

8  
2ej.



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO POR RUIDO E IMPEDANCIA  
ELECTROQUIMICA DEL PROCESO  
DE DEGRADACION DE PELICULAS POLIMERICAS  
DELGADAS DEPOSITADAS POR PLASMA"

TESIS DE LICENCIATURA  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO  
P R E S E N T A :  
MIGUEL ANGEL HERNANDEZ GALLEGOS



MEXICO, D. F.



266274

1998.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Jurado Asignado**

**Presidente:** Prof. Dr. GENESCÁ LLONGUERAS JUAN

**Vocal:** Prof. RODRÍGUEZ GÓMEZ FRANCISCO JAVIER

**Secretario:** Prof. RODRÍGUEZ RIVERA CARLOS

**1er. Suplente:** Prof. ARGANIS JUÁREZ CARLOS ROSENDO

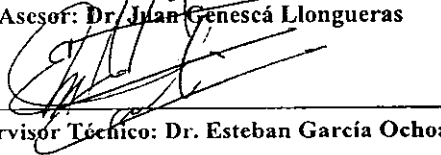
**2do. Suplente:** Prof. POBLANO SALAS CARLOS AGUSTÍN

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Química  
Edificio D  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica  
Laboratorio de Corrosión

College of Engineering  
Department of Materials Science and Engineering  
University of Cincinnati  
Cincinnati, OH

  
Asesor: Dr. Juan Genescá Llongueras

  
Supervisor Técnico: Dr. Esteban García Ochoa

  
Sustentante: Miguel Ángel Hernández Gallegos

---

---

## AGRADECIMIENTOS

*La realización de esta tesis marca no solamente la conclusión de una etapa más en mi vida académica, sino que indica el fin de un ciclo de la vida que no regresará nunca más y aunque pareciera que es interminable la realidad es que no lo es.*

*El trabajo que involucró esta investigación se logró a esfuerzo y dedicación soportado con el apoyo incondicional de gente con verdadera calidad humana.*

*Las personas a quienes les debo lo que he hecho y lo que soy y que día con día agradezco por ser parte de ellos es por supuesto a la honorable familia con quienes he vivido.*

*En los diferentes lugares que me he desenvuelto nunca he encontrado a una persona más brillante y más generosa de tan calidad humana como es*  
*el:*

**ST. MIGUEL ANGEL HERNÁNDEZ  
CEDILLO**

orgullosamente mi señor Padre a quien dedico no mi tesis  
sino mi vida junto con la señora

**DUNIA GALLEGOS MARTÍNEZ**

---

---

---

---

*Al mismo tiempo debo de mencionar a los pilares  
de la familia Hernández Gallegos que son:*

**Verónica Hernández Gallegos  
Hugo Hernández Gallegos  
Iván Hernández Gallegos**

*orgullosamente mis adorados hermanos, gracias a  
ellos y a mis padres he descubierto que la aventura  
por la vida no ha sido en vano.*

*Ustedes lo saben y agradezco infinitamente ser  
parte de ustedes*

---

---

---

---

Adicionalmente agradezco a la gente que debido a su apoyo y compañía hicieron momentos agradables durante la licenciatura. Aunque muchos de ellos se han alejado, sería injusto no mencionarlos por que en su momento fueron importantes y compartimos un pedazo de nuestra existencia.

**Alfonso Urbina, Erika Aguilar, Gonzalo Reyes, Juan Carlos, José Trinidad, Carlos Sieler, Gustavo Martínez, Gabriela Serrano, Liliana Jerade, Risa Hayme Guzmán Franco, Claudia Alcántara y al Sr. Carlos González.**

De una manera muy especial agradezco el apoyo del grupo de corrosión del Edificio D de la Facultad de Química, encabezado por:

*Dr. Juan Genescá, Dr. Francisco Rodríguez, Ing. Carlos Rodríguez, Ing. José Trinidad, Ing. Marco Talavera, Ing. Carlos Poblano, Ing. Luis Villalobos y el Ing. Gerardo M. Farfán de Aquino*

*También de una forma muy especial expreso mis agradecimientos a mi asesor el Dr. y antes que doctor al Sr. Juan Genescá Llongueras, por su apoyo incondicional en la realización de este trabajo y sobre todo por la calidad humana que el señor ha tenido conmigo.*

*A lo largo de la carrera de Metalurgia, el apoyo desinteresado brindado por una persona en donde diferencias, conflictos y acuerdos dieron lugar a una muy buena amistad, debo de agradecer sinceramente su ayuda en cualquier momento. Le agradezco Dr. Francisco Javier Rodríguez por su confianza y amistad*

*Gracias al Sr. Oscar Rendón Gómez por las largas e interminables pláticas que hemos tenido*

*Agradezco enormemente la colaboración y la hospitalidad del Dr. Boerio (y familia), Dr. Giles Dillingham (y familia), Robert Turner, Bhaskar, Heather, Craig y por supuesto Mary Theurer durante mi estancia en la Universidad de Cincinnati para el desarrollo de ésta tesis*

---

---

---

---

*El tiempo nos ha alcanzado y se llevado ya una parte de nuestra vida, sin embargo debemos de seguir aunque nuestros caminos sean completamente diferentes. Ayer, hoy y mañana hemos y seguiremos compartiendo buenos momentos que nos ha brindado nuestra amistad a lo largo de más de 10 años.*

*Gracias, amigo*

***Noé Benjamín Hernández Ortiz***

*También agradezco el apoyo de muchos de mis familiares, en especial a los Sres. Alfredo y Velia, Hernández C. y Gallegos M. respectivamente a mis primos, José Alfredo, Gamaliel, Horacio, María Elena, Noribel y Fernando\*.*

*De manera muy especial a los pilares de la Familia Gallegos - Cedillo que sin ellos no estaríamos aquí:*

*A mis abuelitos: Sr. y Sra. Juan y Leonarda y el Sr. José y Sra. Juana Cedillo*

*Y para finalizar en ésta lista de agradecimientos, hay una persona que es la culpable de que yo me halla decidido a cursar ésta carrera relacionada a la Química, una maestra que siempre tuvo confianza en mí dándome apoyo durante el bachillerato.*

*Mi apreciada maestra:*

***"Lourdes Oliva Becerra"***

Gracias

---

---

---

---

*Hacer todo el bien que puedas,  
Amar sobre todas las cosas la libertad,  
Aunque sea por un trono  
Jamás traiciones la libertad*

*L. V. Beethoven*

---

---



Índice

	Pág.
<b>Índice</b> .....	1
<b>Abstract (Resumen)</b> .....	3
 <b>Capítulo I "Introducción"</b>	
I.1. <i>¿Qué es la Corrosión?</i> .....	5
I.2. <i>¿Qué es un polímero?</i> .....	6
I.3. <i>Generalidades del Proceso de deposición por Plasma</i> .....	7
I.4. <i>Bases Teóricas de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)</i> .....	8
I.5. <i>Bases Teóricas del concepto de Fractalidad</i> .....	16
I.6. <i>Bases Teóricas de la Técnica de Ruido Electroquímico</i> .....	19
I.6.1. <i>Ruido de la Corriente</i> .....	20
I.6.2. <i>Ruido del Potencial</i> .....	21
I.7. <i>Bases Teóricas de la Aplicación de la Transformada de Fourier - EIS</i> .....	23
 <b>Capítulo II "Técnica Experimental"</b>	
II.1. <i>Aspectos específicos de la Técnica Experimental</i> .....	26
II.2. <i>Aspectos Generales de la Preparación de los Substratos Metálicos (Acero y Aluminio)</i> .....	27
II.3. <i>Descripción General de los Reactores de deposición de Plasma</i> .....	28
II.4. <i>Descripción del Equipo de Laboratorio utilizado en las pruebas Experimentales</i> .....	29
II.5. <i>Simulación Eléctrica con el Software Zview</i> .....	31

Índice

Pág.

**Capítulo III “Discusión de Resultados”**

III.1. Secuencia del Análisis y la Discusión de Resultados .....	34
III.2. Análisis de Resultados ( <i>Impedancia y Ruido Electroquímico</i> ) .....	36
III.3. Análisis Fotográfico tanto Microscópico como Macroscópico .....	76
III.4. Análisis de la Técnica de Espectroscopia Infrarroja (RAIP) .....	83
III.5. Análisis de la Aplicación de la Transformada de Harram - Kronig .....	84
III.6. Análisis de los Mecanismos de Reacción .....	89
III.6.1. <i>Aluminio</i> .....	89
III.6.2. <i>Acero</i> .....	91
III.7. Simulación: Zview .....	94
III.7.1. <i>Acero</i> .....	94
III.7.2. <i>Aluminio</i> .....	95

**Capítulo IV “Validación de Resultados”**

IV. Validación de Resultados .....	104
------------------------------------	-----

**Capítulo V “Conclusiones”**

V. Conclusiones .....	111
-----------------------	-----

**Capítulo VI “Bibliografía”**

VI. Bibliografía .....	113
------------------------	-----

**Capítulo VII “Apéndice” .....**

VII.1. Espectroscopia de Impedancia Faradaica .....	116
VII.2. Espectroscopia Infrarroja .....	119

### Abstract

It is commonly known that metals in their natural ores are thermodynamically stable, however when metals (alloys) interact with environment, it is easy to promote a thermodynamic electrochemical disorder called *Corrosion process*.

Corrosion is harmful because it means lost energy, and this energy consumption is reflected in certain amount of money uselessly.

Several processes are involved in order to protect metals against corrosion process like , paints, cathodic protection and coatings indeed.

Coatings are deposited in several ways, however plasma processing it is a new method in order to get a clean, homogeneous and protective coating against corrosion.

Hexamethyldisiloxane has proved to be successful polymer in order to avoid corrosion process in aluminum and steel indeed.

In plasma polymerized process are involved many variables such as, pressure, flow rate / ration between gases, temperature etc.. These variables control the entire process, that's why is so important to reduce the minimal mistake in deposition as well as doing representative electrochemical test.

---

---

CAPÍTULO I

"INTRODUCCIÓN"

---

---

## 1.1 ¿Qué es la Corrosión?

La corrosión es un proceso electroquímico<sup>\*</sup> donde se libera energía eléctrica que causa el deterioro de los materiales que participan en el proceso; para que se lleve a cabo es necesario un ánodo, un cátodo, un contacto eléctrico y una solución electrolítica que permita la conducción iónica de las especies participantes.

Para que el proceso de corrosión se manifieste es necesario que entre el ánodo y el cátodo haya un flujo de electrones cuya velocidad dependerá del grado de oxidación o reducción presente en la superficie metálica. Cuando la velocidad de oxidación es igual a la velocidad de reducción la corriente neta medida es cero y es en este punto donde se obtiene el *potencial de corrosión*<sup>1</sup>  $E_{corr}$ .

Para el estudio de la corrosión se han desarrollado diferentes técnicas en donde se puede discretizar y dar seguimiento al fenómeno corrosivo mientras este se encuentre bajo la acción del agente que lo provoque. Estas técnicas se clasifican por la naturaleza electroquímica de medición en técnicas de *Corriente Alterna* y de *Corriente Directa*<sup>2</sup>.

Corriente Directa	Corriente Alterna
Extrapolación de Tafel Resistencia a la Polarización Voltamperometría Cíclica Curvas de polarización	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
Ruido Electroquímico**	

Tabla 1. Cuadro comparativo - Técnicas Electroquímicas

Dentro de las diferentes técnicas de evaluación del fenómeno corrosivo la selección de una u otra técnica dependerá de la forma de cómo se manifieste el fenómeno corrosivo en la superficie metálica, así como los factores que contribuyen a la generación y a la propagación del fenómeno bajo estudio. Las técnicas más comunes de medición se presentan en la tabla 1.

La corrosión se manifiesta mediante diferentes morfologías las cuales han dado lugar a numerosos estudios que explican los parámetros así como los mecanismos de su existencia, algunas de ellas se mencionan en la tabla 2.

<sup>\*</sup> En presencia de un medio acuoso la corrosión es de naturaleza electroquímica, este proceso es de carácter espontáneo<sup>1</sup>

<sup>\*\*</sup> La técnica de ruido electroquímico no pertenece a ninguna de las dos clasificaciones mencionadas, ya que es una técnica únicamente de monitoreo de la variación de la salida de corriente y de la variación del potencial respecto al tiempo

Corrosión General	Corrosión Influenciada Metalúrgicamente	Corrosión Localizada
Corrosión atmosférica Corrosión galvánica Corrosión biológica general Corrosión de sales fundidas Corrosión por metales líquidos Corrosión a altas temperaturas	Corrosión intergranular Corrosión por diferencias de composición Corrosión por inclusiones en acero al carbón	Corrosión filiforme Corrosión crevice (hendidura) Corrosión por picadura Corrosión biológica
<b>Corrosión Asistida Mecánicamente</b>	<b>Corrosión por agrietamiento inducido</b>	
Erosión Corrosión por desgaste Cavitación Fatiga	Corrosión bajo esfuerzos (SCC) Fragilización por Hidrógeno Fragilización por metal líquido Fragilización por metal sólido inducido	

Tabla 2. Tabla comparativa de las diferentes formas de Corrosión manifestadas en procesos metalúrgicos

## 1.2. ¿Qué es un Polímero?

Un polímero<sup>3</sup> es una sustancia de origen orgánico o inorgánico formada por largas cadenas macromoleculares, que contienen en su estructura carbón e hidrógeno principalmente. La materia prima más importante para la fabricación de plásticos es el petróleo, ya que de él se derivan diferentes productos de gran aplicabilidad. Es importante mencionar que otras materias primas para la fabricación de plásticos son algunas sustancias naturales como la madera y el algodón de donde se obtiene la celulosa, así como otros plásticos se obtienen del carbón y el gas natural. Todas las materias primas mencionadas tiene en común el hecho de contener Carbono ( C ) e Hidrógeno (H). También pueden estar presentes el Oxígeno (O), Nitrógeno (N), Azufre (S) y Cloro (Cl).

En general se considera al etileno, propileno y butadieno como materias primas básicas para la fabricación de una extensa variedad de monómeros que son la base de todo los plásticos.

El polímero puede obtenerse mediante una serie de reacciones químicas entre diferentes materias primas de origen sintético o natural. Es posible moldearlos mediante procesos de transformación aplicando calor y presión.

Las reacciones químicas llevadas a cabo con un iniciador, calor o luz, en las cuales dos o más moléculas relativamente sencillas (*monómeros*) se combinan para producir moléculas grandes, se llaman reacciones de *Polimerización*.

Los plásticos se obtienen generalmente por vías sintéticas, las principales son tres:

- ⇨ Radicales libres
- ⇨ Policondensación
- ⇨ Poliadición

### 1.3. Polimerización por Plasma

Los tratamientos de plasma en la depositación de películas se han vuelto populares para una gran variedad de usos como circuito integrados, sensores, óptica, aplicaciones biomédicas y recubrimientos protectores. Una razón para esto es el grado de *control de proceso*. Los parámetros del control de la depositación son fácilmente manejables para dar una variedad de composición de películas. Los *ataques* por plasma pueden ser también usados para limpiar varios sustratos antes de la depositación.

El uso de películas polimerizadas por plasma como recubrimiento protector para metales y polímeros<sup>4</sup> ha tomado gran interés en el campo de la investigación. Específicamente el contenido de silicio en los monómeros ha demostrado que evita porosidades, aumenta la resistencia química y produce películas polimerizadas de plasma, las cuales son muy adherentes al sustrato metálico.

Los polímeros orgánicos depositados por plasma a partir de hexametildisiloxano han demostrado que aumentan la resistencia a la corrosión en aceros al carbón sobre todo en ambientes salinos. Esta resistencia a la corrosión es mayor comparada con las películas convencionales de politetrafluoroetileno<sup>5</sup> aplicadas tiempo atrás.

### 1.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica<sup>6</sup> (EIS) es hoy en día una técnica muy importante para la investigación de sistemas corrosivos.

La gran ventaja de la EIS radica en el hecho de que es una técnica semi-estacionaria que es capaz de tener acceso a fenómenos de relajación cuyos tiempos varían sobre muchos órdenes de magnitud.

La respuesta de cualquier sistema lineal a cualquier perturbación arbitraria puede escribirse como una función de transferencia:

$$H(s) = \frac{V(s)}{I(s)} \dots\dots\dots(1)$$

donde  $s$  es la frecuencia de Laplace, y  $V(s)$  y  $I(s)$  son las transformadas de Laplace que dependen del voltaje y de la corriente en el tiempo, respectivamente. En términos del dominio de frecuencia sinusoidal del estado estacionario la función de transferencia se convierte en,

$$H(j\omega) = \frac{F\{V(t)\}}{F\{I(t)\}} = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \dots\dots\dots(2)$$

donde  $F$  es la transformada de Fourier, y  $V(j\omega)$  y  $I(j\omega)$  son el voltaje y corriente sinusoidal respectivamente. Como el sistema a analizar es lineal, la intercara es estable sobre el tiempo de muestreo, siendo que la función de transferencia puede ser identificada como una impedancia,  $Z(j\omega)$ . Por que  $H(j\omega)$  y  $Z(j\omega)$  al ser números complejos y cantidades vectoriales tienen información de magnitud y de ángulo de fase. Por lo tanto la característica más importante medible en fenómenos corrosivos y/o electroquímicos es la **impedancia**, la cual al ser número complejo puede ser escrita de la siguiente forma:

$$Z(j\omega) = Z' - jZ'' \dots\dots\dots(3)$$

donde  $j = \sqrt{-1}$ ,  $Z'$  y  $Z''$  son los términos real e imaginario respectivamente que dependen de la frecuencia, los cuales están relacionados a la magnitud de la impedancia y al ángulo de fase de la siguiente manera:

$$|Z(j\omega)| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \dots\dots\dots(4)$$



$$\tan \phi = -\frac{Z''}{Z'} \dots\dots\dots(5)$$

siendo  $\phi$  el parámetro que representa el ángulo de fase. Por lo anterior la impedancia puede ser expresada de la siguiente manera

$$Z(j\omega) = |Z| e^{j\phi} \dots\dots\dots(6)$$

donde  $|Z|$  es el módulo de la impedancia.

La forma como se deriva la ecuación 3, es basándose en el siguiente análisis:

La intercara metal - (recubrimiento) - electrolito de una superficie que está sujeta a los fenómenos corrosivos puede ser vista como una combinación de elementos de un circuito eléctrico pasivo, i.e. una *resistencia*, *capacitancia* y una *inductancia*. Si a cualquiera de estos elementos se les aplica una corriente alterna, la corriente resultante puede determinarse por la ley de ohm:

$$V = iR \dots\dots\dots(7)$$

donde la R (resistencia) es substituida por la expresión apropiada para la reactancia correspondiente, X, del elemento pasivo en cuestión, i.e.

$$V_{\max imo} = i_{\max imo} X_i \dots\dots\dots(8)$$

La reactancia de un capacitor o de un inductor puede ser expresada en diferentes formas, siendo la más conveniente la de la notación compleja:  $j = \sqrt{-1}$ ,

$$X_R = R \dots\dots\dots(9)$$

$$X_C = \frac{1}{j\omega C} \dots\dots\dots(10)$$

$$X_L = j\omega L \dots\dots\dots(11)$$

donde  $\omega$  = frecuencia angular ( $\omega = 2\pi f$ ), R = resistencia, C = capacitancia y L = inductancia. Con este tipo de notación es posible representar a cualquier reactancia e impedancia como una combinación de reactancias mediante un vector graficado en el plano real - imaginario que da como resultado el diagrama de Argand que se muestra en la figura 1<sup>7</sup>

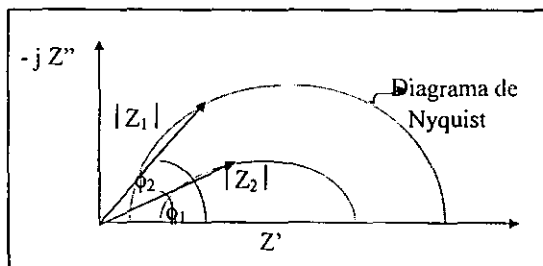


Fig. 1 Diagrama de Argand en donde se muestran los vectores de impedancia,  $Z_1$  y  $Z_2$

Una impedancia, Z, por lo tanto puede ser completamente definida al especificar la magnitud,  $|Z|$ , y el ángulo,  $\phi$  (cuyo vector se hace posible con el eje positivo real), o alternativamente al especificar las magnitudes de su componente real,  $Z'$  e imaginaria  $Z''$ .

Las dos nociones mencionadas son equivalentes a:

$$Z' = Z \cos \phi, \text{ y } Z'' = Z \sin \phi, \text{ o en una notación compleja: } Z(j\omega) = Z' - jZ''$$

que es la forma de la ecuación que se tenía en un principio.

La forma de analizar la expresión matemática (3) es a través de dos métodos comunes, que son el de graficar  $Z'$  vs  $-Z''$  (diagrama de Nyquist\* o plano complejo, este diagrama es una extensión del diagrama de Argand teniendo como variable a la frecuencia, Fig. 1) y el  $\log |Z|$  y  $\phi$  vs  $\log \omega$  (plano o diagrama de Bode, Fig. 2).

El plano complejo se usa con mayor frecuencia para análisis mecánicos, por que el número de relajaciones y sus implicaciones mecánicas ( i.e. difusión planar vs difusión porosa) son más aparentes en donde en el eje de las abscisas (X) se representa la parte real de la celda de impedancia o bien la parte *resistiva*, y el eje de las ordenadas (Y) representa la componente imaginaria o bien la reactancia *capacitiva*.

\* El diagrama consiste de una serie de puntos, los cuales representan una magnitud y una dirección del vector impedancia a una frecuencia en particular.

Por otro lado, el plano de Bode emplea como variable independiente directa a la *frecuencia*, así que una comparación más precisa entre los espectros de impedancia experimental y los espectros calculados por medio de este diagrama se puede hacer directamente como se muestra en la figura 2.

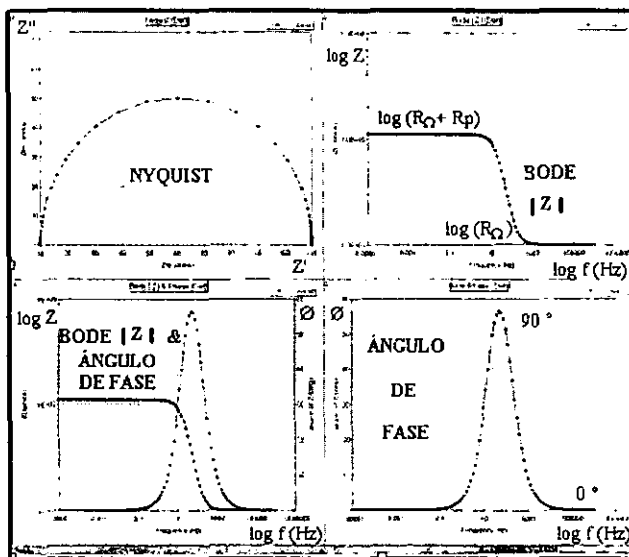
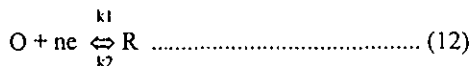


Fig. 2. Diagramas de Espectroscopia de Impedancia Faradaica

### Procesos de Transferencia de Carga

Muchos procesos de corrosión son controlados cinéticamente, lo mismo que por transferencia de carga en la intercara, o bien, puede presentarse el control por transporte del reactante ( $O_2$ ) o por un producto (un catión) del sistema.

En transferencia de carga el modelo que tiene lugar en el proceso de corrosión es el siguiente:



donde O es la especie ionica oxidada y R es el producto ionico reducido, siendo  $k_1$  y  $k_2$  las constantes de velocidad para el sentido catódico y anódico respectivamente. La difusión de estas especies en contacto con la superficie metálica en ausencia de electromigración o convección es descrita por medio de la segunda ley de Fick

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} \dots\dots\dots(13)$$

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \dots\dots\dots(14)$$

donde  $D_O$  y  $D_R$  son las difusividades y  $x$  es la distancia de la superficie. Estas ecuaciones deben resolverse con condiciones iniciales y condiciones de frontera debidamente especificadas, que bajo el fenómeno bajo estudio son:

$$t = 0, x > 0; C_O = C_O^b, C_R = C_R^b \dots\dots\dots(15)$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty; C_O \rightarrow C_O^b, C_R \rightarrow C_R^b \dots\dots\dots(16)$$

$$t > 0, x = 0; \frac{I}{nFA} = D_O \frac{\partial C_O}{\partial x} \dots\dots\dots(17)$$

donde  $C_O$  = concentración inicial de la especie O,  $C_O^b$  = concentración inicial en el seno de la solución de la especie O,  $C_R$  = concentración inicial de la especie R,  $C_R^b$  = concentración inicial en el seno de la solución de la especie R,  $n$  el número de electrones intercambiados,  $F$  la constante de Faraday y  $A$  es el área expuesta.

La solución de estas ecuaciones al aplicar la transformada de Laplace y bajo condiciones estacionarias con una perturbación sinusoidal permite obtener, la impedancia en el dominio de la frecuencia al sustituir  $s = j\omega$ , donde  $j = \sqrt{-1}$ , quedando de la siguiente manera:

$$Z_f = R_T + \sigma\omega^{-1/2} - j\sigma\omega^{-1/2} \dots\dots\dots(18)$$

donde  $R_T$  es la resistencia a la transferencia de carga,  $\sigma^\dagger$  es un parámetro que está en función de las difusividades. Los dos últimos términos de la ecuación corresponden a lo que se llama *Impedancia de Warburg* ( $Z_w$ ) para difusión semi-infinita que como se puede ver en la ecuación 18 está en serie con la resistencia a la transferencia de carga ya que ambos procesos difusionales ocurren únicamente en la intercara metal - solución. Estos dos elementos deben estar en paralelo con la capacitancia de la doble capa eléctrica y su combinación da como resultado el llamado *Circuito Equivalente* ° que se muestra en la Figura 3.

† Para mayor detalles de este parámetro ver el Apéndice 1

° Es una combinación de elementos de circuitos eléctricos que se comportan de forma similar al electrodo que está sufriendo el proceso de corrosión

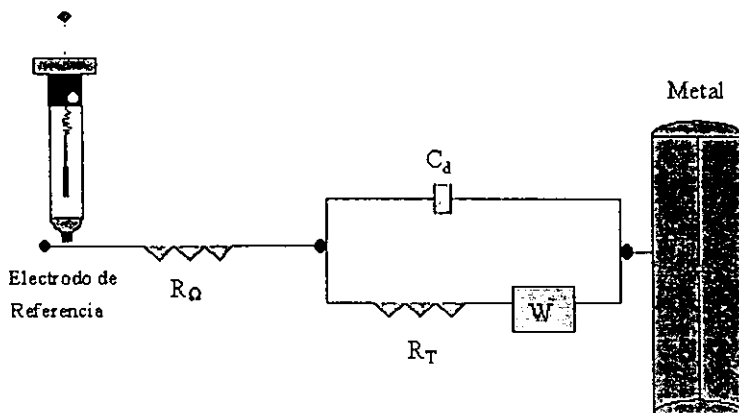


Figura 3 Circuito eléctrico equivalente para una reacción simple de transferencia de carga a una superficie plana

De acuerdo al circuito equivalente que se muestra en la figura anterior, la impedancia total está dada por:

$$Z = Z' + jZ'' \dots\dots\dots(19)$$

$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_T + \sigma\omega^{-1/2}}{(1 + \sigma\omega^{1/2}C_d)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_T + \sigma\omega^{-1/2})^2} \dots\dots\dots(20)$$

$$Z'' = \frac{-\left(\omega C_d R_T + \sigma\omega^{-1/2}\right)^2 + \sigma\omega^{-1/2} \left(1 + \sigma C_d \omega^{1/2}\right)}{(1 + \sigma\omega^{1/2}C_d)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_T + \sigma\omega^{-1/2})^2} \dots\dots\dots(21)$$

donde  $R_{\Omega}$  es la resistencia de la solución y  $C_d$  es el valor de la capacitancia de la doble capa eléctrica.

La representación compleja de las 3 ecuaciones anteriores se muestra en la figura 4. A bajas frecuencias ( $\omega \rightarrow 0$ ), las componentes real e imaginaria se reducen a

$$Z'(\omega \rightarrow 0) = R_{\Omega} + R_T + \sigma\omega^{-1/2} \dots\dots\dots(22)$$

$$Z''(\omega \rightarrow 0) = -2\sigma^2 C_d - \sigma\omega^{-1/2} \dots\dots\dots(23)$$

demostrando que al momento de graficar  $-Z''$  contra  $Z'$  debe ser una línea recta de pendiente de  $\pi/4$  ( $45^\circ$ ) tal y como se muestra en la figura 4.

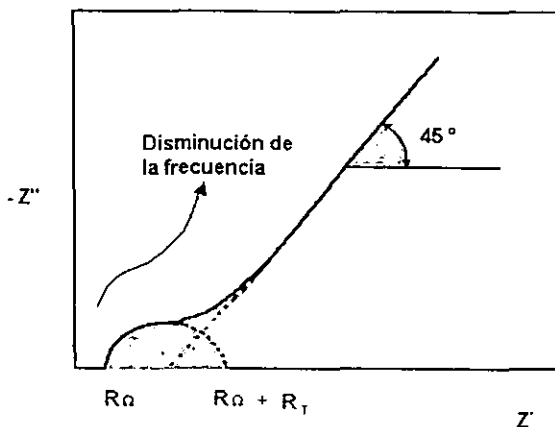


Figura No. 4, Diagrama Esquemático de Nyquist de impedancia para el circuito equivalente de la figura 2

Por otra parte, a altas frecuencias

$$Z'(\omega \rightarrow \infty) = R_\Omega + \frac{R_T}{1 + \omega^2 C_d R_T^2} \dots\dots\dots(25)$$

$$Z''(\omega \rightarrow \infty) = - \frac{\omega C_d R_T^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_T^2} \dots\dots\dots(26)$$

arreglando las ecuaciones anteriormente descritas, se obtiene:

$$\left[ Z'(\omega \rightarrow 0) - R_\Omega - \frac{R_T}{2} \right]^2 + [Z''(\omega \rightarrow 0)]^2 = \frac{R_T^2}{4} \dots\dots\dots(26)$$

por lo tanto los datos de impedancia a altas frecuencias describen un semicírculo en el plano complejo, de diámetro

$$R_T = \left( \frac{\partial I}{\partial E} \right)_{C_o}^{-1} \dots\dots\dots(27)$$

La transferencia de carga ( $R_T$ ) por analogías electroquímicas es equivalente a la resistencia a la polarización lineal<sup>8</sup>,  $R_p$ , en donde se puede calcular la densidad de corriente de corrosión mediante la ecuación de Stern - Geary:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c) \times R_p} \dots\dots\dots(28)$$

$$i_{corr} = \frac{C}{R_p} \dots\dots\dots(29)$$

donde  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son las constantes de Tafel, *anódica* y *catódica* respectivamente, la  $i_{corr}$  es la salida de corriente del sistema corroído y C es una constante.

## 1.5. Superficie Fractal

Como ya se ha expuesto en el presente trabajo, el sistema electroquímico consta de un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar (contraelectrodo), los cuales se encuentran inmersos en una solución electrolítica.

Para un análisis más sencillo del sistema para poder entender la respuesta más simple de lo que sucede en un proceso electroquímico, se considera que el electrodo de trabajo inmerso en una solución no tiene lugar ninguna transferencia de carga dando como resultado un proceso no faradaico, en donde se tiene un electrodo idealmente no polarizable. La analogía eléctrica de este circuito así como su respuesta en impedancia se presenta en las figuras 5(a) y 5(b) respectivamente.

La respuesta de este sistema se da cuando el electrodo bajo ensayo es un *electrodo homogéneamente liso*, sin embargo, en el caso de electrodos sólidos es muy frecuente encontrar una marcada desviación de su comportamiento ideal en impedancia, y en la región de potencial idealmente polarizable del diagrama muestra nuevamente la línea recta esperada pero con una desviación con un ángulo  $\phi$  alrededor del punto  $(R_{\Omega}, 0)$  en el plano complejo.

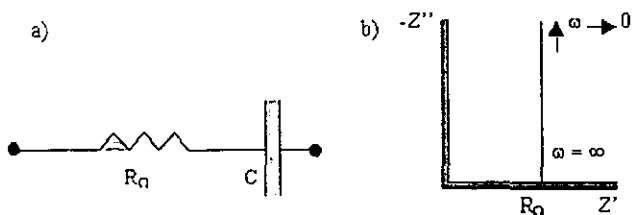


Figura. No. 5. a) Circuito Equivalente para un electrodo liso, b) Gráfica correspondiente a dicho circuito

Valores mayores de  $15^{\circ}$  han sido reportados<sup>12</sup> para  $\phi$ , los cuales no son debido a razones difusivas o de algún componente adherido a la superficie sólida. A partir de este fenómeno se ha concluido que la capacitancia de la doble capa homogénea, la cual describe la impedancia de la intercara, falla especialmente en el caso de electrodos sólidos.

Por lo tanto, la capacitancia de la intercara tiene que ser reemplazada por algún nuevo elemento lineal pasivo el cual ha sido llamado *Elemento de Fase Constante*, CPE, figura 6(a), porque tiene la propiedad peculiar de causar una fase de frecuencia independiente entre el potencial aplicado y su respuesta en corriente, ver figura 6(b). Por lo tanto el ángulo  $\phi$  generado debido a esta desviación se llama *Ángulo de Fase Constante* (CPA).



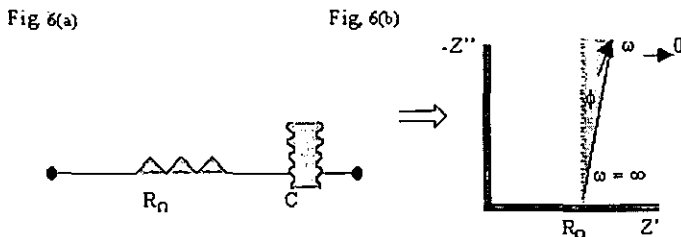


Fig. No.6. 6(a) Circuito eléctrico equivalente de un electrodo sólido rugoso en contacto con una solución electrolítica en la ausencia de un proceso Faradámico, 6(b) Representación gráfica del circuito equivalente 6(a)

Este fenómeno sin lugar a duda ha sido atribuido a irregularidades superficiales, las cuales causan una disipación extra a la solución, la cual es fácilmente observable mediante una desviación de la línea ideal del comportamiento clásico de impedancia del circuito RC de la figura 5(b).

