1,1 cm × 1,1 cm de superficie, pulidas hasta 1µm con pasta de diamante, en las condiciones que se indican en la tabla II. Durante la implantación, la temperatura se mantiene por debajo de 40 °C.

El estudio comparativo entre las muestras de acero inoxidable base y las implantadas se realizó en medio alcalino (NaOH 0,1M) y en ausencia de O₂. La generación de las películas pasivantes se realizó sometiendo las probetas a barridos cíclicos de potencial entre -1,4 V (desprendimiento de hidrógeno) y 0,45 V (próximo a la evolución del oxígeno), ambos potenciales vs. Hg/HgO. Se seleccionó una velocidad de barrido lenta (1 mV s⁻¹), para permitir la relajación de los procesos redox que tienen lugar en las películas pasivantes^[6]. Los ciclos se realizaron en número suficiente (ocho ciclos) para poner de manifiesto las tendencias en los cambios que se producen.

Tabla II. Parámetros de la implantación de cerio en el AISI 430 estudiado

Table II. Parameters for cerium implantation in the studied AISI 430

ión	Precusores	Energía	Dosis Nominal	Intensidad del haz
Ce ⁺	CeCl ₃ , CeO ₂	150 keV	1×10^{17} iones/cm ² (> Saturación)	0,25 mA

Para lograr una superficie reproducible al inicio de cada experimento, se llevó a cabo un pre-tratamiento de reducción catódica, polarizando la probeta durante 1 min a -1,4 V antes de iniciar el primer barrido potenciodinámico. Finalizadas las voltametrías cíclicas y sin extraer la probeta de la disolución, se efectuaron las medidas de Espectrometría de Impedancia Electroquímica (EIS) entre los mismos intervalos de potencial, registrando cada 100 mV un espectro, entre 1kHz y 1mHz.

En la realización de los ensayos electroquímicos se empleó un equipo AUTOLAB 30 de la marca EcoChemie dotado de un potencióstato y módulo de impedancia. Se utilizó una celda electroquímica clásica de tres electrodos: como referencia un electrodo de Hg/HgO 0,1M KOH; como electrodo auxiliar una malla de platino; y el acero a estudiar, como electrodo de trabajo. La superficie expuesta fue de 0,5 cm², siendo el acabado superficial de todas las muestras similar (pulido a 1µm). Todos los experimentos se llevaron a cabo a la temperatura de 30 °C y con burbujeo de N₂.

Finalizadas las medidas electroquímicas, las probetas se extrajeron de la disolución y, tras enjuagarlas con agua destilada y secarlas, se examinaron en un Microscopio Electrónico de Barrido

Tabla I. Composición química (% peso) del acero inoxidable AISI 430 estudiado

Table I. Chemical composition (weight %) of the studied stainless steel AISI 430

C	Si	Mn	Cr	P	S	Ni	Cu	Mo	Co	N
0,046	0,36	0,43	16,14	0,018	0,001	0,16	0,09	0,03	0,02	0,036

(MEB) JEOL 5410, para determinar la morfología superficial de la película de óxidos. El análisis de la composición de la capa pasiva se realizó mediante Espectroscopía de Fotoelectrones de RX (XPS) en un equipo VG-ESCALAB 250iXL, empleando como fuente la radiación $K_{\alpha 1,2}$ del aluminio ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) y un diámetro de haz de $500 \mu\text{m}$. Inicialmente, se registra un espectro global de la superficie y, a continuación, para obtener los perfiles de composición en profundidad, se realiza un sputtering con argón, con una energía de 3 keV y una intensidad de $1,1 \mu\text{A}$. Las velocidades de arranque de material se contrastaron con medidas de perfilometría, realizadas con un equipo VEECO DEKTAK 3.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. Voltametría cíclica

En la figura 1 se observa la evolución de las curvas de voltametría cíclica del acero base AISI 430. En trabajos previos^[7 y 8], se realizó la asignación de los picos a los procesos *redox* que se indican en la tabla III, diferenciando tres regiones de potencial:

- Región I: Zona de actividad del hierro (entre $-1,5 \text{ V}$ y $-0,6 \text{ V}$).
- Región II: Compreendida entre $-0,6 \text{ V}$ y 0 V , corresponde a la zona de pasividad.
- Región III: Entre 0 V y $0,5 \text{ V}$, en la que los picos detectados están relacionados con la actividad del cromo.

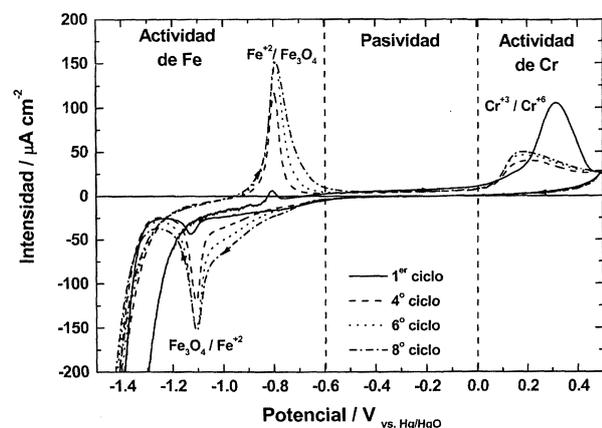


Figura 1. Voltamogramas obtenidos en disolución de NaOH 0,1M desaireada, para el acero AISI 430 sin implantar. Velocidad de barrido, $dE/dt=1 \text{ mVs}^{-1}$.

Figure 1. Voltammograms obtained for the unimplanted AISI430 steel in NaOH 0.1M. Sweep rate $dE/dt=1 \text{ mVs}^{-1}$.

Tabla III. Asignación de picos del voltamograma de la figura 1

Table III. Peak assignment for the voltammogram given in figure 1

Zona de actividad	Potencial del pico de oxidación	Reacción
Fe	-0,95 V	$\text{Fe}^0/\text{Fe}^{+2}$
	-0,80 V	$\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	-0,70 V	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeOOH}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$
Cr	0,15 - 0,35 V	$\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+6}$

Los picos de oxidación a $-0,95 \text{ V}$ ($\text{Fe}^0/\text{Fe}^{+2}$) y $-0,70 \text{ V}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeOOH}$), que se refieren en la tabla III, no aparecen diferenciados en la figura 1, pero se observaron en trabajos previos sobre hierro en medio básico^[9 y 10].

En la figura 2 se muestran las curvas de voltametría cíclica obtenidas en el acero implantado. Puede apreciarse que, es posible mantener la anterior división en tres zonas, si bien la presencia de cerio induce cambios importantes en la morfología de las curvas. Para mejor comparación entre ambos sistemas, en la figura 3 se representan los octavos ciclos.

