

Estudio de impedancia de la corrosión del acero inoxidable AISI 316L en las regiones pasiva y de picadura^(*)

José Luis Polo*, Conceta Luz Torres*, Emilio Cano* y José María Bastidas*

Resumen Se estudia la corrosión del acero inoxidable AISI 316L en solución de NaCl al 5% y a temperatura ambiente, utilizándose probetas polarizadas hasta las regiones pasiva y de picadura. Se obtuvieron diagramas de impedancia en el potencial de corrosión y en esas dos regiones. Los diagramas de impedancia en el potencial de corrosión y en la región pasiva muestran comportamiento capacitivo. En la región de picadura los diagramas de impedancia presentan tres bucles capacitivos: un bucle capacitivo a altas frecuencias, un bucle con efectos inductivos a frecuencias intermedias y un segundo bucle capacitivo a bajas frecuencias. Se aplicaron las transformadas de Kramers-Kronig a los resultados de impedancia obtenidos en la región de picadura.

Palabras clave Acero inoxidable. Impedancia. Pasividad. Corrosión localizada.

An impedance study on corrosion of AISI 316L stainless steel in the passive and pitting regions

Abstract Impedance measurements were performed on an AISI 316L stainless steel immersed in a 5% NaCl solution at room temperature. Some samples were polarized up to the passive and pitting regions, respectively. The Nyquist plots in the rest potential and in the passive region show high impedance with capacitive behaviour. The impedance diagram in the pitting region shows three loops: a capacitive loop at high frequencies, a loop with inductive effects at intermediate frequencies, and a second capacitive response at low frequencies. To validate the impedance data Kramers-Kronig relations were applied in the pitting region.

Keywords Stainless steel. Impedance. Passivity. Pitting corrosion.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión localizada de un material se caracteriza por una elevada velocidad de disolución en lugares discretos de su superficie. Este tipo de corrosión afecta a todos los metales y aleaciones, aunque la resistencia a la formación de picaduras varía enormemente de un material a otro. La corrosión por picadura es la causa primera de fallo de la mayoría de los materiales utilizados en ingeniería, y es extraordinariamente interesante desde un punto de vista físico. Otras formas de corrosión localizada son: corrosión en resquicios (tiene lugar en zonas con acceso restringido de oxígeno), exfoliación, corrosión bajo tensión, corrosión intergranular y ataque selectivo.

Las curvas de polarización son el ensayo electroquímico acelerado más utilizado para estudiar la resistencia a la corrosión por picadura de los aceros

inoxidables. Sin embargo, en este tipo de corrosión en la que compiten varios procesos: disolución, pasivación, adsorción, difusión, etc., puede resultar arriesgado estudiar modelos basados exclusivamente en datos de corriente continua, debido a que modelos distintos pueden dar la misma curva de polarización. Por el contrario, la técnica de impedancia permite separar la contribución de los distintos procesos que tienen su sede en la interfase acero inoxidable-electrólito en un amplio intervalo de frecuencias. Se debe indicar que un modelado de los datos de impedancia requiere considerar muchos parámetros y, en ocasiones, resulta aconsejable utilizar otras técnicas conjuntamente.

La técnica de impedancia ha sido utilizada en el estudio de la corrosión localizada del hierro^[1], del acero inoxidable^[2-10], de las aleaciones Fe-Cr^[11-14] y del aluminio y sus aleaciones^[15-17]. Sin embargo, no existe un modelo concluyente que permita

(*) Trabajo recibido el día 20 de abril de 1999 y aceptado en su forma final el día 21 de octubre de 1999.

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

explicar los resultados de impedancia de forma satisfactoria. La diferente preparación superficial del acero inoxidable y el carácter aleatorio de la formación de las picaduras hacen, en ocasiones, difícil comparar resultados de procedencia distinta.

La existencia de varios procesos competitivos en la picadura, origina que el diagrama de impedancia contenga varios bucles, los cuales pueden complicar su interpretación debido a la influencia entre ellos. Así, tiene interés aplicar una técnica de deconvolución en combinación con un método no lineal de mínimos cuadrados para obtener el circuito equivalente. También parece razonable aplicar, de forma paralela, una herramienta matemática potente como son las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K), para estudiar la consistencia de los resultados experimentales.

El objetivo de este artículo es estudiar la corrosión por picadura del acero inoxidable AISI 316L en solución acuosa de cloruro sódico al 5 %, mediante modelos deducidos utilizando la técnica de impedancia electroquímica. Se estudia el mecanismo de crecimiento de la capa pasiva y la propagación de picaduras formadas electroquímicamente.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El acero inoxidable ensayado del tipo austenítico AISI 316L tenía la composición química siguiente (% en peso) 17,1 Cr, 10,7 Ni, 2,2 Mo, 1,2 Mn, 0,4 Si, 0,019 C, 0,018 S, 0,02 P, y el resto de Fe. Probetas de 1 cm² de superficie se cortaron de una chapa de 4 mm de espesor, se embutieron en una resina epoxídica de curado en frío, y se pulieron mecánicamente con sucesivas lijas de SiC, tamaño de grano 120, 400 y 600. Se utilizó como electrolito una solución acuosa de NaCl al 5 % (pH≈8). Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

Se obtuvieron curvas de polarización anódica después de 30 min de inmersión de las probetas en la solución de NaCl al 5 % y, posteriormente, se registraron los diagramas de impedancia: (a) en la región pasiva a +0,050 V/ESC, y (b) en la región de picadura a +0,500 V/ESC. Se utilizó un potenciostato/galvanostato EG&G PARC, modelo 273A, en la configuración clásica de tres electrodos. El contraelectrodo fue una malla de platino, con una superficie mucho mayor que la del electrodo de trabajo. Se utilizó un electrodo saturado de calomelanos (ESC) como referencia. Las velocidades de polarización ensayadas fueron: 0,16, 0,30, 0,50, 0,70, 0,90 y 1,70 mV/s. La técnica EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) intro-

ducía una señal sinusoidal de 10 mV de amplitud. Se utilizó un equipo FRA (Frequency Response Analyzer) de la marca Solartron, modelo 1250, conectado a un potenciostato/galvanostato EG&G PARC, modelo 273A.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

3.1. Curvas de polarización anódica

La figura 1 muestra dos curvas de polarización anódica típicas del acero inoxidable AISI 316L en solución acuosa de NaCl al 5 % después de 30 min de inmersión y a la velocidad de polarización de 0,16 mV/s. El final de dichas curvas muestra los potenciales a los que se obtuvieron los diagramas de impedancia. Se partió del potencial de corrosión (E_{corr}) ($\approx -0,230$ V/ESC) y se polarizó hasta la región pasiva (+0,050 V/ESC) o hasta la región de picadura (+0,500 V/ESC). En la figura 1 se observa el comportamiento típico de un material pasivo definiendo un rellano de pasividad hasta aproximadamente 0,350 V/ESC. Después de dicho rellano se define el potencial crítico de picadura, caracterizado por un aumento brusco de la densidad de corriente y la formación de picaduras sobre la superficie metálica.