Esta desviación es tal que el comportamiento lineal únicamente se mantiene constante por debajo de  $0.1 \text{ Hz}^{13}$ , donde la energía disipada por periodo de la señal aplicada diverge (proporcional a  $\omega^{-\delta}$  con  $0 < \delta < 1$ ).

Cuando se considera la rugosidad de la superficie como un simple polígono entonces se puede concluir a partir de la matemática clásica que para frecuencias decrecientes el diagrama de impedancia eventualmente tenderá a comportarse como una asíntota vertical en el diagrama y ciertamente no mostrará ninguna característica del comportamiento del CPE. Es en este punto cuando se ha encontrado una explicación satisfactoria del uso del CPE, la cual se ha dado mediante la introducción de un nuevo concepto el cual ha sido llamado *Geometría Fractal*<sup>14</sup>.

La geometría fractal es autosimilar<sup>15</sup> y si se considera un objeto perfectamente regular fractal (fig. 7) la dimensión fractal  $D$ , puede ser calculada<sup>16</sup> fácilmente.

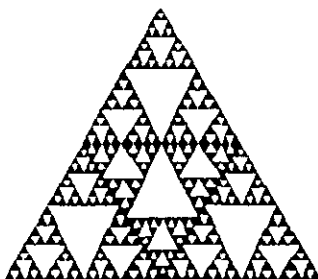


Fig. 7. Ejemplo de un fractal en dos dimensiones, que ilustra el concepto de dimensión fractal

Considerando un electrodo en donde un potencial es aplicado tal que una reacción irreversible redox se presenta en la superficie, se elimina la posibilidad de considerar una difusión lenta. Para un electrodo cuya superficie sea lisa y perfectamente homogénea, el sistema puede ser representado por un circuito equivalente como se muestra en la Fig. 8, el cual es una extensión de la figura 5(a), en donde se presenta la resistencia a la transferencia de carga,  $R_T$ , en paralelo con la capacitancia de la doble capa,  $C$ . El espectro de impedancia para este caso está descrito por la ecuación 19.

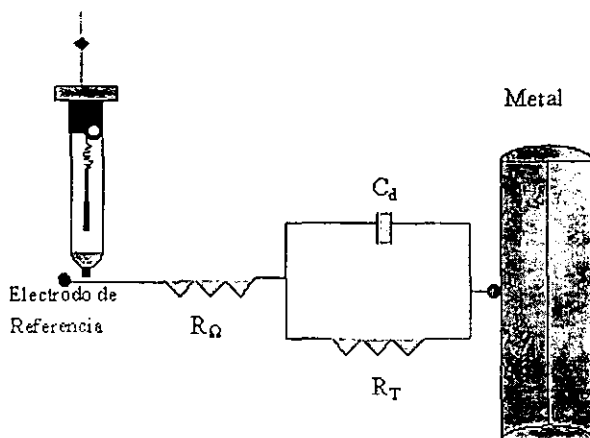


Figura 8. Circuito Equivalente de un electrodo liso en contacto con una solución electrolytica en presencia de un proceso faradaico lento

La ecuación 19 graficada en el plano complejo, como ya se ha mencionado, tendrá la forma que se presenta en la figura 5, pero para un electrodo sólido rugoso este gráfico sería diferente y radica en el hecho que hay que reemplazar los circuitos paralelos RC por una distribución paralela similar sobre toda la intercara rugosa del electrodo y de la solución electrolytica. El hecho de que experimentalmente el comportamiento del CPE ocurra tan frecuente a lo largo de una serie de frecuencias, la superficie del sólido (electrodo) debe ser considerado de naturaleza fractal.

Para el caso considerado el comportamiento del CPE se nota por la rotación del diagrama respecto al diagrama ideal sobre un ángulo  $\phi$ . Este comportamiento se observa claramente en la figura 6(b).

A este comportamiento se le suele llamar **semicírculo deprimido**, el cual tiene un comportamiento arqueado y se debe a un caso límite del comportamiento del CPE.

## I.6. Ruido Electroquímico

La técnica de ruido electroquímico<sup>9</sup> ha demostrado una gran utilidad en su aplicación comercial para monitoreo en cuestiones corrosivas, en menos de 20 años se ha convertido en una herramienta muy útil debido a la gran sensibilidad con la que puede dar seguimiento a fenómenos corrosivos de tipo localizado. Su relativa complejidad matemática durante el análisis de los procesos, ha llevado a la caracterización fenomenológica de las relaciones entre los parámetros electroquímicos con los parámetros químicos con cierta facilidad.

### Terminología

El ruido del potencial es típicamente medido como *la fluctuación en la diferencia de potencial entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia (inicialmente sin ruido) o entre dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos*.

El potencial instantáneo está representado por  $E$ , mientras que  $E_n$  se refiere al ruido del potencial instantáneo (i.e. el potencial instantáneo menos el potencial promedio,  $E - \bar{E}$ ).

El comportamiento promedio del ruido está descrito por la energía de ruido promedio,  $E_n^2$ , también descrito como la variación del potencial y descrito como una energía donde la energía disipada en un resistor es proporcional al cuadrado del voltaje aplicado a través del resistor.

Es importante reconocer que la medición de la energía del ruido dependerá de la técnica de medición empleada, y en particular del intervalo de frecuencias incluida en la medición. Un procedimiento de medición típico de muestras de potencial, es alrededor de 1 muestra por segundo, con una *longitud de banda* de medición de 0.5 Hz, con frecuencias que oscilan de cero a 0.5 Hz en la energía medida.

Un análisis más complejo en el procedimiento de medición involucra típicamente la estimación de la energía presente en varios intervalos de frecuencias, usualmente representadas como el *espectro de densidad de energía\** (el ruido de la energía por unidad de frecuencia) graficado como una función de frecuencia, y conocido como *espectro de energía*.

Se debe tener cuidado en la interpretación del espectro de energía, ya que se suele graficar  $V/\text{Hz}^{1/2}$  en vez de  $V^2/\text{Hz}$ , y no siempre está claro cual unidad debe usarse. Es importante apreciar las limitaciones y los posibles errores de la medición del espectro de energía. El intervalo de frecuencia más pequeño en donde la diferencia en comportamiento puede ser detectada es conocido como la *medición de longitud de banda*, y esta siempre debe ser al menos 1/(el tiempo tomado sobre la medición).

\* Muchas técnicas se han desarrollado para la medición de este espectro de energía, siendo las más comunes la *Transformada rápida de Fourier (FFT)* y el *Método de la Máxima Entropía (MEM)*.

Si el espécimen es estimado por muestreo de la señal del ruido, la máxima frecuencia que puede ser detectada (la frecuencia de Nyquist) es  $1/2\Delta t$ , donde  $\Delta t$  es el intervalo de la muestra.

### 1.6.1 Ruido de la Corriente

El ruido de la corriente es comúnmente medido como *el flujo de corriente galvánica entre dos electrodos nominalmente idénticos*, aunque el flujo de corriente a un electrodo controlado potencioestáticamente también puede ser analizado.

El ruido del potencial puede ser visto como un efecto secundario del ruido de la corriente. Considerando el ruido electroquímico medido de un electrodo, el ruido del potencial resultante se dará a partir del ruido de la corriente de la reacción anódica que actúa sobre el electrodo.

Usando el modelo de impedancia electroquímica o el ruido de la corriente electroquímica, se tiene que la resistencia del ruido medida a bajas frecuencias límites será la baja frecuencia límite de la impedancia electroquímica (i.e.  $R_p$ ) aunque se debe tener cuidado al contabilizar los efectos del área<sup>10</sup> en las mediciones tanto del potencial como de la corriente. Un análisis adicional permite que el efecto de la resistencia de la solución pueda ser estimada y este sugiere que el método electroquímico de la resistencia del ruido medirá  $R_p$  más la resistencia de la solución<sup>11</sup>, esencialmente de la misma forma que como se hace en la técnica de resistencia a la polarización lineal<sup>8</sup>.

Assumiendo que la resistencia del ruido es equivalente a la resistencia a la polarización y que el modelo del sistema tiene un comportamiento a bajas frecuencias límites, la correlación que implica la velocidad de corrosión es por medio de la ecuación de Stern-Geary, que bajo las condiciones antes mencionadas es de la forma siguiente:

$$(q_a + q_b) = \left( \frac{E_n^2 \times I_n^2}{2Cb} \right) \dots \dots \dots (30)$$

donde:

- $q_a$  = Pulso de la carga en la reacción anódica
- $q_b$  = Pulso de la carga en la reacción catódica
- $I_n^2$  = Energía del ruido de la corriente
- $E_n^2$  = Ruido del potencial
- $C$  = Constante de Tafel
- $b$  = La medida de longitud de banda

La ecuación 30 propone un método para determinar el valor de  $(q_a + q_b)$ , la cual provee información útil en el proceso de corrosión localizada, donde la suma de los pulsos de cada reacción que toma lugar en el electrodo se puede representar como una  $q_T$ , donde análogamente esta carga total por medio de las leyes de Faraday puede calcularse la velocidad de corrosión del metal bajo estudio.

La terminología usada es esencialmente la misma que para el ruido del potencial, con  $I_m^2$  siendo descrita como la energía del ruido de la corriente, donde la energía disipada en un resistor es proporcional a  $I^2$ . Similarmente el espectro de energía de densidad de corriente está reportado con unidades de  $A^2/Hz$ .

### 1.6.2 Teoría del Circuito del ruido

Un análisis del comportamiento del ruido en circuitos eléctricos es de alguna manera semi-intuitiva. Cuando dos ruidos de corriente que no están correlacionadas son combinados, la corriente resultante se obtiene como la suma de las energías de las corrientes, no únicamente las corrientes.

$$I_m^2 = I_{mt}^2 + I_{ma}^2 \dots \dots \dots (31)$$

por lo tanto

$$\sqrt{I_m^2} = \sqrt{I_{mt}^2} + \sqrt{I_{ma}^2} \dots \dots \dots (32)$$

Similarmente los voltajes que no tengan correlación se suman como las energías.

### Ruido del Potencial

El ruido del potencial puede ser visto como un efecto secundario del ruido de la corriente. Considerando el ruido electroquímico medido de un simple electrodo, el ruido del potencial resultará a partir del ruido de la corriente de la reacción anódica actuando en la impedancia electroquímica del electrodo.

A una primera señal, se puede registrar la impedancia del electrodo y calcular el espectro del ruido del potencial de energía como el producto del espectro de energía del ruido de la corriente y el cuadrado de la amplitud de la impedancia. Mientras este es un método conveniente para la estimación del espectro de energía del ruido del potencial, cuando se examina cuidadosamente el método se muestra que esta es una sobre-simplificación.

Por lo tanto, el resultado del ruido electroquímico se debe a partir de los pulsos de carga independientes que surgen del sistema los cuales pueden ser analizados por un modelo simple de ruido.

La energía del ruido de la corriente es proporcional a la velocidad de corrosión (y por lo tanto al área del espécimen), mientras tanto la energía del ruido del potencial es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión y al área del espécimen.

Tanto el ruido de la corriente como el ruido el potencial, ambos son proporcionales a la carga en cada pulso y el último parámetro es el indicador útil para la corrosión localizada.

## I.7. Transformada de Kramers - Kronig

En la experimentación de las pruebas electroquímicas por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica suele ocurrir que alguna señal ajena al sistema pueda intervenir en los resultados finales de la experimentación.

Para cerciorarse de que los datos obtenidos sean válidos o no hayan sido distorsionados por alguna señal ajena al sistema, Urquidí - Macdonald<sup>17</sup> han descrito *la transformada de Kramers - Kronig* la cual se basa en cuatro condiciones generales del sistema, las cuales son:

1. **Causalidad:** La respuesta del sistema se debe solo a la perturbación aplicada y no contiene componentes significantes de fuentes parásitas.
2. **Linearidad:** La perturbación y la respuesta del sistema son descritos por una serie de ecuaciones diferenciales lineales. Prácticamente está condición requiere que la impedancia sea independiente de la magnitud de la perturbación.
3. **Estabilidad:** El sistema debe ser estable en el sentido en que debe regresar a su estado original una vez que la perturbación ha sido retirada.
4. **La impedancia** debe ser acotada en un rango de valores finito,  $0 < \omega < \infty$

Si las condiciones arriba mencionadas son satisfechas la transformada de K-K se convierte en un resultado puramente matemático, y no refleja ninguna otra propiedad física o condición del sistema. Estas transformadas han sido usadas extensamente en el análisis de circuitos eléctricos, pero solo raramente en el caso de sistemas electroquímicos.

La transformada de Kramers - Kronig puede establecerse de acuerdo a la siguientes ecuaciones matemáticas:

$$Z'(\omega) - Z'(\infty) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \dots \dots \dots (33)$$

$$Z'(\omega) - Z'(0) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \left[ \frac{\omega}{x} Z''(x) - Z''(\omega) \right] \frac{1}{x^2 - \omega^2} dx \dots \dots \dots (34)$$

$$Z''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \dots \dots \dots (35)$$

$$\phi(\omega) = \left( \frac{2\omega}{\pi} \right) \int_0^{\infty} \frac{\ln |Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \dots \dots \dots (36)$$

donde  $\phi(\omega)$  es el ángulo de fase,  $Z'$  y  $Z''$  son las componentes real e imaginarias de la impedancia respectivamente, y  $\omega$  y  $x$  son las frecuencias. Por lo tanto la resistencia a la polarización queda definida por:

$$R_p = \frac{2}{\pi} = \int_0^{\infty} \frac{Z''(x)}{x} dx \approx \frac{2}{\pi} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{Z''(x)}{x} dx \dots \dots \dots (37)$$

donde  $x_{\max}$  y  $x_{\min}$  son las frecuencias máximas y mínimas seleccionadas tal que el error introducido para evaluar la integral sobre una longitud de banda finita, más que sobre una longitud de banda infinita sea, despreciable.



---

---

CAPÍTULO II

TÉCNICA EXPERIMENTAL

---

---

### III.1. Técnica Experimental

En el desarrollo de la tesis la solución que se utilizó fue cloruro de sodio (NaCl) al 3 por ciento en peso. Las características de las placas empleadas durante esta investigación se resumen en la tabla No. 3.

Las placas antes de ensayarse se observaron visualmente, identificando diferentes colores sobre la superficie pulida, estas diferencias de colores se pueden asociar a pequeñas variaciones de espesor durante la depositación del polímero. Estos colores fueron brillantes e intensos, presentándose principalmente el color oro, azul y violeta los cuales son característicos cuando se deposita un polímero en un reactor de plasma.

Adicionalmente, estos colores brillantes reflejados en la superficie son el resultado del exceso de agua (el agua se usa para limpiar la muestra después que la placa ha sido pulida a espejo, ya que es muy común que los componentes de pulido se queden adheridos a la superficie) que se ha quedado atrapada en la estructura del polímero cuando se ha depositado por plasma.

Número de Muestra	Detalles de las Muestras	Espesor del recubrimiento (Angstroms)
<b>Lote 1</b>		
MW1652H	MW - Al <sub>2</sub> O <sub>24</sub> - HMDSO - pulido - 2.5 hr, 165 W	3200
MW1652HS	MW - CRS - HMDSO - pulido - 2.5 hr, 165 W	3200
<b>Lote 2</b>		
Al	Placa de Al <sub>2</sub> O <sub>24</sub>	
RF1004	RF - Al <sub>2</sub> O <sub>24</sub> - HMDSO - pulido - 4 hr, 100 W	4230
RF1004S	RF - CRS - HMDSO - pulido - 4 hr, 100 W	4230
MW1653H	MW - Al <sub>2</sub> O <sub>24</sub> - HMDSO - pulido - 3.5 hr, 165 W	6000
MW1653HS	MW - CRS - HMDSO - pulido - 3.5 hr, 165 W	6000
<b>Lote 3</b>		
RFARH5	RF - Al <sub>2</sub> O <sub>24</sub> - HMDSO - Ar - H <sub>2</sub> atacado por plasma - 5 hr, 100 W	4250
RFARH5S	RF - CRS - HMDSO - Ar - H <sub>2</sub> atacado por plasma - 5 hr, 100 W	4250
RF1005	RF - Al <sub>2</sub> O <sub>24</sub> - HMDSO - pulido - 5 hr, 100 W	5500
RF1005S	RF - CRS - HMDSO - pulido - 5 hr, 100 W	5910

Tabla 3. Condiciones generales de las placas empleadas en este trabajo de investigación

Los recubrimientos hexametildisiloxano (HMDSO) fueron polimerizados por plasma depositados sobre sustratos de aluminio (aleación 6111-T4) y de acero (1010), en reactores de radio frecuencia (RF) y en reactores de microondas (MW). A este recubrimiento depositado por medio de estos dos reactores se le ha llamado *adhesivo primario de enlace estructural*.

Las variables del proceso tales como pre-tratamiento del sustrato, gas de soporte y tratamiento posterior del recubrimiento fueron ajustados para producir películas de diferentes estructuras y propiedades. Las capas polimerizadas fueron caracterizadas por espectroscopia infrarroja de reflexión - absorción (RAIR), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y por elipsometría. Las películas depositadas que usaron como gas de soporte al argón funcionaron muy mal como adhesivos primarios. Este tipo de recubrimiento es llamado *silica-like* por tener una matriz de sílice en toda la estructura polimérica como se muestra en el diagrama No.1

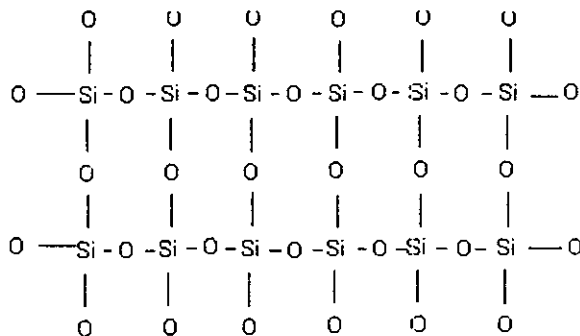


Diagrama No. 1. Estructura característica del polímero base silicio (SiO<sub>2</sub>)

Las películas *silica-like* fueron depositadas nuevamente usando al oxígeno como gas de soporte, obteniendo en este caso propiedades de alta calidad. Estas películas tuvieron muy buena fuerza cohesiva adhiriéndose muy bien a los sustratos metálicos, principalmente en aluminio.

## II.2 Preparación de los Sustratos

Los sustratos de aluminio\* con un espesor de 2.0 mm fueron desengrasados y limpiados ultrasónicamente por medio de acetona por 15 minutos. Finalmente estos cupones fueron limpiados con acetona fresca y tratados con nitrógeno seco para eliminar el exceso de humedad en la superficie.

Las muestras fueron pulidas a espejo para el uso de las técnicas de RAIR y elipsometría. Los abrasivos fueron lijas de carburo de silicio de 600 y 1000, seguidas por una sucesión de óxidos de aluminio de 14.5 a 3 µm de tamaño. Los cupones fueron lavados en agua destilada desionizada entre cada pulida.

\* El procedimiento para el tratamiento del acero es prácticamente el mismo que para el caso del aluminio

Para que los sustratos obtuvieran una alta fuerza inicial así como una gran durabilidad fue necesario pretratar a las muestras antes de la deposición de los primarios. Los mejores resultados fueron obtenidos cuando los sustratos fueron atacados con ácido crómico/sulfúrico para remover el espesor de óxido de magnesio típicamente encontrado en las aleaciones 6111, seguido por un ataque de plasma de argón antes de la deposición del recubrimiento. Este pre-tratamiento de plasma de argón removió el agua absorbida de la superficie del aluminio, posiblemente creando una superficie de óxido más estable donde el recubrimiento *silica-like* pudiera adherirse más fácilmente.

### 11.3 Descripción de los Equipos

El reactor de inducción RF<sup>18</sup> que se muestra en la figura 9(a), fue usado bajo una configuración de *flujo direccional* en donde los cupones de acero y de aluminio a tratarse fueron colocados en la parte central derecha del reactor.

Todos los sustratos preparados en el reactor RF fueron pre-tratados con plasma de argón antes de la deposición del recubrimiento como se ha mencionado anteriormente. Las películas *silica-like* fueron depositadas usando el HMDSO como monómero y al oxígeno como gas de soporte.

El reactor MW<sup>19</sup> también fue operado con una configuración de flujo direccional como se muestra en la Fig. 9(b). El monómero y los gases de soporte ( $O_2$  y Ar) fueron introducidos dentro de la cámara del reactor en la etapa rotatoria de la muestra.

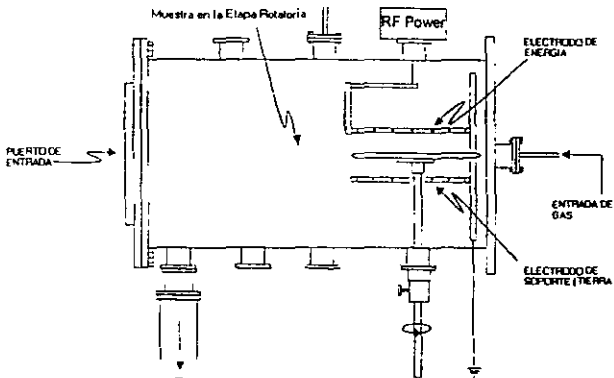


Fig. 9(a). Reactor de Inducción (RF)

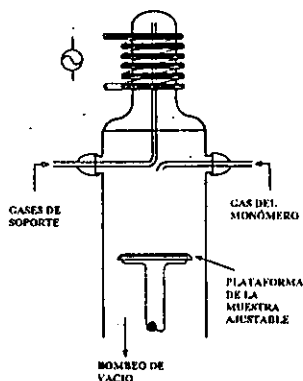


Fig. 9(b). Reactor de Microondas

#### II.4 Descripción de los Equipos del laboratorio

Los substratos metálicos fueron evaluados por la técnica de *Ruido Electroquímico* y por la técnica de *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica* (EIS).

El equipo empleado en la técnica de Ruido Electroquímico se presenta en la Fig. 10 junto con la celda electroquímica la cual fue empleada durante toda la investigación. El aparato de ruido fue un potenciostato *Solartron SI 1287* y la celda fue una *Flat Cell* de la *EG & G PARC*, modelo diseñado para recubrimientos depositados en substratos metálicos de esta naturaleza.

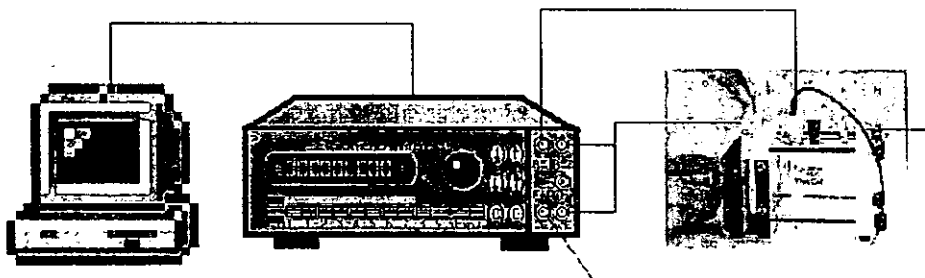


Fig. 10. Equipo de ruido electroquímico conectado con la celda electroquímica

Los datos obtenidos por el Solartron fueron introducidos al software *Origin 3.5* donde se graficaron y se analizaron de acuerdo con la secuencia experimental correspondiente. Estos datos fueron la variación tanto en *potencial* como en *corriente* respecto al tiempo. Se realizaron dos secuencias de 2048 puntos por cada prueba en un intervalo de 0.7 segundos por cada punto.

En la celda electroquímica, el electrodo de referencia utilizado fue de Calomel ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) saturado, el electrodo auxiliar (contraelectrodo) fue una malla de platino de  $2.375 \text{ cm}^2$  y el área expuesta del electrodo de trabajo fue de  $1 \text{ cm}^2$ .

Debido a la cantidad de muestras por ensayar, se tuvo que recurrir a una celda electroquímica auxiliar que ayudó a llevar a cabo las pruebas experimentales. El área de trabajo de esta celda (Fig. 11) es de  $7.06 \text{ cm}^2$  con una altura de 8 cm. El arreglo de los tres electrodos estuvo constituido por el electrodo de trabajo (acero y aluminio), contraelectrodo (grafito) y el electrodo de referencia de calomel saturado.

La relación electrodo de trabajo – contraelectrodo fue de 7.06 - 11.3

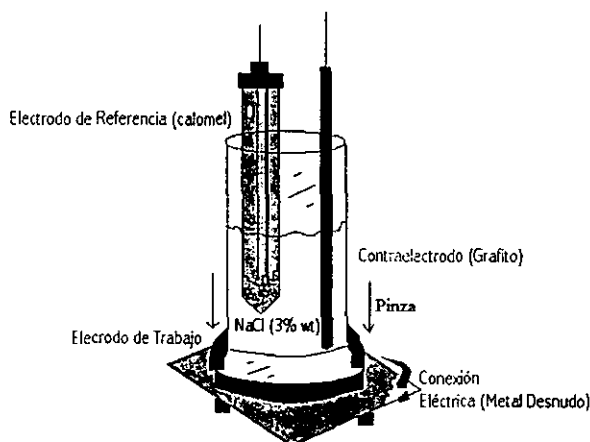


Fig. 11. Celda Electroquímica Auxiliar vertical de vidrio

El equipo de Impedancia Electroquímica empleado fue un *AUTO AC DSP* de la *ACM Instruments* el cual fue conectado al equipo de cómputo mostrado en la Figura 12. En este equipo se utilizó el software *Core Running 3.01* en el cual, bajo las condiciones mostradas de la Figura 13, se llevaron a cabo las pruebas de impedancia electroquímica de todas las muestras metálicas.

Una vez obtenidos los datos correspondientes de las pruebas de impedancia electroquímica se procedió a validar estos datos mediante el software *Matlab* con la aplicación de *La Transformada de Kramers-Kronig*<sup>20</sup>, la cual indica la desviación experimental de las componentes real e imaginarias de la impedancia respecto a las componentes teóricas calculadas por el algoritmo matemático del programa (ecuaciones 33-37).

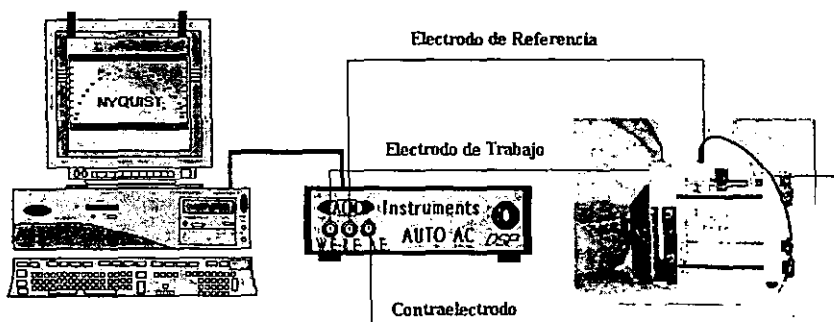


Fig. 12. Equipo utilizado durante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

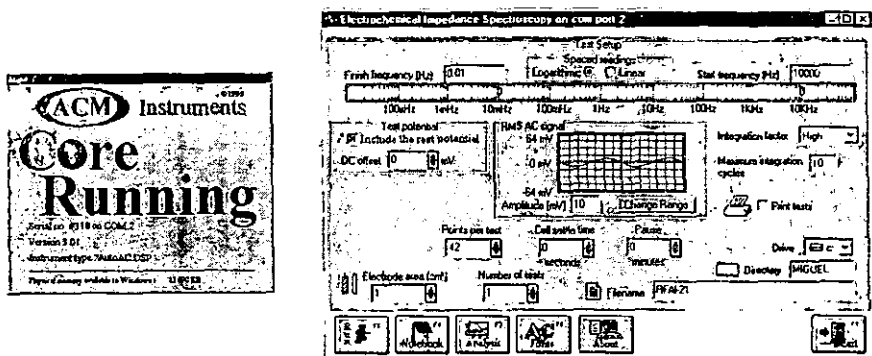


Fig. 13. Software de la ACM Instruments para pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

## 11.5 Zview

Con objeto de poder entender los fenómenos electroquímicos que suceden durante el proceso de corrosión en el metal de interés, es necesario estudiar el fenómeno corrosivo desde el punto de vista eléctrico donde una serie de circuitos ayuden más que a entender al fenómeno a validar las hipótesis electroquímicas que se plantearon durante el proceso corrosivo.

Es por ello que al buscar las analogías eléctricas que simulen el comportamiento electroquímico experimental se hace uso del software **Zview** para Windows versión **1.5b**, donde a través de una sucesión de circuitos eléctricos se busca un soporte teórico que ayude a validar los resultados experimentales obtenidos.

El uso del software es de fácil manejo por medio del cual se puede encontrar sin ningún problema la combinación adecuada para una simulación *razonable* del proceso bajo estudio. Razonable por que el uso de los diferentes circuitos eléctricos propuestos por el software también permite simulaciones que no tienen sentido físico, ya que el circuito global no podría tener ninguna interpretación teórica convincente del fenómeno bajo estudio.



---

---

CAPÍTULO III

"DISCUSION DE RESULTADOS"

---

---

### III.I. Discusión de Resultados (Secuencia)

En la experimentación de las probetas ensayadas (tabla 3), las características obtenidas de protección del substrato metálico durante las pruebas fueron muy diferentes entre cada una de ellas, ya que la mayoría fallaron a las pocas horas de haberse introducido al medio agresivo de interés.

En la tabla No 4 se presenta el tiempo de duración de las muestras que estuvieron inmersas en cloruro de sodio (3 % wt).

Número de Muestra	Espesor (Angstroms)	Tiempo de duración (días)
<b>Lote 1</b>		
MW1652H	3200	11
MW1652HS	3200	13
<b>Lote 2</b>		
Al	Placa de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7
RF1004	4230	50
RF1004S	4230	2
MW1653H	6000	7
MW1653HS	6000	2
<b>Lote 3</b>		
RFARH5	4250	21
RFARH5S	4250	2
RF1005	5500	11
RF1005S	5910	5

Tabla 4. Tabla comparativa del tiempo de duración de las placas ensayadas

Como se puede apreciar en la tabla No. 4, las muestras de mayor duración fueron las muestras RF1004 y RFArH5 con 50 y 21 días, respectivamente. Ambos polímeros fueron depositados en el mismo reactor (RF). La muestra RF1004 se pulió a espejo, y el polímero se depositó con una energía de 100W por un tiempo de 4 horas, sin embargo en el caso de la muestra RFArH5, la superficie metálica se *atacó* con plasma de Ar-H<sub>2</sub> procediéndose inmediatamente a la depositación del polímero por un tiempo de 5 hr, con una energía de 100 W.

Al obtener una serie de datos cuantificables de estas placas, el análisis del recubrimiento se basará prácticamente con este par de muestras, pues son las que aportan mayor información al proceso de degradación del polímero depositado en el sustrato metálico, sin embargo, en el transcurso del análisis de resultados se harán observaciones de las demás placas metálicas como parámetros de comparación, haciendo énfasis sobre todo en la placa MW1652HS correspondiente al acero, la cual tuvo mayor duración entre las demás placas.

En las gráficas (1-8) se presenta la secuencia experimental de impedancia faradaica de la muestra RF1004 a lo largo de 50 días,\*\* mientras que en las gráficas 9-13 se presenta la secuencia de 20 días de la muestra RFArH5.

Al mismo tiempo en que las muestras fueron analizadas por *impedancia faradaica* simultáneamente se analizaron por la técnica de *ruido electroquímico*. Los resultados de ambas muestras RF1004-Al y RFArH5 se presentan en las gráficas 14-110 y 111-154 respectivamente.

En las gráficas A-1 a la A-7 se presentan los resultados obtenidos de la variación del potencial de corrosión del aluminio y del acero durante la prueba experimental, así como la secuencia experimental de la placa MW1652HS de las pruebas de impedancia, al igual que los resultados obtenidos de las propiedades de capacitancia del recubrimiento ( $C_c$ ), resistencia del poro ( $R_{po}$ ), fracción absorbida de agua en el recubrimiento ( $v$ ) y área del poro ( $A_{po}$ ) de las placas RF1004Al, RFArH5 y MW1652HS respectivamente.

De la fotografía número 1 a la número 10 se muestran todas las probetas ensayadas macroscópicamente durante esta investigación, la forma en como están acomodadas es la secuencia como se ensayaron de acuerdo, a la clasificación que se presenta en la tabla 4.

Las fotografías de la número 11 a la número 20 son un acercamiento a 100 aumentos de todas las probetas anteriores, así que de esta manera se puede observar como fue atacada la muestra microscópicamente y comparar el grado de corrosión entre todas las superficies. \*\*\*

\* En la secuencia de los datos obtenidos se omiten los días del 6 al 12, ya que en estos días se tuvieron problemas con el equipo de computo así mismo con el equipo de impedancia, los cuales impidieron seguir con la prueba experimental

\*\* Estos resultados se presentan en la parte Final de análisis de resultados

\*\*\* La comparación de las muestras debe de tomarse con cautela, ya que las condiciones de ensayo tales como densidad de corriente, área expuesta, relaciones de área de electrodos, forma y distribución de electrodos así como posición del electrodo de trabajo en el sistema fueron diferentes en las celdas electroquímicas empleadas.

También junto con estos resultados se anexan un par de gráficas (155 y 156) realizadas con la técnica de *Espectroscopia Infrarroja* (RAIR), en donde se muestra el espectro de los productos de corrosión depositados en la superficie metálica de las muestras, cuyo objetivo fue el de identificar el tipo de compuesto obtenido sobre las mismas.

En estos espectros<sup>o</sup> se grafica en el eje *X*, longitud de onda ( $cm^{-1}$ ) y en el eje *Y*, absorbancia (o transmitancia según sea el caso).

Tan solo se muestran algunos resultados de esta técnica, ya que los productos de corrosión formados en todas las placas de aluminio o de acero fueron iguales en el metal correspondiente, ya que siempre se trató de que el sustrato metálico fuera el mismo ya sea en aluminio o en acero, tratando con esto de eliminar la posibilidad de haber obtenido resultados diferentes entre las muestras.

Paralelamente se muestran los espectros reportados en la literatura de RAIR tanto del aluminio como del acero, en donde se comparan las gráficas obtenidas experimentalmente, para de esta forma poder asegurar que efectivamente el producto de corrosión formado corresponde al que se identificó por RAIR.