Se puede ver en la zona de actividad del hierro que, las corrientes de los picos de formación y reducción de la magnetita son sensiblemente menores para el acero implantado (del orden de 6

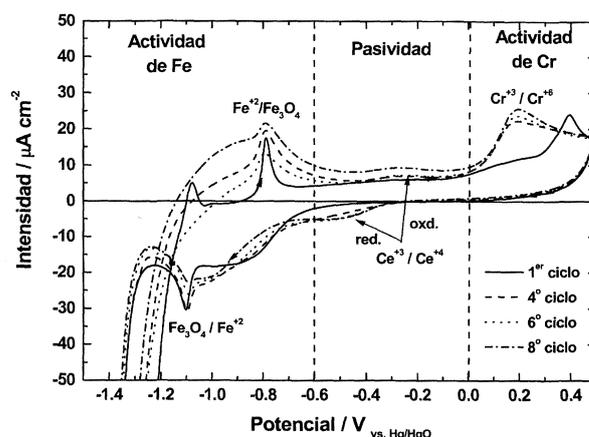


Figura 2. Voltamogramas obtenidos en disolución de NaOH 0 1M desaireada, para el AISI 430 implantado con Ce. Velocidad de barrido, $dE/dt=1 \text{ mVs}^{-1}$.

Figure 2. Voltammograms obtained in deaerated NaOH 0.1M solution for the cerium-implanted AISI 430 steel. Sweep rate, $dE/dt=1 \text{ mVs}^{-1}$.

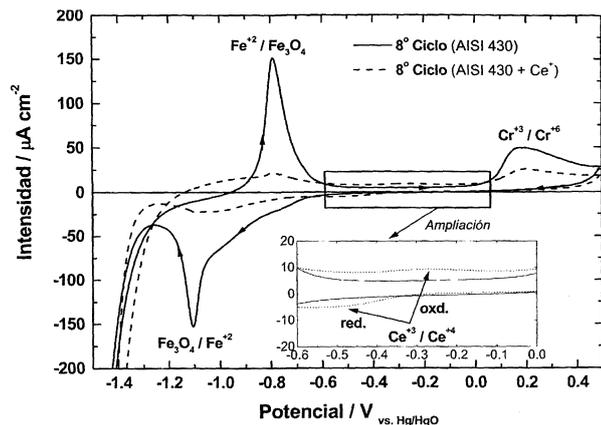


Figura 3. Octavo ciclo de los voltamogramas obtenidos en disolución de NaOH 0,1M desaireada, para el AISI 430 implantado con Ce. Velocidad de barrido, $dE/dt=1 \text{ mVs}^{-1}$.

Figure 3. Eighth cycle corresponding to the voltammograms obtained in deaerated NaOH 0.1M solution for Ce-implanted AISI 430 steel. Sweep rate, $dE/dt=1 \text{ mVs}^{-1}$.

veces). Sin embargo, en los potenciales previos al pico $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, las corrientes anódicas registradas son superiores para el acero implantado, que presenta un potencial de corriente cero, más catódico.

En la región de pasividad, el acero implantado presenta una mayor corriente anódica, con un máximo en $-0,3 \text{ V}$, que puede atribuirse al proceso de oxidación $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ [11]. Dado que el correspondiente pico de reducción es de la misma intensidad y aparece en una zona de potencial próxima al de oxidación, se considera un proceso con alto grado de reversibilidad. La presencia de ambos picos se aprecia más claramente en el recuadro de la misma figura 3.

En la región III (actividad del cromo), la presencia de cerio afecta, también, al proceso de oxidación $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+6}$, produciendo una disminución de su intensidad (del orden de 2 veces), menos acusada que la observada en el caso de la magnetita (Fig. 3).

3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los espectros de impedancia obtenidos tras voltametría cíclica muestran, para ambos aceros y en todo el intervalo de potencial, la presencia de tres constantes de tiempo, si bien, el grado de resolución es variable y dependiente tanto del potencial como del acero. La figura 4 ilustra este aspecto. En ella se muestran los diagramas de Bode obtenidos experimentalmente a $-0,65 \text{ V}$ para el acero sin implantar (Fig. 4a) y para el implantado (Fig. 4b). En

el primer caso, se aprecian claramente máximos en el ángulo de fase a 20, 0,2 y 0,01 Hz mientras que, en la figura 4b, las dos constantes de tiempo a baja frecuencia aparecen solapadas y solamente pueden ser resueltas mediante análisis numérico de los datos experimentales[12].

Las tres constantes de tiempo se modelizaron utilizando el circuito equivalente de la figura 4c,

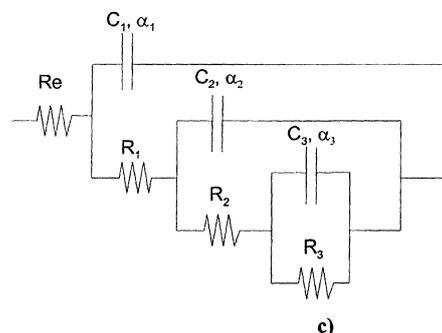
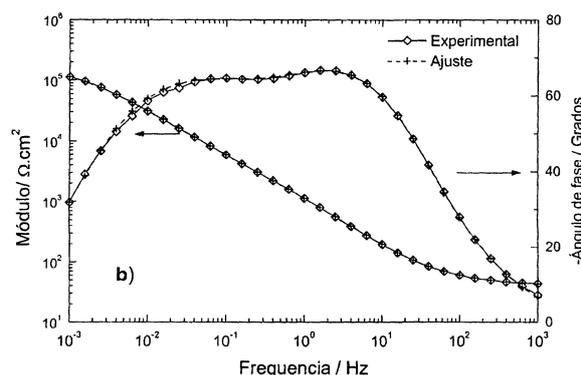
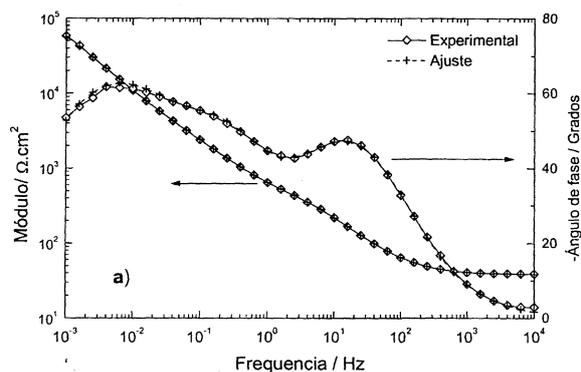


Figura 4. Diagramas de Bode obtenidos a $-0,65 \text{ V}$ vs. Hg/HgO. a) Acero sin implantar. b) Acero implantado. c) Circuito equivalente empleado para modelizar los resultados experimentales. Los parámetros del ajuste se dan en la tabla IV.

