

EVALUACIÓN DE LA PASIVACIÓN DEL ACERO AUSTENITICO FeMnAl

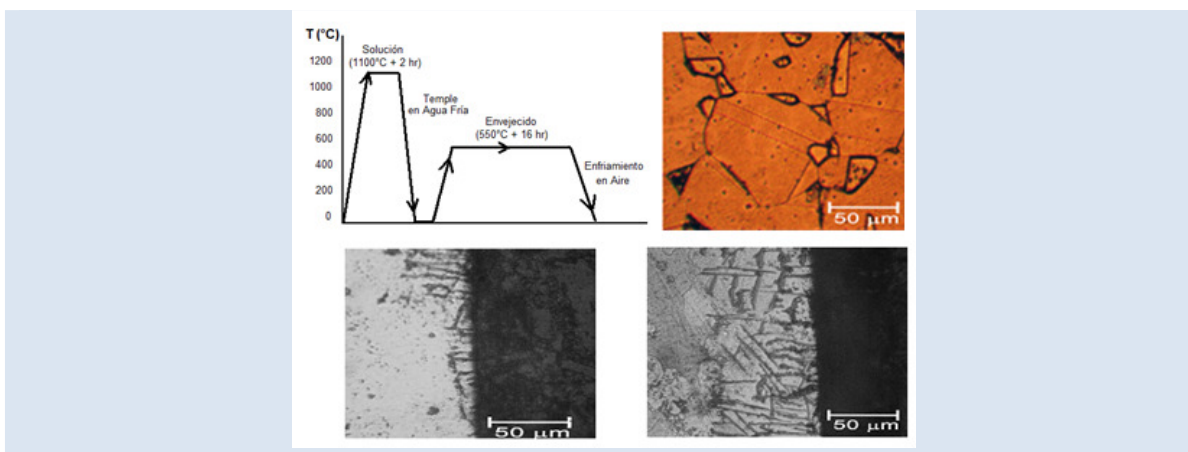
Willian Aperador¹*, Alejandro Vargas², Juan David Betancur-Rios³

1: Ingeniería Mecatrónica, Universidad Militar Nueva Granada, Santa Fé de Bogotá, COLOMBIA.

2: Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. Santiago, CHILE.

3: Corporación CIMA, Sede UIS Bucarica, Oficina 246, Bucaramanga - Santander. COLOMBIA.

* e-mail: : g.ing.materiales@gmail.com



RESUMEN

En el presente artículo, se evalúa el estado de pasivación para la protección contra la corrosión de tres (3) muestras pertenecientes al sistema austenítico Fermanal (FeMnAl), con composición nominal Fe- 22,6Mn – 6,3Al – 3,1Cr – 0,675C (AF1), Fe- 28,0Mn – 5,2Al – 5,1Cr – 2,8 Si – 0,95C (AF2), Fe- 30,0Mn – 8,5Al – 3,2Cr – 1,1 Si – 1,0C (AF3), en contacto con una solución acuosa de NaOH al 10% en peso. Como material de referencia fue utilizado el acero inoxidable AISI 316 (AI). La evaluación electroquímica se realizó mediante las técnicas de curvas de polarización anódica y Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). La morfología y la composición de la superficie tras el fenómeno corrosivo se estudiaron mediante microscopía óptica (MO) y difracción de rayos X (DRX). Los resultados indican que el comportamiento electroquímico de la aleación AF1 es similar al del acero AISI 316. Las mediciones con MO y DRX muestran la probable formación de óxidos de manganeso y de aluminio, compuestos que pueden generar la pasivación de los aceros FeMnAl.

Palabras Claves: Aleaciones Fe-Mn-Al, pasivación, corrosión, óxidos.

EVALUATION OF PASSIVATION OF THE AUSTENITIC FeMnAl ALLOY

ABSTRACT

In this paper, we assess the state of passivation for corrosion protection of three (3) samples of the Fermanal steel (FeMnAl) with nominal composition Fe-22.6Mn - 6.3Al - 3.1Cr - 0.675C (AF1), Fe-28.0Mn - 5.2Al - 5.1Cr - 2.8 Si - 0.95C (AF2), Fe-30.0Mn - 8.5Al - 3.2Cr - 1.1 Si - 1.0C (AF3), in contact with an aqueous solution of NaOH to 10% w/w. AISI 316 stainless steel (AI) was used as reference material. Electrochemical evaluation was performed using anodic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Surface morphology and composition of the material exposed to corrosive attack was determined by optical microscopy (OM) and X-ray diffraction (XRD). The results indicate that the electrochemical behavior of the alloy AF1 is similar to AISI 316. The OM and XRD measurements show the probable formation of oxides of manganese and aluminum compounds that could generate passivation of FeMnAl steel.