Una vez identificados los productos de corrosión, se presentan los mecanismos de reacción involucrados para cada sistema, especificando las características que dieron lugar a cada una de ellas

Y, finalmente, en la secuencia de resultados se presenta la validación de los resultados de impedancia por medio de la transformada de Kramers-Kronig (Graf. 157-160), al igual que los datos obtenidos de la simulación con el *software* Zview (Gráf. 161-172). Los resultados del Zview son el producto de la analogía eléctrica que simula el proceso de degradación del polímero junto con la placa metálica inmersa..

### III.2 Análisis de Resultados

Como se puede observar en las gráficas (1-13) de impedancia de ambas muestras, el comportamiento de las muestras a lo largo de la experimentación fue parecido.

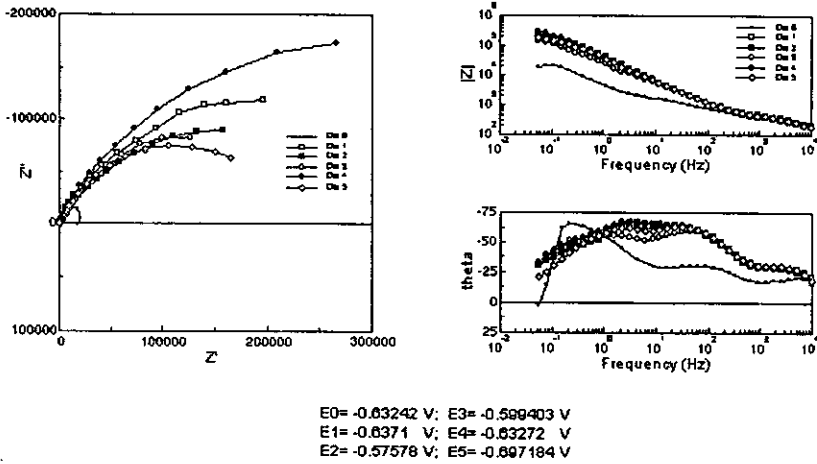
Al principio de las pruebas experimentales se puede apreciar la presencia de un solo semicírculo y en los últimos días de la etapa experimental se puede ver con claridad tanto en el diagrama de Nyquist como en el de Bode (ángulo de fase) la presencia de al menos dos semicírculos visibles en todo el espectro de frecuencias.

La aparición de un solo semicírculo en los primeros días indicaría la presencia de una película del polímero con una resistencia muy baja ( $\approx 10^3 \Omega$ ), obteniendo en los datos experimentales únicamente la respuesta del sustrato metálico inmerso.

<sup>o</sup> Para mayor información sobre esta técnica remitirse al apéndice

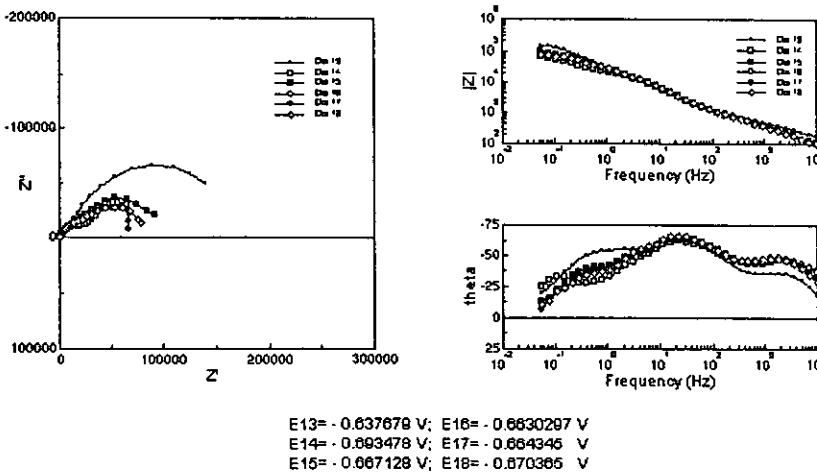
\*Un recubrimiento libre de defectos debe de tener al menos un resistencia del orden de  $10^9$

RF1004 Al en NaCl al 3 % wt



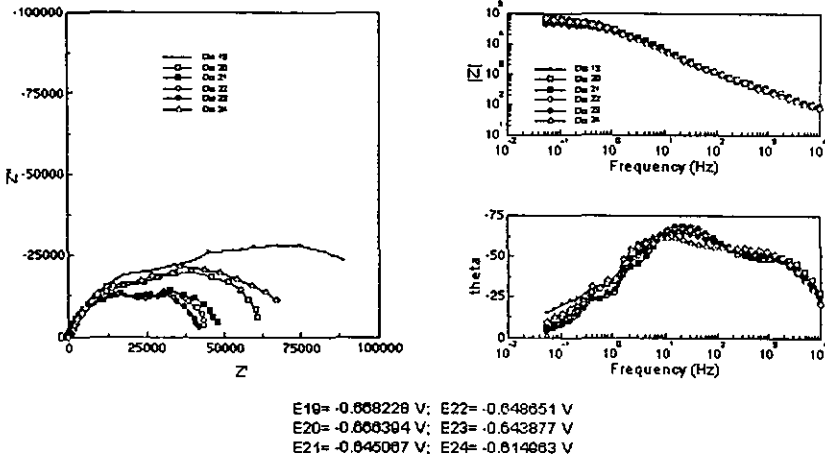
Gráfica No. 1. Secuencia experimental de los días 0-5 mediante EIS

RF1004Al en NaCl al 3 % wt



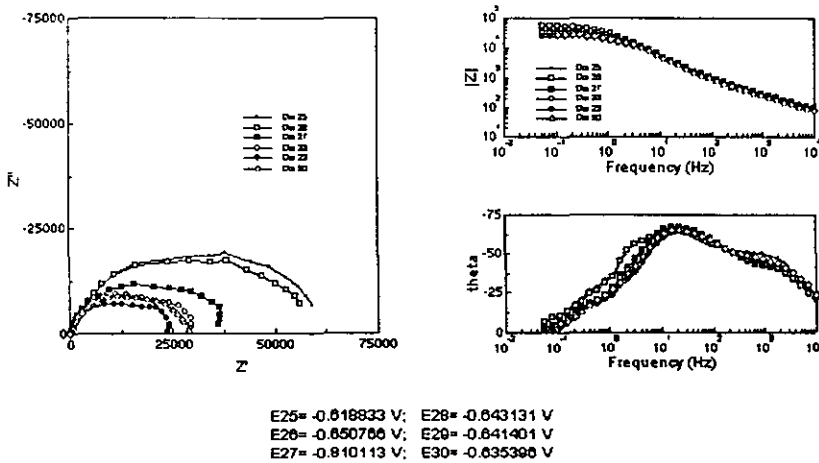
Gráfica No. 2. Secuencia experimental de los días 13-18 mediante EIS

RF1004Al en NaCl al 3 % wt



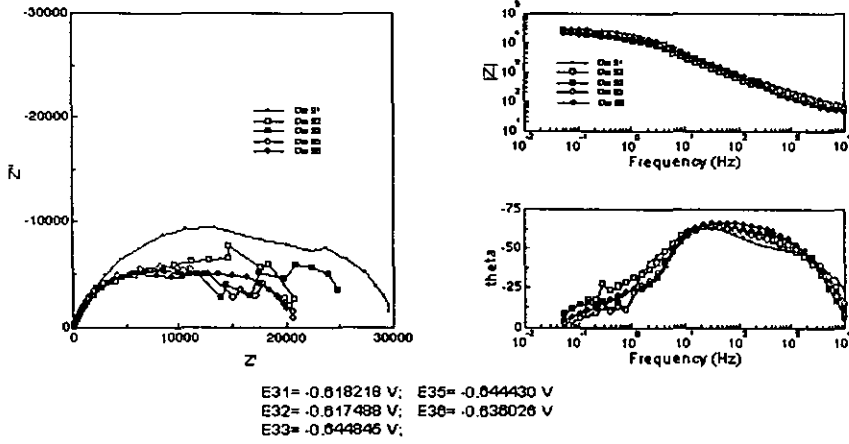
Gráfica No. 3. Secuencia experimental de los días 19-24 mediante EIS

RF1004Al en NaCl al 3 % wt



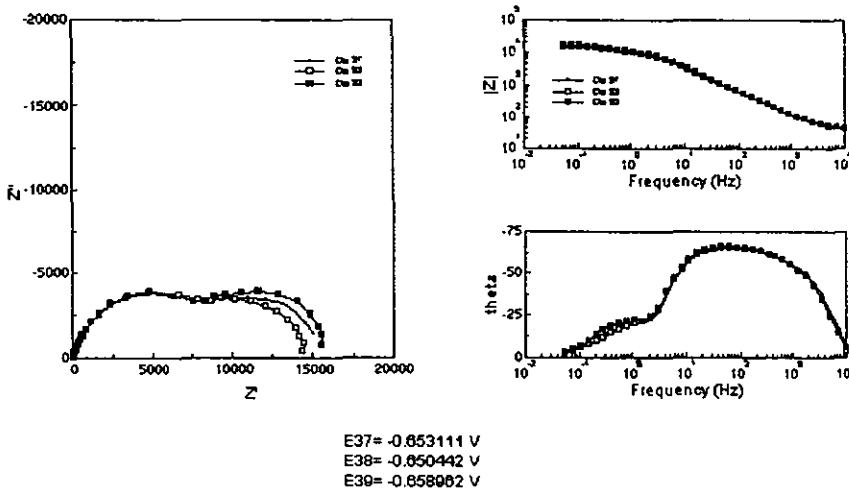
Gráfica No. 4. Secuencia experimental de los días 25-30 mediante EIS

RF 1004AI en NaCl al 3 % wt a 25 C



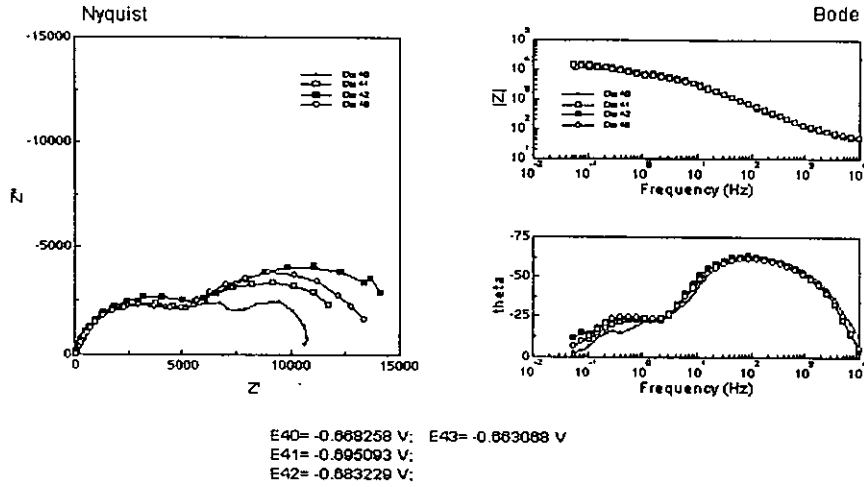
Gráfica No. 5. Secuencia experimental de los días 31-36 mediante EIS

RF 1004AI en NaCl al 3 % wt a 25 C



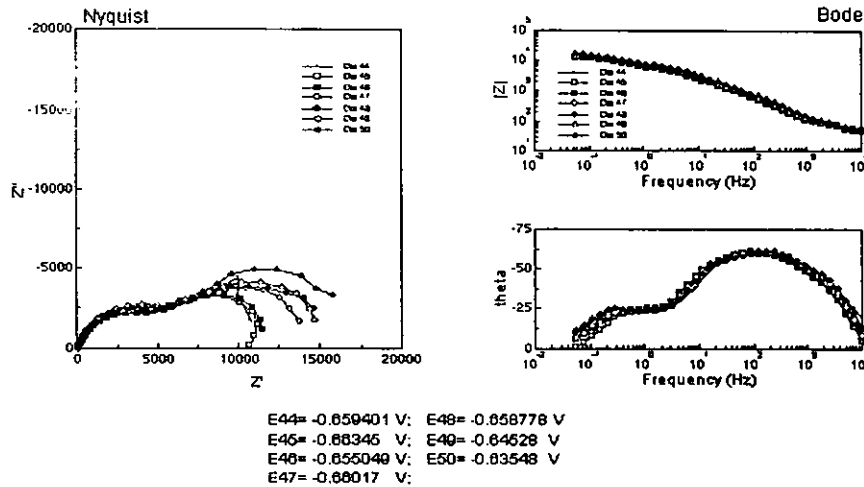
Gráfica No. 6. Secuencia experimental de los días 37-39 mediante EIS

RF1004Al en NaCl al 3 % wt a 25 C



Gráfica No. 7. Secuencia experimental de los días 40-43 mediante EIS

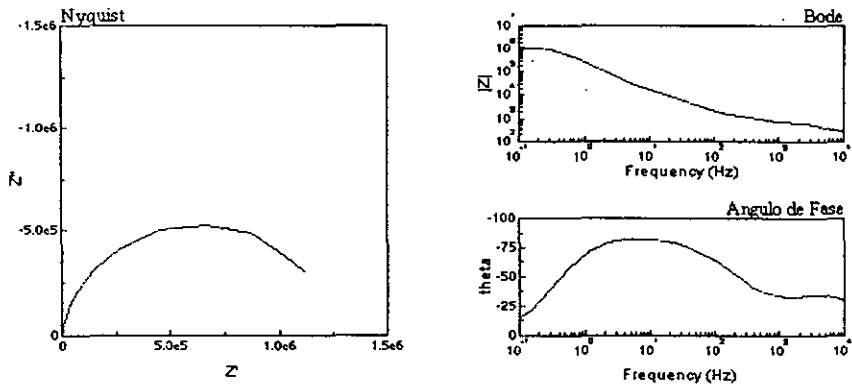
RF1004Al en NaCl al 3 % wt a 25 C



Gráfica No. 8. Secuencia experimental de los días 44-50 mediante EIS



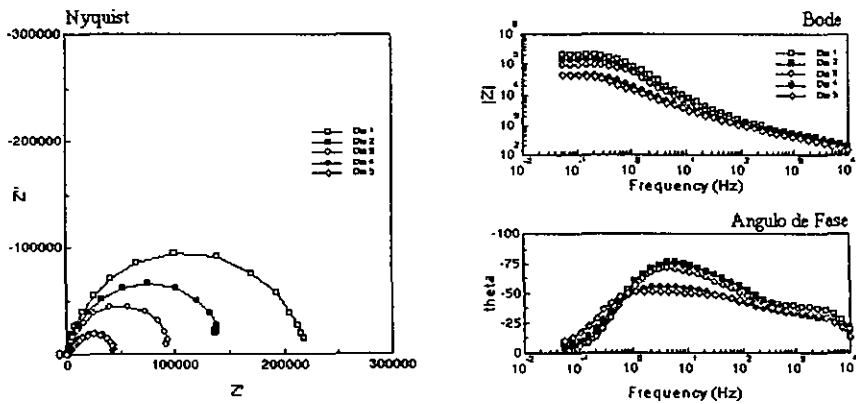
RFArH5 en NaCl al 3 % wt a 25 C



$E_0 = -0.662023$  V

Gráfica No. 9. Secuencia experimental del día 0 mediante EIS

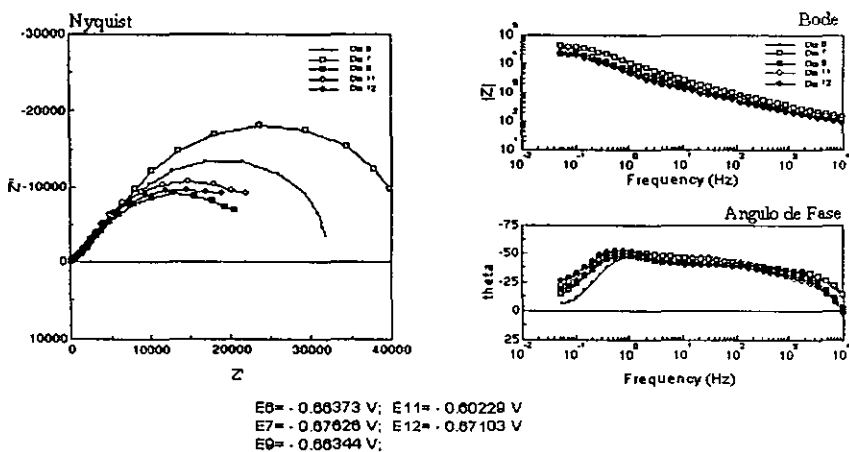
RFArH5 en NaCl al 3 % wt a 25 C



E1= -0.657009 V; E4= -0.652404 V  
 E2= -0.788676 V; E5= -0.683398 V  
 E3= -0.694047 V;

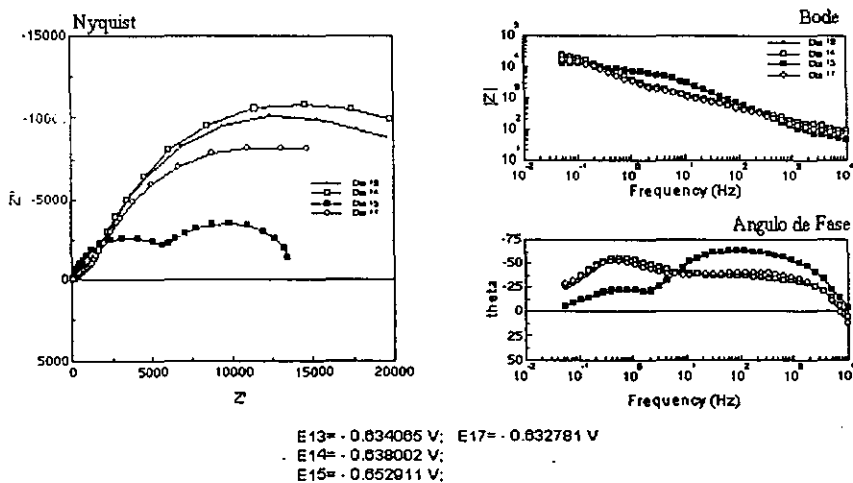
Gráfica No. 10. Secuencia experimental de los días 1-5 mediante EIS

RFArH5 en NaCl al 3 % wt a 25 C



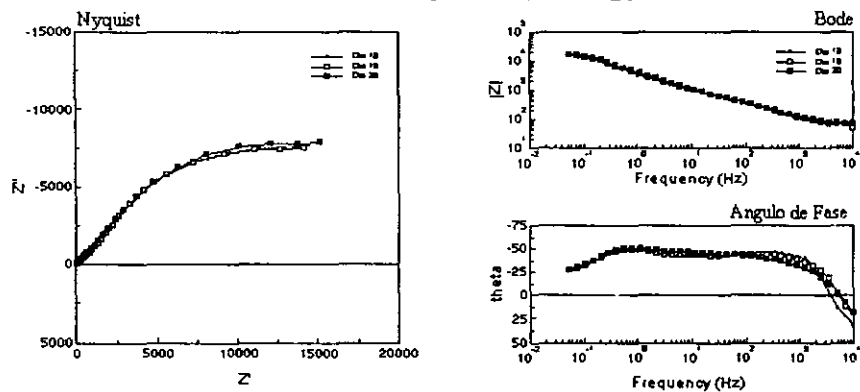
Gráfica No. 11. Secuencia experimental de los días 6-12 mediante EIS

RFArH5 en NaCl al 3 % wt a 25 C



Gráfica No. 12. Secuencia experimental de los días 13-17 mediante EIS

RFArH5 en NaCl al 3 % wt a 25 C



E18= - 0.637495 V  
 E10= - 0.637287 V  
 E20= - 0.672195 V

Gráfica No. 13. Secuencia experimental de los días 18-20 mediante EIS

Este primer semicírculo en la muestra RFArH5-Al fue más pronunciado que en el de la muestra RF1004Al; esta variación se debió a que la muestra (RFArH5) por la naturaleza misma de depósito, presentó más heterogeneidad en el recubrimiento ya que este espécimen no se pulió, y esta mayor cantidad de defectos y/o poros permitieron medir directamente la resistencia del sustrato metálico más que la del recubrimiento. Esta resistencia, conforme el metal se deterioró, disminuyó notablemente.

A medida que estos productos de corrosión se fueron presentando, los poros que permitieron este libre acceso del electrolito al metal, paulatinamente se fueron sellando con los mismos productos de corrosión, por tal motivo la resistencia del defecto ( $R_{po}$ ) aumentó conforme avanzaron las pruebas experimentales, y este incremento de  $R_{po}$  se ve reflejado en el aumento del diámetro del primer semicírculo presentado en el diagrama de impedancia (y ángulo de fase) que corresponde al comportamiento del poro (sellado) en el sistema.

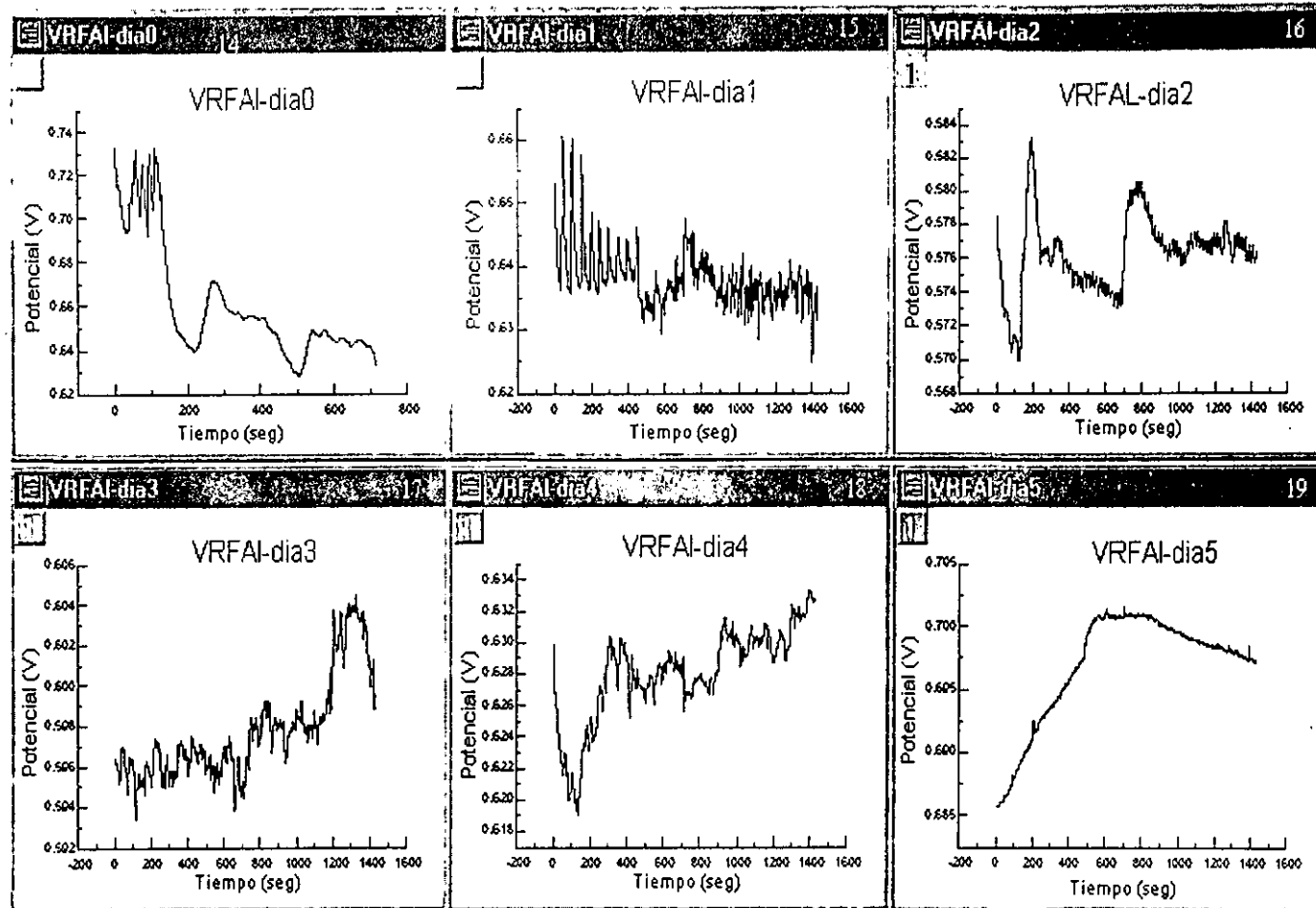
Esta porosidad de la que se habla en impedancia se puede observar claramente en la secuencia experimental que se obtuvo por medio de la técnica de ruido electroquímico.

En el caso de la placa RF1004Al como se puede observar, los resultados (gráfica 64) indican una salida de corriente promedio alrededor de  $1 \text{ E } -09 \text{ A}$ . En los primeros días, el equilibrio electroquímico entre las reacciones de oxidación y reducción permitieron valores negativos de corriente que indican la coexistencia de ambas reacciones, a medida que el sistema alcanza un estado de equilibrio súbitamente se presenta el rompimiento o deterioro del polímero sobre la superficie metálica, que permite la salida drástica de corriente, la cual poco a poco cesa, puesto que el sistema retorna al estado de equilibrio, como se presentó en un principio.

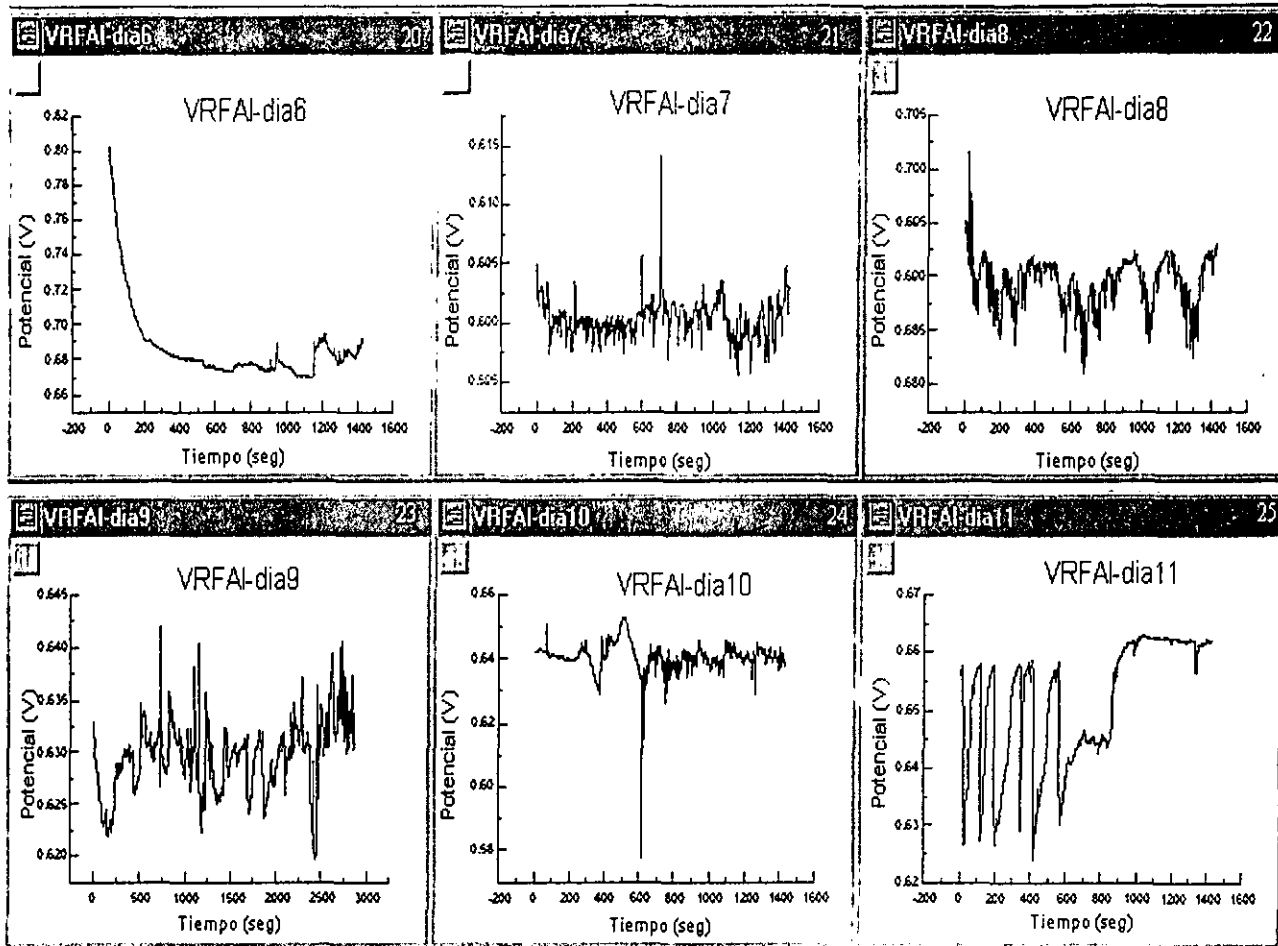
Sin embargo, en este nuevo estado de equilibrio los poros han sido parcialmente sellados por los productos de corrosión formados en la superficie metálica.

Como se puede apreciar en los datos obtenidos (RF1004Al), esta secuencia de formación de productos de corrosión, se presentó a lo largo de toda la prueba experimental (lo mismo que en las demás placas); tal aseveración puede ser observada en la secuencia obtenida por la técnica de ruido electroquímico, el cese y el aumento de salida de corriente en diferentes etapas corresponden a los mecanismos mencionados, respectivamente.

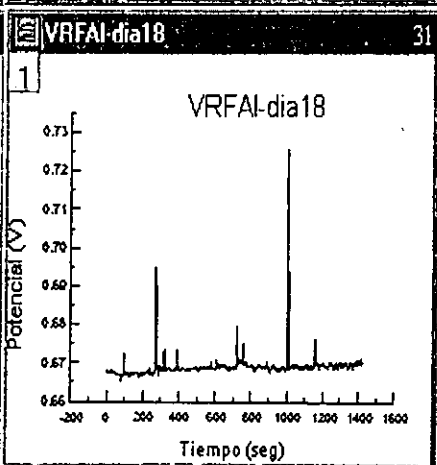
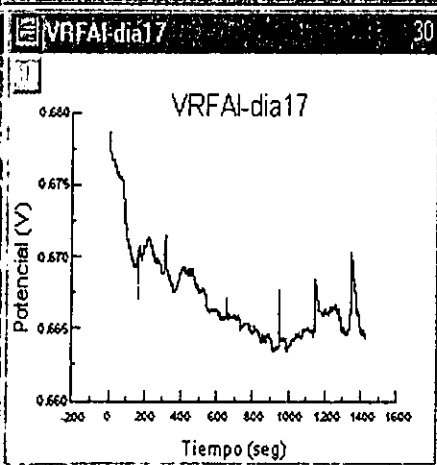
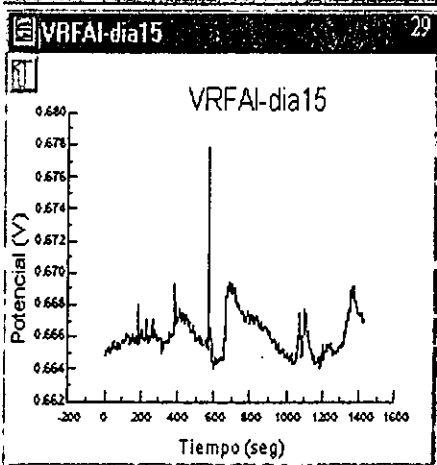
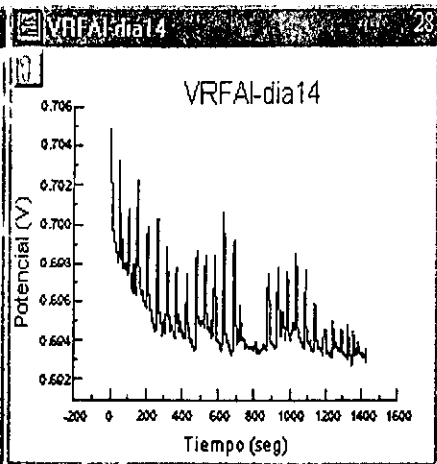
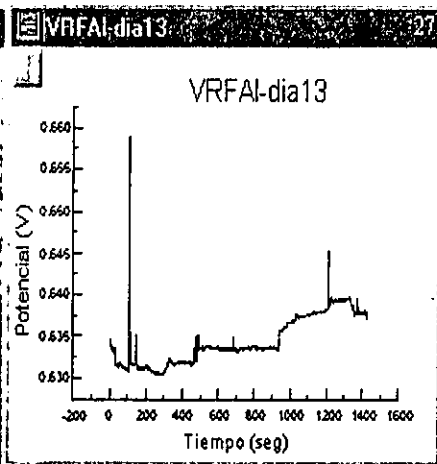
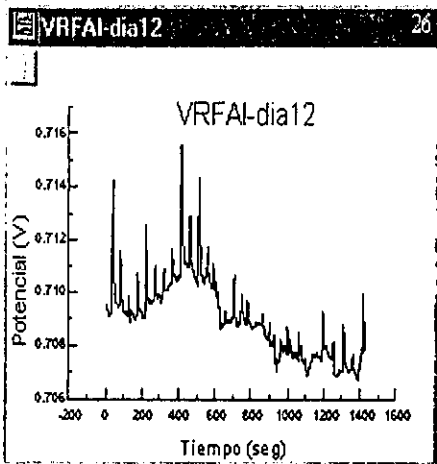
Un cambio notorio se presenta en el sistema (RF1004Al-gráfica 83) a partir del día 23, donde la salida de corriente alcanza valores hasta  $1 \text{ E } -07 \text{ A}$ , indicando que el recubrimiento ha sufrido un daño significativo. Aún y cuando el sistema después de este día alcanza nuevamente valores de salida de corriente alrededor de cero las condiciones posteriores a este día (23) no se parecen a las condiciones de los primeros días. La presencia de los productos de corrosión y la degradación del recubrimiento se hace presente de acuerdo con la morfología del espectro de ruido a partir de este día.



Graficas.14-19 Secuencia Experimental de la variacion de potencial durante 8 dias de la muestra RF1004A1 por la tecnica de R.E.