La figura 2 muestra una imagen típica obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de las picaduras formadas, las cuales tenían forma esférica. La figura 2 muestra, también, un espectro

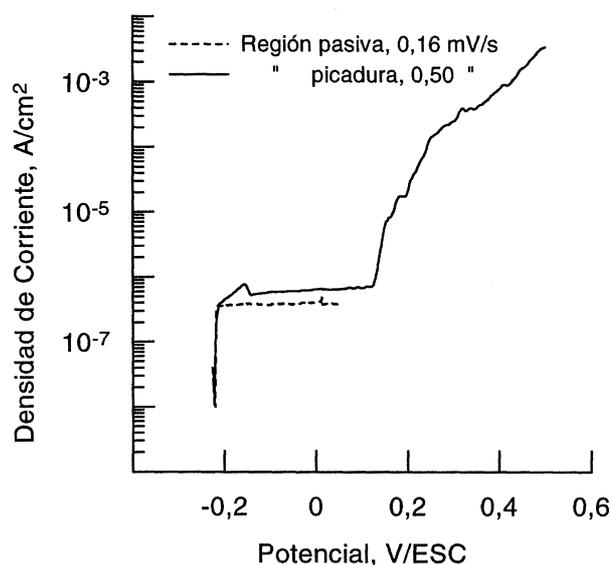


Figura 1. Curvas de polarización típicas del acero inoxidable AISI 316L en solución de NaCl al 5 % y a temperatura ambiente. Velocidad de polarización 0,16 mV/s.

Figure 1. Polarization curves for an AISI 316L stainless steel in a 5 % NaCl solution at room temperature.

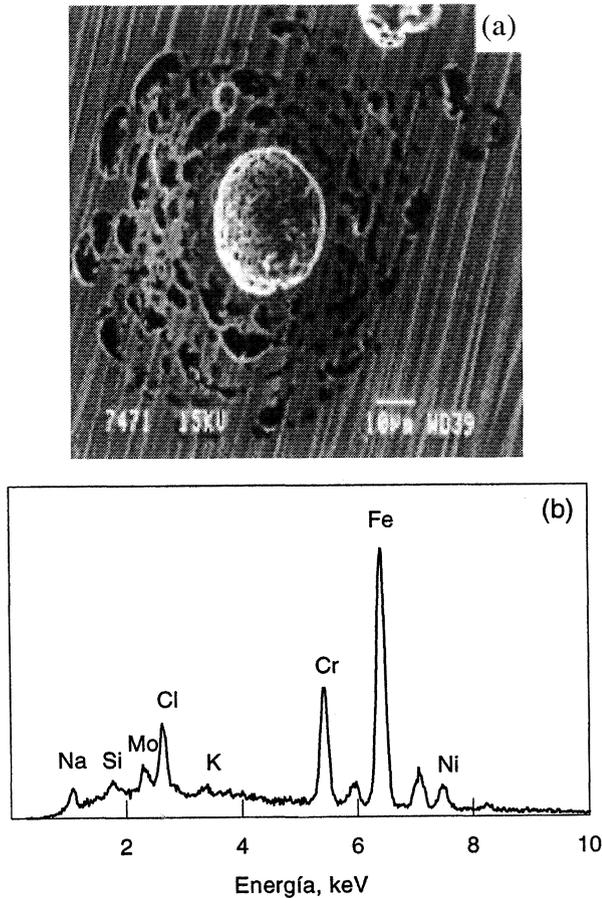


Figura 2. (a) Micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido, y (b) su espectro obtenido mediante energías dispersivas de rayos X del acero inoxidable AISI 316L en solución de NaCl al 5 % y polarizado hasta la región de picadura (+0,500 V/ESC).

Figure 2. (a) SEM micrograph, and (b) its EDX spectrum for an AISI 316L stainless steel in a 5 % NaCl, and polarized up to +0,500 V/SCE in the pitting region.

típico obtenido mediante energías dispersivas de rayos X de las picaduras anteriores. Se observan los picos correspondientes al hierro, cromo, níquel, cloro, potasio, molibdeno, silicio y sodio.

3.2. Diagrama de impedancia obtenido en el potencial de corrosión

La figura 3 muestra un diagrama de Nyquist típico del acero inoxidable AISI 316L en el potencial de corrosión (-0,230V/ESC), sumergido durante 30 min en la solución acuosa de NaCl al 5 %. El diagrama muestra un comportamiento capacitivo dibujando un semicírculo bien definido, correspondiente a un proceso de transferencia de carga. El semicírculo está algo aplanado (el centro del semicírculo ha rotado un ángulo alrededor del punto definido por la intersección del semicírculo con el eje real a elevadas frecuencias). El aplanamiento

del semicírculo se puede asociar con superficies no homogéneas, las cuales pueden dar lugar a dispersión en la constante de tiempo^[18].

El aplanamiento y la deformación del semicírculo se estudian utilizando modelos fractales, los cuales permiten definir superficies rugosas a través de la dimensión fractal, y mediante funciones empíricas que proporcionan una descripción heurística apropiada de las medidas de impedancia obtenidas experimentalmente^[18-19]. Las funciones empíricas más utilizadas las resume la distribución de Havriliak-Negami siguiente^[20]:

$$Z = \frac{R_{ct}}{\left[1 + (j\omega R_{ct} C_{dl})^\alpha\right]^\beta}$$

donde R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga, C_{dl} es la doble capa electroquímica, $j^2 = (-1)$, ω es la frecuencia angular, $0 < \alpha < 1$ y $0 < \beta < 1$. Cuando $\beta = 1$ la respuesta del sistema metal-medio corresponde a la distribución de Cole-Cole (la forma del diagrama de Nyquist es un semicírculo aplanado)^[21] y cuando $\alpha = 1$ corresponde a la distribución de Davidson-Cole (la forma del diagrama de Nyquist es un semicírculo deformado en la zona de elevadas frecuencias)^[22-23].

La figura 3 muestra, también, los datos obtenidos mediante la simulación. Se utilizó un elemento de fase constante (Constant Phase Element, CPE) para describir los resultados experimentales, ver el circuito equivalente de la figura 3 y los parámetros indicados en la tabla I, donde R_s es la resistencia del electrolito. El ajuste se realizó utilizando un programa basado en un método no lineal de mínimos cuadrados complejos (CNLS). Se observa

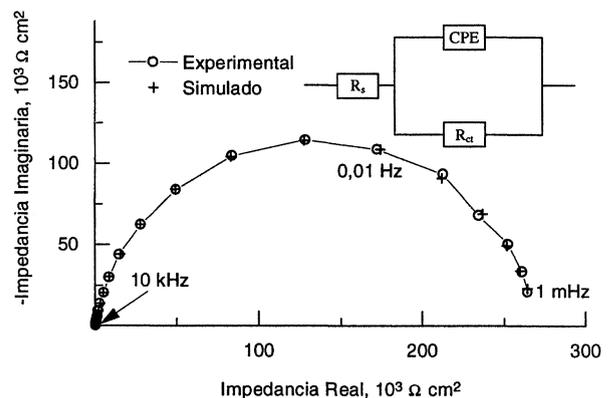


Figura 3. Diagrama de Nyquist típico del acero inoxidable AISI 316L en solución de NaCl al 5 % obtenido en el potencial de corrosión.

Figure 3. Nyquist plot for an AISI 316L stainless steel in a 5 % NaCl at the rest potential.