Keywords: FeMnAl Alloy, passivation, corrosion, oxides

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones Fe-Mn-Al han presentado un enorme interés principalmente desde el punto de vista tecnológico, porque presentan grandes similitudes con los aceros inoxidable convencionales, los cuales son producidos con base en la aleación ternaria Fe-Ni-Cr. En estos aceros, el Cr estabiliza la fase BCC o ferrítica y le da el carácter inoxidable al producir una camada superficial pasivante muy fina de óxido de Cr, la cual protege el acero de futura oxidación [1-3]. Este mismo papel lo desempeña el Al en las diferentes aleaciones Fermanal. El Ni estabiliza la fase FCC o austenítica, la cual tiene las mejores propiedades mecánicas. La misma función la cumple el Mn en diferentes aleaciones Fermanal [4-5]. Una ventaja de los aceros con base en Fe-Mn-Al, con relación a los aceros convencionales, es que tienen menor costo y peso y, además, presentan excelentes propiedades mecánicas y buena resistencia a la oxidación [6]. Este tipo de características hace que estos aceros sean aptos para diversas aplicaciones, desde biomédicas hasta en el manejo de sustancias a temperaturas criogénicas [7].

La investigación más sobresaliente sobre el comportamiento frente a la corrosión de aceros Fermanal incluye, por ejemplo, el estudio en ambientes con NaCl a alta temperatura, donde es posible observar mecanismos de oxi-clorinación, propios de la industria de incineradores y manejo de residuos sólidos domiciliarios. En estos casos, se ha observado que las aleaciones típicas Fe- 30.1Mn-6.93Al- 0.86C dopadas con 3.04Cr son fuerte competencia de los aceros inoxidables, ya que estos presentan volatilización del Cr a través de cromatos de cloro y sodio, mientras que el acero Fermanal presenta una capa aislante de Al_2O_3 en las zonas más externas, con presencia de Cr_2O_3 en las zonas más internas de la superficie, lo cual se demostró al someter a ensayo aleaciones con mayor contenido de Al [8].

Sin embargo, a pesar de las importantes investigaciones desarrolladas, aún no se encuentra en la literatura información suficiente que incluya los mecanismos de corrosión y su comportamiento en diferentes medios agresivos de esta serie de aleaciones, mientras que si se ha probado ampliamente en condiciones de corrosión bajo tensión y oxidación a alta temperatura [2,7].

En este trabajo se estudia el comportamiento frente

a la corrosión de aleaciones Fermanal en medio alcalino, particularmente su carácter pasivante, con el propósito de evaluar dichas aleaciones frente al comportamiento de un acero inoxidable comercial AISI 316 y además ampliar el espectro de investigaciones sobre este tipo de materiales en un medio agresivo diferente. Para tal efecto, se hace uso de diferentes técnicas electroquímicas, tanto convencional como reciente, como son curvas de polarización anódica y Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), respectivamente.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

En el presente trabajo de investigación se emplearon cuatro (4) aceros austeníticos, tres de la familia Fe-Mn-Al fabricadas a partir de materiales de alta pureza en un horno de inducción y un acero inoxidable AISI 316 de tipo comercial cuyas composiciones se presentan en la Tabla 1. Una vez fundidas las muestras de acero FeMnAl, se forjaron a 1100 °C, seguidamente se realizó un tratamiento térmico ulterior de homogenización a 1100 °C durante 11 horas y posteriormente un laminado en frío hasta alcanzar un espesor de 2,5 mm. Las aleaciones se cortaron por máquina de corte refrigerada con agua para disminuir el área de la lámina y mejorar la manipulación; se realizó nuevamente un recocido a 1100 °C durante una hora en un horno tubular con flujo de argón constante y posteriormente un temple en aire hasta temperatura ambiente.

Tabla 1. Composición química (% en peso) de los aceros AF y AI [8].

Elemento	(AF1)	(AF2)	(AF3)	(AI)
Ni	--	--	--	12,0
Al	6,3	5,2	8,5	--
Mn	22,6	28,0	30,0	2,0
C	0,68	0,95	1,00	0,08
Cr	3,1	5,1	3,2	17,0
Si	--	2,8	--	1,0
Mo	--	--	1,1	2,5
Fe	Balance	Balance	Balance	Balance
Densidad (g/cm ³)	7,07	6,92	6,51	7,94

El acero AI se analizó en su condición comercial de

entrega en forma de barra, mientras que los aceros Fermanal, en forma de lámina, fueron analizados en una condición de tratamiento térmico de envejecimiento, consistente en solubilización a 1100°C por dos horas, seguido de un tratamiento de envejecimiento convencional a 550°C por 16 horas en atmósfera de argón, el cual proporciona el valor más alto de propiedades mecánicas, como resistencia a la tracción y dureza [9].