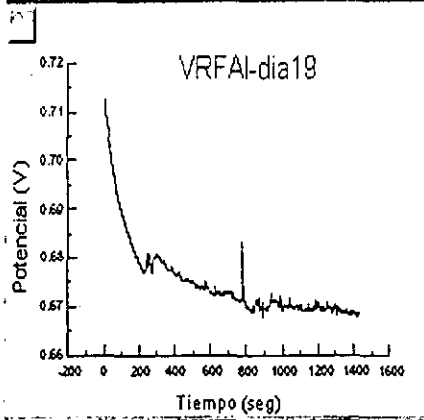


Graficas 6-11 . Secuencia Experimental de la variacion de potencial durante los dias 6-11 de RF1004A1

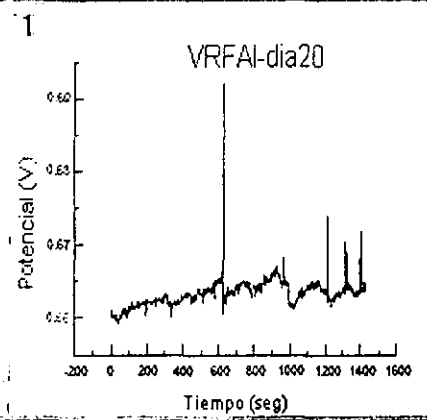


Gráficas 26-31. Secuencia Experimental de la variación de potencial durante los días 12-18 de RF1004A1

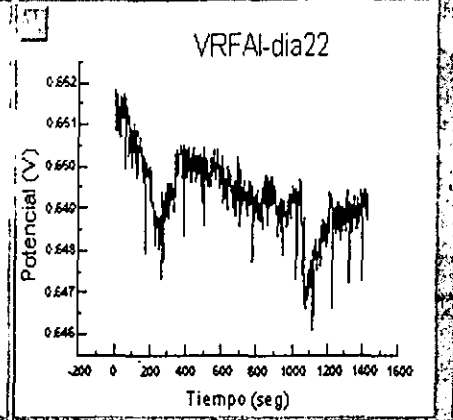
VRFAI-dia19 32



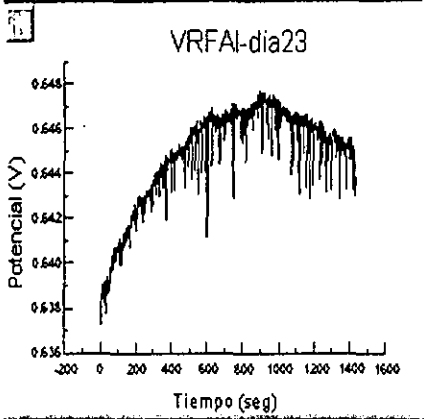
VRFAI-dia20 33



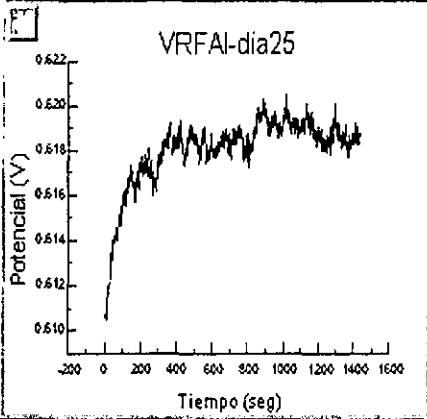
VRFAI-dia22 34



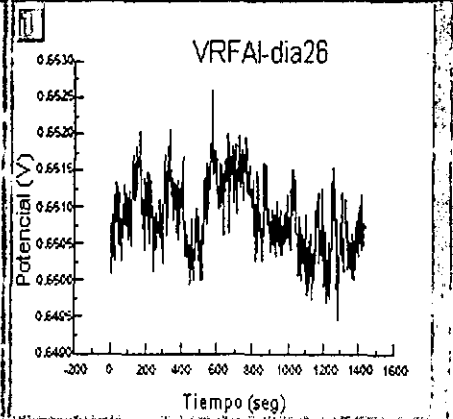
VRFAI-dia23 35



VRFAI-dia25 36

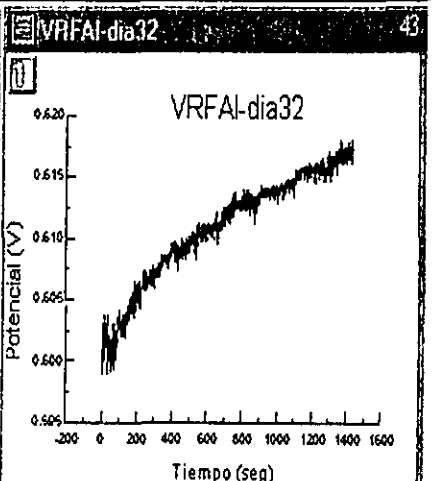
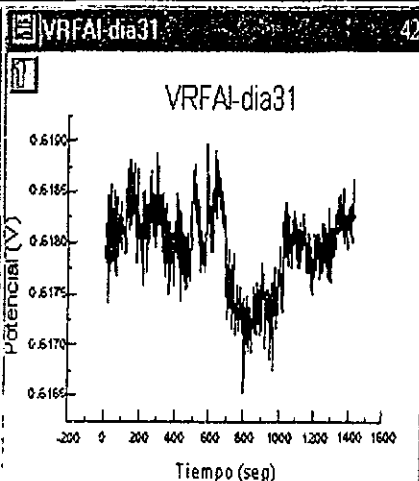
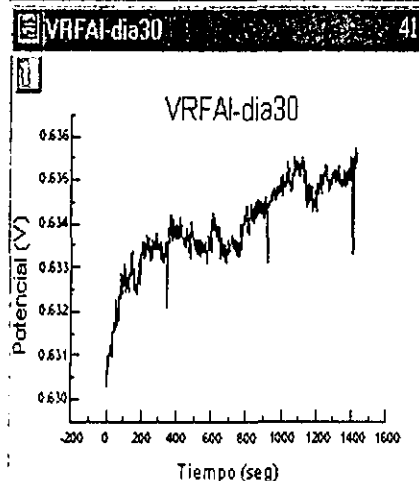
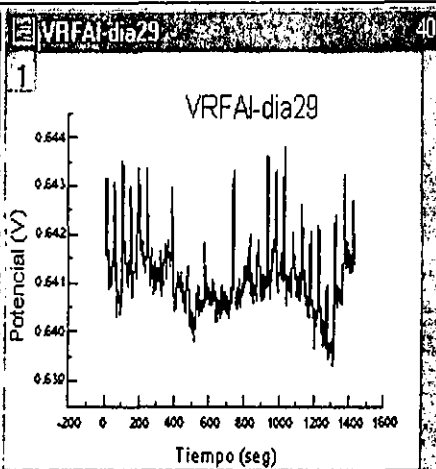
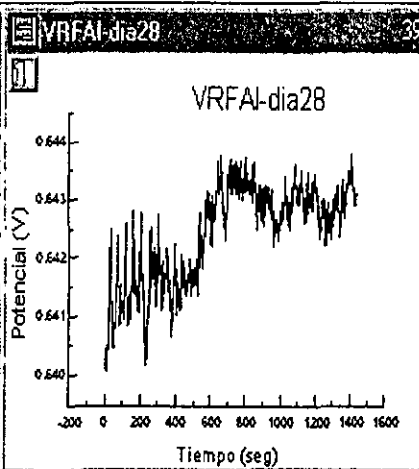
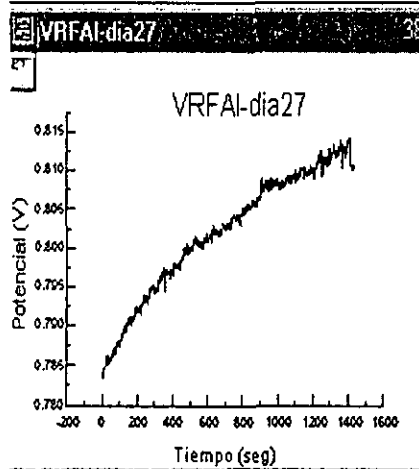


VRFAI-dia26 37

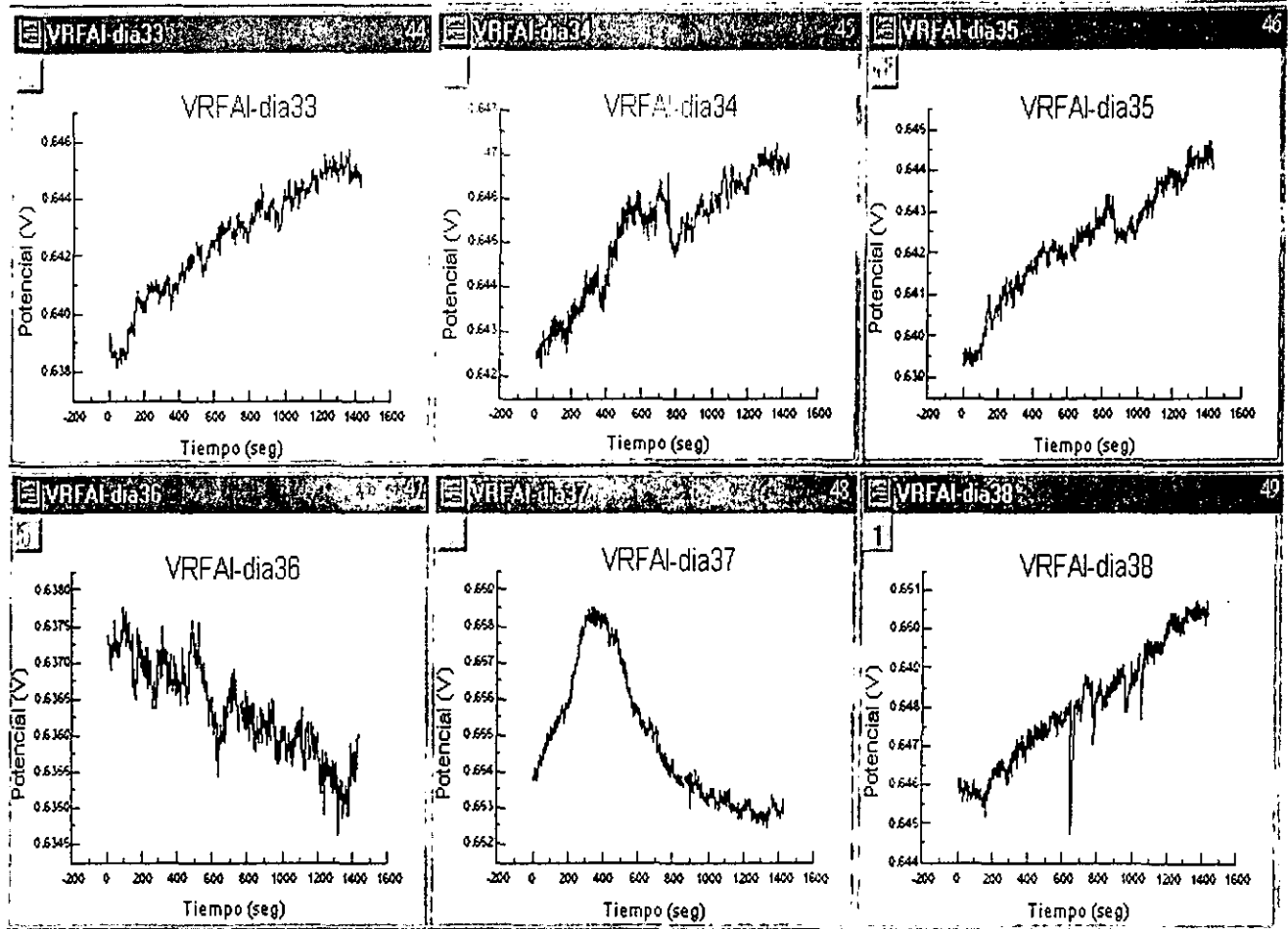


Gráficas. 32-37 Secuencia Experimental de la variación de potencial durante los días 19-26 de RF1004A1

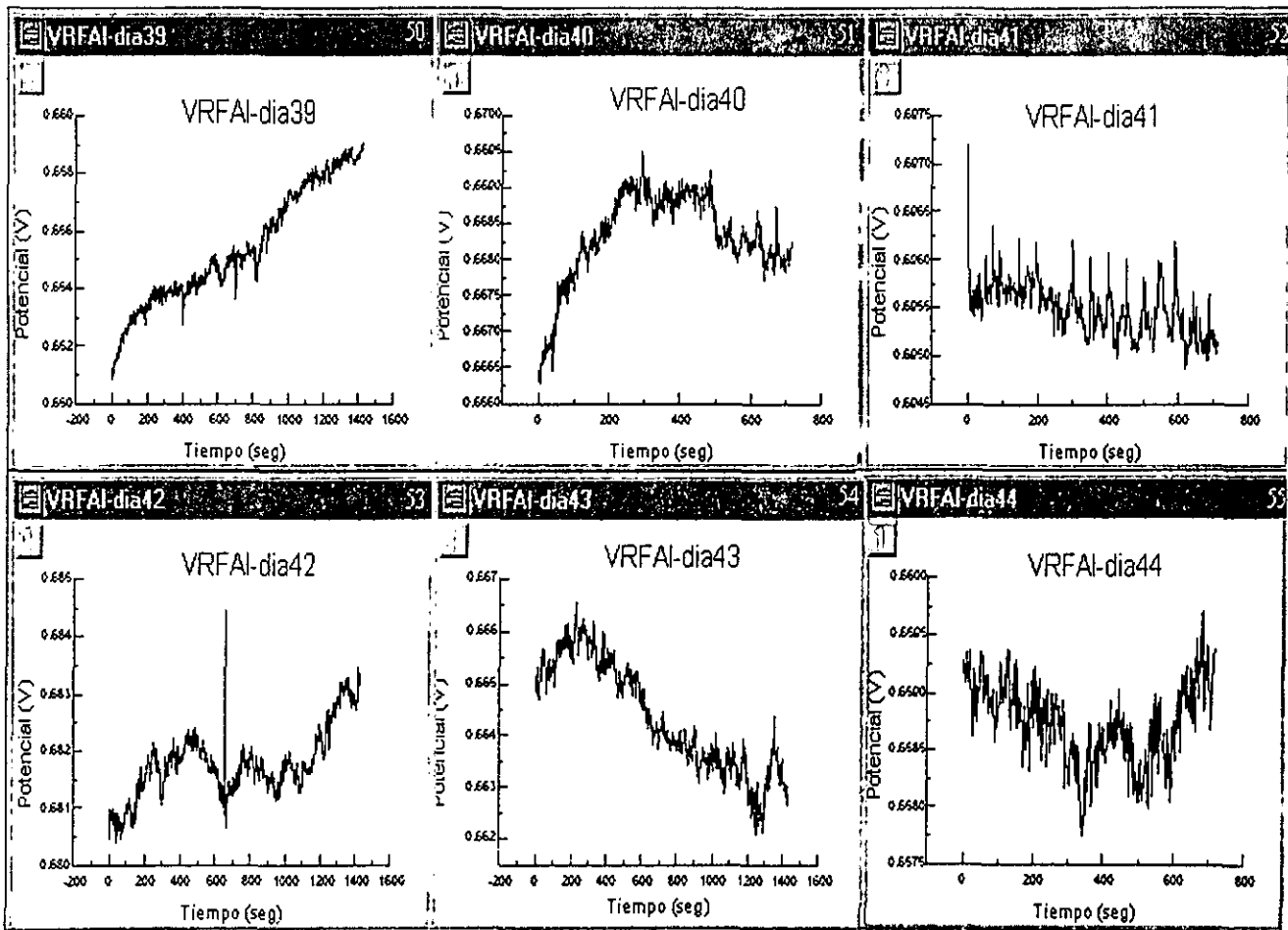




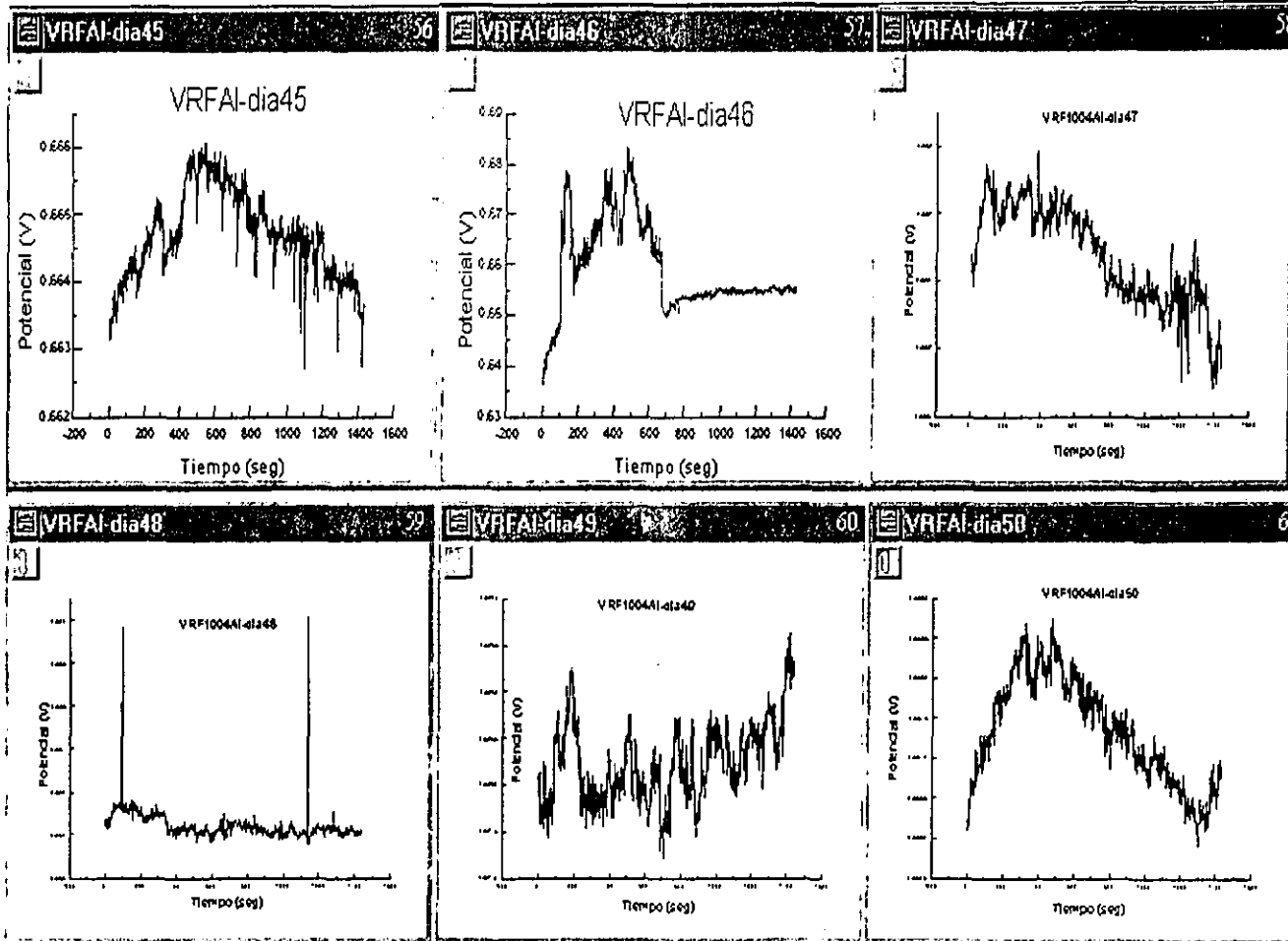
Graficas.38-43 Secuencia Experimental de la variacion de potencial durante los dias 27-32 de RF1004A1



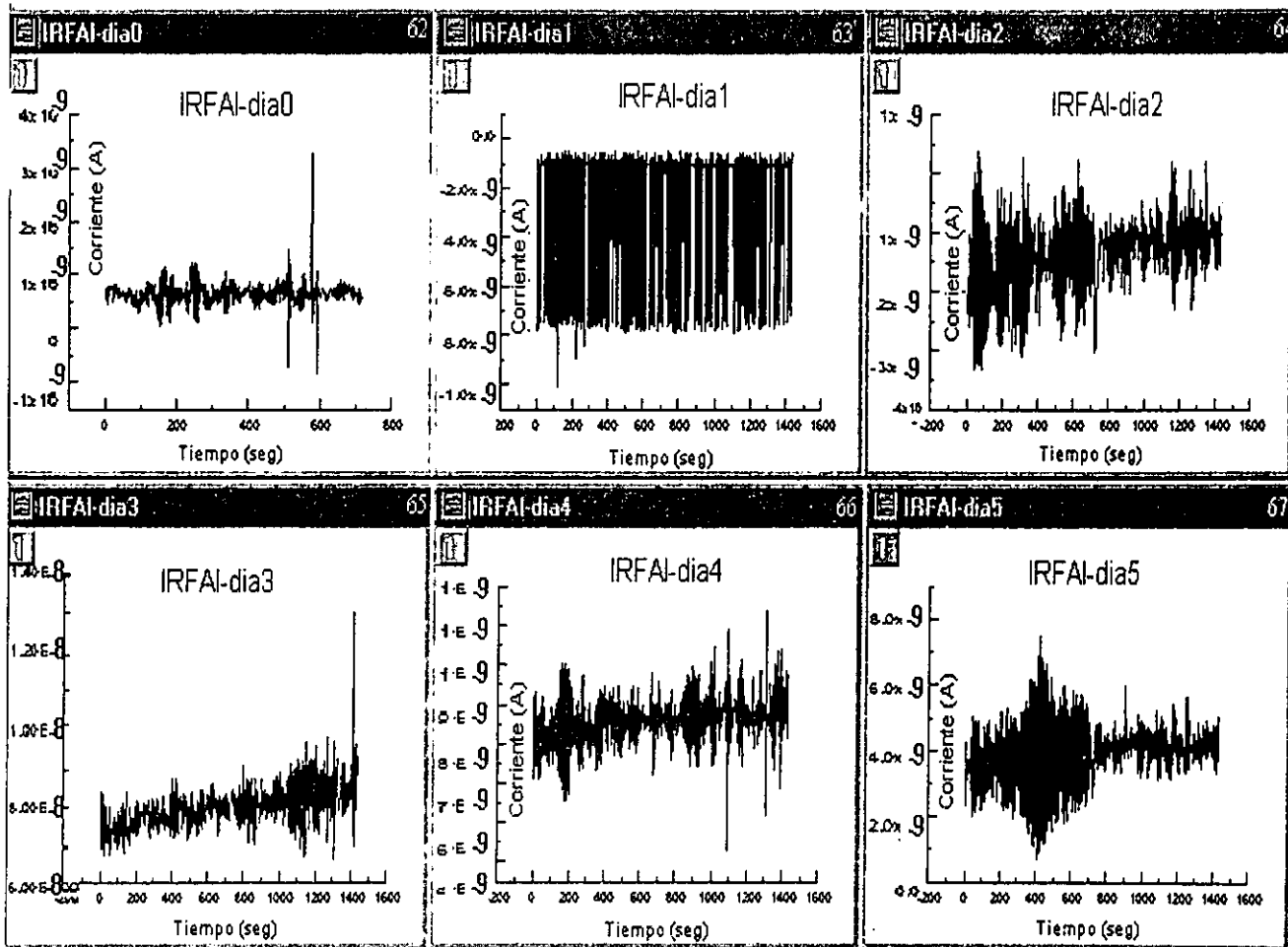
Graficas. 44-49. Secuencia Experimental de la variacion de potencial durante los dias 33-38 de RF1004A1



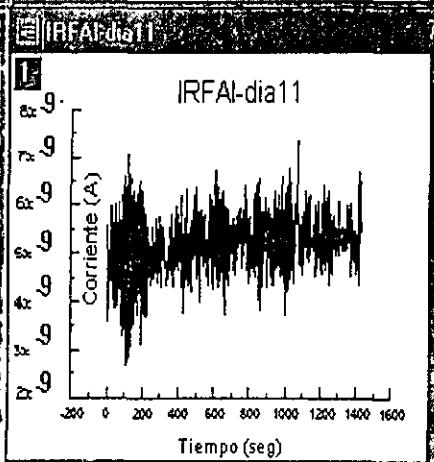
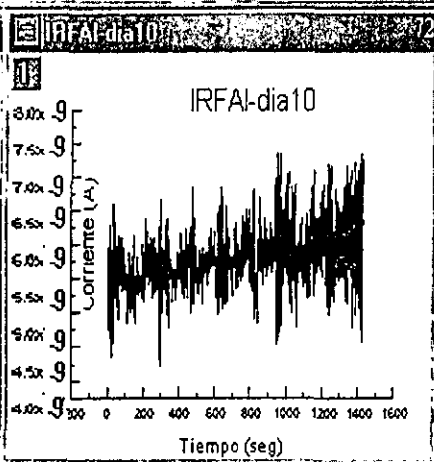
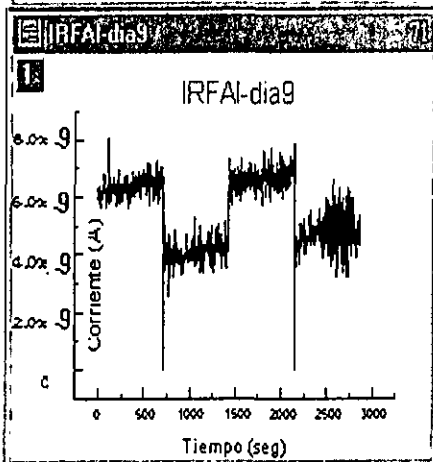
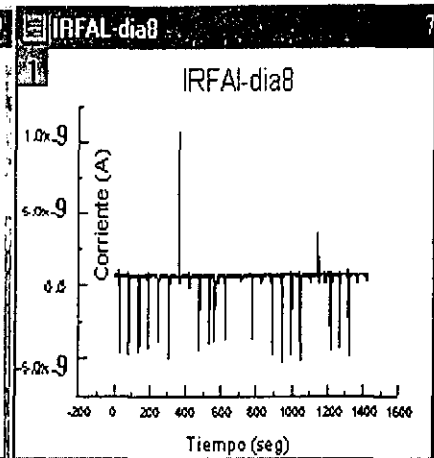
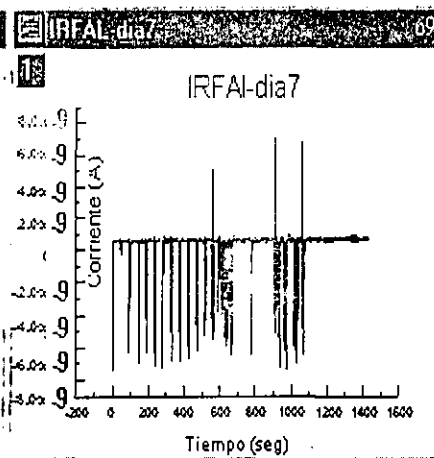
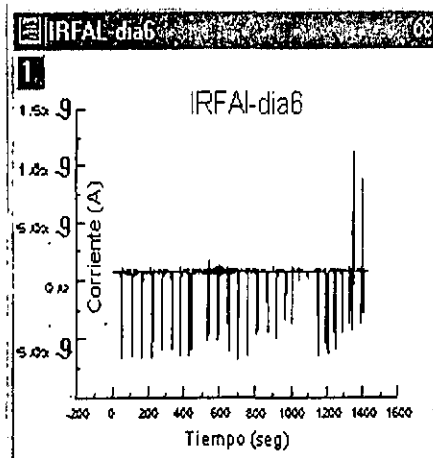
Graficas.50-55 Secuencia Experimental de la variacion de potencial durante los dias39-44 de RF1004A1



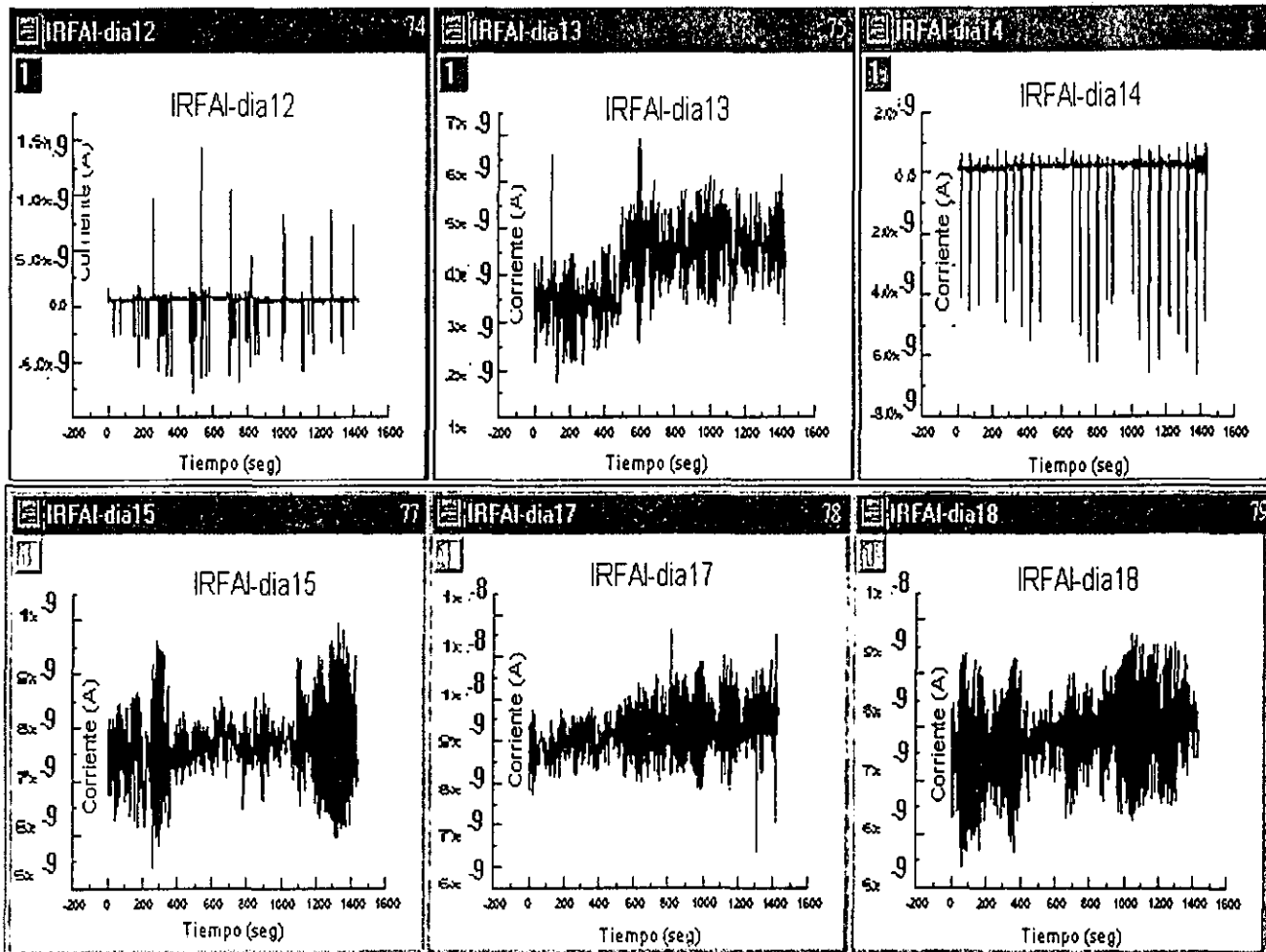
Graficas 56-61 Secuencia Experimental de la variacion de corriente durante los dias45-50



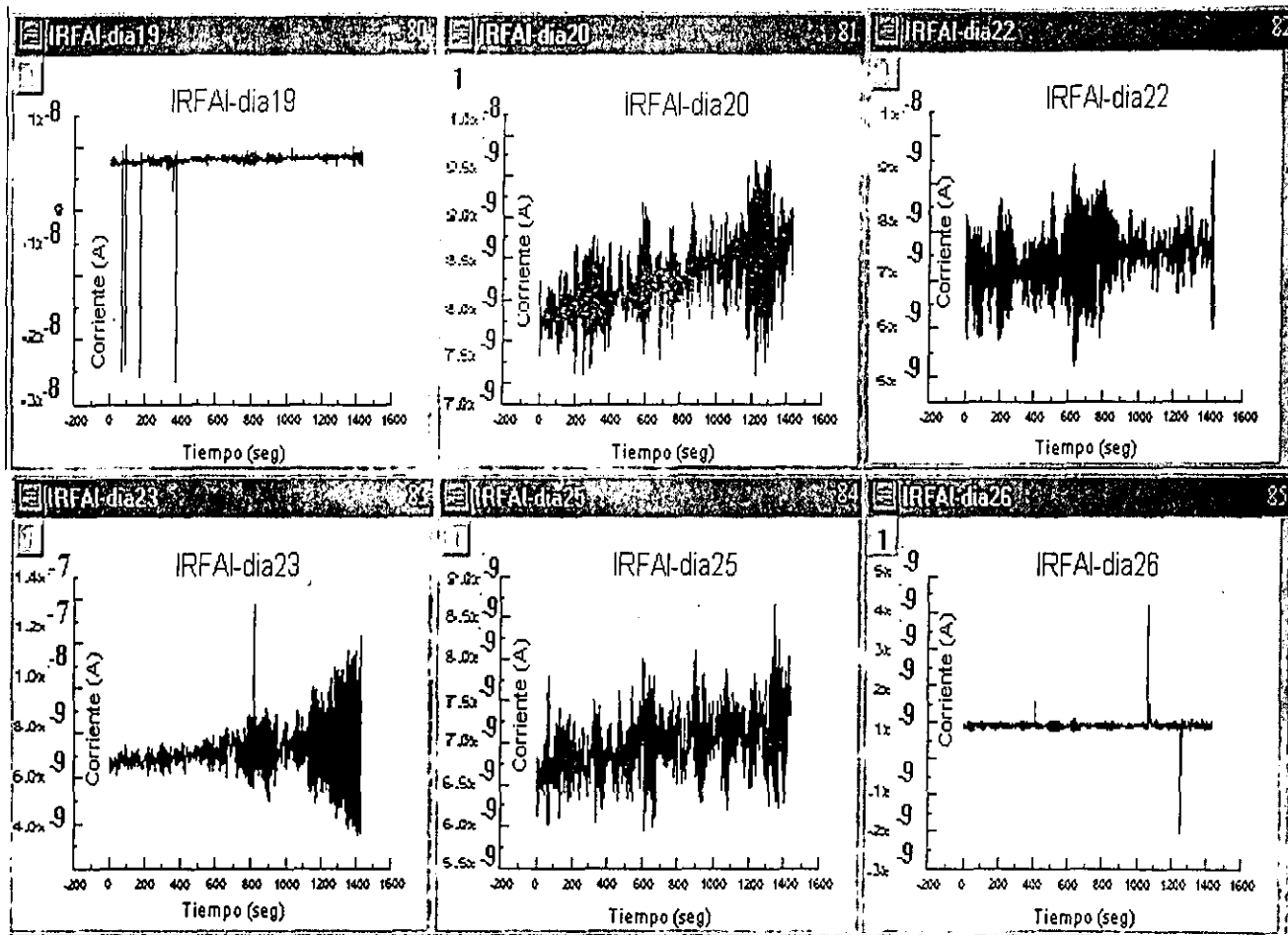
Graficas.62-67. Secuencia Experimental de la variación de corriente durante los días 0-5