Tabla I. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia en el potencial de corrosión del acero inoxidable AISI 316L en solución de NaCl al 5 %

Table I. Parameters used in the fitting procedure of impedance data at the rest potential for an AISI 316L stainless steel in a 5 % NaCl solution

E_{corr} V/ESC	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	Y_p $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-q}$	q	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$
-0,230	5,32	31,14	0,895	270.000

una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados.

El CPE es una función empírica definida por la expresión siguiente:

$$Y = Y_p(j\omega)^q$$

donde Y_p es una constante independiente de la frecuencia con dimensiones $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-q}$. El exponente q es tal que $0 < q < 1$ y está relacionado con el ancho de la distribución del tiempo de relajación^[24], los demás parámetros tienen el significado habitual.

3.3. Diagramas de impedancia obtenidos en la región pasiva

La figura 4 muestra dos diagramas de Nyquist típicos del acero inoxidable AISI 316L sumergido durante 30 min en la solución acuosa de NaCl al 5 % y polarizado hasta la región pasiva (+0,050 V/ESC), utilizando dos velocidades de polarización lineal (0,16 y 0,50 mV/s). Los diagramas de Nyquist correspondientes a las velocidades de polarización 0,30, 0,70, 0,90 y 1,70 mV/s presentaban forma similar a los de la figura 4, por este motivo se omitió su presentación. Posteriormente a la polarización se obtuvieron los diagramas de impedancia. La forma de los diagramas es similar para las dos velocidades de polarización. Por tanto, se concluye que la velocidad a la que se obtuvieron las curvas de polarización, como etapa previa a la realización de los diagramas de impedancia, no tiene influencia en los datos de corriente alterna. Se observa un comportamiento capacitivo, dibujando un semicírculo poco definido de gran diámetro, el cual se puede asociar con un proceso de transferencia de carga como etapa controlante a frecuencias elevadas y un proceso de difusión enmascarado a bajas frecuencias. Los dos diagramas de impedancia en la parte derecha de la figura 4 muestran los resultados obtenidos

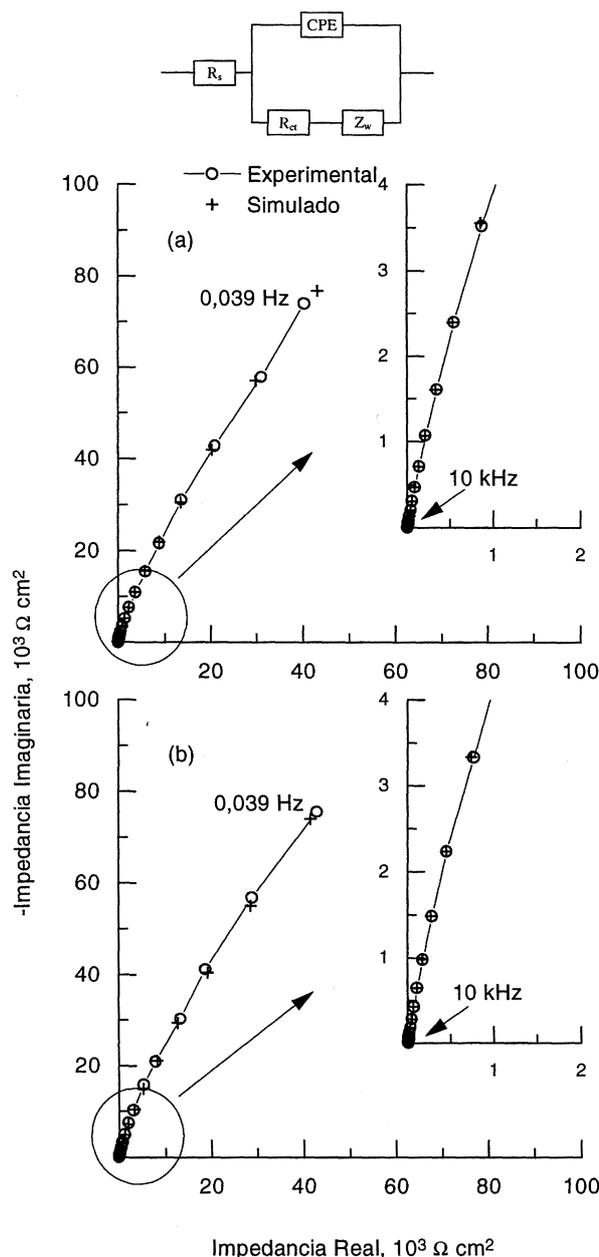


Figura 4. Circuito eléctrico equivalente y diagramas de Nyquist típicos del acero inoxidable AISI 316L en una solución de NaCl al 5 % polarizado hasta la región pasiva, utilizando dos velocidades de polarización. (a) 0,16 mV/s y (b) 0,50 mV/s.

Figure 4. Equivalent circuit and the Nyquist plots for an AISI 316L in a 5 % NaCl solution, and polarized up to the passive region, using two anodic polarization scans. (a) 0,16 mV/s and (b) 0,50 mV/s.

a elevadas frecuencias. Esta figura muestra, también, los datos de la simulación. La simulación se realizó utilizando el circuito equivalente de la figura y los parámetros indicados en la tabla II. Estos parámetros se obtuvieron mediante el método CNLS. Existe una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados.

Tabla II. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia en la región pasiva del acero inoxidable AISI 316L en solución de NaCl al 5 %

Table II. Parameters used in the fitting procedure of impedance data in the passive region for an AISI 316L stainless steel in a 5 % NaCl solution

v	R _s	Y _p	q	R _{ct}	σ
mV/s	Ω cm ²	μF/cm ² s ^{1-q}		Ω cm ²	Ω cm ² /s ^{1/2}
0,16	7,09	21,48	0,904	22.593	52.962,83
0,50	6,99	22,29	0,916	21.449	49.743,71

Los datos de la figura 4 se pueden simular, asimismo, utilizando el circuito equivalente de la figura 3. No obstante, se obtiene un ajuste mejor utilizando el circuito de la figura y, también, se obtienen unos valores razonables del coeficiente de Warburg ($\sigma \approx 50.000 \Omega \text{ cm}^2/\text{s}^{1/2}$, Tabla II) que indican difusión de vacantes en la capa pasiva. Este modelo ha sido propuesto en la literatura para el acero inoxidable AISI 316 en presencia de NaCl al 3 %^[2] y para el AISI 304 en NaCl y concentración 0,1 M^[7]. El CPE del circuito equivalente representa la interfase capa pasiva-NaCl, y Z_w es la impedancia de Warburg ($Z_w = \sigma (1-j)/\omega^{1/2}$) la cual puede modelar la difusión de vacantes.

Es posible explicar el crecimiento y conductividad de la capa pasiva del acero inoxidable AISI 316L mediante el modelo de defectos locales^[25-26], a partir del cual se puede calcular la difusión de vacantes a través de la capa pasiva. Se obtiene la expresión siguiente:

$$\sigma = \frac{1}{i_p} \frac{\epsilon}{1-\gamma} \sqrt{\frac{D}{2}}$$

donde D es el coeficiente de difusión de las vacantes, γ es el porcentaje de caída del potencial aplicado en la interfase capa pasiva-electrolito^[26], ε es el campo eléctrico en la capa pasiva, del orden de $5 \times 10^6 \text{ V/cm}^{[25-28]}$, e i_p es la densidad de corriente que fluye a través de la capa pasiva. El valor de i_p se obtuvo mediante las curvas de polarización anódica (Fig. 1), obteniendo un valor de $i_p \approx 9 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. El parámetro γ se supuso que tiene el valor de 0,878^[29], resultando un coeficiente de difusión (D) de $\approx 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este valor concuerda muy bien con los resultados descritos en la bibliografía^[30-33].