Las muestras de aceros FeMnAl para los ensayos electroquímicos fueron mecanizadas mediante electroerosión hasta alcanzar un diámetro de 14 mm manteniendo el espesor original de la muestra original (2,5 mm), mientras que la muestra de acero AI fue mecanizada a partir de una barra comercial. Con el objetivo de proporcionar una superficie con excelente acabado superficial, que minimice las posibilidades de corrosión localizada durante el ensayo, las diferentes muestras fueron sometidas a un proceso de pulido tipo brillo de espejo con papel abrasivo de tamaño creciente de SiC, desde tamaño 80 hasta 1200, y finalmente con suspensiones de alúmina (Al_2O_3) de 1,0 y 0,05 μm , en disco giratorio. Finalmente, todas las aleaciones fueron sometidas a un proceso de limpieza ultrasónica en un baño de acetona y secadas antes de su uso.

2.2 Ensayos electroquímicos y caracterización

Para la evaluación de la resistencia a la corrosión estática, se utilizó un potenciostato – galvanostato, marca Gamry modelo PCI-4; se realizaron ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización anódica a temperatura ambiente (25 °C) y sin agitación empleando una celda según la configuración mostrada en la Figura 1.

Se colocaron las probetas con un área expuesta de 1 cm^2 en una solución acuosa alcalina de NaOH 10% en peso preparada con agua destilada (pH = 14). La celda electroquímica estaba compuesta de tres electrodos: un electrodo auxiliar de platino, un electrodo estándar de calomel saturado (SCE) con un capilar de luggin y el electrodo de trabajo correspondía en cada prueba a una muestra de material de cada una de las cuatro aleaciones de análisis. A menos que sea indicado, todos los potenciales mostrados están referidos al potencial del electrodo SCE. Los diagramas de Nyquist se obtuvieron realizando barridos de frecuencia en el rango de 0,001 Hz hasta 100 KHz, empleando una

amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV. Una vez realizado el ensayo de EIS se obtuvieron las curvas de polarización después de una hora de exposición de la muestra en la celda con una velocidad de barrido de 0.125 mV/s, en un rango de voltajes desde -200 mV hasta +1200 mV con respecto al potencial de circuito abierto o potencial de corrosión (E_{corr}). El valor de velocidad de corrosión (V_{corr}) se calculó a partir de la curva de polarización anódica en el rango de potencial de ± 20 mV vs. E_{corr} mediante la determinación de las pendientes de Tafel y el valor de densidad de corriente de corrosión (I_{corr}).

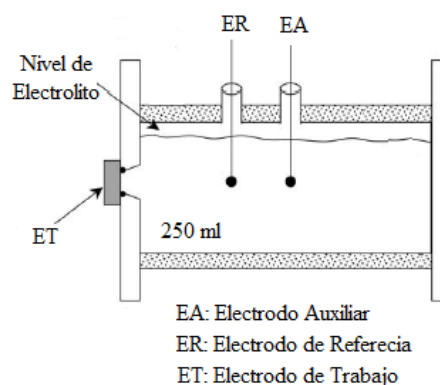


Figura 1. Esquema de la celda para ensayos de corrosión estática.

Concluido el ensayo de corrosión se analizó la morfología superficial de las muestras mediante un microscopio de polarización marca Olympus BX 51 TF. La difracción de rayos X (DRX) se empleó para analizar la superficie de la muestra e identificar posibles productos de corrosión de cada sistema. El arreglo experimental en Difracción de Rayos X correspondió a un Goniómetro PW3050/60 (θ/θ), manejado bajo un sistema XPERT-PRO, usando una radiación monocromática de $\text{Cu K}\alpha$ 1,54 Å, operado a 40 kV y 40 mA a una temperatura de 25°C. El barrido sobre la superficie fue realizado desde $2\theta = 20,01^\circ$ hasta $2\theta = 99,99^\circ$ con un paso $2\theta = 0,02^\circ$ a un tiempo de barrido de 1 segundo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espectroscopia de impedancias electroquímica

En la Figura 2 se muestra los diagramas de Nyquist de los aceros AISI 316 y los tres diferentes aceros FeMnAl expuestos a una solución acuosa de NaOH 10% en peso. En todos los diagramas de Nyquist, se observa un comportamiento capacitivo a elevadas

frecuencias, definiendo un semicírculo aplanado en el que el centro está situado debajo del eje real (el centro del diagrama de Nyquist está rotado debajo del eje real un ángulo ϕ). Este fenómeno de aplanamiento del semicírculo se asocia con un proceso de dispersión en la frecuencia, debido a que la superficie del electrodo no es homogénea [9-11]. Adicionalmente, se observa un proceso de difusión queriendo definir un segundo semicírculo a bajas

frecuencias. En la Figura 2 se incluyen, también, los resultados de la simulación utilizando el circuito eléctrico indicado. Como se puede observar, hay una buena concordancia entre los resultados experimentales y los simulados. En la tabla 2 se registran los parámetros utilizados en la simulación. Dichos parámetros se obtuvieron mediante un método no lineal de mínimos cuadrados complejos.