Graficas. 68-73 Secuencia Experimental de la variacion de corriente durante los dias 6-11 de la muestra RF1004A1

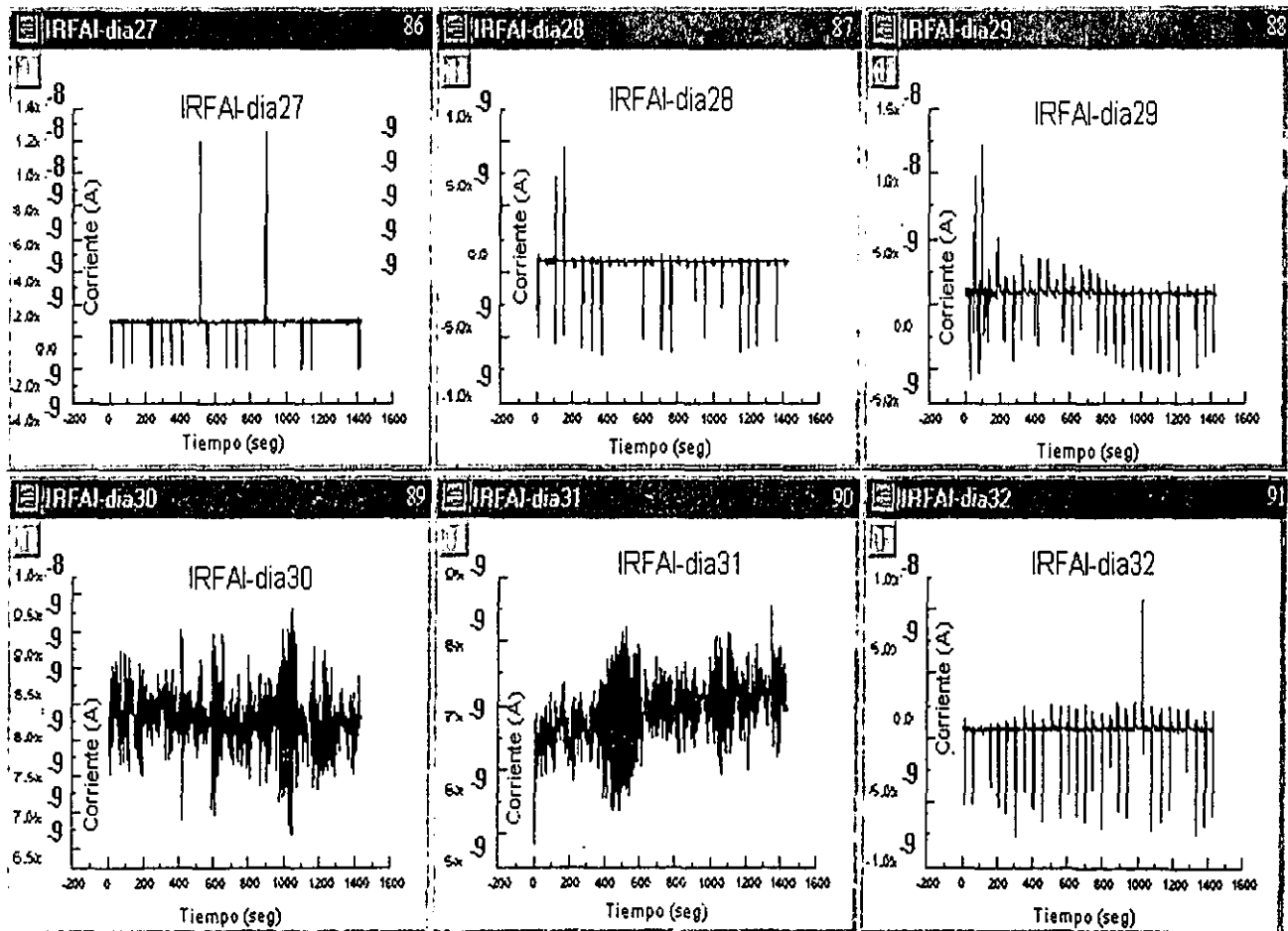


Graficas. 74-79 Secuencia Experimental de la variacion de corriente durante los dias 12-18 de RF1004A1

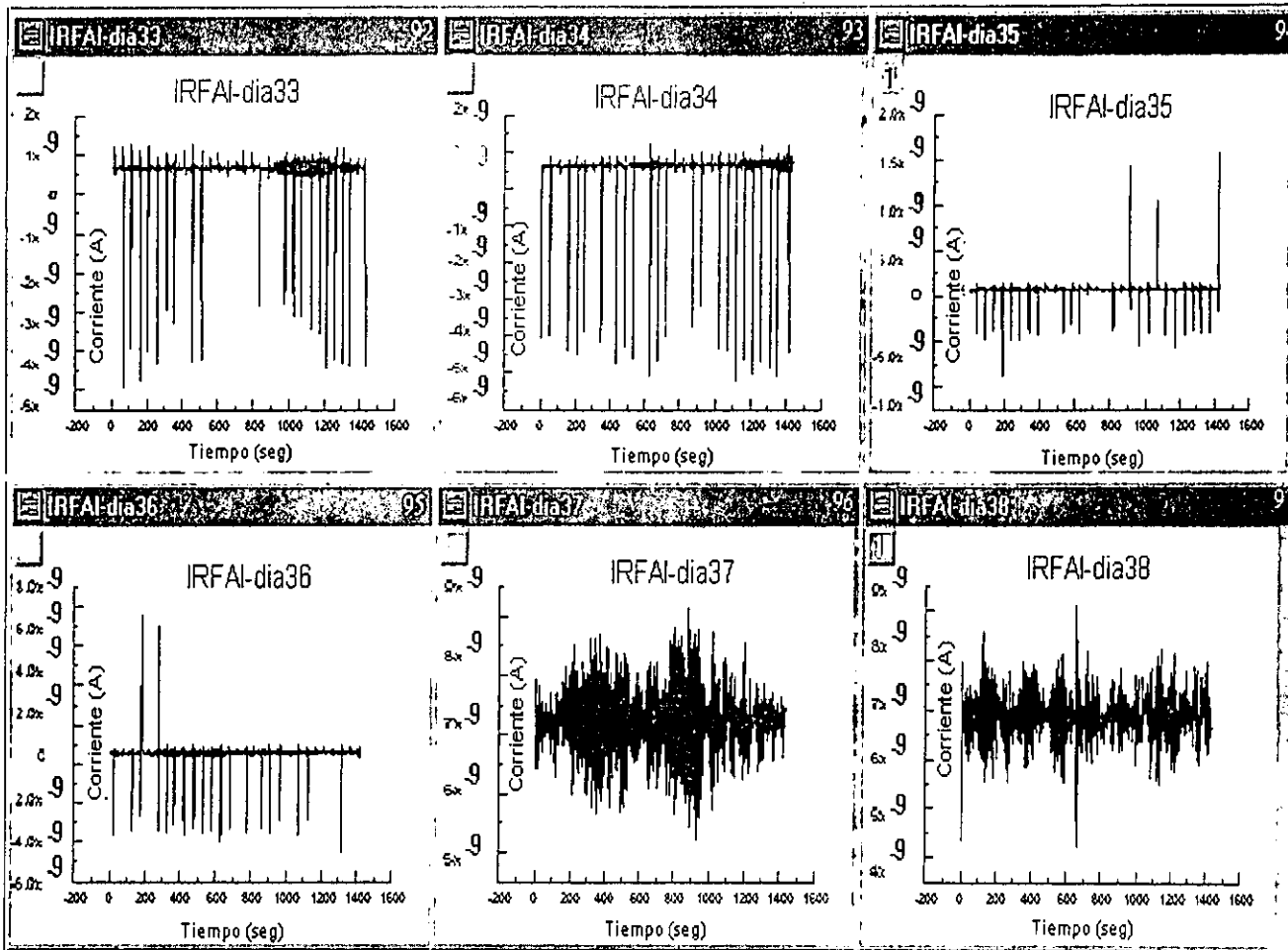


Graficas 80-85 Secuencia Experimental de la variacion de corriente durante los dias 19-26 de RF1004A

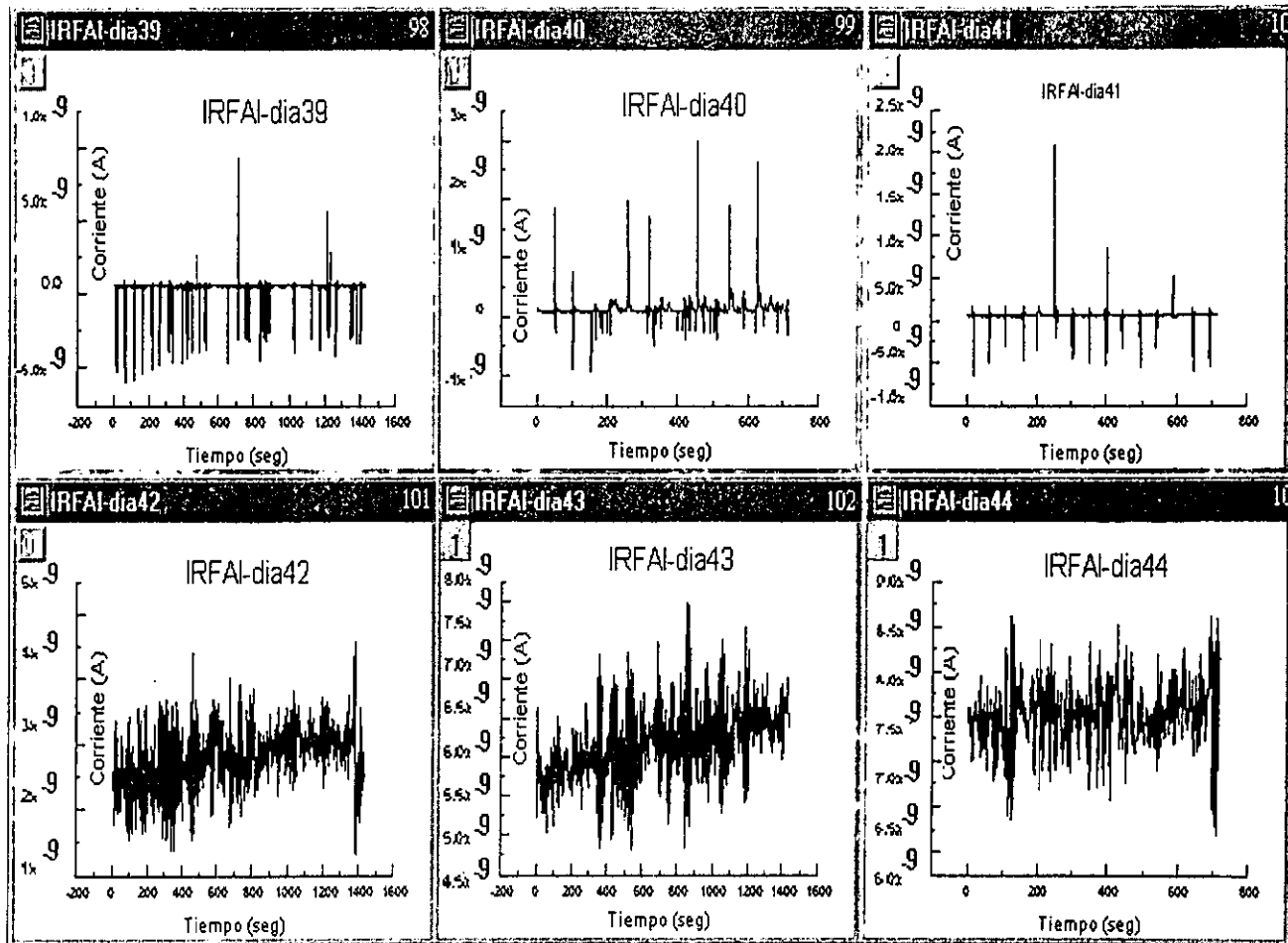




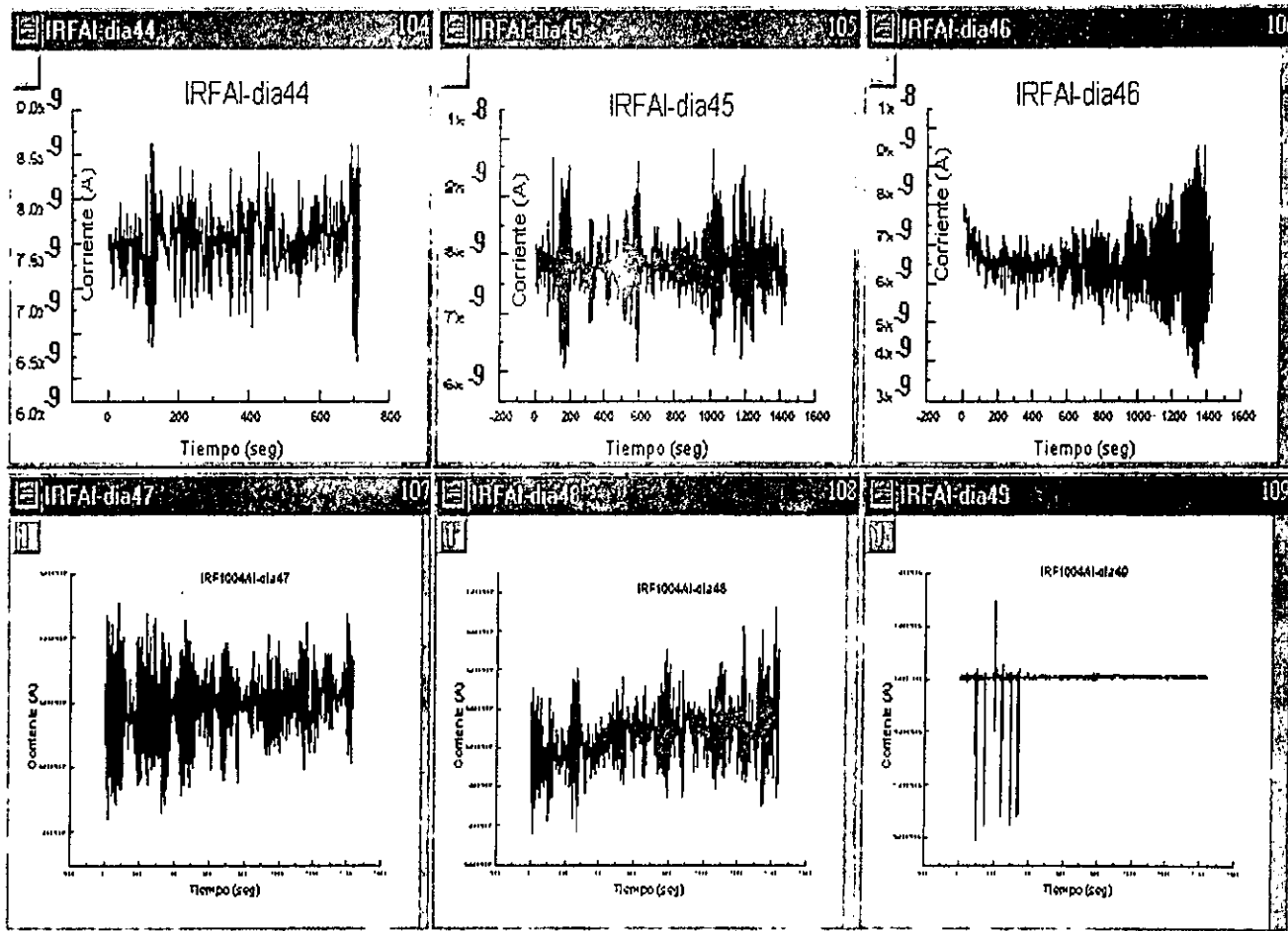
Graficas. 86-91 Secuencia Experimental de la variacion de corriente durante los dias 27-32de RF1004A1



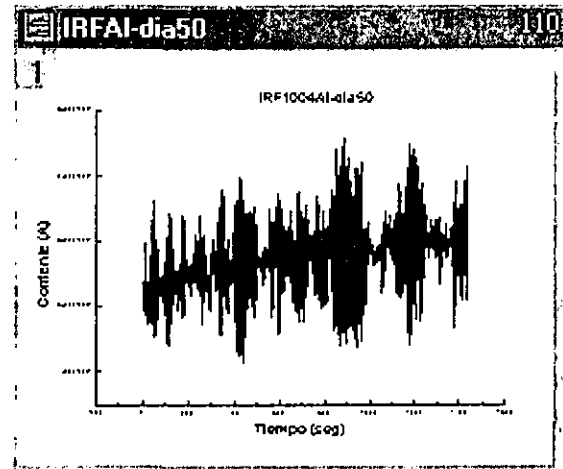
Gráficas 92-97 Secuencia Experimental de la variación de corriente durante los días 33-38 de RF1004A1



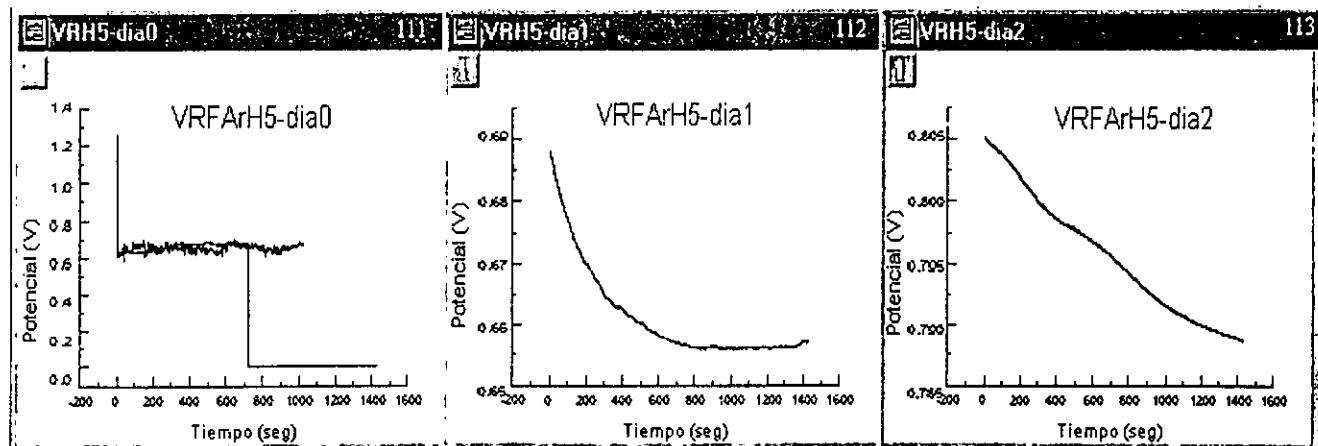
Graficas.98-103 Secuencia Experimental de la variacion de corriente durante los dias 39-44 de RF1004A1



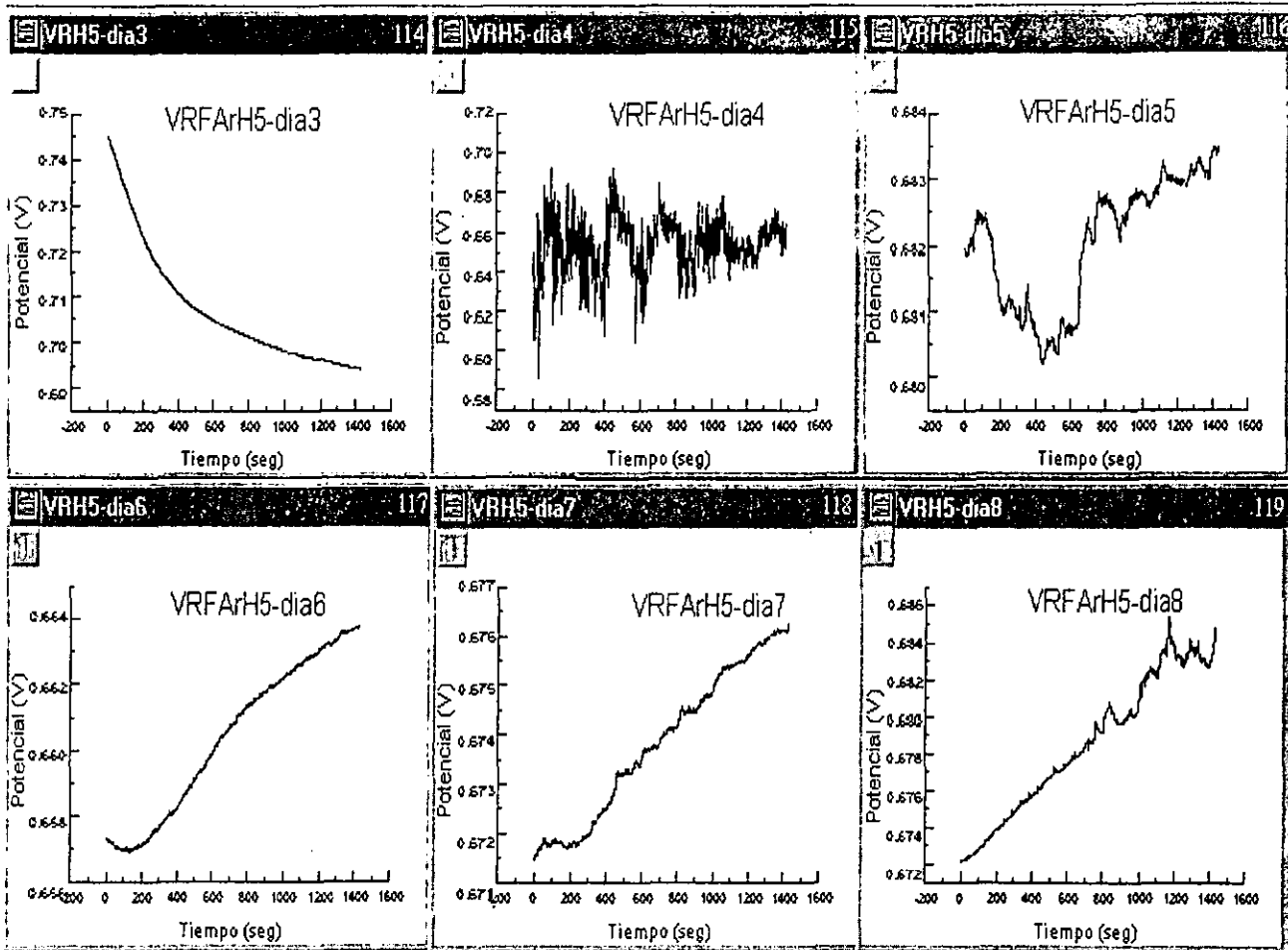
Graficas.104-109 Secuencia Experimental de la variacion de corriente durante los dias 44- 49 de RF1004A1



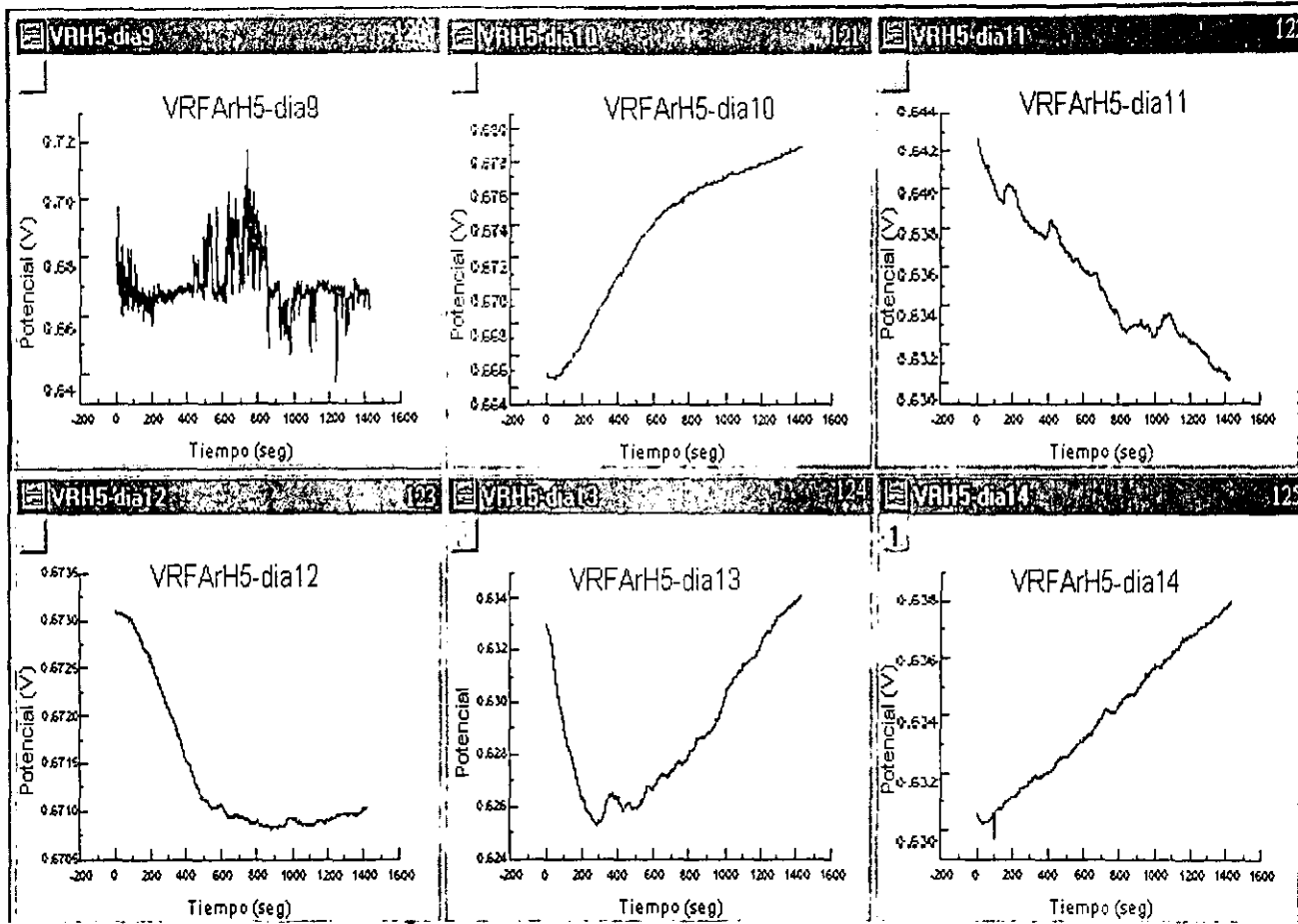
Graficas 110 Secuencia Experimental de la variación de corriente durante el día 50 de RF1004A1



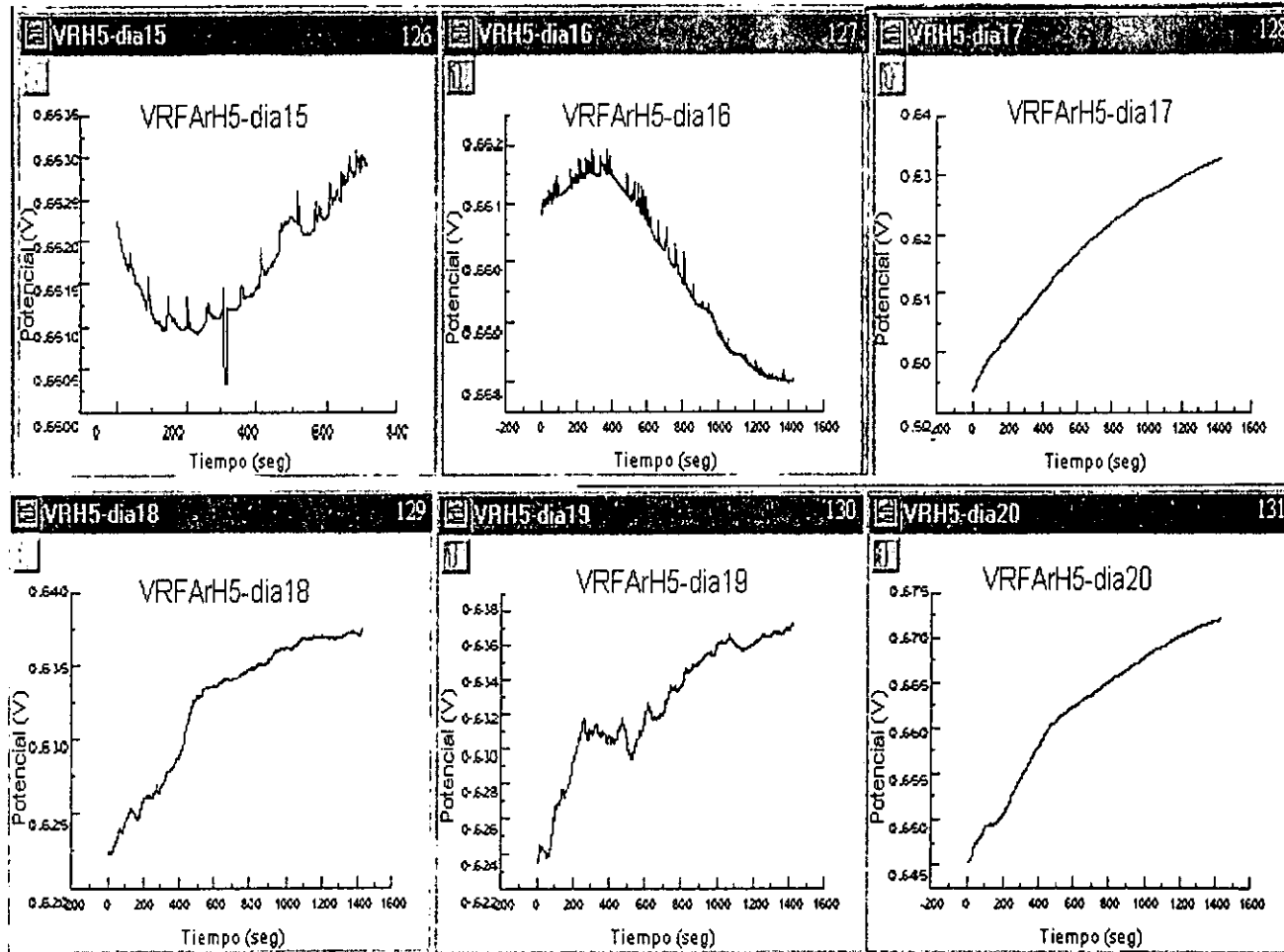
Graficas 111-113 Secuencia Experimental de la variación de potencial en los días 0-2 de la muestra VRFArH5-A1



Graficas.114-119 Secuencia Experimental de la variacion de potencial en los dias 3-8 de la muestra RFArH5-A1

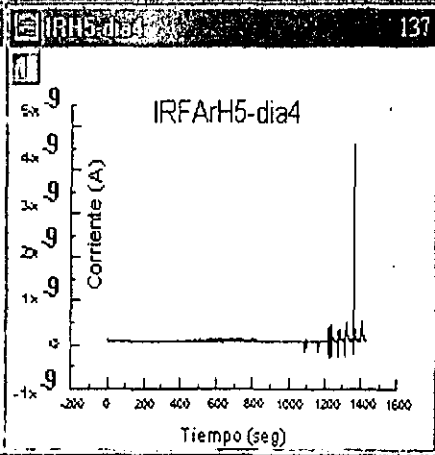
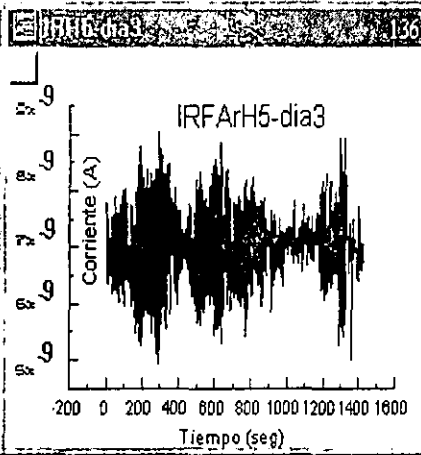
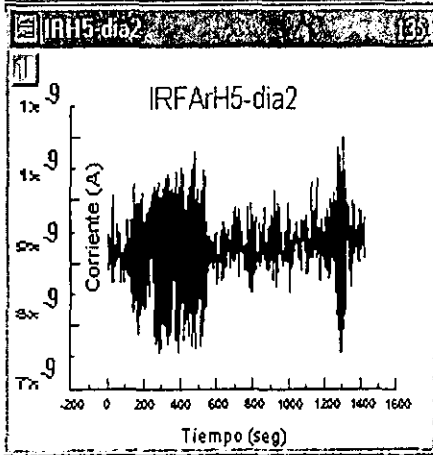
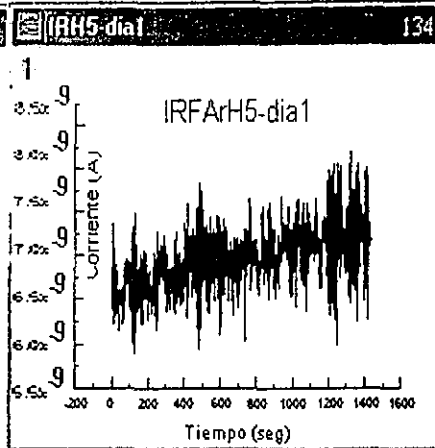
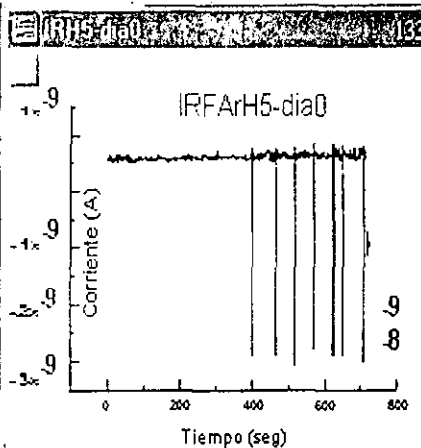
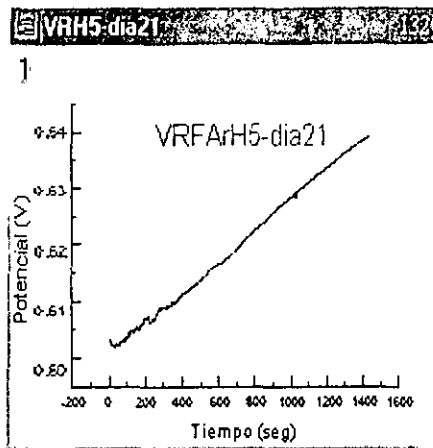