Figure 4. Bode plots obtained at $-0,65 \text{ V}$ vs. Hg/HgO. a) Unimplanted steel. b) Implanted steel. c) Equivalent circuit employed for modelling the experimental results. The best fitting parameters are given in table IV.

cuya expresión de la impedancia corresponde a la ecuación (1). A todas las constantes de tiempo $R_i C_i$ se asocia una dispersión de tipo Cole-Cole, representada por los elementos α_i . Se escogió esta distribución jerarquizada de las tres constantes de tiempo en el circuito equivalente por entender que así se representan más adecuadamente las características del sistema, como se comentará posteriormente. Este tipo de circuito equivalente se ha empleado ya, anteriormente, en el estudio del comportamiento del hierro en medio alcalino^[9 y 10] y, el procedimiento de ajuste, basado en el método Simplex, se ha descrito con anterioridad^[13 y 14].

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_1}{\frac{1}{1 + (Z_2(\omega)/R_1)} + (j\omega R_1 C_1)^{\alpha_1}}$$

$$\text{siendo } Z_2(\omega) = \frac{R_2}{\frac{1}{1 + (Z_3(\omega)/R_2)} + (j\omega R_2 C_2)^{\alpha_2}} \quad (1)$$

$$\text{y } Z_3(\omega) = \frac{R_3}{1 + (j\omega R_3 C_3)^{\alpha_3}}$$

En las figuras 4a y 4b se incluyen, también, los datos calculados a partir de los parámetros de ajuste (reflejados en la Tabla IV), pudiéndose apreciar la buena correlación existente entre los datos experimentales y los ajustados.

3.3. Microscopía electrónica

En las figuras 5a, 5b y 5c se muestran las imágenes de microscopía de barrido del AISI 430 sin implantar y del implantado con cerio, tras la realización de las medidas electroquímicas. Como puede apreciarse, el aspecto superficial de los óxidos generados sobre ambas superficies es similar, estando constituidos por partículas de morfología acicular.

Sin embargo, la capa obtenida en el acero base parece ser más espesa, menos compacta y presenta gran cantidad de poros y grietas (Figs. 5a y 5b), mientras que en el implantado la película es más fina y homogénea, con menor densidad de defectos (Fig. 5c).

3.4. Espectroscopía de fotoelectrones de RX (XPS)

Tras el examen de MEB de las películas de óxidos generadas en las muestras se procedió a su análisis mediante XPS detectándose, tanto en la película formada al aire como en la ciclada, la siguiente composición elemental: OH^- , O^{2-} , Fe^{+2} , Fe^{+3} y Cr^{+3} . Además de estos iones, se observó la presencia de Ce^{+3} en las muestras implantadas tanto al aire como cicladas. En la figura 6 se muestran las ventanas de alta resolución de O 1s, Cr 2p_{3/2}, Fe 2p_{3/2}, con el resultado de la deconvolución de los picos que permite diferenciar el estado metálico y los distintos estados de oxidación que integran la señal de cada elemento.

Como se observa en la figura 6, el espectro de Ce 3d muestra una estructura compleja. Cada una de las líneas que integran el doblete (3d_{5/2} y 3d_{3/2}) presenta dos picos intensos: uno, corresponde a la línea principal y, el otro, a una estructura satélite (*shake-up satellite*). Sin embargo, como Fadley ha señalado^[15], definir la estructura secundaria como un *shake-up-satellite* constituye una descripción imprecisa, siendo más correcto definirlo como un estado "excitado", consecuencia de que ocurren fuertes interacciones en la configuración del estado final debido a la relajación (reordenación de los estados de valencia).

La asignación de este espectro al estado Ce^{+3} se hizo con base en la comparación con los espectros de referencia para el CeO_2 ^[16] y Ce_2O_3 ^[17]

Tabla IV. Conjunto de parámetros que, utilizando la ecuación (1), permite obtener los datos identificados como "ajuste" en las figuras 4a y 4b. Estos valores son el resultado de aplicar el procedimiento de ajuste a los correspondientes datos experimentales

Table IV. Set of parameters that, using equation (1), allow obtaining the data noted as "ajuste" in figures 4a and 4b. The parameter values are the best fitting results of applying the fitting procedure to the corresponding experimental data

Figura	R_e $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	C_1 μFcm^{-2}	α_1	R_2 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	C_2 μFcm^{-2}	α_2	R_3 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	C_3 μFcm^{-2}	α_3
4a	38,1	720,8	100	0,76	10,1	56,0	0,80	163,2	72,5	0,82
4b	41,5	129,8	61,2	0,82	7,1	27,8	0,88	166,0	267	0,72