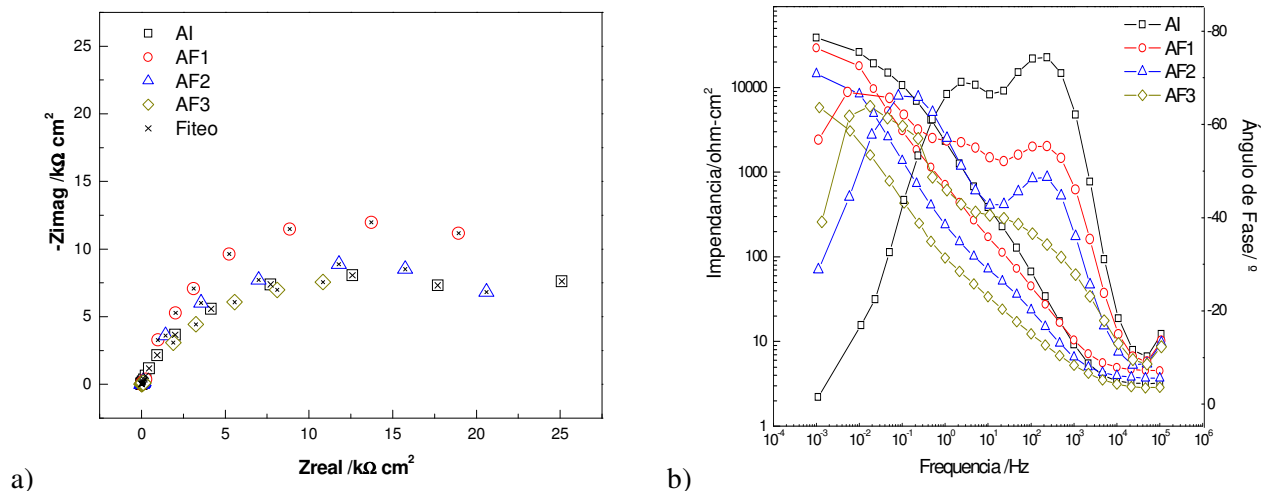


Figura 2. a) Diagramas de Nyquist y b) diagrama de Bode correspondientes al acero inoxidable y las 3 diferentes aleaciones Ferrenal.

Tabla 2. Parámetros utilizados en la simulación de los datos del acero AI y aleaciones FeMnAl.

Material	R_s $\Omega\text{ cm}^2$	Y_{el-re} $\mu F\text{cm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha)}$	α	R_{el-re} $\Omega\text{ cm}^2$	Y_{dl} $\mu F\text{cm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha)}$	β	R_{dl} $\Omega\text{ cm}^2$
AI	36	74,4	0,923	15.405	9191,4	0,351	23.460
AF1	43	897,6	0,664	14.950	8456,3	0,953	17.540
AF2	38	1165,5	0,607	12.030	3403,3	0,696	13.409
AF3	43	199,6	0,805	9.830	1237,2	0,411	13.425

3.2 Simulación de la reacción electroquímica

En la Figura 3 se observa el circuito equivalente correspondiente a los diagramas de Nyquist, los cuales muestran una capacitancia, denominada “elemento de fase constante de doble fase” (Y), independiente de reacciones farádicas, las cuales contribuyen con una pseudo capacitancia ($Y_{dl}+Y_{el-re}$) a la impedancia total del sistema. Por otra parte, en esta celda electroquímica existe también una

resistencia eléctrica, asociada a la resistencia del electrolito (R_s); esta resistencia también se hará manifiesta en la impedancia total del sistema [12-13].

Existen algunos tipos de espectros de impedancia que, en representaciones de Nyquist, pueden presentar semicírculos en el cuarto cuadrante o bien pequeños círculos anexos a uno principal, mismos que incluso pueden envolver al principal y continuar hasta el segundo cuadrante. Estos comportamientos

han sido asociados a fenómenos de adsorción-desorción de especies en la superficie del electrodo, fenómenos que alteran el potencial del electrodo y la velocidad de corrosión del metal. Este circuito equivalente usado para modelar este tipo de espectros de impedancia, incluye elementos capacitivos de fase constante.