3.4. Diagramas de impedancia obtenidos en la región de picadura

Las figuras 5 y 6 muestran seis diagramas de Nyquist típicos del acero inoxidable AISI 316L sumergido durante 30 min en la solución acuosa de NaCl al 5 % y polarizado hasta la región de picadura (+0,500 V/ESC), utilizando seis velocidades de polarización lineal (primera columna de la Tabla III). Posteriormente a la polarización se obtuvieron los diagramas de impedancia. Se ha omitido la representación obtenida de los diagramas de Bode ya que, en el presente caso, no permiten definir el número de constantes de tiempo debido a que se

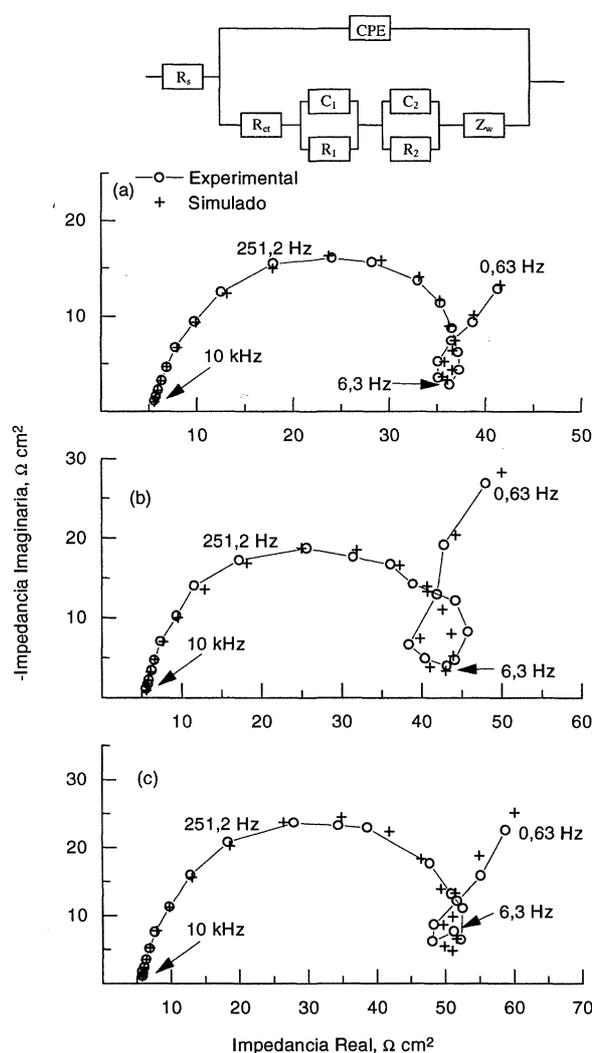


Figura 5. Circuito eléctrico equivalente y diagramas de Nyquist típicos del acero inoxidable AISI 316L en una solución de NaCl al 5 %, polarizados hasta la región de picadura, utilizando diferentes velocidades de polarización anódica. (a) 0,16; (b) 0,30; (c) 0,50 mV/s.

Figure 5. Equivalent circuit and the Nyquist plots for an AISI stainless steel in a 5 % NaCl solution polarized up to the pitting region, using different anodic polarization scans. (a) 0,16; (b) 0,30; (c) 0,50 mV/s

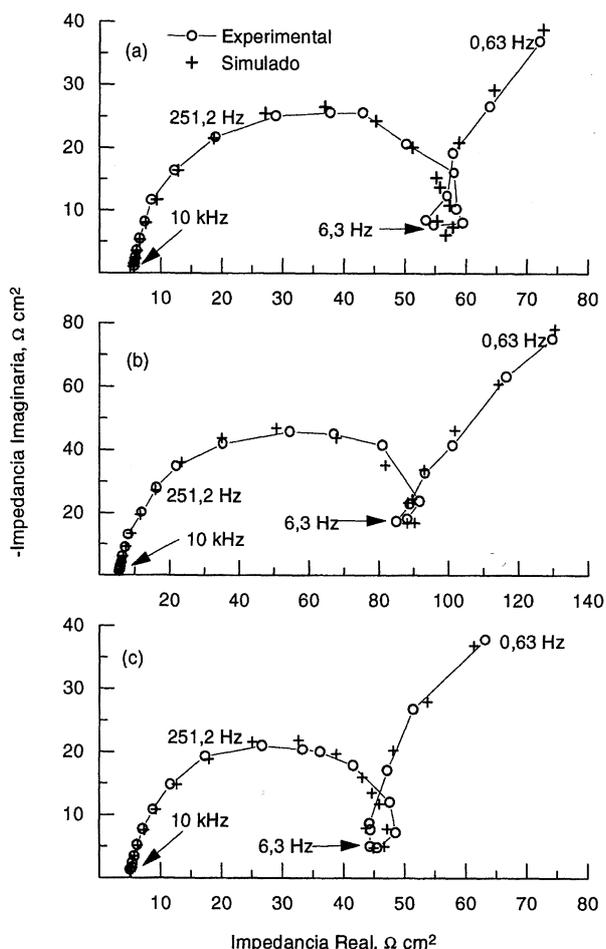


Figura 6. Diagramas de Nyquist típicos del acero inoxidable AISI 316L en una solución de NaCl al 5 %, polarizados hasta la región de picadura, utilizando diferentes velocidades de polarización anódica. (a) 0,70; (b) 0,90; y (c) 1,70 mV/s.

Figure 6. Nyquist plots for an AISI stainless steel in a 5 % NaCl solution polarized up to the pitting region using different anodic polarization scans. (a) 0,70; (b) 0,90; y (c) 1,70 mV/s.

solapan los diferentes procesos y, en consecuencia, no aportan información adicional a la suministrada por los diagramas de Nyquist. Los seis diagramas muestran una forma similar. Al igual que se indicó en la región pasiva, la velocidad a la que se obtuvieron las curvas de polarización no presenta una influencia a destacar en los datos de corriente alterna. Se observa un comportamiento capacitivo definiendo un semicírculo aplanado a elevadas frecuencias, un bucle con apariencia inductiva a frecuencias intermedias que no llega a cortar al eje real, y un segundo arco capacitivo dibujando una línea recta (o una porción de un segundo semicírculo) a bajas frecuencias.

Las figuras 5 y 6 muestran, también, los resultados de la simulación. La simulación se realizó utilizando el circuito eléctrico equivalente propuesto en la figura 5 y con los parámetros indicados en la tabla III. En este circuito equivalente, los bucles definidos a elevadas e intermedias frecuencias están simulados por $R_{ct}CPE$, R_1C_1 y R_2C_2 ; la porción de línea recta definida a bajas frecuencias está simulada por Z_W . Como se puede observar en las figuras 5 y 6 hay muy buena concordancia entre los resultados experimentales y los simulados. En el ajuste se utilizó un método CNLS.