Graficas 120-125. Secuencia Experimental de la variacion de potencial en los dias 9-14 de la muestra RFArH5-A1

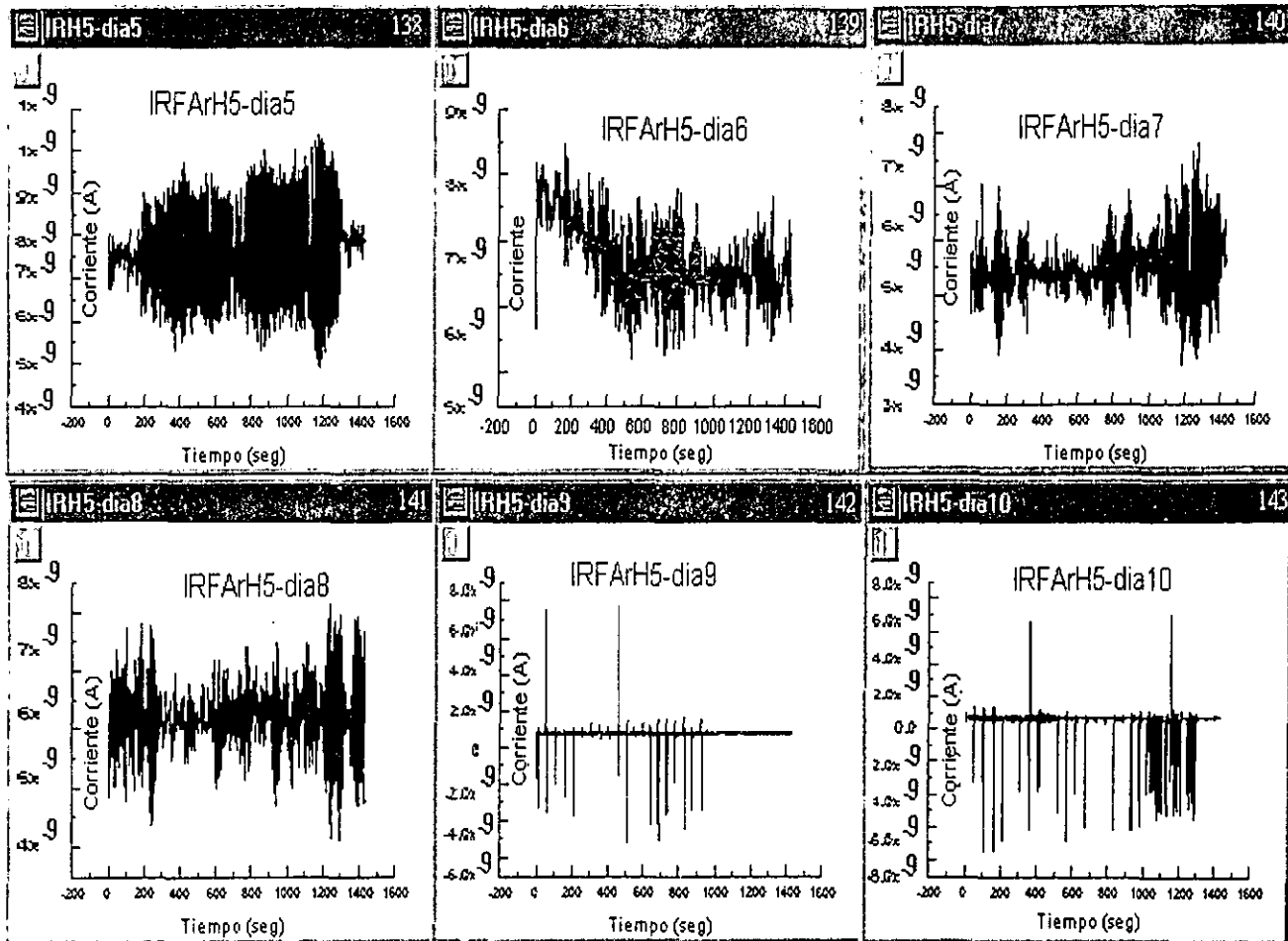


Graficas 126-131. Secuencia Experimental de la variacion de la corriente de los dias 15-20 de la muestra RFArH5



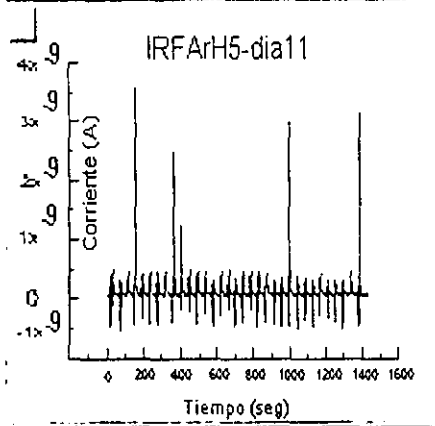


Graficas 132-137. Secuencia Experimental de la variacion de potencial del día 21 y Graf. 133-137 de la variacion de corriente de los días 0-4

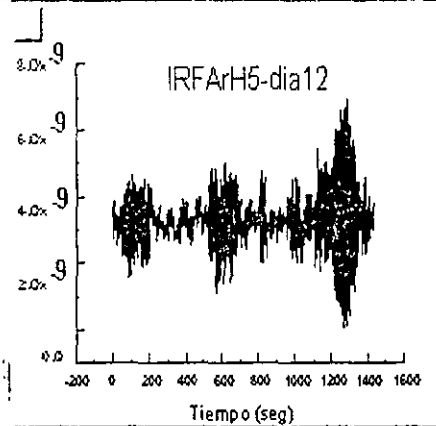


Graficas 138-143. Secuencia Experimental de la variacion de corriente en los días 5-10 de la muestra RFArH5-A1

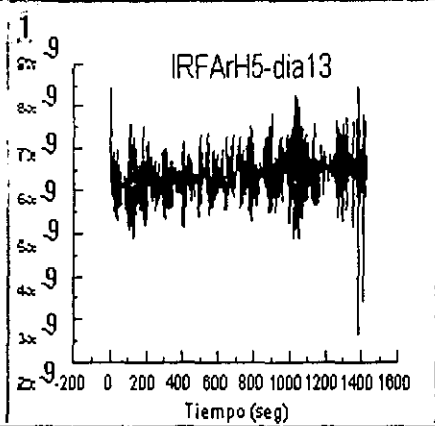
IRH5-dia11 144



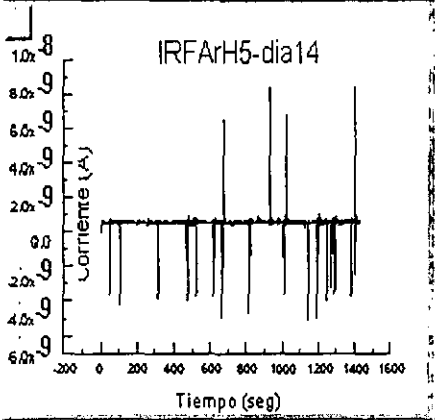
IRH5-dia12 145



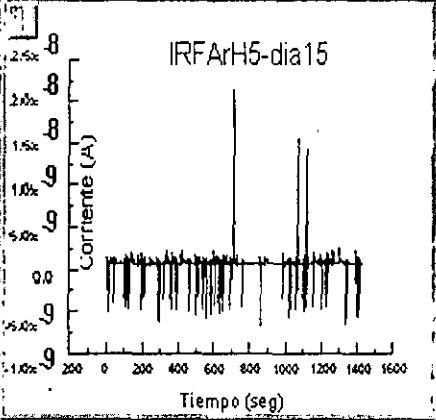
IRH5-dia13 146



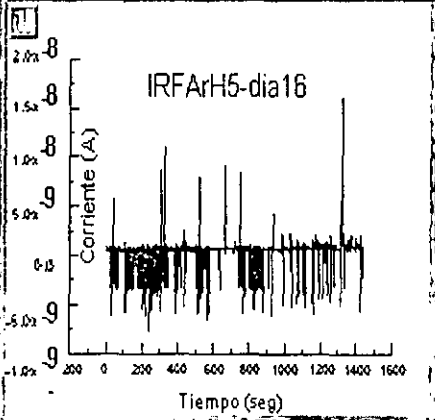
IRH5-dia14 147



IRH5-dia15 148

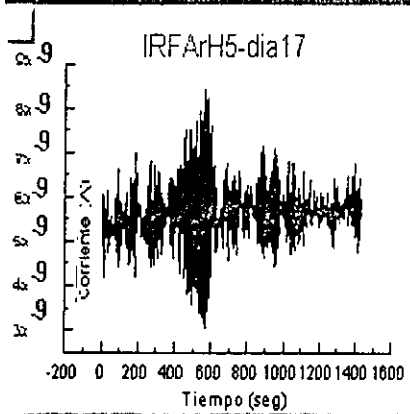


IRH5-dia16 149

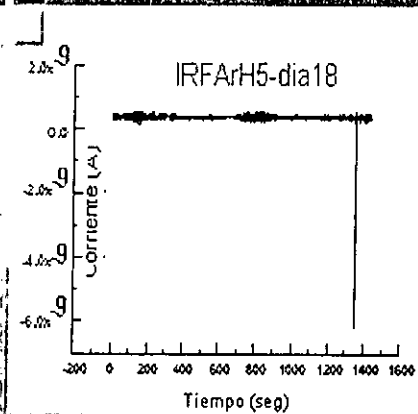


Gráficas 144-149 Secuencia Experimental de la variación de corriente en los días 11-16 de la muestra RFArH5-A1

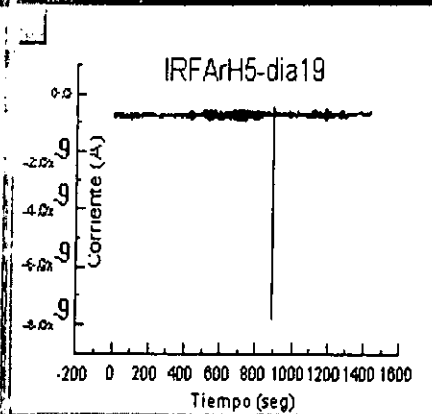
IRH5-dia17 150



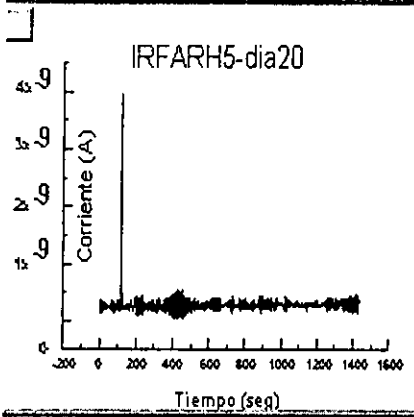
IRH5-dia18 151



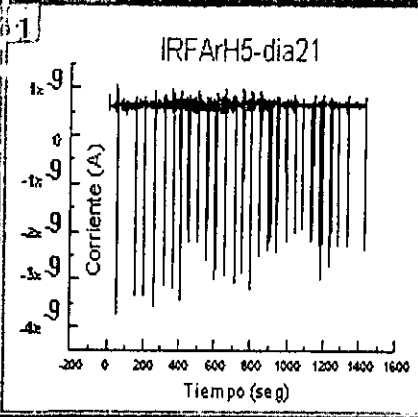
IRH5-dia19 152



IRH5-dia20 153



IRH5-dia21 154



Gráficas 150-154 Secuencia Experimental de la variación de corriente en los días 17-21 de la muestra RFArH5-A1

A medida que el sistema fue degradándose, el cambio de potencial registrado (vs ECS) respecto al tiempo fue cada vez más negativo. El potencial de las muestras RF1004Al y RFArH5 se puede observar en la gráfica A-1.

Como se puede observar en esta gráfica, el comportamiento de ambas placas es similar a partir del día 5, donde prácticamente ambas líneas coinciden a lo largo de sus respectivas secuencias experimentales.

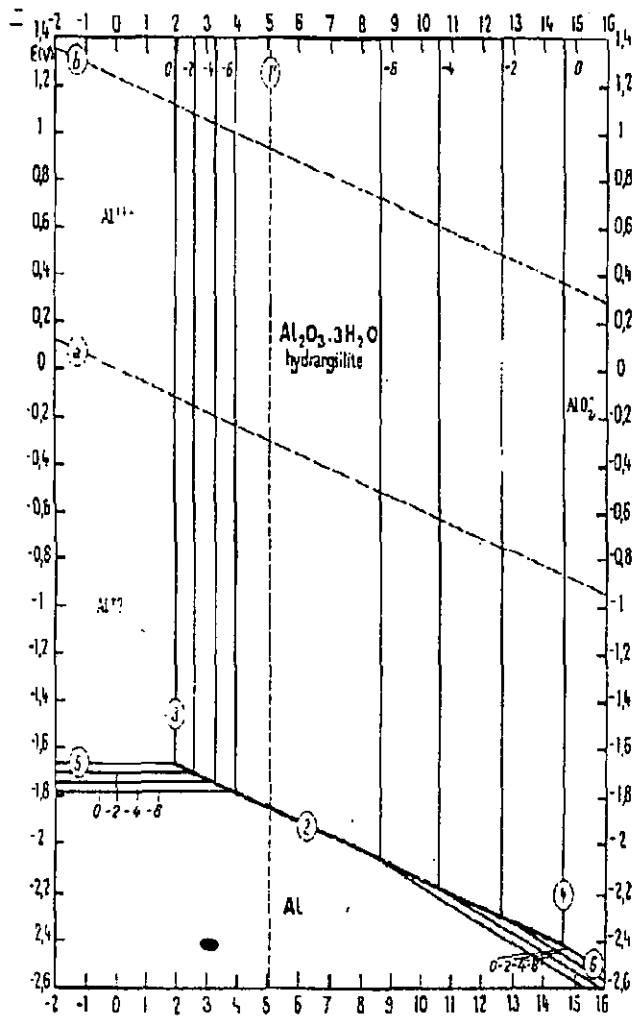
Estos valores de potencial son de gran utilidad porque al relacionarlos con el diagrama de Pourbaix<sup>1</sup> se puede monitorear el cambio electroquímico que experimenta la placa y en determinado momento saber en que zona de estabilidad se está trabajando. El pH de la solución se incrementó con el tiempo llegando a valores de 9 y 10, por lo tanto se trabajó en un medio alcalino; si se ha estado analizando la porosidad del recubrimiento es de esperarse que la corrosión presentada en la muestra sea de tipo localizada, es por ello que en la picadura desarrollada se presente una alcalinidad local donde los valores de pH sean realmente altos. Este seguimiento potencial-pH se muestra en la misma gráfica (A-1).

Dentro del análisis de impedancia, para corroborar que el primer semicírculo realmente corresponde a la resistencia del poro se hace la siguiente discusión de resultados.

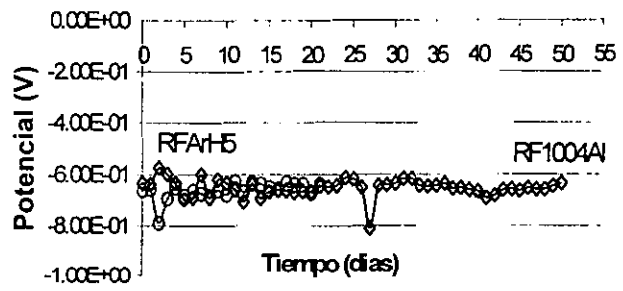
En los diagramas de impedancia claramente se presentan dos semicírculos definidos, el primero (a altas frecuencias) se le asocia al poro del recubrimiento mientras que el segundo corresponde al substrato metálico. Cuando un semicírculo de Nyquist es asociado con la celda de corrosión (2do semicírculo) y a este se le perturba sucesivamente (por un largo tiempo interrumpido), la resistencia de transferencia de carga disminuye, y, en el caso del semicírculo asociado con el poro del recubrimiento cuando también está sometido a la misma perturbación de voltaje por largo tiempo, la resistencia del poro ( $R_{po}$ ) aumenta<sup>21</sup>, porque los productos de corrosión que se están formando constantemente sellan el poro y la resistencia del defecto aumenta. Por esto el primer semicírculo crece en algunos días de la experimentación.

Al analizar detenidamente los diagramas de impedancia (las 3 muestras) se puede encontrar que la resistencia del poro, asociada al primer semicírculo, fue decreciendo en toda la prueba, pero se observa también que de forma salteada el incremento del diámetro se hace visible en ciertos días del ensayo. Parecería contradecirse con lo anteriormente mencionado respecto al incremento continuo del diámetro del poro, lo cual no es así. Cuando se trabaja con una solución muy conductora, el semicírculo del diagrama de Nyquist correspondiente a altas frecuencias tiende a disminuir presentándose únicamente el segundo semicírculo. Adicionalmente para cada concentración de una solución dada, existe un tamaño de defecto límite en donde la técnica puede registrar (leer) el tamaño del defecto en el recubrimiento; una vez que este tamaño haya sobrepasado el valor límite la respuesta a alta frecuencia (1er semicírculo) se vuelve transparente a la técnica. Para el caso de una solución al 3 % en peso el tamaño de defecto límite es alrededor de 0.19 mm.<sup>21</sup>

<sup>1</sup> Diagrama de estabilidad electroquímica o diagrama de Pourbaix, es un diagrama donde se presentan las diferentes zonas de estabilidad electroquímica dependiendo del potencial y del pH a que se encuentre el (los) elemento (s) de interés. Las zonas de un diagrama de Pourbaix son: Corrosión, Inmunidad y Pasivación



Secuencia Experimental del cambio de Potencial en las placas RF1004Al y RFArH5 por la tecnica de R. ELQ



Gráfica A-1. Variación del potencial electroquímico en las muestras RF1004Al y RFArH5 a lo largo de 50 y 20 días respectivamente relacionado con las zonas de estabilidad del diagrama de Pourbaix del Aluminio

Ahora bien, resumiendo lo anterior se tiene que: por una parte, el poro del recubrimiento está siendo sellado por los productos de corrosión provocando un aumento en la resistencia del poro, pero al mismo tiempo el tamaño del poro va creciendo en una solución conductora, dando como resultado simultáneo el aumento y la disminución del diámetro del primer semicírculo. Como se puede observar en los diagramas de impedancia de las tres muestras, el último factor mencionado fue el que predominó.

Retomando el análisis de la secuencia de potencial de las muestras, de la misma forma en que se hizo el análisis de potencial para las placas de aluminio, también se hizo para las placas de acero,\* cuyo comportamiento se presenta en la gráfica A-2.

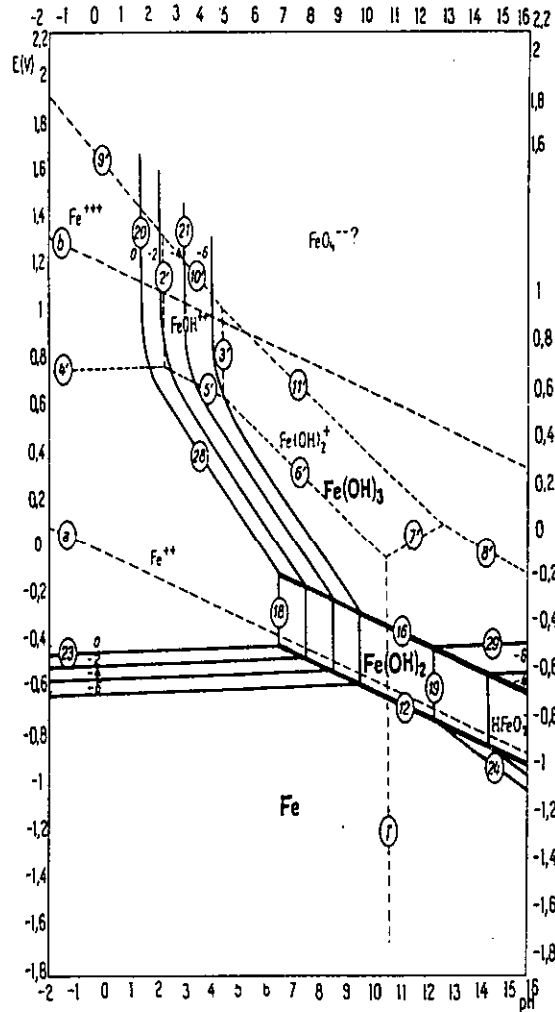
Como se puede observar en esta gráfica, también ambas placas muestran el mismo comportamiento, sobre todo a partir del día 3, en donde el recubrimiento se empezó a deteriorar rápidamente. Tal aseveración se puede apreciar en las gráficas A-3 y A-4 de impedancia de la placa MW1652HS, donde el valor decreciente de resistencia se hace más notorio.

De igual forma su relación correspondiente con el diagrama de Pourbaix se presenta en la gráfica A-2, donde se muestran las zonas de trabajo durante la experimentación de la muestra. El pH de la solución estuvo en el orden de 6-7.

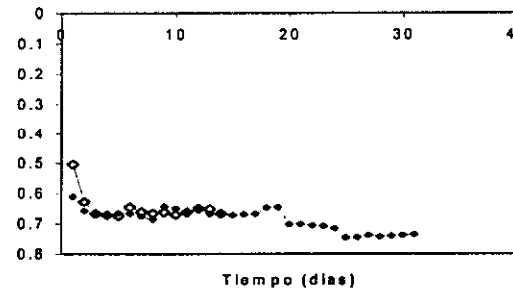
El análisis de impedancia de esta muestra (MW1652HS) realmente es el mismo, la diferencia es que esta muestra tan solo duró 13 días, y como se demostrará más adelante en las probetas de acero el recubrimiento funcionó mal.

En este análisis, tanto de impedancia como de ruido, se ha hablado de la resistencia del poro y su cambio de área respecto al tiempo, sin embargo la mejor forma de cuantificar estas variaciones es mediante la forma gráfica, por lo tanto en las gráficas A-5 a la A-7, se presenta el cambio de capacitancia del recubrimiento ( $C_c$ ) de las tres placas (RF1004Al, RFARH5 y MW1652HS), la fracción de agua absorbida por dicho recubrimiento ( $v$ ) y la resistencia del poro ( $R_p$ , diámetro del primer semicírculo).

\* Paralelamente a las pruebas experimentales de las placas mostradas en la tabla 4, se monitoreó el comportamiento (Impedancia-Ruido) de un acero al carbón (1010) desnudo inmerso en la misma solución de NaCl, para poder comparar los resultados del acero sin recubrimiento con aquellos que sí tuvieron recubrimiento

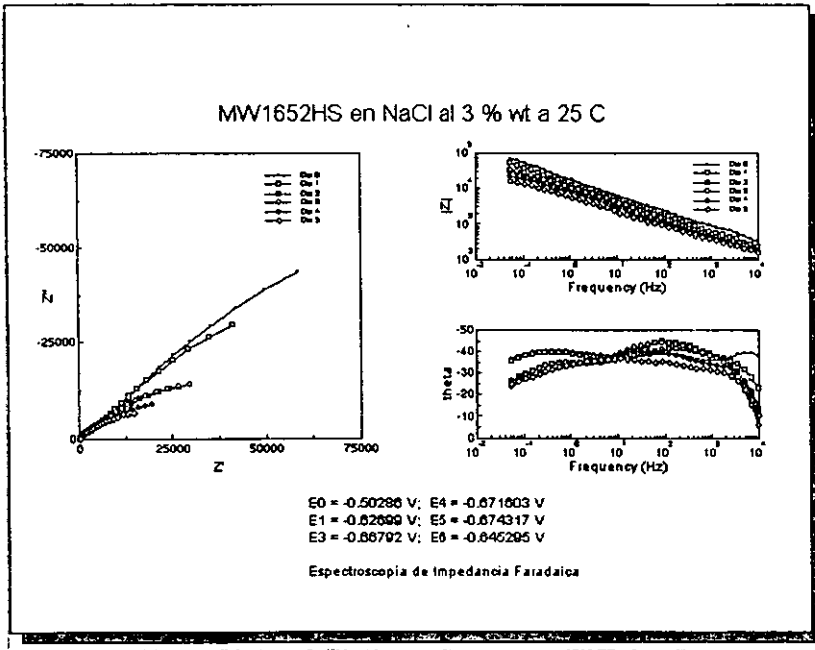


Secuencia experimental del potencial del Acero al Carbón y de la placa MW1652HS mediante la técnica de ruido electroquímico

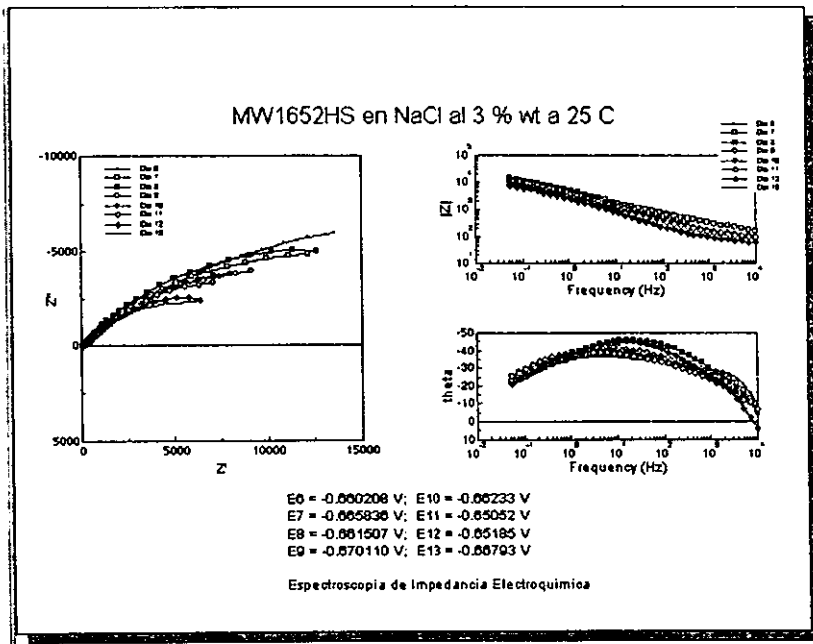


Gráfica A-2. Variación del potencial de las placas MW1652HS y un Acero 1010 a lo largo de 30 y 13 días respectivamente y su correspondiente relación con el diagrama de Pourbaix de un Acero

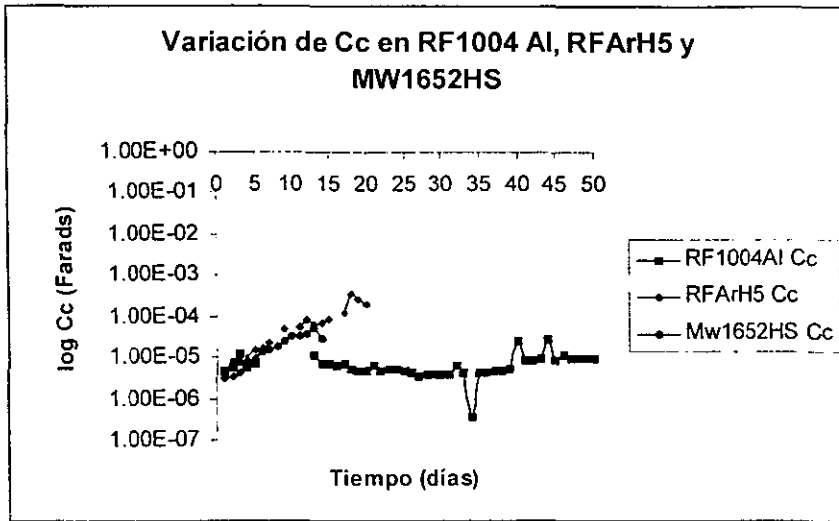




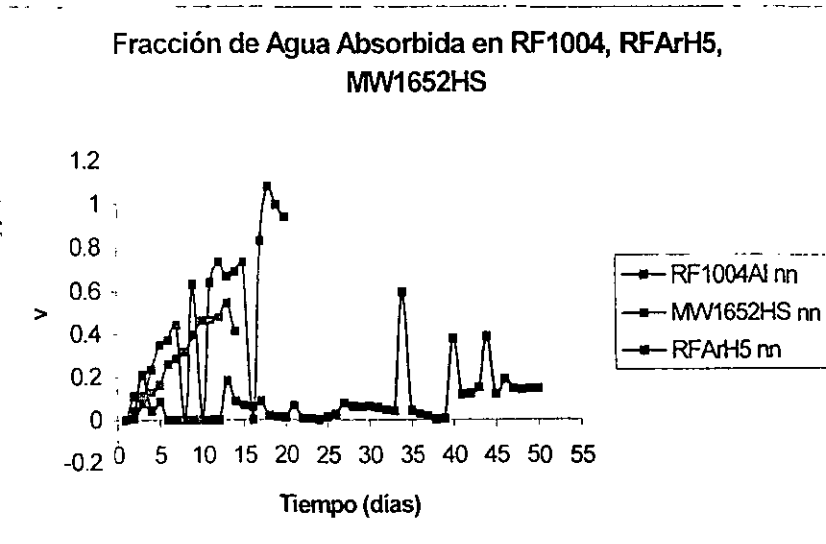
Gráficas A-3 Secuencia experimental de la placa MW1652HS del día 0 al día 6 por medio de la técnica de impedancia electroquímica



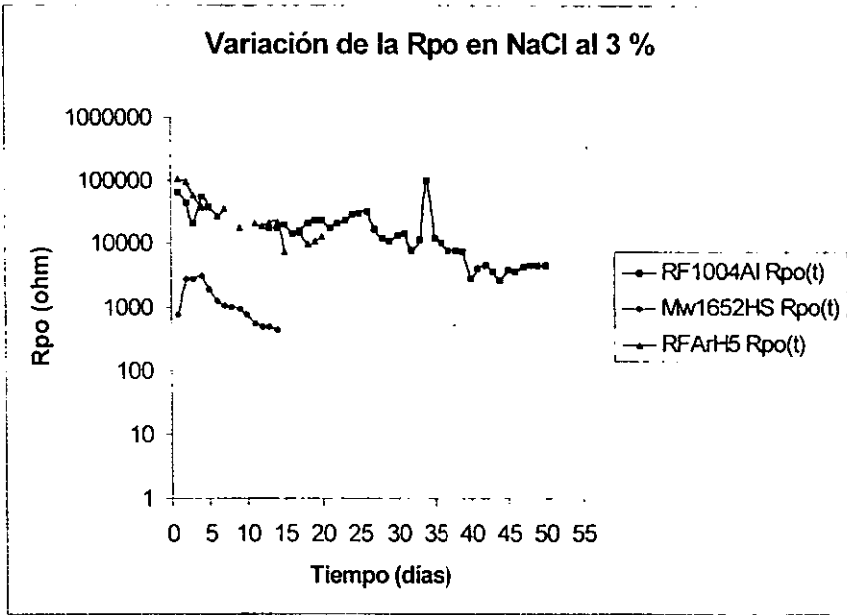
Gráficas A-4. Secuencia experimental de la placa MW1652HS del día 6 al día por medio de la técnica de impedancia electroquímica



Gráfica A-5. Variación de la capacitancia del recubrimiento de las placas RF1004Al, RFArH5 y MW1652HS a lo largo de 50, 20, y 13 días respectivamente



Gráficas A-6 Variación de la fracción de agua absorbida en el polímero en las placas RF1004, MW1652HS y RFArH5



Gráficas A-7 Variación de la resistencia del recubrimiento (poro) en el polímero en las placas RF1004, MW1652HS y RFArH5

Como se aprecia en las gráficas anteriores, en los tres casos el incremento de  $R_{po}$ ,  $C_c$  y  $v$  es muy notorio, siendo más drástico en el caso de la muestra de RFArH5, en donde en los últimos días de la prueba el recubrimiento prácticamente estaba lleno de agua y el contacto entre metal-electrolito era directo, produciendo una intensa corrosión.

En el caso de la muestra RF1004Al, la cantidad de agua absorbida por el recubrimiento también se incrementó con el tiempo, pero este incremento fue gradual en comparación con la muestra RFArH5 (lo mismo que en las demás propiedades), permitiendo una mayor duración a las pruebas experimentales.

Y, finalmente, en el caso de la placa MW1652HS se puede apreciar que en tan solo 2 días el recubrimiento ha absorbido una gran cantidad de agua, lo cual promueve el deterioro rápido del recubrimiento y el daño prematuro del sustrato en comparación con la muestra RF1004 Al.

En el caso de las capacitancias, este valor fue obtenido a partir de los diagramas de impedancia con ayuda del software Zview, de la misma forma en que los valores de resistencia del poro se obtuvieron por medio de la misma simulación. Los valores de la fracción de agua absorbida fueron calculados por la expresión 38.

$$v = \frac{\log \left\{ \frac{C_c(t)}{C_c(0)} \right\}}{\log(80)} \dots \dots \dots (38)$$

donde

$v$  = fracción de agua absorbida

$C_c(t)$  = capacitancia del recubrimiento al tiempo  $t$

$C_c(0)$  = capacitancia inicial

### III.3. Análisis Macroscópico y Microscópico (Fotografías)

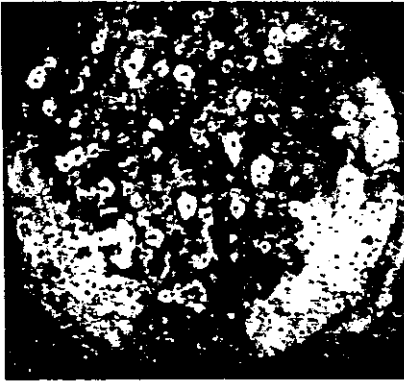
Como se puede apreciar en las 2 primeras fotografías (1 y 2) el daño que presentaron las placas (como en todas las demás) fue mediante una corrosión localizada en toda el área expuesta, siendo más severa en la muestra de aluminio, donde los productos de corrosión están fuertemente adheridos al sustrato metálico.