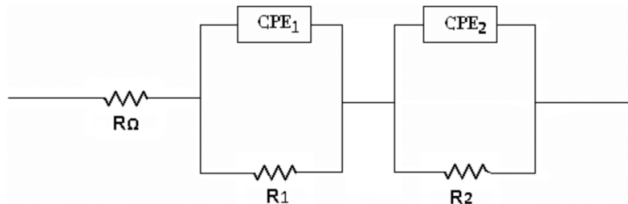


Figura 3. Circuito equivalente. CPE2 Elemento de fase constante, entre la interfase metal capa protectora, y R2 es la resistencia de transferencia de carga, cuando estas están en paralelo la respuesta se caracteriza por la presencia de un semicirculo.

3.3 Curvas de Polarización Anódica

De acuerdo con las curvas de polarización anódica mostradas en la Figura 4, el acero AI en un medio alcalino presenta un cambio en el comportamiento en la rama anódica a potencial cercano a -250 mV, aproximadamente. Este cambio se puede distinguir como el inicio de la formación de una leve capa pasivante, cuya estabilidad es débil, ya que al llegar a -200 mV se observa el incremento gradual de la densidad de corriente. Acompañando este fenómeno, se encuentra el plateau a 0 mV, lo que puede indicar una regeneración de una capa de productos de corrosión que permiten estabilizar la densidad de corriente en torno a este potencial y prevenir el incremento de la velocidad de disolución del metal. Al llegar a un potencial cercano a 400 mV se gatilla la reacción de descomposición de agua producto de salida del campo de estabilidad.

El acero AF1 muestra en forma similar el plateau descrito anteriormente, no obstante, la posible aparición de una capa pasivante sobre el material es menos probable, debido a que la densidad de corriente no disminuye sustancialmente. A partir de 450 mV, se observa la descomposición del agua, motivo por el cual se modifica la forma de las curvas; esta característica se puede apreciar para todo el conjunto de curvas de polarización y concuerda con el efecto observado cuando el potencial se aleja del campo de estabilidad del agua. El acero AF2 presenta el comportamiento característico del acero AF1 en términos del

potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión. Sin embargo, es necesario precisar que la forma en que se alcanza el plateau a +150 mV, aproximadamente, sugiere que la cinética del proceso en el acero AF1 está dominada por difusión, mientras que en el caso del acero AF2 se destaca un control cinético mixto.

En general, aleaciones con Si y Al, como el acero AF2, reportan efectos sinérgicos positivos en la resistencia frente a la corrosión y oxidación. En términos del potencial de corrosión, en el acero AF3 se observa el caso particular discutido en el caso del acero AF2, con la diferencia adicional de que el plateau no es totalmente constante como resultado de un proceso de control cinético mixto principalmente.

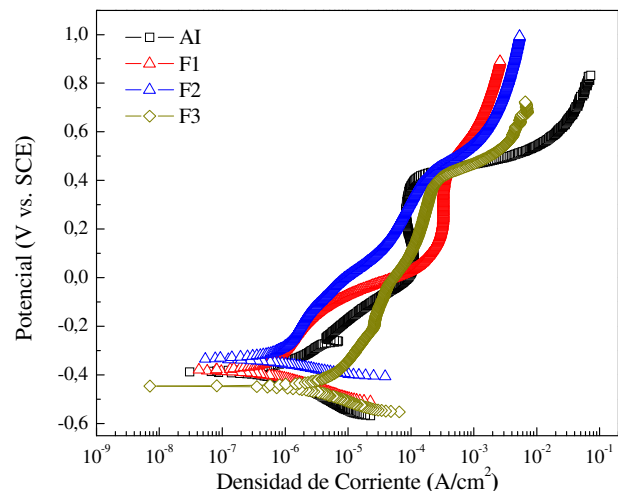


Figura 4. Curvas de polarización del acero inoxidable y las 3 diferentes aleaciones Fermanal.

Al comparar el comportamiento de las aleaciones de estudio en medio alcalino, se encuentra que prácticamente los materiales de estudio presentan tanto potenciales de corrosión como densidades de corrosión muy similares entre sí. Además, se puede observar que principalmente presentan un fenómeno de corrosión estable y continua, posteriormente se observa la presencia de un plateau de densidad de corriente y la zona de modificación de las curvas por efecto de la reacción de descomposición del agua H₂O/O₂, esta última diferente en cada caso, ya que la cinética de la reacción depende del efecto electrocatalítico del material en que se desarrolla, siendo más rápida para el acero AI seguido por el acero AF3, AF2 y AF1, en orden decreciente.