Los bucles definidos a elevadas e intermedias frecuencias en las figuras 5 y 6 se interpretan en términos de la interfase capa pasiva-NaCl y de un proceso competitivo de adsorción de las especies pasivantes y despasivantes (ver más adelante). El bucle definido a bajas frecuencias en las figuras 5 y 6 se interpreta en términos de un proceso de difusión iónica a través de la capa de productos de corrosión precipitada en la boca y dentro de la superficie activa de la picadura de forma esférica. En efecto, el coeficiente de Warburg (σ) es unos tres

Tabla III. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia en la región de picadura del acero inoxidable AISI 316L en solución de NaCl al 5%

Table III. Parameters used in the fitting procedure of impedance data in the pitting region for an AISI 316L stainless steel in a 5% NaCl solution

v mV/s	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	Y_p $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-q}$	q	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	σ $\Omega \text{ cm}^2/\text{s}^{1/2}$	C_1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	R_1 $\Omega \text{ cm}^2$	C_2 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	R_2 $\Omega \text{ cm}^2$
0,16	5,36	58,13	0,883	38,31	27,43	-3863,50	- 7,37	457,64	- 8,42
0,30	5,42	43,68	0,915	40,85	62,09	-1880,00	-20,82	685,27	- 6,77
0,50	5,62	41,73	0,911	55,58	53,05	-2157,90	-15,19	220,32	-12,42
0,70	5,40	36,47	0,923	57,74	81,48	-1357,50	-21,53	295,96	- 9,42
0,90	5,40	44,64	0,889	147,20	158,79	- 440,40	-39,88	18,47	-58,96
1,70	4,92	44,36	0,905	49,33	76,62	-1184,70	-20,59	228,34	-10,34

órdenes de magnitud inferior al de la región pasiva (Tablas II y III), y puede influir en el proceso de difusión^[4].

Se podría indicar que los parámetros C_1 , R_1 y R_2 del circuito equivalente de la figura 5 no corresponden físicamente a componentes eléctricos pasivos, sino a una representación matemática equivalente de la impedancia. Por esta razón estos parámetros pueden tener un valor negativo sin ninguna contradicción o pérdida de credibilidad^[34-35]. Surge una capacidad negativa cuando la superficie recubierta por alguna especie depositada decrece a medida que aumenta el potencial y resulta una resistencia negativa de la interacción entre un proceso de adsorción y disolución, originando una corriente que decrece a medida que aumenta el potencial a $\omega \rightarrow 0$ ^[36]. La presencia de cloro en el espectro de la figura 2 induce a pensar en la formación de algún compuesto despasivante del hierro, Fe(II) y Fe(III), con el cloro.

El circuito equivalente de la figura 5 se obtuvo mediante la técnica de deconvolución^[16-17 y 38]. Así, para determinar los elementos eléctricos que definen la impedancia faradaica, se eliminan las contribuciones de la resistencia del electrolito (R_s) y de la doble capa electroquímica (C_{dl}). De esta forma, se obtuvo la figura 7 correspondiente a los datos experimentales de la figura 5a. La figura 7 muestra la presencia de cuatro procesos: un proceso de transferencia de carga (el valor de R_{ct} está

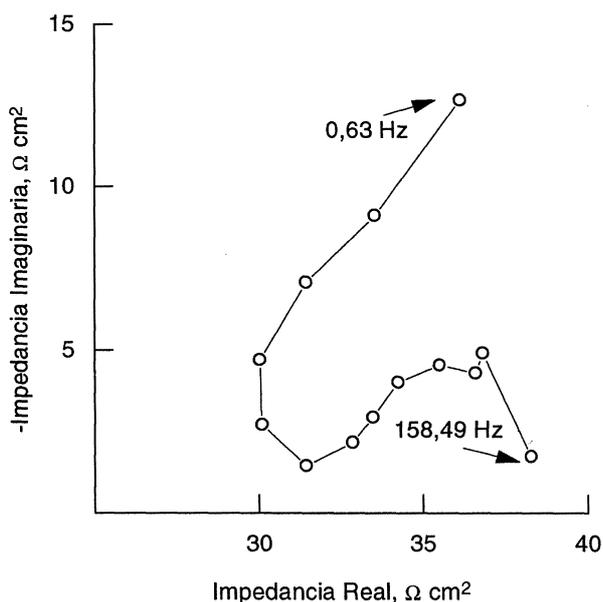


Figura 7. Diagrama de Nyquist de la figura 5a después de hacer la deconvolución.

Figure 7. Nyquist plot for figure 5a results after deconvolution procedure.

determinado por el punto del eje real en el que comienza a dibujarse el semicírculo definido a elevadas frecuencias), dos procesos de relajación (los dos semicírculos que se dibujan a frecuencias intermedias) que se pueden asociar a procesos de adsorción-desorción, modelados por los subcircuitos R_1C_1 y R_2C_2 , y un proceso indicado por la componente de transporte de masa (línea recta que se dibuja a bajas frecuencias), modelada por Z_W .

El coeficiente de Warburg se puede escribir de la forma siguiente:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \frac{1}{C\sqrt{D}}$$

donde R es la constante de los gases (8,314 J/k mol), T es la temperatura absoluta, F es la constante de Faraday ($9,6487 \times 10^4$ C/eq), n es el cambio de valencia en el proceso redox, C es la concentración de las especies que difunden en la boca de la picadura, y D es el coeficiente de difusión^[39]. Si se considera un valor de $D = 10^{-5}$ cm²/s^[40] se puede calcular la concentración de las especies que difunden en las condiciones de las figuras 5 y 6 (resultados del cálculo en la Tabla IV).

Tabla IV. Concentración de especies que difunden en la boca de la picadura para el acero inoxidable AISI 316L en solución de NaCl al 5 %

Table IV. Concentration of diffusion species in the mouth of the pits for an AISI 316L stainless steel in contact with 5 % NaCl

v, mV/s	0,16	0,30	0,50	0,70	0,90	1,70
C, mol/l	$5,42 \times 10^{-4}$	$2,40 \times 10^{-4}$	$2,80 \times 10^{-4}$	$1,83 \times 10^{-4}$	$0,94 \times 10^{-4}$	$1,94 \times 10^{-4}$

Si se pretende estudiar la consistencia de unos resultados experimentales sin tener que encontrar un circuito equivalente, el procedimiento habitual es aplicar las transformadas de Kramers-Kronig (K-K), las cuales están basadas en la transformada de Hilbert^[36 y 41-54]. En el presente artículo se aplicaron las transformadas de K-K a los datos de impedancia obtenidos en la región de picadura.

Las transformadas de K-K son relaciones de naturaleza matemática y, por lo tanto, no reflejan ninguna otra propiedad física o condición del sistema^[42].

La aplicabilidad de las transformadas de K-K requiere que el sistema objeto de estudio cumpla cuatro condiciones, para todos los valores de ω

incluidos para $\omega \rightarrow 0$ y para $\omega \rightarrow \infty$: causalidad, linealidad, estabilidad, y valor finito^[36].

- Causalidad: un sistema es causal si su respuesta no precede a la perturbación.
- Linealidad: la relación causa/efecto es lineal. Esta condición se cumple para señales de pequeña amplitud.
- Estabilidad: un sistema electroquímico es estable si cuando cesa la perturbación el sistema vuelve al estado original.
- Valor finito: la impedancia debe tener un valor finito en todo el intervalo de frecuencias.