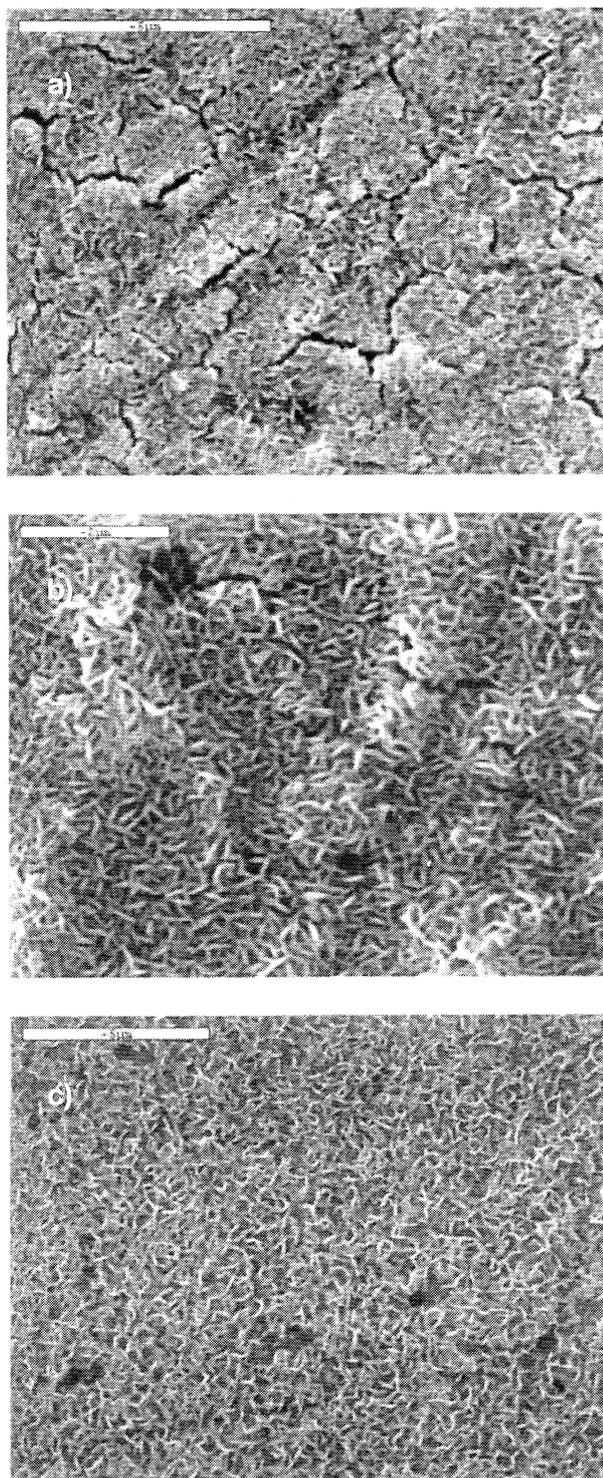


Figura 5. Imágenes MEB de la película de óxidos del acero 430. a) Acero sin implantar después del ciclado potenciodinámico. b) Ampliación de la imagen de la figura 5a, en la que se aprecia la morfología acicular de los óxidos. c) Acero implantado después del ciclado en NaOH.

Figure 5. SEM images of the oxide film obtained on a) unimplanted AISI 430, after potentiodynamic cycling. b) enlargement of the image given in figure 5a, showing the needle-like morphology of oxides. c) implanted steel after cycling in NaOH.

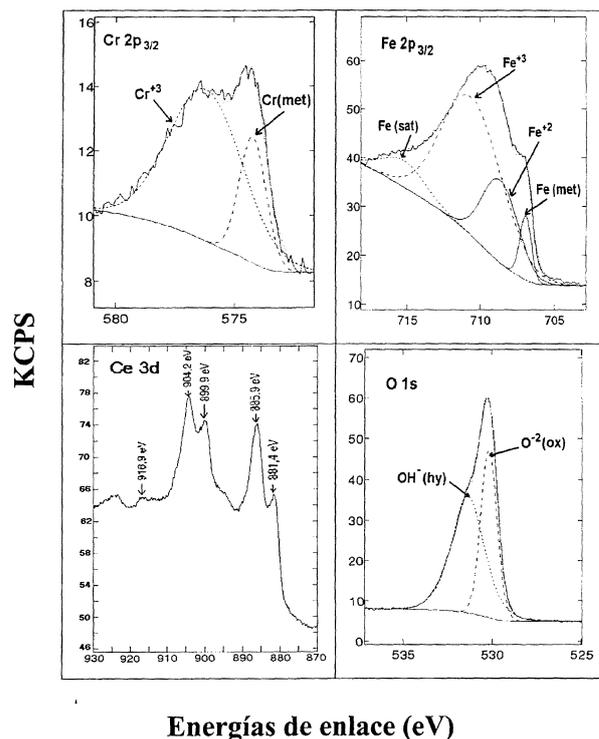


Figura 6. Ventanas de alta resolución de las transiciones O 1s, Cr 2p_{3/2}, Fe 2p_{3/2} y Ce 3d en los espectros de XPS.

Figure 6. XPS spectra of the transitions O 1s, Cr 2p_{3/2}, Fe 2p_{3/2} y Ce 3d.

publicados en la bibliografía. Su cuantificación se ha realizado con base en la ionización 3d_{3/2} (línea principal a 899,9 eV y satélite a 904,2 eV), ya que la presencia de un pico Auger del hierro a una energía de 888,0 eV interfiere en la cuantificación a partir de la emisión 3d_{5/2}. La única característica en el espectro del Ce 3d que puede ser atribuida, inequívocamente, al estado Ce⁺⁴ es la presencia de un pico satélite intenso a 917 eV [18] que, como puede observarse en la figura 6, apenas es detectable.

El perfil de concentración en profundidad obtenido para el AISI 430 indica que la capa pasiva generada al aire tiene un espesor de, entre 10 y 15 nm y está formada por óxidos de hierro y cromo. La parte externa está enriquecida en óxidos de hierro, disminuyendo la relación Fe/Cr hacia el interior (Fig.7a).

La figura 7b muestra que, tras los ciclados en medio alcalino, la película aumenta notablemente su espesor (alcanza unos 300 nm), con un incremento en la proporción de óxidos de hierro y una distribución más homogénea del Cr⁺³ a lo largo de toda la película. La presencia de una meseta en la señal del hierro metal, en este perfil, puede explicarse teniendo en cuenta la poca compacidad de la