En el caso de las fotografías de la número 3 a la número 6 de igual forma este ataque localizado se observó en las superficies. En el caso de la probeta de Aluminio "puro" (Figura No. 3), no nada más se presentó este ataque, sino que además los productos de corrosión fueron tan abundantes que cubrieron totalmente el área expuesta, que como se ha mencionado anteriormente, las picaduras desarrolladas en el metal y la porosidad del recubrimiento fueron sellados parcialmente.

En el caso de la probeta No. 4 (RF1004S), el ataque fue intenso y prácticamente toda la superficie fue cubierta con este óxido de hierro al igual que la probeta No. 6 (MW1653HS), sin embargo la morfología de este producto de corrosión en la placa (6) difiere con la de la placa No. 4.

Por lo tanto, comparando las dos probetas de acero del segundo lote, el ataque de la probeta seis fue menos intenso que el de la muestra cuatro. El recubrimiento de las muestras fue depositado en diferentes reactores con distintas condiciones de operación. Se hubiera esperado que por el espesor obtenido por el reactor MW (6000 Å) la resistencia a la corrosión hubiera sido mayor que la del reactor RF (4230 Å), sin embargo ambas muestras duraron el mismo tiempo, 2 días.

La placa No. 5 presentó grandes agujeros negros cubiertos con un hidróxido traslúcido blanquecino que cubrió a la muestra ensayada con una corrosión moderada.



Fotografía No. 1. MW1652H - Aluminio



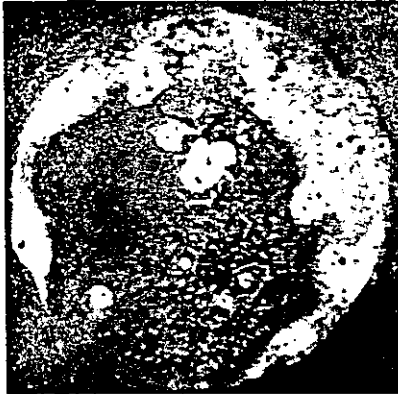
Fotografía No. 2. MW1652HS - Acero



Fotografía No. 3. Bare Al



Fotografía No. 4. RF1004S - Acero



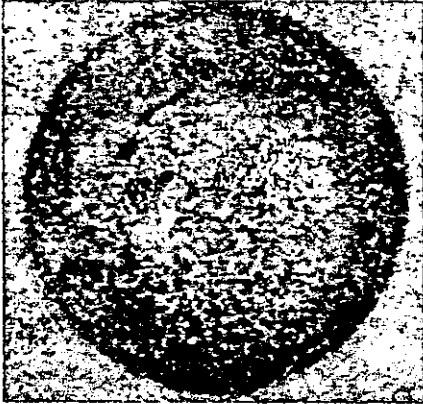
Fotografía No. 5. MW1653H - Aluminio



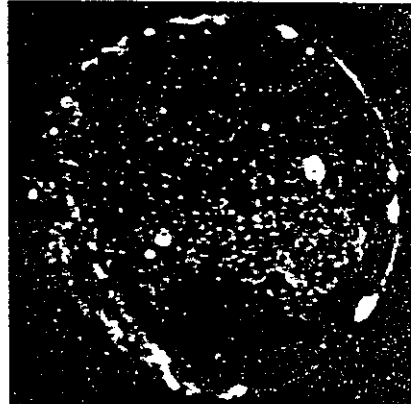
Fotografía No. 6. MW1653HS - Acero



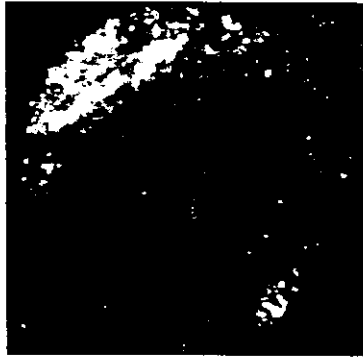
Fotografía No. 7. RFArH5 – Aluminio



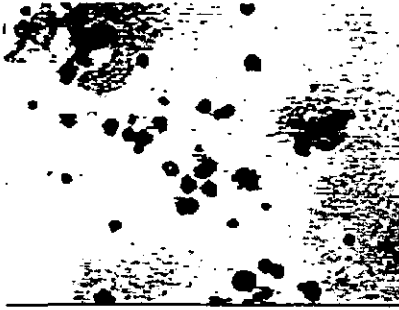
Fotografía No. 8. RFArH5S – Acero



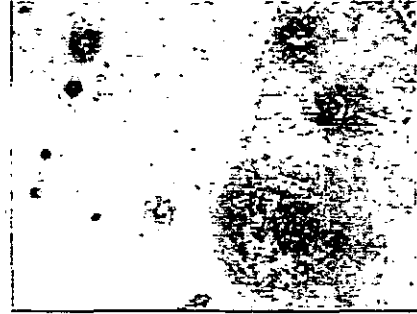
Fotografía No. 9. RF1005 – Aluminio



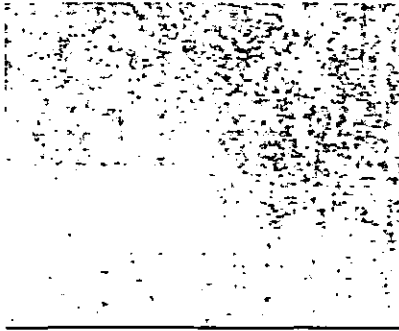
Fotografía No. 10. RF1005S – Acero



Fotografía No. 11. MW1652H-Aluminio (10X)



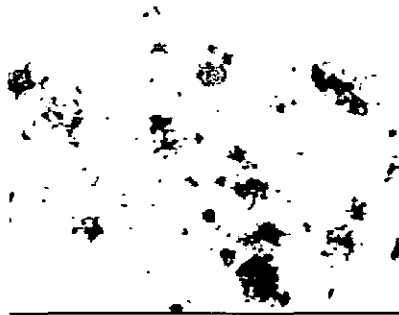
Fotografía No. 12. MW1652HS - Acero (10X)



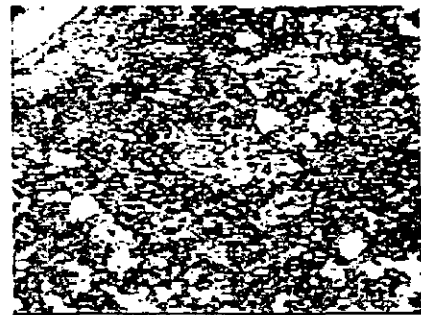
Fotografía No. 13. Bare Al (10X)



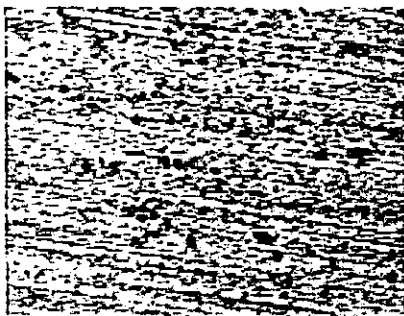
Fotografía No. 14. RF1004S - Acero (10X)



Fotografía No. 15. MW1653H-Aluminio (10X)



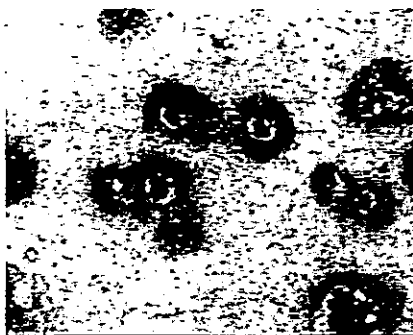
Fotografía. No. 16, MW1653HS - Acero (10X)



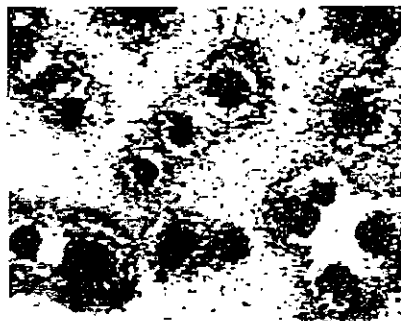
Fotografía No. 17. RFArH5-Aluminio (10×)



Fotografía No. 18. RFArH5 - Acero (10×)



Fotografía No. 19, RF1005 - Aluminio (10×)



Fotografía No.20, RF1005S - Acero (10×)



En el caso de la muestra RFArH5, fotografía No. 7, se realizó adicionalmente un ataque químico con hidróxido de potasio para comparar visualmente la zona corroída con la región que no estuvo expuesta a la solución.

Esta prueba consistió únicamente en sumergir media placa en una solución 1 molar de KOH por media hora.

Se puede apreciar ópticamente que el ataque realizado con KOH saturado sobre esta placa, reveló que la zona que estuvo inmersa en el electrolito comparada con la región que nunca se expuso a la solución prácticamente no sufrió ningún daño en el centro de la placa (con NaCl) y que en su mayor parte el recubrimiento quedó intacto, presentando únicamente algunas picaduras aleatorias muy pequeñas en el área expuesta, sin embargo en el perímetro del área se puede observar que el ataque químico no tuvo lugar, ya que los productos de corrosión adheridos sobre la periferia de la superficie no reaccionaron con el KOH. Por lo tanto, con esta sencilla prueba se observa que la horquilla de plástico de la celda auxiliar que ejerce presión sobre el substrato metálico, induce la presencia de corrosión de tipo "crevice" alrededor de la muestra y que es en esta zona donde el proceso de corrosión de la placas metálicas comienza a presentarse.

La zona atacada por la potasa (KOH) presentó un color negro, haciéndose más intenso en la parte central de la probeta al igual que en la zona en donde no estuvo inmersa la placa. Sin embargo, la parte blanquecina es aquella zona en donde el recubrimiento fue dañado y en donde se formaron productos de corrosión. Esta región se puede observar que corresponde a la periferia del semicírculo atacado por el KOH.

En la fotografía de la probeta de No. 8 (RFArH5S), se puede apreciar claramente que la superficie inmersa exhibe diferentes colores en toda el área ensayada (debido a variaciones del espesor del recubrimiento) y que la corrosión localizada se centra principalmente en la periferia de la superficie. Las variaciones de espesor en la probeta de alguna forma promueven que ciertas partes del recubrimiento sean más sensible al ataque del electrolito comparada con otras zonas que poseen un espesor más grueso. Esta heterogeneidad de espesor se debe a variaciones del proceso del reactor de plasma y principalmente se debe a la distribución del gas en la superficie metálica. Como el proceso es en *plasma en frío*<sup>1</sup>, las colisiones de las moléculas del gas inerte ionizado son muy pocas y estas varían de un punto a otro, es por ello que el proceso de deposición varía a lo largo de toda la muestra.

Estas variaciones en el espesor (aunque son muy pequeñas) de alguna forma se relacionan con los daños en la probeta durante la experimentación. La degradación final de las muestras varían a lo largo de toda el área expuesta indicando la heterogeneidad del recubrimiento.

<sup>1</sup>Temperatura ambiente

La probeta No. 9 (RF1005) presentó una alta densidad de agujeros negros en toda la superficie metálica, sin embargo comparando esta probeta con la de muestra MW1653H cuya fotografía le corresponde la No. 5, se aprecia claramente que este ataque corrosivo fue de menor intensidad que el presentado por la placa MW1653H, habiendo durado bajo experimentación un tiempo de 11 días contra 7 que duró la MW1653H. A pesar de este grado de corrosión menos intenso se puede observar que una capa blanquecina cubrió la mayor parte de la superficie, siendo este producto de corrosión un hidróxido de aluminio, el cual se analizará por la técnica RAIR.

Observando las diferencias entre estas dos placas (RF1005 y MW1653H) se aprecia que el espesor realmente no varió mucho en ambas muestras, siendo de 5500 y 6000 Å, respectivamente. Los resultados de ambas muestras son muy parecidos aún y cuando se esperaba que la muestra de 6000 Å hubiera tenido un mejor desempeño lo cual no fue así, por lo tanto hay una variable dentro del reactor de microondas que afecta el depósito del recubrimiento\*.

Y finalmente la probeta No. 10 muestra condiciones similares a lo que ya se han descrito, una corrosión localizada principalmente en la periferia de la probeta.

Comparando esta probeta (RF1005S) con la placa RF1004S de la fotografía No. 4, se puede apreciar que esta última presentó una corrosión más intensa que la RF1005S y aparentemente todo tiene que ver con el tiempo de depósito de ambas muestras reflejado en el espesor, ya que las condiciones de pulido y el tipo de reactor utilizado fue el mismo.

En el caso de las fotos realizadas microscópicamente el análisis de cada una de ellas sería el mismo que en el caso del acercamiento macroscópico, sin embargo tan solo se presentan para que se observe el grado final de deterioro que sufrieron todas las placas bajo las mismas condiciones de ensayo a lo largo de toda la prueba experimental.

\* Se ha mencionado que el reactor RF depositó el recubrimiento con una cantidad considerable de defectos y que estas imperfecciones se relacionan con los daños en las muestras, ahora bien, si este recubrimiento hubiera sido perfectamente depositado (cero defectos) la diferencia de 500 Å entre el reactor RF y reactor MW hubiera marcado una diferencia en el desempeño del polímero frente a las condiciones experimentadas, pero como esto no se consiguió los resultados obtenidos de ambos reactores fueron similares.

### III.4 Análisis de Espectroscopia Infrarroja

Como se había escrito con anterioridad, esta técnica permite caracterizar el o los productos de una reacción en forma de óxidos, hidróxidos o alguna otra morfología presentada en una superficie metálica conductora. Para el caso en cuestión se obtuvo tanto en la muestra de aluminio como en la de acero diferentes productos de corrosión y recurrir a un análisis de composición y concentración en el electrolito ocupado, hubiera sido de muy poca ayuda, ya que aún y cuando los productos de corrosión hubieran estado presentes en la solución (asumiendo una gran solubilidad) también hubieran estado presentes aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) y hierro ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) debido a la porosidad del recubrimiento, alterando de alguna forma el análisis efectuado.

Por lo tanto se recurrió a una técnica más precisa que analizara directamente los productos de corrosión sobre la superficie metálica.

Al hacer el análisis de las muestras de aluminio, se encontró que el producto de corrosión mediante el espectro obtenido en las zonas afectadas por el electrolito fue un hidróxido de aluminio llamado **Pseudobohemita**. Al remitirse al apéndice se encontrará que uno de los requisitos para emplear esta técnica es tener una superficie perfectamente lisa (homogénea) con un alto grado de índice de refracción.

Debido a que las probetas ensayadas al término de la experimentación sufrieron una degradación corrosiva, la superficie final tuvo un alto grado de rugosidad y con muy poca capacidad reflejante, es por ello que al realizar el análisis mediante esta técnica el espectro sufrió grandes variaciones, modificando la morfología final del diagrama, sin embargo las zonas importantes de cada espectro quedaron definidas.

Un análisis realizado bajo las condiciones requeridas por la técnica muestra un diagrama perfectamente delineado en todo el intervalo de frecuencias, sin embargo, cuando las condiciones cambian, como fue el caso de las probetas ensayadas, las variaciones que presenta este diagrama es la cantidad excesiva de picos en el espectro con bandas inesperadas ajenas al compuesto que se está analizando, al mismo tiempo que picos deprimidos en el número de onda correspondiente; estos picos caóticos se asocian al nivel de fractalidad de la superficie.

Sin embargo, aún y con estas modificaciones, los puntos (picos) esenciales que identificaron al tipo de hidróxido y óxido se alcanzan a distinguir claramente en todo el espectro del diagrama (gráficas 155-156).

Tanto en el caso del aluminio como en el del acero, para validar los resultados obtenidos por la técnica de espectroscopia infrarroja se tuvo que buscar los espectros reportados en la literatura de otras investigaciones llevadas a cabo con los mismos productos de corrosión, por ello se presentan ambos diagramas de cada muestra.

Básicamente, en este tipo de espectro en el caso del Aluminio, los *picos* más importantes son los que se presentan en el intervalo de longitud de onda alrededor de 1100, 1600, y  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , donde cada uno de los picos representa el producto o compuesto formado de acuerdo con el orden de reacción que dio lugar al producto final.

Comparando este diagrama experimental con el gráfico reportado en la literatura más los análisis realizados en la sección de simulación de circuitos eléctricos se identifica claramente que el producto de corrosión formado sobre la placa de aluminio es un hidróxido de aluminio hidratado, llamado **Pseudobohemita**.

En el caso del acero, los picos más importantes en el diagrama corresponden a los valores de longitud de onda de 500 – 600, 800 – 1000, 1000 – 1400 y de 1600 – 1800  $\text{cm}^{-1}$ . En los diagramas experimentales presentados, en uno de ellos claramente (gráfica No. 156(a)) se puede observar el mismo comportamiento que el reportado en la literatura<sup>22</sup>, sin embargo, en la gráfica 156(b) los picos obtenidos resultaron deprimidos con tendencia decreciente a mayor número de onda, a pesar de ello los valores de interés (1000 – 1400) son fácilmente reconocibles.

Por lo tanto, el producto de corrosión identificado con este tipo de espectro es un hidroxloruro llamado **Akaganeita**.

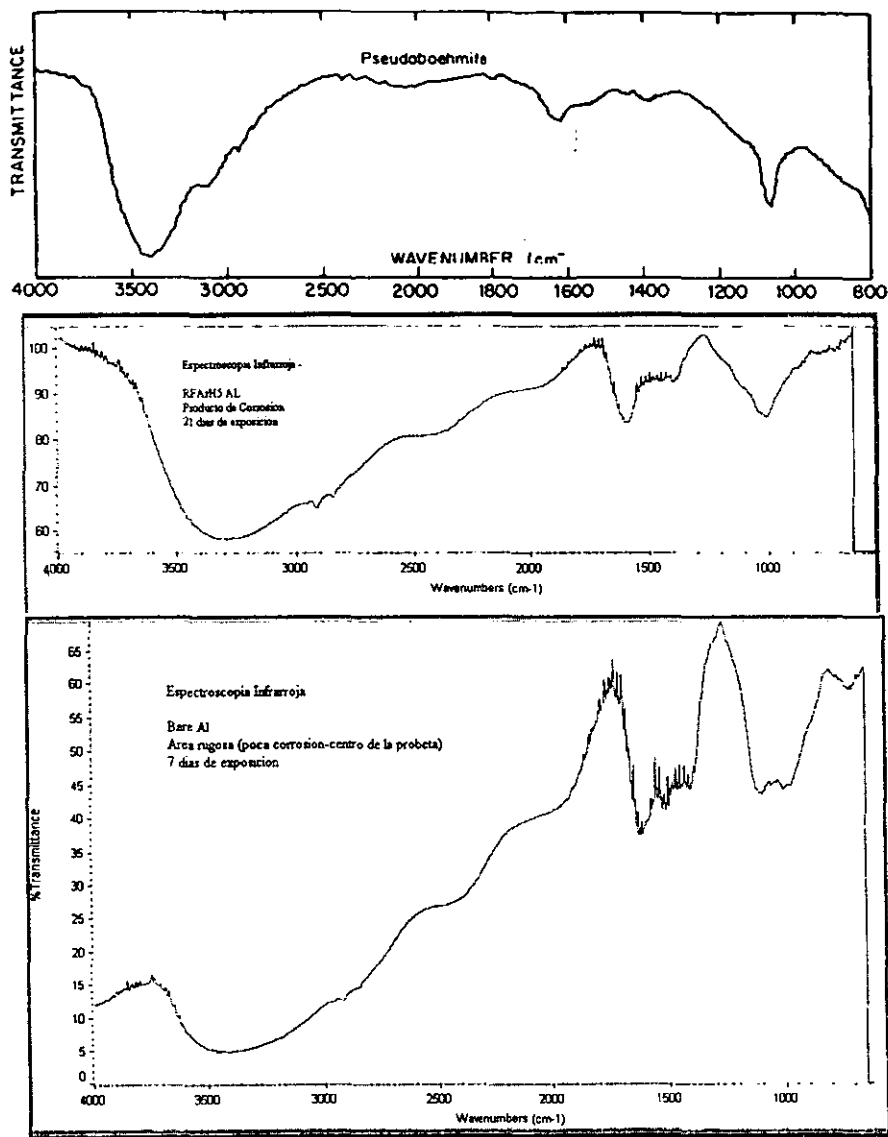
### III.5. Transformada de Kramers-Kronig

Como se había escrito anteriormente, la transformada de Kramers - Kronig, es una aplicación del software Matlab en donde por medio del algoritmo mostrado en las ecuaciones de la 33 a la 37 se calculan las componentes real e imaginaria del espectro de Impedancia a partir de los resultados experimentales.

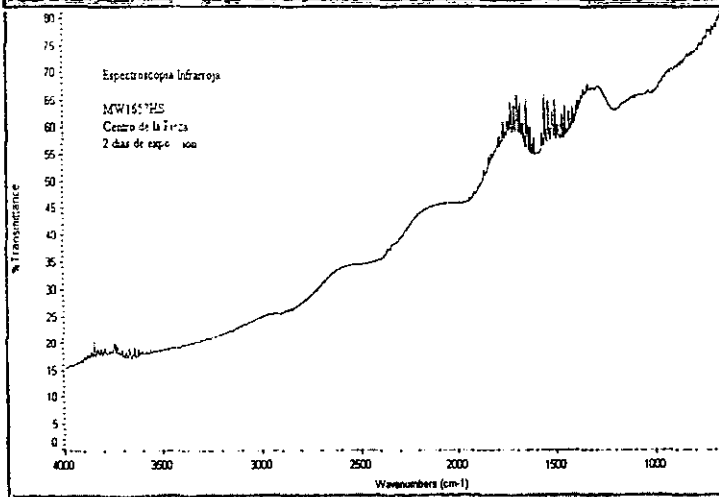
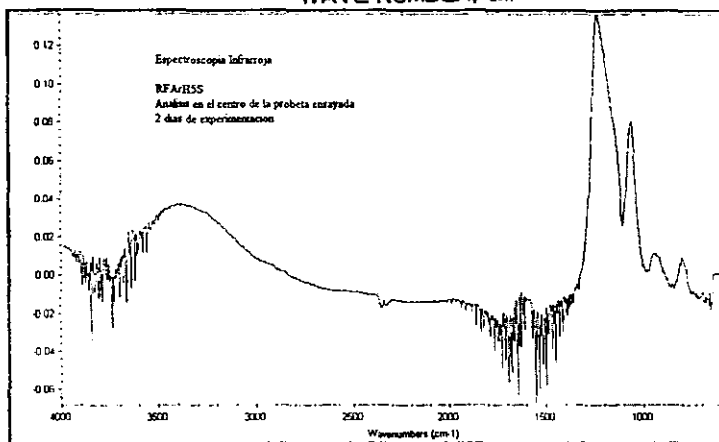
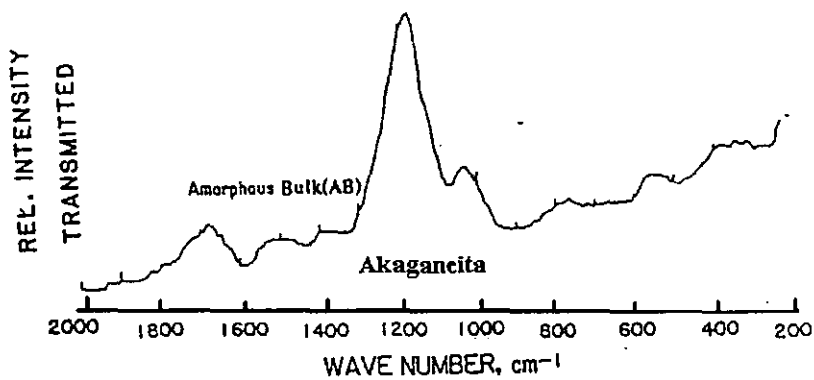
Al realizar la validación de los datos de toda la secuencia de las placas, se apreció que las componentes experimentales presentaron muy poca desviación respecto a las componentes calculadas, por tal motivo al momento de presentar los resultados se escogieron entre todas las muestra solo un día al azar, para que demostrara que realmente la señal de respuesta del sistema fue clara (limpia).

Como se puede ver en las gráficas 169-172, las componentes real e imaginaria de las placas RF1004Al y MW1652HS coinciden con las mismas componentes de los resultados experimentales, lo cual quiere decir que el sistema estuvo *aislado* de cualquier perturbación ajena al sistema y que los datos experimentales corresponden a la respuesta del sistema perturbado.

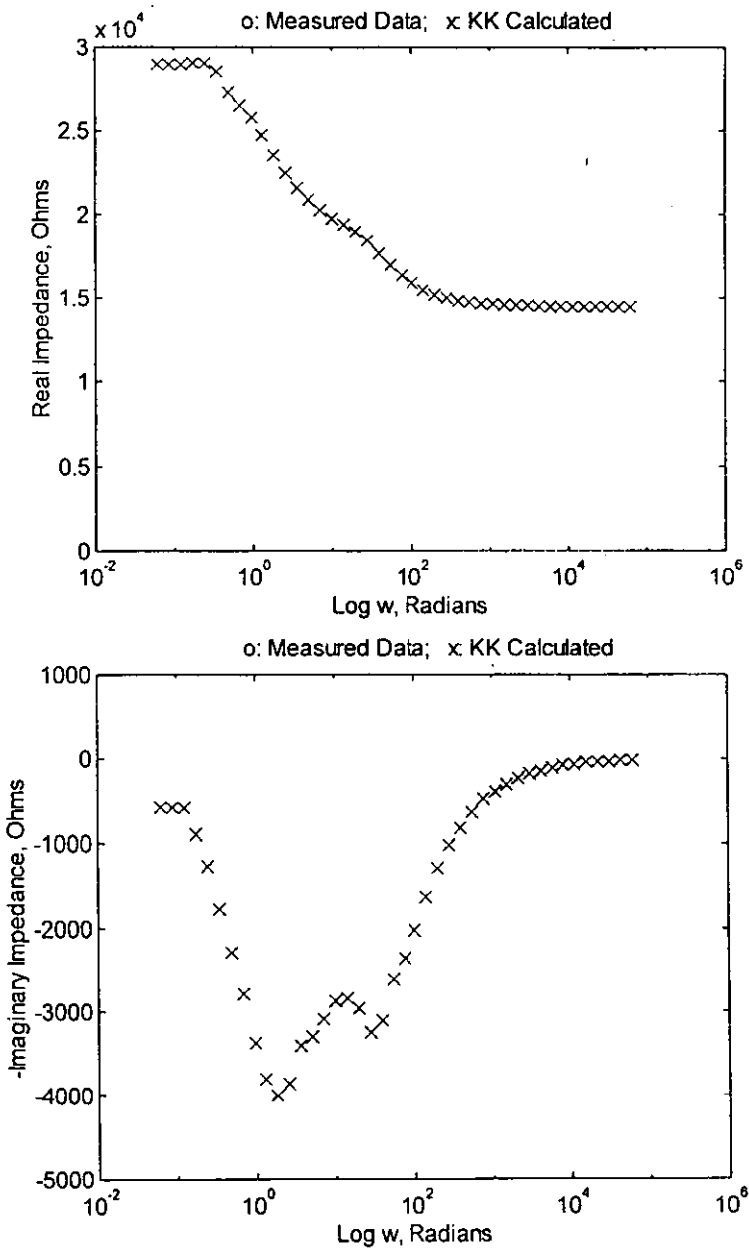
Por lo tanto ahora que se tiene la certeza de que los datos obtenidos son los que realmente corresponden al sistema, se procederá a proponer los mecanismos de reacción.



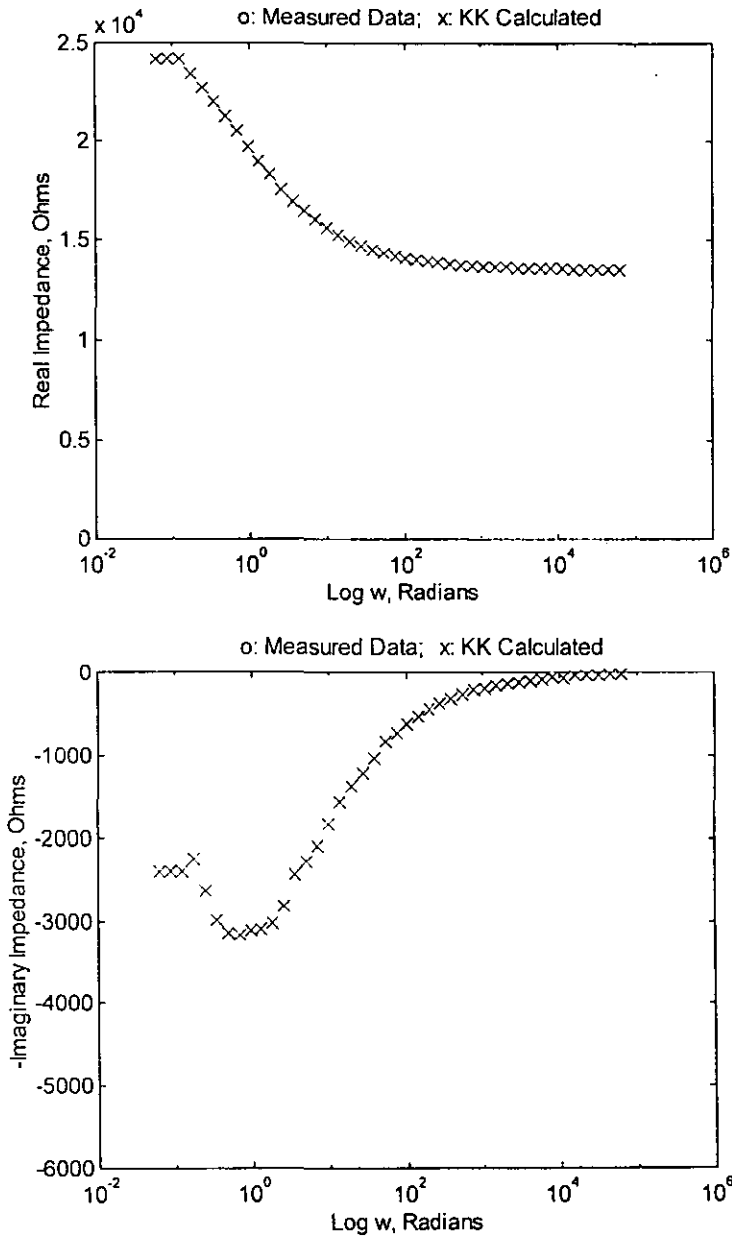
Gráfica, No. 155(a) y 155(b). Análisis del producto de corrosión sobre la superficie de las placas RFArH5 Al (a) y Bare Al (b) con un tiempo de experimentación de 21 y 7 días respectivamente



Gráfica, No. 156(a) y 156(b). Análisis del producto de corrosión mediante RAIR de la placa RFArH5S (a) y MW1652HS (b) con un tiempo de duración de 2 días de experimentación



Gráficas: 157 y 158. Validación de los datos experimentales de la componente imaginaria de los datos de impedancia, de la placa RF1004 AI del día 42



Gráficas: 159 y 160. Validación de los datos experimentales de la componente imaginaria de los datos de impedancia, de la placa RF1004 Al del día 42



### III.6 Mecanismos de Reacción

#### III.6.1. Aluminio

Como se ha mencionado con anterioridad, los productos de corrosión identificados sobre las placas de aluminio y de acero mediante la técnica de espectroscopia infrarroja son un hidróxido de aluminio llamado *Pseudobohemita* y un hidroxicloruro de hierro llamado *Akaganeíta*.

El objetivo de esta investigación no es el de caracterizar a los productos de corrosión formados, ya que primordialmente el fin ha sido el de analizar el tipo de recubrimiento depositado en dichas placas cuando este se ha depositado en dos tipos de reactores diferentes, sin embargo para poder seguir en esta investigación y llegar a construir un modelo eléctrico que simule el comportamiento de todo el sistema involucrado, es necesario introducir aspectos generales de la formación de dichos hidróxidos para poder asociar mecanismos de formación y de reacción con los correspondientes circuitos eléctricos que construyan el modelo final esperado, por ello se hace una introducción somera de las condiciones de formación de ambos compuestos.

La pseudobohemita toma lugar en una secuencia de reacción compleja durante una oxidación anódica que produce una capa de óxido con propiedades únicas (eléctricas) respecto a todos los hidróxidos de aluminio formados.

La pseudobohemita es el producto cristalino inicial del envejecimiento de los hidróxidos amorfos precipitados de aluminio, tal secuencia se muestra en la Figura 14. Este hidróxido contiene más agua que otros subproductos formados, como la bohemita ( $\text{AlOOH}$ ).

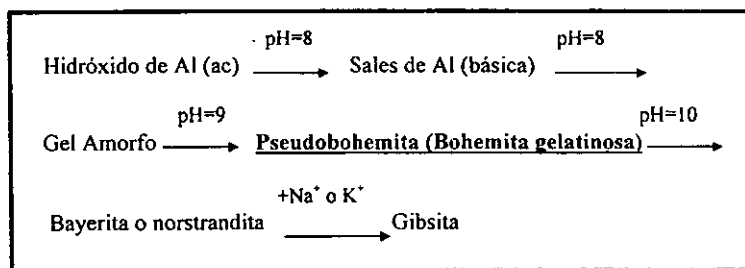
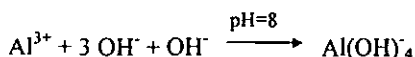
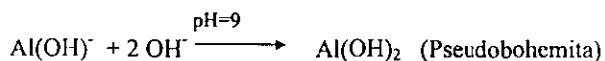
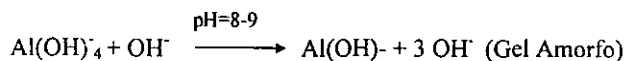


Fig. 14. Secuencia de Formación de la Pseudobohemita

Por lo tanto la secuencia de las reacciones que tuvieron lugar en la muestra de aluminio son:



Las especies disueltas de aluminio estables en soluciones moderadas ácidas y básicas son los iones de  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  y los iones de  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  respectivamente, por lo tanto esta última, al cambiar el pH, el hidróxido se vuelve inestable y como consecuencia se disocia.