Desde un punto de vista práctico, la condición de valor finito no es crítica. En estudios de corrosión, sin embargo, la condición de estabilidad es la más importante, particularmente, a bajas frecuencias donde la obtención de una sola medida requiere mucho tiempo^[44 y 48-50].

Las integrales de las transformadas de K-K se pueden escribir de la forma siguiente:

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

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

$$Z''(\omega) = -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3)$$

$$\Phi(\omega) = \left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{\ln|Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \quad (4)$$

donde $Z'(x)$ y $Z''(x)$ son funciones continuas que proporcionan la parte real y la imaginaria de la impedancia, respectivamente, en función de la frecuencia angular (x), en rad/s, con $0 < x < \infty$; $Z'(\omega)$ y $Z''(\omega)$ son las partes real e imaginaria de la impedancia, respectivamente, para la frecuencia angular $x = \omega$; $\phi(\omega)$ es el ángulo de fase para la frecuencia angular $x = \omega$; $|Z(x)|$ es el módulo de impedancia; finalmente, $Z'(\infty)$ y $Z'(0)$ son los valores de la componente real de la impedancia para $x \rightarrow \infty$ y para $x \rightarrow 0$, respectivamente^[42, 45 y 51-53]. Utilizando las ecuaciones (1)-(4) es posible transformar la parte real de la impedancia en la parte imaginaria y viceversa^[43].

El procedimiento habitual para utilizar las transformadas de K-K es calcular la parte imaginaria de la impedancia desde los valores de la parte real medidos experimentalmente, por ejemplo, utilizando la ecuación (3), y comparar los resultados así obtenidos con los resultados medidos experimentalmente de la parte imaginaria. Alternativamente, es posible calcular la parte real de la impedancia desde los resultados de la parte imaginaria medidos experimentalmente, por ejemplo, utilizando la ecuación (1)^[52].

Dada la similitud entre las figuras 5 y 6, el cálculo de las transformadas de K-K se aplicó solamente y, como ejemplo, a los datos de la figura 5a. El procedimiento es similar para los seis diagramas de Nyquist de las figuras 5 y 6. Los diagramas de impedancia obtenidos experimentalmente contienen un número limitado de valores entre una frecuencia máxima y una frecuencia mínima. Sin embargo, para el cálculo de las transformadas de K-K es preciso conocer las partes real e imaginaria de la impedancia en todo el espectro de frecuencias ($0 < x < \infty$). Es decir, es necesario recuperar las funciones $Z'(x)$ y $Z''(x)$ continuas en $0 < x < \infty$ a partir de un conjunto conocido de sus valores a las frecuencias $x = \omega$ en las que se han obtenido los resultados experimentales^[46, 49 y 54]. La construcción de las funciones $Z'(x)$ y $Z''(x)$ requiere la prolongación del diagrama de impedancia en zonas del plano complejo donde no existen medidas: en los intervalos superior e inferior de las frecuencias máxima y mínima ensayadas y entre datos correspondientes a frecuencias experimentales sucesivas.

La prolongación de los resultados por encima de la frecuencia máxima y por debajo de la frecuencia mínima ensayadas se establece a partir de la tendencia de los datos en las regiones próximas a dichas frecuencias. La prolongación debe cumplir las transformadas de K-K.

Se podría indicar que no es necesario realizar una prolongación hasta frecuencia nula ($x = 0$) y frecuencia infinita ($x = \infty$), sino solamente hasta una frecuencia mínima (x_{\min}) y una frecuencia máxima (x_{\max}), de tal forma que sea posible asegurar que las contribuciones de las integrales (colas), ecuaciones (1)-(4), entre $x = 0$ y $x = x_{\min}$ y entre $x = x_{\max}$ y $x = \infty$, sean despreciables frente a la contribución de la integral entre $x = x_{\min}$ y $x = x_{\max}$ ^[36, 48].

En el presente artículo sólo fue necesario prolongar el diagrama de impedancia por debajo de la frecuencia mínima de ensayo hasta 0,1 μ Hz. Como se ha indicado anteriormente, los resultados

experimentales obtenidos a bajas frecuencias indican la presencia de un proceso de difusión (Fig 5a). Es razonable suponer que el diagrama de impedancia se curve hacia el eje real a muy bajas frecuencias. En este supuesto, para prolongar los resultados por debajo de la menor frecuencia experimental ensayada ($x < 2\pi 0,63$ rad/s) se tiene:

$$Z(x) = 20 + \frac{27,43}{\sqrt{x}}(1-j)\text{tgh}\left(\sqrt{jx20}\right)$$

donde el primer sumando, de valor 20, representa el punto del eje real donde comienza el proceso de difusión, y el segundo sumando, $27,43/\sqrt{x}(1-j)\text{tgh}(\sqrt{jx20})$, modela el proceso de difusión finita de coeficiente de Warburg: $\sigma \approx 27 \Omega \text{ cm}^2/\text{s}^{1/2}$ y constante de tiempo ($\tau_D = 20$ s), elegida de forma que: $\tau_D \gg 1/0,63$ s.

Para la prolongación analítica entre datos correspondientes a frecuencias experimentales sucesivas hay que considerar que utilizar un sólo polinomio de grado alto que ajuste los datos en todo el intervalo de frecuencia ensayado es, a menudo, inadecuado. Macdonald y Urquidi-Macdonald^[42-43] dividieron el diagrama experimental de la parte imaginaria frente a ω en varios segmentos coincidiendo con los cambios en el signo o en el gradiente de la parte imaginaria. Cada segmento lo ajustaron por un polinomio de orden cinco. El procedimiento utilizado en el presente artículo consistió en considerar los diagramas experimentales de las partes real e imaginaria frente a $\log(\omega)$ y utilizar un polinomio cúbico entre cada par sucesivo de datos experimentales. Este procedimiento se conoce como interpolación cúbica segmentaria (*cubic splines*). El polinomio utilizado está dado por la expresión siguiente:

$$Z'(x) = a[\log(x)]^3 + b[\log(x)]^2 + c[\log(x)] + d$$

donde a , b , c y d son constantes. Una expresión similar se puede obtener para $Z''(x)$. En el Apéndice se incluyen la definición y forma de obtención de los *splines* cúbicos utilizados en este artículo.

$Z'(x)$ y $Z''(x)$ son funciones definidas a trozos y al extender las integrales de K-K, ecuaciones (1)-(4), a cada uno de estos trozos aparecen ciertas integrales impropias en las que el punto singular es uno de los límites de integración. Esta singularidad se puede evitar al sustituir el término $1/(x^2-\omega^2)$ de las ecuaciones (1)-(4) por su adecuado desarrollo en serie para $x < \omega$ y para $x > \omega$ ^[45].

A diferencia del procedimiento último, en el presente artículo, el cálculo de las integrales de K-

K se ha realizado utilizando una rutina *Gaussiana*^[55]. La integración *Gaussiana* es un algoritmo potente de tipo abierto que no requiere la evaluación de la función objeto de integración en los puntos finales del intervalo considerado^[56]. Para analizar la validez del algoritmo utilizado, se aplicó a datos simulados con diversos circuitos pasivos.

La figura 8 muestra los datos de la figura 5a transformados utilizando las relaciones de K-K. Se puede comprobar que la consistencia de los datos experimentales es mala.