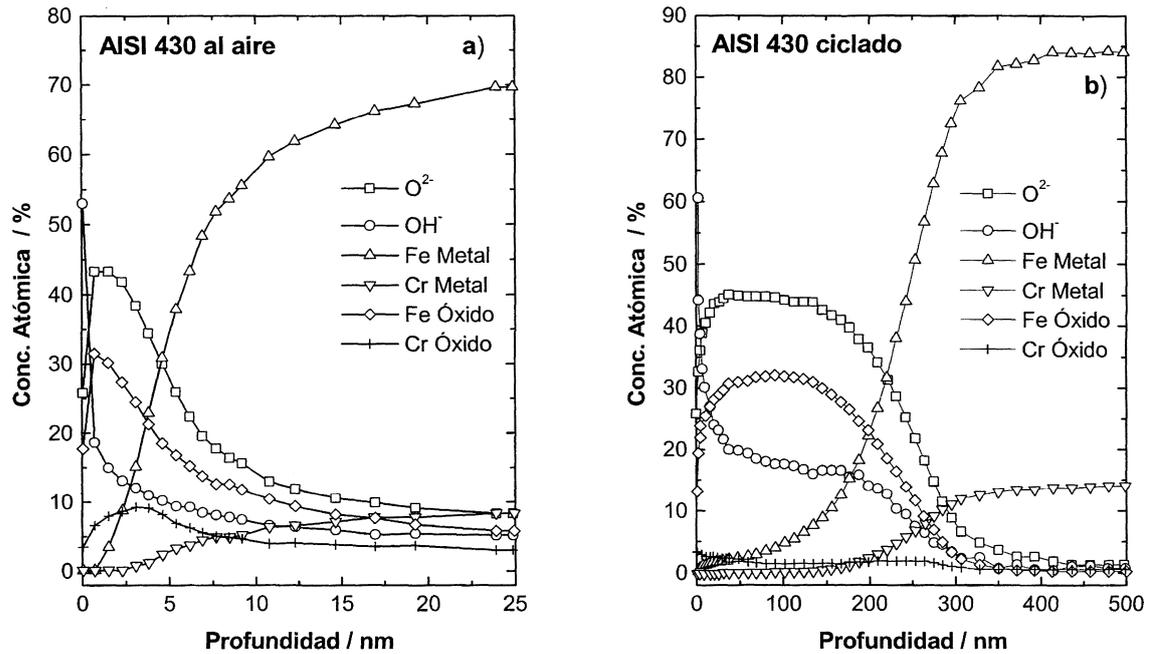


Figura 7. Perfiles de concentración en profundidad obtenidos por XPS sobre el AISI 430 sin implantar. Para simplificar la presentación de los resultados se han sumado las contribuciones de Fe⁺² y Fe⁺³ en una única señal ("Fe óxido"). a) Película formada al aire. b) Película generada mediante ciclado en NaOH.

Figure 7. XPS depth profiles corresponding to unimplanted AISI 430 steel. To simplify the results presentation the signal of Fe⁺² and Fe⁺³ have been summed ("Fe óxido") a) Air formed film. b) Film formed by potentiodynamic cycling in NaOH solution.

película que puede provocar, durante el *sputtering*, el desprendimiento de pequeñas zonas de la misma, lo que conlleva un aumento de la señal del metal subyacente.

Tras la implantación de cerio, los perfiles de concentración en profundidad determinados, tanto en la película desarrollada al aire como en la formada por voltametría (Fig. 8), muestran que el cerio implantado se detecta hasta una profundidad aproximada de 80 nm (Fig. 8b).

La presencia de cerio no parece modificar ni el espesor ni la estructura de la capa generada al aire, que mantiene una parte externa rica en óxido de hierro y la más interna formada mayoritariamente por óxidos de cromo y cerio. Sin embargo, en la película generada electroquímicamente, la implantación de cerio produce una reducción significativa del espesor (cuatro veces menor, ≈70-80 nm), debido fundamentalmente a la disminución en la cantidad de óxidos de hierro presente en la misma.

4. DISCUSIÓN

En anteriores trabajos^[7 y 8], se ha propuesto un modelo de formación de la película de óxido en el AISI 430 (en medio alcalino) y su evolución con el

ciclado. De acuerdo con él, se origina un óxido mixto de Fe-Cr con estructura de espinela inversa, similar a la de la magnetita, en la que el Cr⁺³ se incorpora en mayor proporción hacia la interfase óxido/metal.

Como consecuencia de la implantación, el cerio se incorpora a la capa pasiva como Ce⁺³. Los espectros de XPS no permiten establecer si estos iones generan un óxido independiente, Ce₂O₃, o bien pasan a formar parte de la espinela mixta de hierro y cromo. Sin embargo, existen dos hechos que sugieren la formación de un óxido independiente. Por una parte, la proporción de Ce⁺³ y su distribución a lo largo de la capa de óxido del metal implantado no se ve modificada por el ciclado, como se pone de manifiesto en los perfiles elementales de XPS (Fig. 8). Por otra parte, los voltamogramas del acero implantado no muestran cambios en la posición de los picos asociados a la formación de magnetita y a la oxidación del Cr (III), lo que indica que la presencia de cerio no modifica la energía de los óxidos de Fe-Cr desarrollados.

Cabe destacar que la ausencia de Ce⁺⁴, en una cantidad detectable mediante la técnica de análisis superficial utilizada, confirma la reversibilidad del proceso redox Ce⁺³/Ce⁺⁴ registrada en las curvas

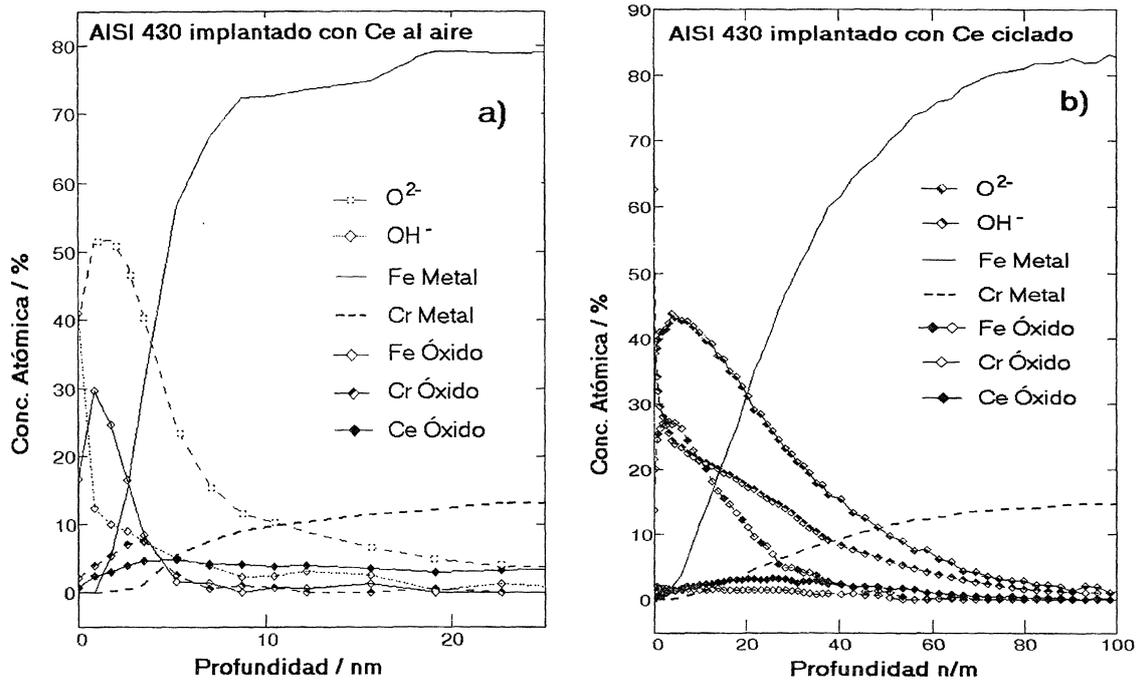


Figura 8. Perfiles de concentración en profundidad obtenidos por XPS sobre el AISI 430 implantado. a) Película formada al aire. b) Película generada mediante ciclado en NaOH.