En principio, en forma cualitativa, es posible agrupar las curvas, siendo las curvas del acero AI y AF1 similares entre sí, así como también las curvas de los acero AF2 y AF3. Este resultado es interesante en el sentido de que los aceros AF2 y AF3 se encuentran aleados además con Si y Mo, respectivamente, y el conjunto total de elementos químicos presentes en los aceros muestran que los materiales en su rama anódica tienden a corroerse en forma generalizada, mientras que el acero AF1, con menor proporción de aleantes con respecto al contenido de Fe, muestra una tendencia similar al acero AI.

Los datos registrados en la Tabla 2 indican efectivamente un desempeño electroquímico frente a la corrosión relativamente aceptable para la aleación AF1 e inclusive ligeramente mejor que el acero inoxidable, ya que tanto el potencial de corrosión como la densidad de corriente de corrosión son menores. Además de la evidente diferencia en contenido de Al, Mn y Cr que presenta el acero AF1 con respecto a los aceros AF2 y AF3, es de notar que estos dos últimos presentan adiciones de Si y Mo, cuyo comportamiento en conjunto con los demás aleantes manifiestan un decremento de la resistencia a la corrosión de estos materiales evaluados en medio alcalino. En general, los datos muestran un buen comportamiento de todos los materiales analizados, incluso para los aceros AF2 y AF3, cuando se compara con respecto al acero AI.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos por curvas de polarización anódica.

Material	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpy)
AI	-389,50	1,30	4,19
AF1	-335,00	0,64	3,88
AF2	-428,50	11,37	6,00
AF3	-560,50	42,60	11,89

3.4 Productos de corrosión

En la Figura 5 se muestra un difractograma de la superficie corroída y en la que se pueden asociar algunos de los productos de corrosión que generalmente se pueden encontrar sobre la superficie del acero inoxidable (óxido de cromo, óxido de hierro y espinela de hierro-silicio). Al observar las micrografías de la Figura 6, se observa

que la superficie no presenta modificaciones macroscópicas de la rugosidad del material, ni la presencia de fenómenos de corrosión localizada, tal como, picado, esto dado que el acero inoxidable presenta dos características importantes desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, como lo son la capacidad de pasivación y la estabilidad termodinámica.

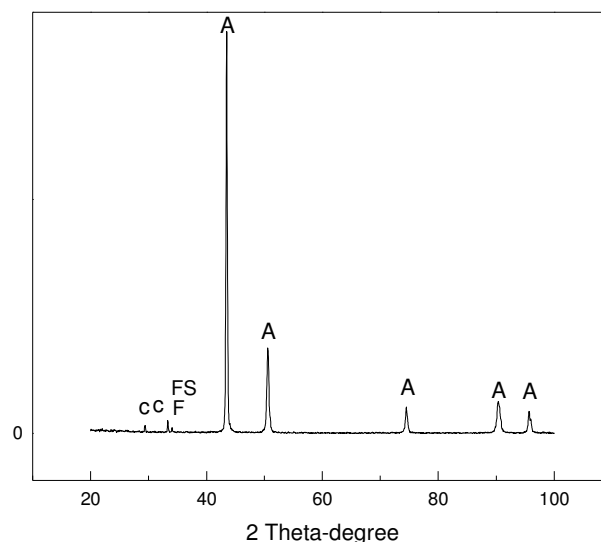


Figura 5. Difractograma superficie del acero austenítico 316, A= austenita; C= Cr_2O_3 ; F= Fe_2O_3 ; FS= Fe_2SiO_4 .

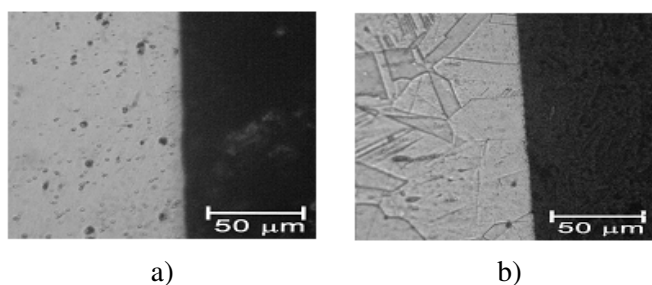


Figura 6. Micrografías transversales de la superficie corroída correspondiente; a) sin ataque metalográfico, b) ataque metalográfico con Agua Regia.