La aparente contradicción de, por una parte, haber encontrado un circuito eléctrico equivalente que simula los resultados experimentales de impedancia de las figuras 5 y 6 y, por otra, el incumplimiento de las transformadas de K-K, se resuelve al considerar que el sistema no es estable. En efecto,

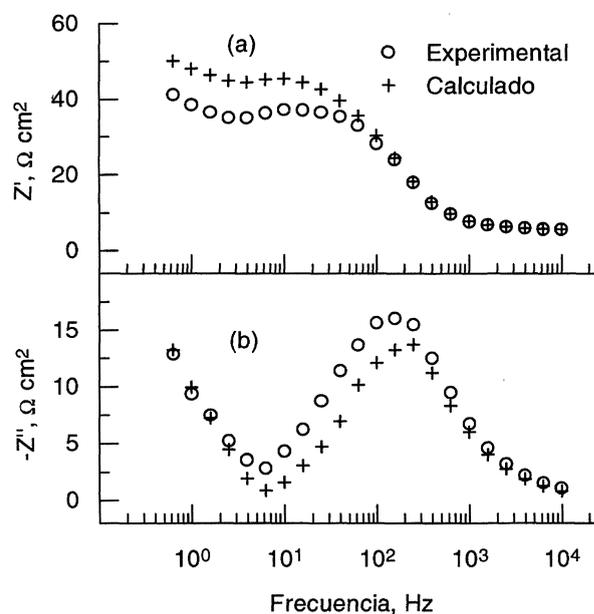


Figura 8. Transformadas de Kramers-Kronig de los datos de impedancia de la figura 5a, de un acero inoxidable AISI 316L en solución de NaCl al 5 % después de 30 min de inmersión y de haberlo sometido a una polarización de 0,16 mV/s. (a) Parte real frente al $\log(\omega)$. Se compara la parte real de la impedancia medida experimentalmente (o) con la parte real (+) obtenida utilizando las transformadas de K-K de la parte imaginaria. (b) Parte imaginaria frente al $\log(\omega)$. Se compara la parte imaginaria de la impedancia medida experimentalmente (o) con la parte imaginaria (+) obtenida utilizando las transformadas de K-K de la parte real.

Figure 8. (a) Real axis Kramers-Kronig transforms of impedance data from figure 5a against $\log(\omega)$ for an AISI 316L stainless steel in a 5 % NaCl solution. Comparison of the experimental real impedance component data (o) with real component data (+) obtained by K-K transform of the imaginary component. (b) Imaginary axis Kramers-Kronig transforms of impedance data against $\log(\omega)$. Comparison of the experimental imaginary impedance component data (o) with imaginary component data (+) obtained by K-K transform of the real component.

es posible demostrar, bajo ciertas hipótesis, que la función de transferencia que describe la impedancia del circuito eléctrico de la figura 5 posee un polo situado en la mitad derecha del plano complejo, lo que provoca que dicho circuito sea inestable. La localización de ese polo en el plano complejo está ligada al subcircuito R_2C_2 (Fig. 5) que proporciona una constante de tiempo negativa.

Debido a que el circuito eléctrico de la figura 5 y el sistema acero inoxidable AISI 316L-NaCl al 5% en el potencial de la región de picadura (+0,500 V/ESC) se pueden considerar equivalentes, es posible afirmar que el sistema acero inoxidable AISI 316L-NaCl en la región de picadura es también inestable.

Finalmente, se podría indicar que los resultados experimentales obtenidos en el potencial de corrosión (Fig. 3) y en la región pasiva (Fig. 4) cumplen las transformadas de K-K, debido a que los circuitos eléctricos equivalentes las verifican.

El método numérico para resolver las transformadas de K-K utilizado en este artículo ha sido implementado utilizando el Programa MATLAB^[57].

4. CONCLUSIONES

Se han obtenido diagramas de impedancia en el potencial de corrosión y en las regiones pasiva y de picadura. Estas regiones se obtuvieron mediante polarización anódica con corriente continua y a seis velocidades de polarización lineal. Los resultados indican que la forma de los diagramas de impedancia no depende de la velocidad de polarización.

En el potencial de corrosión los diagramas de impedancia muestran un semicírculo bien definido y con el centro situado debajo del eje real. La cuerda definida entre los puntos de intersección del semicírculo con el eje real se relaciona inversamente con la velocidad de corrosión. En la región pasiva se define un comportamiento capacitivo a elevadas frecuencias que enmascara un proceso de difusión a bajas frecuencias. La difusión de vacantes, en este último proceso, es del orden de 10^{-18} cm²/s. En la región de picadura los diagramas de Nyquist son más complicados; muestran un comportamiento capacitivo que engloba un proceso de transferencia de carga (corrosión en la picadura) a elevadas frecuencias; a frecuencias intermedias, los diagramas tienden a definir un bucle inductivo que no llega a cortar al eje real, que se puede atribuir a procesos de adsorción-desorción y, finalmente, a bajas frecuencias, los diagramas de impedancia definen una "cola" asociada a un proceso de difusión

de iones a través de los productos de corrosión existentes en la picadura. La concentración de dichas especies iónicas es del orden de 10^{-4} moles/L.

Se han modelado los distintos tipos de diagramas de impedancia obtenidos. Para ello se ha recurrido a la utilización de circuitos eléctricos que contienen elementos distribuidos: la impedancia de Warburg (Z_w) y el elemento de fase constante (CPE). El ajuste de los parámetros de los circuitos eléctricos se ha llevado a cabo utilizando un método no lineal de mínimos cuadrados complejos (CNLS). Para establecer los procesos que tienen lugar en la región de picadura se utilizó la técnica de deconvolución, la cual ayuda a configurar el circuito equivalente.

Las medidas de impedancia obtenidas en el potencial de corrosión y en la región pasiva cumplen las transformadas de K-K. Por el contrario, las medidas de impedancia obtenidas en la región de picadura no satisfacen las relaciones de K-K.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la CICYT por la financiación del Proyecto No. QUI97-0666-C02-01 y a la Empresa ACERINOX, SA por el suministro del acero inoxidable AISI 316L. E. Cano agradece al Ministerio de Educación y Cultura la beca concedida.

REFERENCIAS

- [1] R. OLTRA y M. KEDDAM, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1619-1629.
- [2] M.G.S. FERREIRA y J.L. DAWSON, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 760-765.
- [3] J.L. DAWSON y M.G.S. FERREIRA, *Corros. Sci.* 26 (1986) 1009-1026.
- [4] J.L. DAWSON y M.G.S. FERREIRA, *Corros. Sci.* 26 (1986) 1027-1040.
- [5] R. OLTRA y M. KEDDAM, *Corros. Sci.* 28 (1988) 1-18.
- [6] F. HUET, M. KEDDAM, X.R. NÓVOA y H. TAKENOUTI, *Corros. Sci.* 38 (1996) 133-145.
- [7] T. HONG, G.W. WALTER y M. NAGUMO, *Corros. Sci.* 38 (1996) 1525-1533.
- [8] P.Q. ZHANG, J.X. WU, W.Q. ZHANG, X.Y. LU y K. WANG, *Corros. Sci.* 34 (1993) 1343-1354.
- [9] R.F.A. JARGELIUS-PETTERSSON y B.G. POUND, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1462-1469.
- [10] F. WENGER, S. CHERIET, B. TALHI y J. GALLAND, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1239-1252.
- [11] I. ANNERGEN, D. THIERRY y F. ZOU, *J. Electrochem. Soc.* 144(1997) 1208-1215.
- [12] I. ANNERGEN, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI y D. THIERRY, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 763-771.
- [13] I. ANNERGEN, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI y D. THIERRY, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1121-1135.