Figure 8. XPS depth profiles corresponding to Ce-implanted AISI 430 steel. a) Air formed film. b) Film formed by potentiodynamic cycling in NaOH solution.

de voltametría cíclica por la proximidad de los picos de oxidación y reducción asociados (Fig. 2).

En cualquier caso, la presencia de cerio incrementa el carácter protector de la película pasivante al inhibir los procesos de reestructuración de la misma, es decir la formación/oxidación/reducción de la magnetita ($\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{+3}$), así como la oxidación $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+6}$. Esto se manifiesta en la importante disminución que, ya desde el primer ciclo, experimentan las densidades de corriente detectadas en voltametría cíclica en los picos asociados. Destaca la buena correlación entre el descenso experimentado en la señal de la magnetita del acero implantado frente al sin implantar (7 veces menor) y la reducción en la cantidad de óxidos de hierro estimada a partir de los perfiles de XPS (también, 7 veces), si bien, el espesor total de la película es, tan sólo, 4 veces inferior.

También, el efecto de la implantación establece diferencias entre los óxidos formados al aire, que se ponen de manifiesto al comparar el primer ciclo de voltametría de ambas muestras. En la figura 9 puede observarse que, tras el pretratamiento a -1,4 V, la corriente catódica es mayor en el acero implantado. Este hecho se explica por un aumento en el desprendimiento de H_2 sobre su superficie, debido a la mejora que induce el cerio en la conducti-

vidad de los óxidos, como demuestran Virtanen *et al.*^[1]. Cabe señalar que, incluso, a potenciales tan catódicos, aún permanece una fina película sin reducir sobre ambos aceros inoxidables^[19]. Asimismo, en la curva del 430 implantado se resuelve con más claridad un pico a -1,1 V correspondiente a la oxidación $\text{H}_{(\text{ads})}/\text{H}^+$ ^[20], lo que parece indicar que el cerio cataliza la reacción catódica, en contradicción con lo referido en la literatura^[1-4] acerca de su efecto inhibitorio.

La interpretación de los resultados de EIS se realiza considerando que la primera constante de tiempo (R_1C_1) obtenida del ajuste al modelo propuesto (Fig. 4c) engloba todos los procesos que ocurren en la interfase. Las constantes de media y baja frecuencia (R_2C_2 y R_3C_3) se atribuyen a los procesos redox que experimenta el hierro en la película ($\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{+3}$) y evolucionan según el perfil de la curva de voltametría, con máximos de capacidad en los potenciales correspondientes a los picos de actividad (Fig. 10). La diferenciación de dos constantes de tiempo se origina al existir caminos de disolución paralelos, esto es, el Fe^{+2} procedente de entornos con niveles energéticos diferentes. En el AISI 430, la distinta proporción de cromo entre la parte interna y externa de la película causa dichas diferencias; mientras que en el

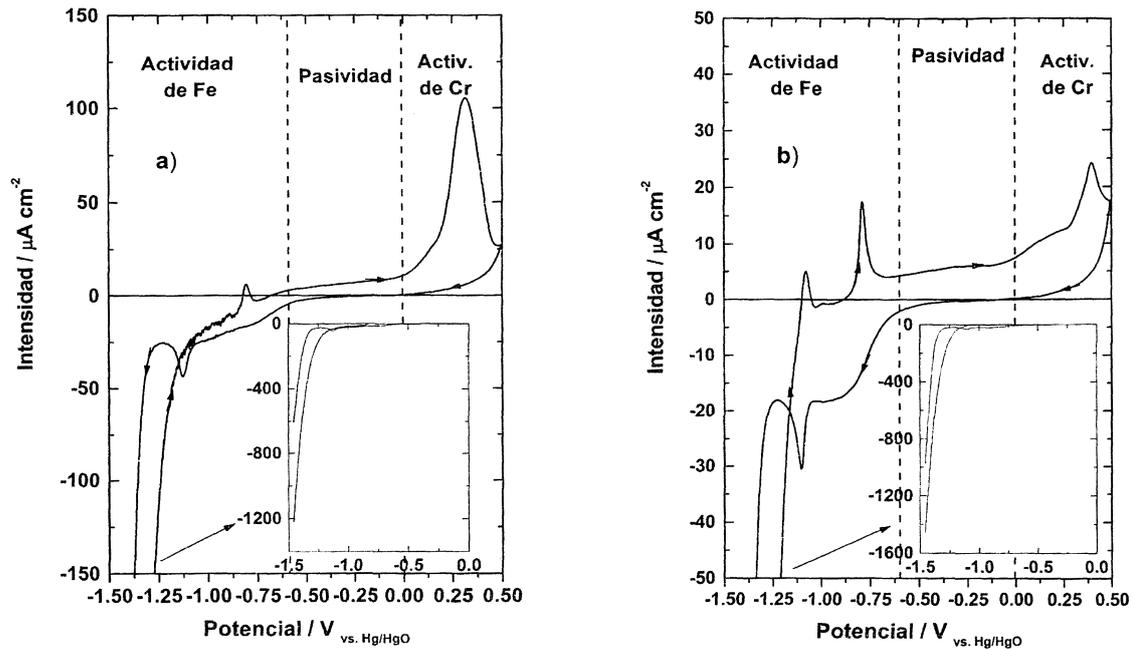


Figura 9. Primer ciclo de voltametría realizada en disolución de NaOH a una velocidad de barrido de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, precedida de un tratamiento catódico a $-1,4\text{V}$. a) Acero sin implantar. b) Acero implantado con cerio.

Figure 9. First voltammetric cycle performed in NaOH solution at $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sweep rate, after cathodic treatment at -1.4V . a) Unimplanted steel. b) Cerium-implanted steel.

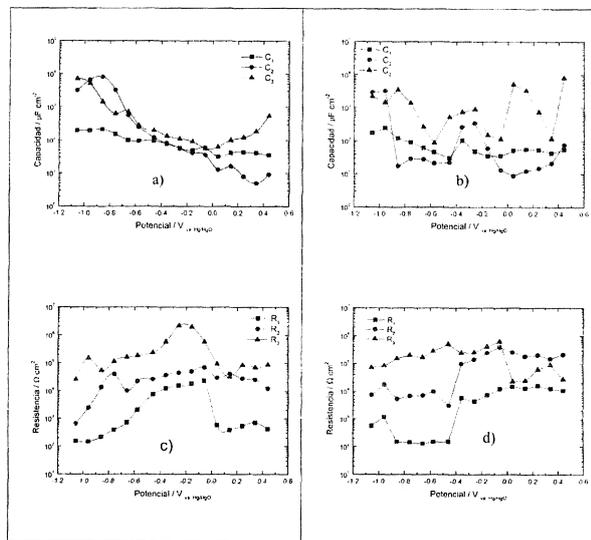


Figura 10. Variación con el potencial de electrodo de los parámetros eléctricos de la figura 4c (ecuación (1)). a) Capacidades para el acero sin implantar. b) Capacidades para el acero implantado con cerio. c) Resistencias para el acero sin implantar. d) Resistencias para el acero implantado con cerio.