El difractograma mostrado en la Figura 7, para el caso del acero fermanal AF1, presenta picos característicos de los óxidos convencionales de los principales elementos de aleación de este material, como hematita, óxido de manganeso y, en el caso del medio básico, alúmina con picos de baja intensidad [14, 15]. No obstante, es necesario mencionar que las micrografías transversales de la superficie de corrosión no revelan la presencia

visible, bajo microscopia óptica, de capas de corrosión, corroborando así la alta intensidad de los picos de las fases constituyentes, debido a la muy delgada capa de corrosión formada.

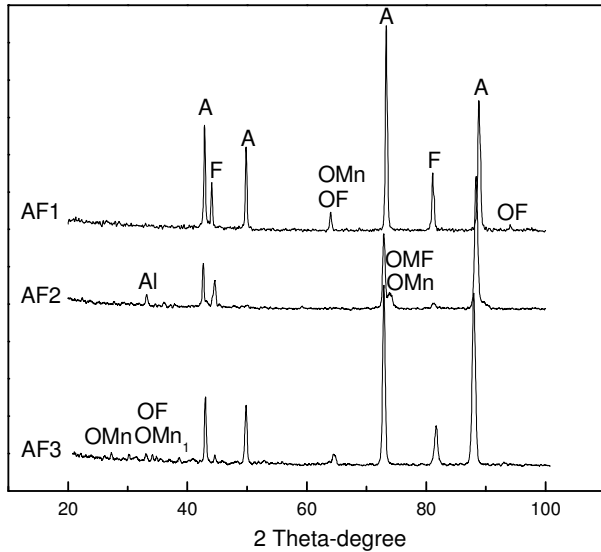


Figura 7. Difractogramas superficie corroída de los aceros fermanal A= austenita; F= ferrita; OMn= Mn_2O_3 ; OF= Fe_2O_3 ; Al= Al_2O_3 ; OMF= $MnFe_2O_4$; OMn= $MnAl_2O_4$ y $OMn_1= Mn_3O_4$.

El acero AF2 presenta una mayor formación de los óxidos primarios, principalmente de los óxidos de manganeso, debido a la mayor proporción de este elemento con respecto al acero fermanal AF1. De igual forma, se observa que la acción del medio ha posibilitado la formación de algunas espinelas de Mn-Fe y Fe-Al, las cuales debido a su estructura compacta y estable pueden generar protección de la superficie ante el fenómeno de deterioro electroquímico. Al igual que para el acero fermanal AF1, la fuerte presencia de óxidos de Fe y Mn es responsable de que presenten un bajo coeficiente de pasivación, dando lugar a la formación de una película de óxido inestable [16]. Las micrografías transversales observadas en la figura 8, denominadas AF2, resaltan la presencia de corrosión localizada, lo cual implica que la capa de óxido generada es débil y de baja compactación, siendo entonces el mecanismo difusivo dominante del proceso corrosivo.

En el difractograma del acero AF3 se registra la presencia de óxidos de Fe y Mn, debido a su solubilidad en el medio electrolítico. Este comportamiento de la superficie corroída permite

afirmar que el mecanismo de protección del material, además de la generación de productos de corrosión estables, es de estabilidad termodinámica. En las micrografías de corte transversal mostrada en la figura 8, es posible obtener una aproximación del comportamiento de la superficie en conjunto con el medio corrosivo, siendo posible destacar la alta estabilidad de la superficie, en la cual no se observan cambios evidentes de la rugosidad del material ni la presencia de corrosión por picado.

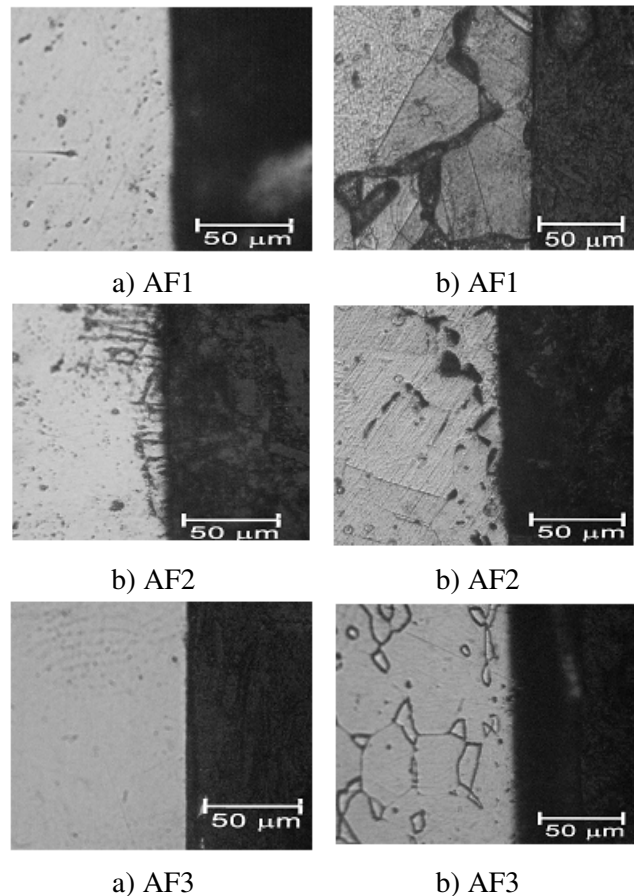


Figura 8. Micrografías transversales de la superficie corroída correspondiente; a) sin ataque, b) y d) atacadas con Agua Regia.