- [14] I. ANNERGEN, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI y D. THIERRY, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 1595-1611.
- [15] F. MANSFELD y H. SHIH, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1171-1172.
- [16] H. SHIH y F. MANSFELD, *Corrosion* 45 (1989) 610-614.
- [17] F. MANSFELD, S. LIN, S. KIM y H. SHIH, *Werkst. Korros.* 39 (1988) 487-492.
- [18] U. RAMMELT, G. REINHARD y K. RAMMELT, *J. Electroanal. Chem.* 180 (1984) 327-336.
- [19] W.H. MULDER y J.H. SLUYTERS, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 303-310.
- [20] S. HAVRILIAK y S. NEGAMI, *Polymer* 8 (1967) 161-210.
- [21] K.S. COLE y R.H. COLE, *J. Chem Phys.* 9 (1941) 341-351.
- [22] D.W. DAVIDSON y R.H. COLE, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 1417.
- [23] J.M. BASTIDAS, S. FELIU y M. Morcillo, *Rev. Metal. Madrid* 22 (1986) 120-129; 22,(1986) 178-184.
- [24] G.J. BRUG, A.L.G. VAN DEN EEDEN, M. SLUYTERS-REHBACH y J.H. SLUYTERS, *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) 275-295.
- [25] C.Y. CHAO, L.F. LIN y D.D. MACDONALD, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1187-1194.
- [26] R. KIRCHHEIM, *Corros. Sci.* 29 (1989) 183-190.
- [27] D.D. MACDONALD y M. URQUIDI-MACDONALD, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2395-2402.
- [28] T.P. HOAR, *Corros. Sci.* 7 (1967) 341-355.
- [29] C.Y. CHAO, L.F. LIN y D.D. MACDONALD, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1874-1879.
- [30] L.F. LIN, C.Y. CHAO y D.D. MACDONALD, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1194-1198.
- [31] J.B. BESSONE, D.R. SALINAS, C. E. MAYER, E. EBERT y W.J. LORENZ, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 2283-2290.
- [32] N. SATO, *Electrochim. Acta* 16 (1971) 1683-1692.
- [33] R.D. ARMSTRONG y K. EDMONDSON, *J. Electroanal. Chem.* 53 (1974) 371-387.
- [34] C. CLERC y D. LANDOLT, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 859-871.
- [35] J.M. BASTIDAS, J.L. POLOTORRES, E. CANO y J. BOTELLA, *8th Intern. Symp. Passivity Metals Semiconductors, Trabajo 153*, Alberta, Canadá, 1999.
- [36] D.D. MACDONALD, E. SIKORA y G. ENGELHARDT, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 87-107.
- [37] F. MANSFELD, M.W. KENDIG y S. TSAI, *Corrosion* 38 (1982) 570-580.
- [38] Z. QINGCHU, X. NAIXIN y S. SHENGTAI, *Corros. Sci.* 32 (1991) 1143-1153.
- [39] A.J. BARD y L.R. FAULKNER, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Ed. Wiley, Nueva York, EE. UU., 1987, pp. 316-369,.
- [40] N.J. LAYCOCK, M.H. MOAYED y R.C. NEWMAN, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2622-2628.
- [41] J.L. POLO, C.L. TORRES, J.M. BASTIDAS y E.M. MORA, *Res. Trends* (en prensa).
- [42] D.D. MACDONALD, *Corrosion* 46 (1990) 229-242.
- [43] D.D. MACDONALD y M. URQUIDI-MACDONALD, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2316-2319.
- [44] G. ROCCHINI, *Mater. Corros.* 49 (1998) 18-26 y 764-770.
- [45] M. URQUIDI-MACDONALD, S. REAL y D.D. MACDONALD, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2018-2024.
- [46] M. URQUIDI-MACDONALD, S. REAL y D.D. MACDONALD, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1559-1566.
- [47] D.D. MACDONALD y M. URQUIDI-MACDONALD, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 515-517.
- [48] R.L. VAN MEIRHAEGHE, E.C. DUTOIT, F. CARDON y W.P. GOMES, *Electrochim. Acta* 20 (1975) 995-999.
- [49] B.A. BOUKAMP, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1885-1894.
- [50] P. AGARWAL, M.E. ORAZEM y L.H. GARCIA-RUBIO, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1917-1927.
- [51] P. AGARWAL, M.E. ORAZEM y L.H. GARCÍA-RUBIO, *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, ASTM STP 1188, SCULLY, J. R., SILVERMAN, D. C. y KENDIG, M. W. (Eds.), Filadelfia, PA, EE. UU., 1993, pp. 115-139.
- [52] M.E. ORAZEM, J.M. ESTEBAN y O.C. MOGHISSI, *Corrosion* 47 (1991) 248-259.
- [53] C. GABRIELLI, M. KEDDAM y H. TAKENOUTI, *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, ASTM STP 1188, SCULLY J. R., SILVERMAN D. C. y KENDIG M. W. (Eds.), Filadelfia, PA, EE. UU., 1993, pp. 140-153..
- [54] J.M. ESTEBAN y M.E. ORAZEM, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 67-76.
- [55] J.H. MATHEWS, *Numerical Methods for Mathematics, Science, and Engineering*, 2nd ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, Nueva Jersey, EE. UU., 1992, pp. 287-391.
- [56] G.J. BORSE, *Numerical Methods with MATLAB*, PWS Publishing Company, Boston, Massachusetts, EE. UU., 1997, p. 181
- [57] *MATLAB, Version 4.2*, The Math Works Inc., Natick, Massachusetts, EE. UU., 1993, c1.

APÉNDICE

Supongamos que $\{(x_j, y_j)\}_{j=0}^n$ son $n+1$ puntos donde $a = x_0 < x_1 < \dots < x_n = b$. La función $S(x)$ es un *splin* cúbico si existen n polinomios cúbicos $S_j(x)$ con las propiedades siguientes:

- $S(x) = S_j(x) = s_{j,0} + s_{j,1}(x-x_j) + s_{j,2}(x-x_j)^2 + s_{j,3}(x-x_j)^3$, para cada $j=0, 1, \dots, n-1$.
- $S(x_j) = y_j$, para $j=0, 1, \dots, n-1$. El *splin* pasa por cada punto.
- $S_j(x_{j+1}) = S_{j+1}(x_{j+1})$, para $0, 1, \dots, n-2$. El *splin* forma una función continua.
- $S'_j(x_{j+1}) = S'_{j+1}(x_{j+1})$, para $0, 1, \dots, n-2$. La primera derivada es continua.
- $S''_j(x_{j+1}) = S''_{j+1}(x_{j+1})$, para $0, 1, \dots, n-2$. La segunda derivada es continua.

Finalmente, las condiciones límite en los puntos extremos son: $S''(x_0) = S''(x_n) = 0$ esto se conoce como "*splin* cúbico natural".