Figure 10. Variation of the electric parameters given in figure 4c (equation (1)) on electrode potential. a) Capacitances for the unimplanted steel. b) Capacitances for the cerium implanted steel. c) Resistances for the unimplanted steel. d) Resistances for the cerium implanted steel.

acero implantado, el entorno del hierro se ve modificado energéticamente, además, por la presencia del óxido de cerio en el interior de la película.

Este efecto ya se ha puesto de manifiesto en investigaciones anteriores sobre hierro en medio alcalino en presencia de cloruros^[9 y 10]; en este caso, la formación de hidroxicloruros era la responsable de la aparición de una tercera constante de tiempo.

La constante de tiempo a alta frecuencia (R_1C_1) permite obtener, a potenciales más nobles que la zona de actividad del hierro, la capacidad de doble capa y la resistencia de transferencia de carga asociada a la corrosión del hierro^[21].

Los otros procesos que tienen lugar en estos aceros no originan una constante de tiempo independiente por distintas razones. Por una parte, la reacción $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ es irreversible^[7 y 22], por lo que no puede originar una capacidad *redox*^[6]. Por otra, en el acero implantado, el efecto del proceso *redox* $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ quedará solapado por las transformaciones $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{3+}$, ya que tiene lugar en proporción mucho menor.

Sin embargo, la presencia de ambos se pone de manifiesto en los valores que los parámetros eléctricos adquieren en los distintos intervalos de

potencial (Fig. 10). Así, el cromo contribuye, en su dominio de actividad, a la modificación de las tres constantes de tiempo. Este efecto hace posible que se puedan mantener, en el análisis de los resultados de EIS, las tres zonas establecidas en voltametría, como se refleja en las figuras 10 y 11. En ellas, se pone de manifiesto el efecto que ejerce el cerio en el acero implantado, fundamentalmente, el aumento en las resistencias como consecuencia de la inhibición del proceso de oxidación del hierro. Esto hace que los valores de R_1 sean mayores para el acero implantado a potenciales por encima de cero voltios (Figs. 10c y 10d) y que se mantengan en un intervalo de potencial más amplio que en el acero sin implantar. Este hecho puede interpretarse en función del incremento en la calidad de la película pasivante (ausencia de defectos). En consecuencia, puede decirse que, el dominio de pasividad se ve incrementado por la presencia de cerio, aunque, éste no es su único efecto.

La implantación de cerio modifica también la actividad redox de la película. Como puede verse en la figura 10b, en el entorno de los -0,3 V, se obtiene un máximo en los valores de capacidad para el acero implantado que no aparece en el acero sin implantar. Estos picos extendidos en un intervalo de poco más de 0,2 V son característicos de procesos redox que implican transformaciones estructurales de escasa interacción lateral^[6 y 23]. También, en la figura 11b, se aprecia que el límite a baja frecuencia del diagrama de Nyquist es menor para el acero implantado en la zona de actividad del par Ce^{+3}/Ce^{+4} .

De acuerdo con los principios de la teoría del potencial mixto^[24 y 25], la existencia de actividad redox en la película pasivante hace inviable la obtención de velocidades de corrosión a partir de la pendiente de la curva de polarización. Por ello, mientras que en el hierro en medio alcalino es posible esta estimación a partir de -0,6 vs Hg/HgO ^[21], en los aceros estudiados el intervalo de potencial se reduce. En el AISI 430 sin implantar, sólo es posible entre -0,6 V y 0 V (zona de pasividad de la figura 9c), y en el implantado, la existencia del proceso Ce^{+3}/Ce^{+4} imposibilita la determinación de la velocidad de corrosión mediante una medida de R_p .

5. CONCLUSIONES

- La mejora que produce la implantación de cerio en la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables se debe a las modificaciones que in-

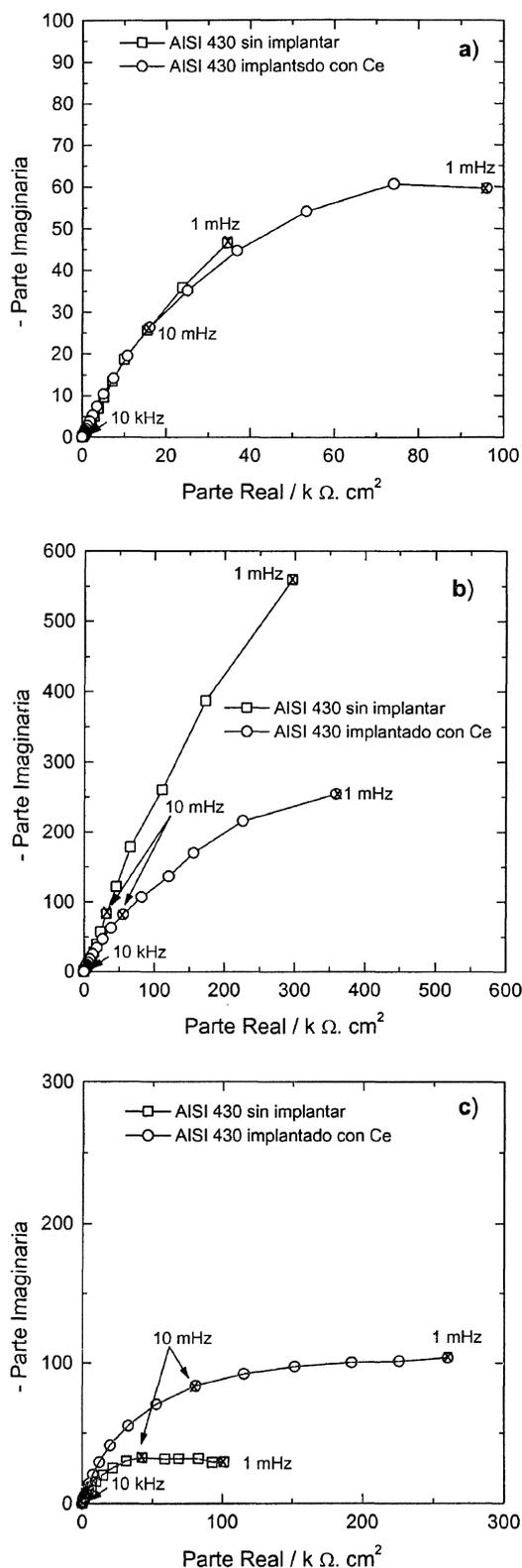


Figura 11. Ejemplo de los diagramas de Nyquist obtenidos para los aceros implantado y sin implantar a potenciales característicos de las zonas indicadas en las figuras 1 y 2. a) -0,66 V. b) -0,16 V. c) +0,24V.