4. CONCLUSIONES

Haciendo énfasis en la agresividad del medio alcalino ($pH \approx 14$) al que fueron sometidos los diferentes aceros, es posible observar que los materiales presentaron un fenómeno de corrosión generalizada, siendo más evidente para los aceros AF2 y AF3, mientras que los aceros AF1 y AF1, mostraron un plateau, por la acumulación de

productos de corrosión sobre la superficie del material que mantuvieron la densidad de corriente estable.

En las condiciones en que fueron evaluados los aceros fermanal, cuyo tratamiento térmico es conducente a la formación de un material homogéneo en términos microestructurales, es posible observar el importante rol que manifiestan las adiciones de Si y Mo en los aceros AF2 y AF3, respectivamente, de tal manera que su participación dentro de la aleación afecta negativamente el desempeño con respecto a los resultados reflejados por el acero AF1.

La técnica instrumental de Difracción de Rayos X se encontró que la capa de corrosión en las aleaciones convencionales AI es muy soluble en el medio corrosivo, mientras que las capas de corrosión de las aleaciones Fermanal AF1, AF2 y AF3 están constituidas principalmente por óxidos de manganeso y hierro, además de algunas espinelas. La metalografía transversal de las superficies corroídas de los materiales bajo estudio en condiciones estáticas reveló que la capa de corrosión no es visible mediante esta técnica siendo muy inferior a 10 μm . Sin embargo, permitió examinar el fenómeno de corrosión localizada que se presentó preferencialmente en medio básico en los materiales de estudio.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad Militar Nueva Granada, por la financiación para el desarrollo del proyecto ING 728.

6. REFERENCIAS

- [1]. Białoń J, Dudek D, Kobylańska-Szkaradek K, Zastawny A. *Materials Science and Engineering*. 1983; 59, (2): 217-222
- [2]. Wang CJ, Lee JW, Twu T H. *Surface and Coatings Technology*. 2003; 163-164 (30): 37-43.
- [3]. Ivanova S, Litvak G, Mokrinskii V, Plyasova L, Zaikovskii V, Kaichev V, Noskov A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009; 310 (1-2): 101-112.
- [4]. McGrath M, Van Aken D, Richards V. *EPD Congreso 2010 - TMS 2010 Annual Meeting: Seattle.*, 14 de febrero 2010 al 18 de febrero de 2010; p. 437-445.
- [5]. Lins V F, Freitas MA, Paula e Silva EM. *Applied Surface Science*. 2005; 250 (1-4): 124-134.
- [6]. Pérez Alcázar GA. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 2004; 28(107): 265-274.
- [7]. Zhang YS, Lu X, Tian X, Qin Z. *Materials Science and Engineering*. 2002; 334 (1-2): 19-27.
- [8]. Betancur-Rios JD, Nomura K, Wang CJ, Pérez Alcázar GA, Tabares JA. *Hyperfine Interactions*. 2008 187 (1-3): 43 – 48.
- [9]. Delnick F, Hackerman N. J. *Electrochem. Soc.* 1979; 126 (9): 732-741.
- [10]. Kapusta S, Hackerman N. *Electrochim. Acta*. 1980; 25 (8): 1001-1006.
- [11]. Hardee KL, Bard AJ. J. *Electrochem. Soc.* 1977; 124 (3): 215-224.
- [12]. Di Paola A, *Electrochim. Acta*. 1989; 34 (2): 203-210.
- [13]. Azumi K, Ohtsuka T, Sato N. J. *Electrochem. Soc.* 1987; 134 (6): 1352-1357.
- [14]. Wang CJ, Lee JW, Twu TH. *Surface and Coatings Technology*. 2003; 163 (1): 37-43.
- [15]. Jyh-Wei L, Jenq-Gong D, Shu-Yueh T. *Surface and Coatings Technology*. 2002; 153 (1), 59-66.
- [16]. Lins VFC, Freitas M A, Paula E Silva EM, *Applied Surface Science*. 2005; 250 (1-4), 124-134.