Figure 11. Example of the Nyquist plots obtained for the implanted and unimplanted steels at electrode potential values typical for the ranges shown in figures 1 and 2. a) -0.66 V. b) -0.16 V. c) +0.24V.

- duce en la estructura y características de la capa pasiva formada sobre los mismos.
- El cerio se detecta como Ce^{+3} , tanto en la capa formada al aire como en la ciclada. Durante el ciclado en medio NaOH, su presencia limita los procesos de reordenamiento de la película de óxidos (formación/oxidación/reducción de magnetita y oxidación del Cr^{+3}/Cr^{+6}), ya, desde el primer ciclo. Como consecuencia de ello, el acero implantado genera una película más fina, más compacta y adherente y con menor proporción de óxidos de hierro que la formada sobre el acero sin implantar.
 - Con base en los resultados obtenidos, no puede afirmarse categóricamente, si el cerio se incorpora a la película en forma de óxido de cerio o, bien, formando un óxido mixto Fe-Cr-Ce. El mantenimiento del perfil de concentración de Ce^{+3} a lo largo del ciclado, así como la reversibilidad del proceso Ce^{+3}/Ce^{+4} , parece indicar la formación de óxidos independientes.
 - La presencia de cerio incrementa el dominio de pasividad del acero implantado, a pesar de la mayor intensidad de corriente medida en el intervalo de pasividad.
 - Los espectros de impedancia electroquímica obtenidos se interpretan en base a un circuito equivalente de tres RC en cascada, asimilando las constantes de tiempo de baja frecuencia a los procesos *redox* que ocurren en la película de óxidos: $Fe^{+2} \rightleftharpoons$ magnetita $\rightleftharpoons Fe^{+3}$. Las reacciones $Cr^{+3} \rightarrow Cr^{+6}$ y $Ce^{+3} \rightleftharpoons Ce^{+4}$ modifican estos valores.
 - Las variaciones de los parámetros eléctricos obtenidos del ajuste de los datos experimentales al circuito propuesto confirman el efecto del cerio en la actividad *redox* de la película pasivante formada sobre el acero implantado.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias a la financiación de la Xunta de Galicia, a través del proyecto XUGA32104B98. Los autores desean expresar su agradecimiento a la Dra. Carmen Serra por su ayuda en la realización e interpretación de los espectros de XPS.

REFERENCIAS

- [1] S. VIRTANEN, M.B. IVES, G.I. SPROULE, P. SCHUMUKI y M.J. GRAHAM, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1.987.

- [2] C.B. BRESLIN, C. CHEN y F. MANSFELD, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1.061.
- [3] Y.C. LU y M.B. IVES, *Corros. Sci.* 37 (1995) 145.
- [4] Y.C. LU y M.B. IVES, *Corros. Sci.* 34 (1993) 1.173.
- [5] H.S. ISAACS, A.J. DAVENPORT y A. SHIPLEY, *J. Electrochem.Soc.* 139 (1991) 390.
- [6] C. ANDRADE, P. MERINO, X.R. NÓVOA, M.C. PÉREZ y L. SOLER, *Mater. Sci. Forum* 192-194 (1995) 224.
- [7] C.M. ABREU, M.J. CRISTÓBAL, X.R. NÓVOA, G. PENA y M.C. PÉREZ, *Proc. Cong. Nac. Corr. y Prot.*, Madrid, 2000.
- [8] C.M. ABREU, M.J. CRISTÓBAL, X.R. NÓVOA, G. PENA y M.C. PÉREZ, *XXII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ*, San Sebastián, 2000.
- [9] S. JOIRET, M. KEDDAM, X.R. NÓVOA, M.C. PÉREZ, H. PERROT y H. TAKENOUTI, *Proc. of the 8th International Symposium*, M.B. Ives, J.L. Luo y J. Rodda (Eds.), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV 99-42, 2001, pp. 799-785.
- [10] S. JOIRET, M. KEDDAM, X.R. NÓVOA, M.C. PÉREZ, C. RANGEL y H. TAKENOUTI, *Cem. Conc. Composites*. En prensa.
- [11] J. BARD y L. FAULKNER, *Electrochemical Methods*, J. Wiley & Sons, Inc, 1980, pp.392-394.
- [12] Z. STOYNOV, *Electrochim. Acta* 34 (1989) 1.187.
- [13] C.M. ABREU, M. IZQUIERDO, M. KEDDAM, X.R. NÓVOA y H. TAKENOUTI, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 2.405.
- [14] M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, X.R. NÓVOA, C. ANDRADE y C. ALONSO, *Cement Conc. Res.* 27 (1997) 1.191.
- [15] S. FADLEY, in *Electron Spectroscopy: Theory. Techniques and Applications*, C.R. Brundle and A.D. Baker (Eds.), Vol. 2, Academic Press, London, 1978.
- [16] BRIGGS and M.P. SEAH (Eds.), *Practical Surface Analysis: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1990.
- [17] J.Z. SHYU, K. OTTO, W.L.H. WATIKINS, G.W. GRAHAM, R.K. BELITZ y H.S. GANDHI, *J. Catal.* 114 (1988) 23.
- [18] M. HOANG, A.E. HUGHES y T.W. TURNEY, *App. Surf. Sci.* 72 55 (1993)
- [19] M.J. GRAHAM, J.A. BARDWELL, G.I. SPROULE, D.F. MITCHELL y B.R. MACDOUGALL, *Corros. Sci.* 35 (1993) 13.
- [20] M.C. PÉREZ, Tesis Doctoral, Universidad de Vigo, 1999.
- [21] ANDRADE, M. KEDDAM X.R. NÓVOA, M.C. PÉREZ, C.M. RANGEL y H. TAKENOUTI, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 3.905.
- [22] E.J. CALVO, C.D. PALLOTTA, S. HILD y E. GARCÍA, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 314.
- [23] B.E. CONWAY, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1.539.
- [24] M. STERN y L. GEARY, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56.
- [25] M. STERN Y E.D. WEISERT, *Proc. ASTM* (1959) 1.280.