El producto amorfo (gel) inicial, puede ser obtenido por neutralización de soluciones salinas de aluminio disuelto en solución por aluminio amalgamado o por hidrólisis de un óxido alcalino de aluminio. Este hidróxido tiene una relativa solubilidad, así que una solución en equilibrio con esta fase amorfa estará supersaturada con la presencia de cualquier fase cristalina presente. De hecho a temperatura ambiente esta estructura amorfa puede ser retenida en o abajo de pH 7. A mayores pH la fase cinéticamente accesible es la pseudobohemita<sup>23</sup>.

El mecanismo de formación de este producto gelatinoso<sup>23</sup> ha estado en discusión por muchas investigaciones de diferentes autores, sin embargo la teoría en que mayor concuerdan es que la pseudobohemita se forma por mecanismos de *polimerización - condensación*.

La pseudobohemita se manifiesta en el sistema Al-H<sub>2</sub>O tanto a bajas como a altas temperaturas, donde las propiedades en ambos casos difieren enormemente, siendo la propiedad más notable entre las dos la **alta porosidad** de las películas a bajas temperaturas; por ello la sucesiva formación de este hidróxido mientras la muestra se encuentre inmersa en solución.

Cuando el tiempo de exposición del sustrato metálico es muy prolongado, la pseudobohemita rápidamente alcanza un espesor límite y mantiene este espesor durante toda la prueba, dando lugar a la precipitación de otro hidróxido llamado **Bayerita**, por lo tanto es muy común encontrar ambas fases simultáneamente, presentándose esta última en forma de cristales que están siempre en contacto con la solución.

Dentro de la cinética de formación de este hidróxido se presentan tres etapas:

1. *Tiempo de Inducción.* El periodo de inducción se asocia con la formación de una nueva fase, este tiempo de inducción para la hidrólisis del óxido de aluminio debe involucrar una penetración de protones al óxido de aluminio, una hidrólisis, y/o agua para formar una nueva entidad soluble.
2. *Periodo Inicial de Crecimiento Rápido.* En esta etapa se presenta una disolución acompañada por la precipitación simultánea de un óxido soluble hidratado. Esta capa de óxido se deposita por medio de partículas de hidróxido soluble que posteriormente se transforman a pseudobohemita.

La cinética de esta etapa de crecimiento puede entenderse como un caso bidimensional de formación de capa, i.e. la disolución paulatina dispersada sobre la superficie. Una nucleación lenta aleatoria seguida por un crecimiento normal bidimensional puede entenderse a partir de la ley de energía  $\Delta W \propto (t-t_0)^n$  donde W es el peso ganado ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ), t es el tiempo a determinado momento de crecimiento,  $t_0$  es el tiempo de inducción (min) donde se registra un cambio de peso (capa) y n es el coeficiente relacionado a la temperatura de transformación (n=1 a 100 y a 70 C, n = 3/2 a 60 C, n = 3 a 50 C etc..).

3. *Periodo lento de Crecimiento.* El peso de la capa depositada durante la etapa anterior se incrementa a medida que decrece la temperatura de reacción. Pero a todas las temperaturas, existe un punto crítico donde se presenta una relativa transición de crecimiento lento, caracterizada por la relación:  $\Delta W \propto (t-t_0)^{1/3}$ . Por lo tanto la velocidad de depositación decrece rápidamente más aún que en el caso de la difusión gobernada por la ley parabólica de crecimiento:  $\Delta W \propto t^{1/2}$ .

### III.6.2. Acero

El Acero al tener solo dos estado de oxidación, se podría pensar que los productos de corrosión que este pudiera formar bajo un ambiente agresivo serían simples y fáciles de analizar. Sin embargo, el metal, al estar presente en un medio corrosivo, la morfología de los productos de corrosión no se limita con los dos tipos de óxidos convencionales conocidos, sino que exhibe una gran variedad tanto de óxidos como de hidróxidos, variando sus características dependiendo del agente corrosivo que esté presente.

Algunos compuestos son asociados con una corrosión acelerada cuyas composiciones son inciertas y sus mecanismos inexactos.

En el caso de ambientes marinos o en condiciones con altas concentraciones de cloruros como es el presente trabajo, es común encontrar una serie de reacciones que desembocan a un producto final característico de este medio. La presencia de  $\beta$ -FeOOH\* (akaganeita<sup>24</sup>) es el hidróxido común estable del hierro (acero) cuando se expone a este tipo de ambiente corrosivo, donde los OH<sup>-</sup> son reemplazados por iones cloruros (Cl<sup>-</sup>) a bajos pH, ya que si se disminuye la acidez este compuesto cambia a  $\alpha$ -FeOOH (goetita) o a hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

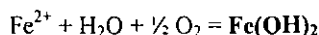
La corrosión del hierro en solución de cloruros comienza con la formación de un hidróxido ferroso por la reducción del oxígeno y la oxidación del hierro. Posteriormente, la oxidación se manifiesta por medio de diferentes compuestos producto de la herrumbre formada.

La Akaganeita ( $\beta$ -FeOOH) es conocida como un compuesto alotrópico  $\beta$  del oxihidróxido de hierro (FeOOH) formado en condiciones alcalinas, el cual contiene iones cloruro ó fluoruros. El análisis químico llevado a cabo por Weiser y Milligan<sup>25</sup> muestra que la relación  $X = Cl/Fe$  para formar este compuesto varía entre 0.022 y 0.209. La akaganeita es obtenida por la oxidación de un precipitado de hidróxido ferroso (Fe(OH)<sub>2</sub>) para altos valores de  $R = [Fe^{2+}]/[OH^-]$ , típicamente para  $R \geq 3$ .

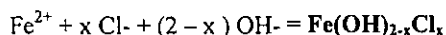
Cuando la concentración de Cl<sup>-</sup> es igual a 4 mol/l, entonces  $R = 4.5$  y la akaganeita puede considerarse como un producto de corrosión proveniente de un medio altamente clorurado.

Los mecanismos de las reacciones desarrolladas para producir akaganeita son bien conocidos y la secuencia general es la siguiente:

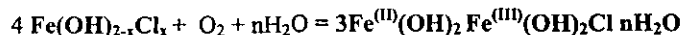
- >> El primer producto de corrosión formado por la presencia de Cl<sup>-</sup> en una solución alcalina da como resultado el Fe(OH)<sub>2</sub>



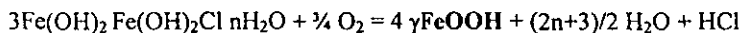
- >> Sin embargo este producto no es estable a valores de  $R=0.9$  y precipita como hidroxiclورو ferroso Fe(OH)<sub>2-x</sub>Cl<sub>x</sub>, así que la reacción de precipitación de este compuesto es:



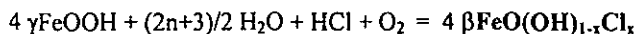
- >> Cuando R varía de  $1.5 \geq R \geq 0.54$ , un compuesto ferroso-férrico llamado herrumbre verde 1, (GR1) es formado en la etapa inicial de la oxidación del hierro, teniendo como fórmula química,  $3Fe^{(II)}(OH)_2 Fe^{(III)}(OH)_2 Cl nH_2O$



- La subsecuente oxidación del GR1 forma la llamada **Lepidocrocita** la cual forma simultáneamente ácido clorhídrico, lo cual explica la corrosión localizada de los aceros en ambientes marinos, la fórmula química es:  $\gamma\text{FeOOH}$



- Cuando la relación R aumenta i.e.  $R \geq 3$ , el oxihidróxido férrico,  $\beta$ -akaganeita, aparece como el nuevo y último producto de formación, cuya fórmula química final es  $\beta\text{FeO}(\text{OH})_{1-x}\text{Cl}_x$



La relación X no se puede generalizar, ya que depende de las condiciones (temperatura, presión y concentración) de operación del sistema corrosivo.

### III.7. Zview

#### III.7.1. Acero

Como se ha mencionado, el empleo de circuitos eléctricos que expliquen y simulen los procesos de degradación y corrosión del sistema es debido a que su analogía eléctrica permite caracterizar y entender de una mejor manera lo que sucede en el proceso global.

La simulación por circuitos eléctricos es el resultado final de esta investigación, ya que ésta surge cuando el sistema corrosivo se ha discretizado y se ha conocido la secuencia de reacciones que dan lugar al producto final o en el caso de esta investigación el producto de corrosión final identificado.

Cualquier sistema electroquímico bajo estudio puede representarse mediante un circuito eléctrico, como se presentó en la Fig. 3 de las bases teóricas de impedancia electroquímica. Este circuito eléctrico en paralelo se puede desglosar como una secuencia de circuitos en serie que representen cada parte del sistema; a este tipo de series se les conoce como **modelos de líneas de transmisión**<sup>o</sup> como lo establece Levie<sup>6</sup> en su análisis matemático basándose en la presencia de un poro en una fase conductora infinita.

En este tipo de arreglo, a cada circuito equivalente que forma parte de la serie de línea de transmisión se le asocia una reacción correspondiente, dependiendo de la secuencia correspondiente del análisis experimental.

En el caso del acero, como se vio anteriormente, el producto de corrosión final a lo largo de toda la prueba experimental es el resultado de la secuencia de 6 reacciones en serie que por propiedades eléctricas intrínsecas, cada producto de corrosión formado posee un valor característico de *capacitancia*\* y de *resistencia*.

Por lo tanto el sistema completo a considerar en el caso de las probetas de acero es el siguiente:

Resistencia del electrolito ( $R_w$ )	$R_w$
Etapa de formación (5ª): $\beta\text{FeO}(\text{OH})_{1-x}\text{Cl}_x$	(1er circuito:R1-C1)
Etapa de formación (4ª): $\gamma\text{FeOOH} + (2n+3)/2 \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	(2do circuito:R2-C2)
Etapa de formación (3ª): $\text{Fe}^{(II)}(\text{OH})_2 \text{Fe}^{(III)}(\text{OH})_2\text{Cl} n\text{H}_2\text{O}$	(3er circuito:R3-C3)
Etapa de formación (2ª): Precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dando el producto: $\text{Fe}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$	(4to circuito:R4-C4)
Etapa de formación (1ª): $\text{Fe}(\text{OH})_2$	(5to circuito:R5-C5)
Etapa Inicial: Recubrimiento	(6to circuito:Rpo-Cf)
Etapa Inicial: Metal	(7to circuito:R <sub>T</sub> -C <sub>d</sub> )

<sup>o</sup> También este tipo de circuitos eléctricos ha sido extensivamente estudiado por investigadores como D. D. Macdonald<sup>26,27</sup> y colaboradores.

\* Cada película formada en la secuencia de reacciones posee de forma intrínseca propiedades térmicas, eléctricas, químicas y físicas

Como se puede observar, el número total de circuitos en serie a considerar es de 7, tal y como se muestra en la Fig. 15

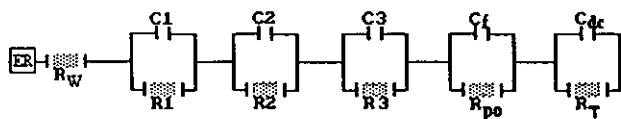


Fig. 15. Serie de circuitos eléctricos que simulan el mecanismo de corrosión y de degradación del polímero depositado en el acero

El resultado de la simulación del acero se presenta de la gráfica 161 a la gráfica 164. Tan solo se presentan algunos resultados ya que el objetivo de la simulación es verificar que realmente el circuito propuesto esté describiendo el proceso bajo estudio, por ello se escogieron algunos resultados para comprobar tal aseveración.

### III.7.2. Aluminio

De la misma forma en que se hizo el análisis para el acero también se hizo para el caso del aluminio, y la probeta escogida para hacer la simulación fue la RF1004Al la cual duró 50 días. Los resultados de la simulación se presentan de la gráfica 165-172.

Nuevamente basándose en los mecanismos de reacción identificados en la sección anterior es posible construir el siguiente sistema.

Resistencia del electrolito	( $R_w$ )	$R_w$
Etapa de formación ( $3^a$ ):	$Al(OH)_2$	(1er circuito: $R_1-C_1$ )
Etapa de formación ( $2^a$ ):	$Al(OH)$	(2do circuito: $R_2-C_2$ )
Etapa de formación ( $1^a$ ):	$Al(OH)_4$	(3er circuito: $R_3-C_3$ )
Etapa Inicial: Recubrimiento		(4to circuito: $R_{po}-C_f$ )
Etapa Inicial: Metal		(5to circuito: $R_t-C_{dc}$ )

Como se puede observar en la Fig. 16 el número de circuitos involucrados en el proceso es de 5, los cuales corresponden con el modelo que simula dicho comportamiento mostrado en la Fig. 17 del software Zview, el cual toma en consideración los 5 circuitos eléctricos previamente establecidos.

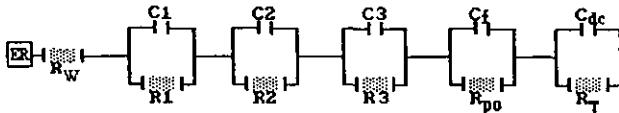


Fig. 16. Serie de circuitos eléctricos que simulan el mecanismo de corrosión y de degradación del polímero depositado en el aluminio

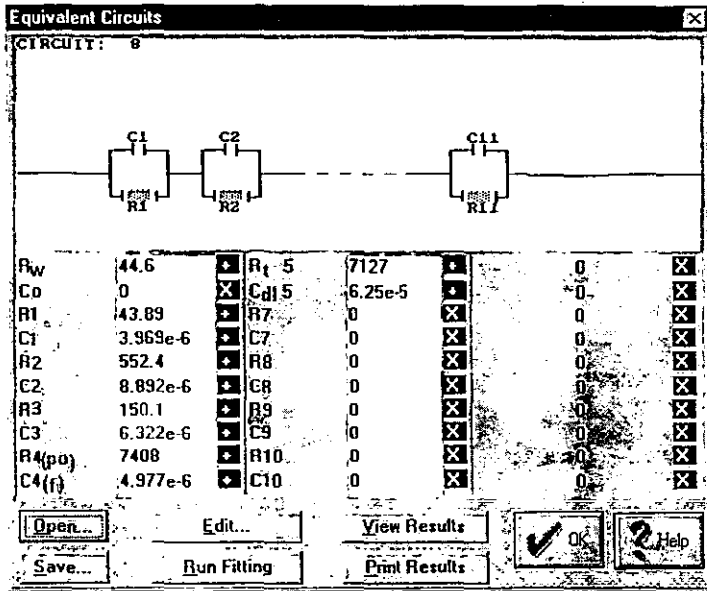
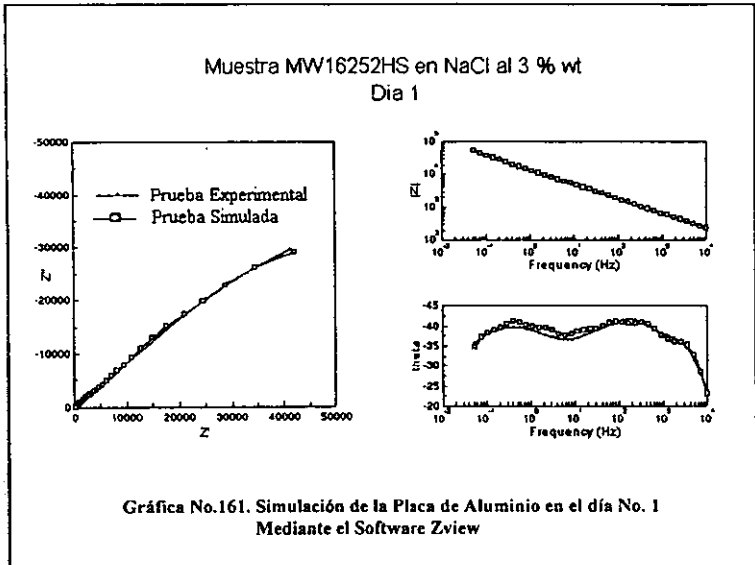


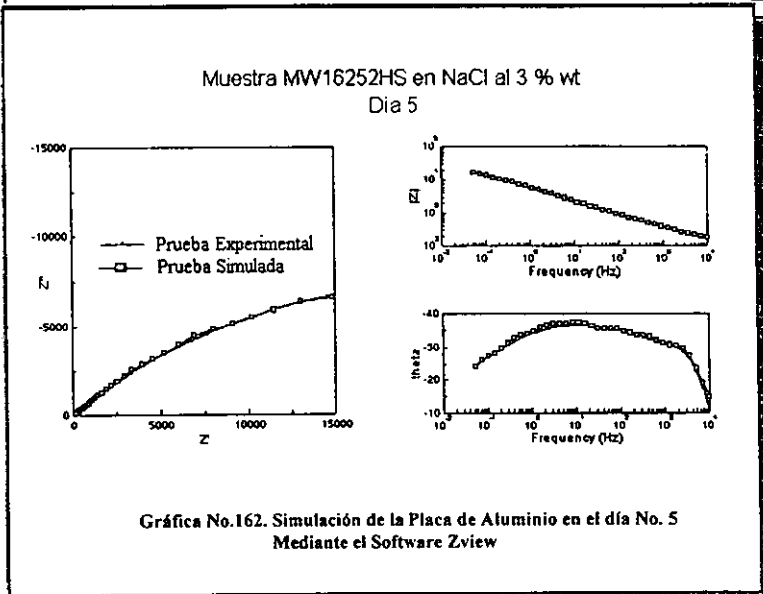
Fig. 17. Diagrama que presenta la serie de circuitos que simulan el comportamiento del proceso de degradación y corrosión de la placa de aluminio en cloruro de sodio con el software Zview

Como se puede observar en la simulación realizada por el software Zview, los modelos propuestos en base a los mecanismos de reacción identificados se acoplan de una manera muy precisa con los resultados obtenidos de las pruebas de impedancia, por lo tanto el circuito equivalente propuesto está definido de manera correcta tanto para el Aluminio como para el Acero.

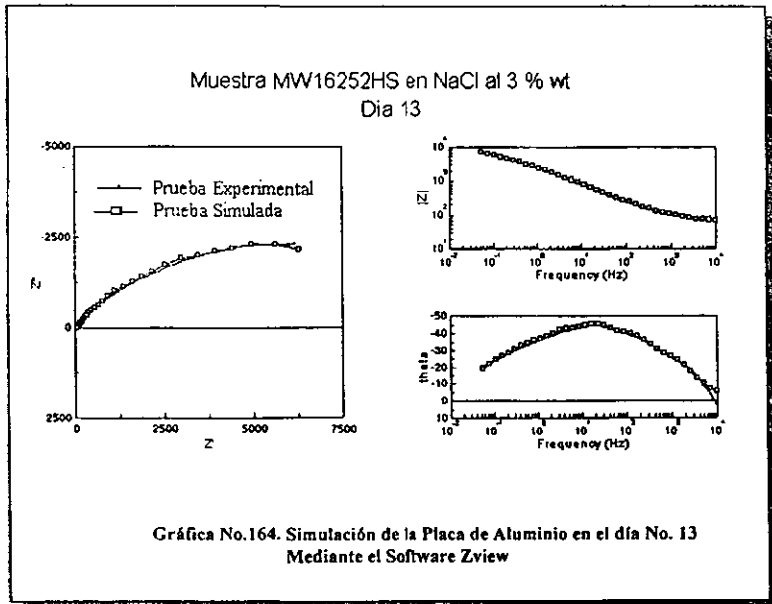
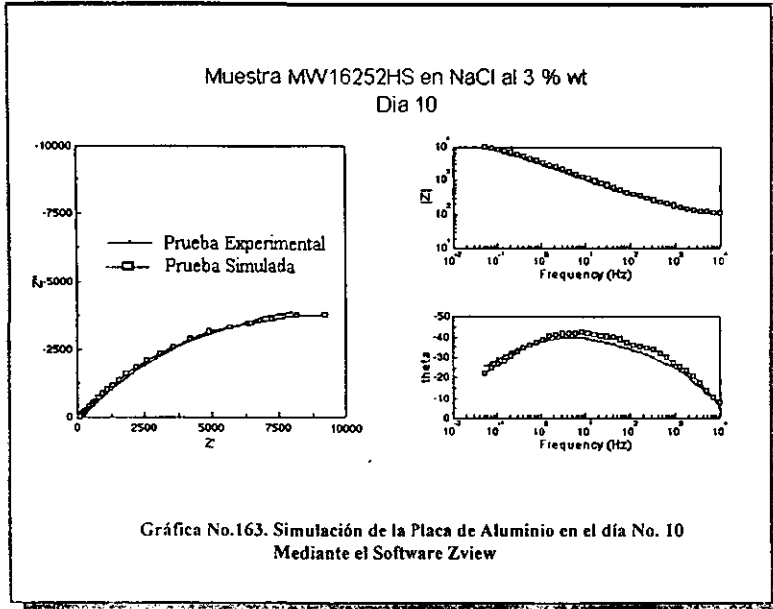


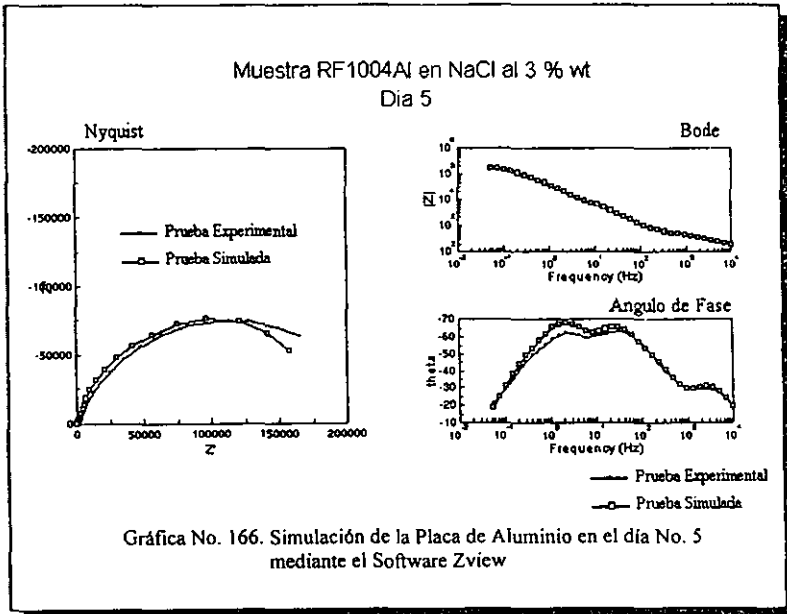
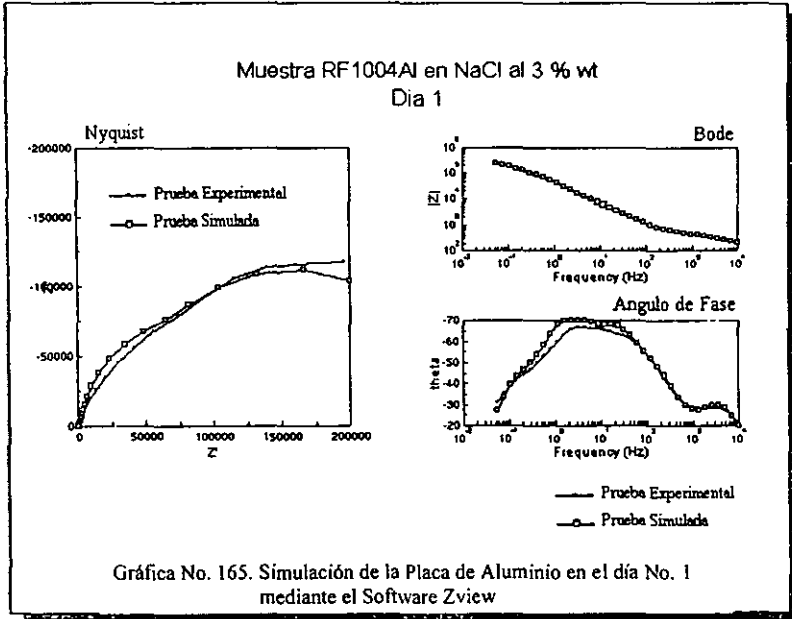


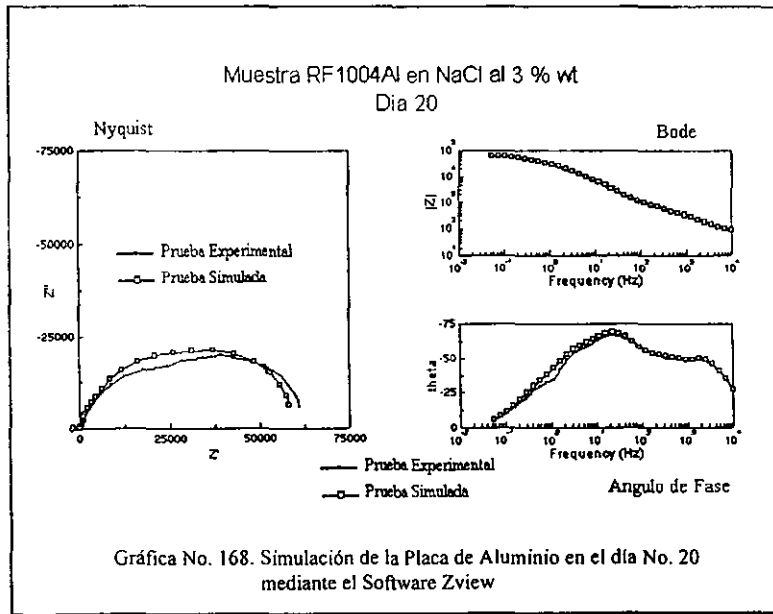
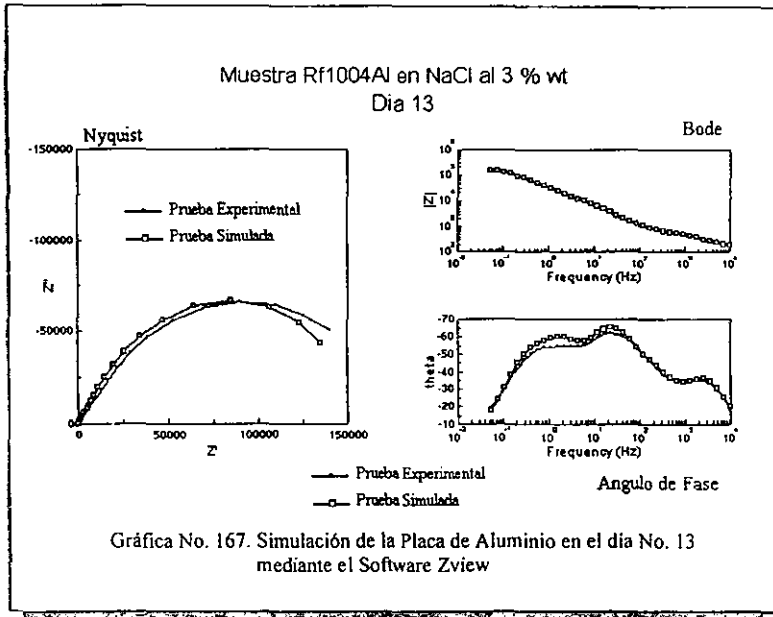
Gráfica No.161. Simulación de la Placa de Aluminio en el día No. 1  
Mediante el Software Zview

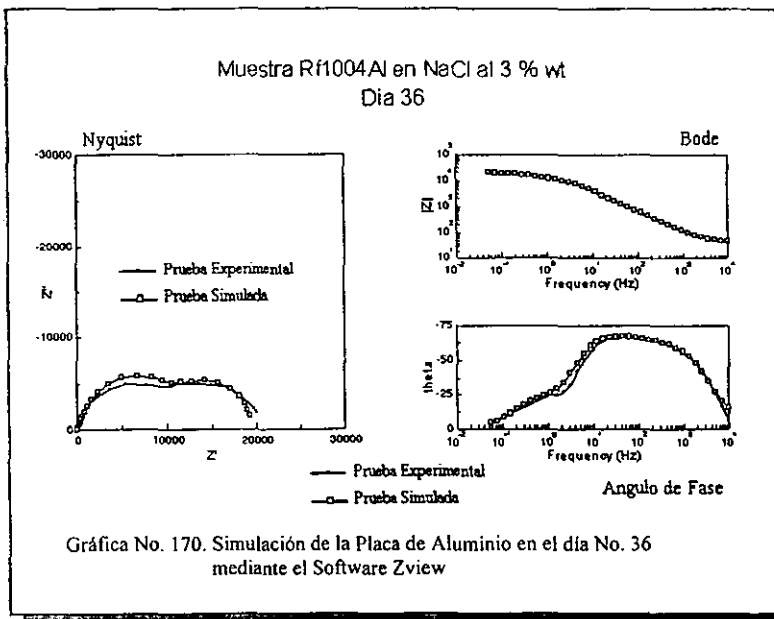
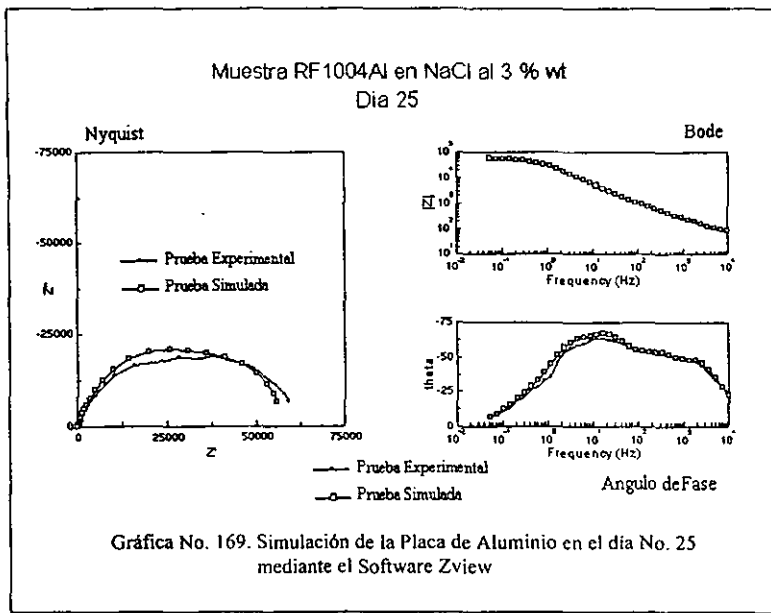


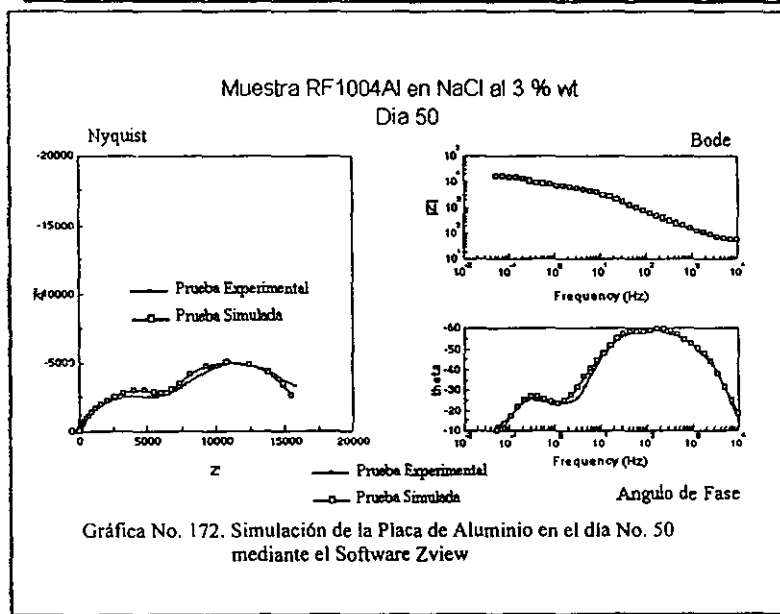
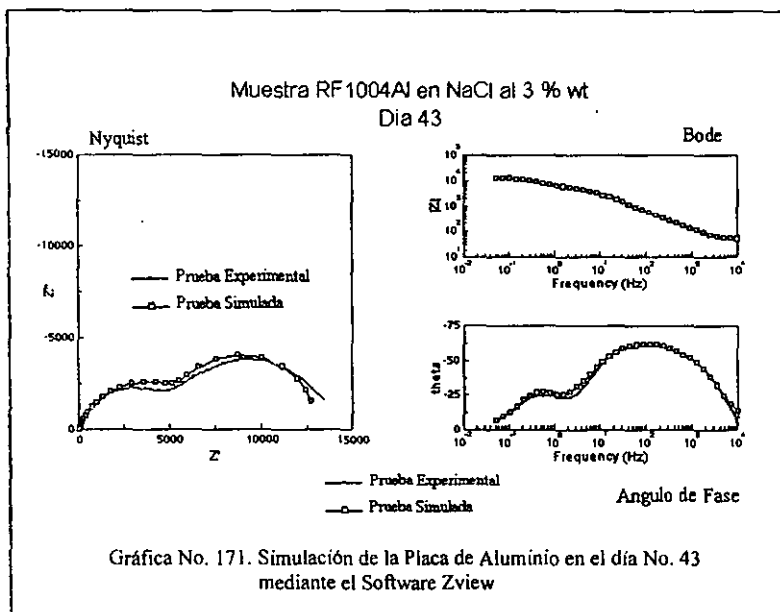
Gráfica No.162. Simulación de la Placa de Aluminio en el día No. 5  
Mediante el Software Zview











---

---

CAPÍTULO IV

“VALIDACIÓN DE  
RESULTADOS”

---

---

## IV. Validación de Resultados

En los resultados anteriormente presentados se han propuesto tanto mecanismos de reacción, como circuitos eléctricos que simulan el comportamiento experimental de la técnica de Impedancia Faradaica.

Sin embargo, surgen dos interrogantes a este análisis de resultados.

- ¿Cómo asegurarse que realmente la secuencia de los mecanismos de reacción propuesto es el que se obtuvo en las placas metálicas?
- ¿Con qué certeza aseguro que la línea de transmisión encontrada realmente es el circuito eléctrico que simule el comportamiento de las especies depositadas en las placas metálicas, así como el comportamiento del recubrimiento y del sustrato metálico?

### III.8.1. Acero y Aluminio

Para contestar estas preguntas simultáneamente se debe de recurrir precisamente a los valores obtenidos de la simulación eléctrica y comparar dichos valores con los reportados en la literatura o en su defecto observar si realmente el comportamiento es consistente y sobre todo si tienen sentido físico tales valores:

- ⇒ En esta investigación se encontró que los recubrimientos son porosos y además que las especies depositadas sobre el Aluminio y el Acero también son porosas. Si tal aseveración es correcta entonces se tienen las siguientes hipótesis:
1. La velocidad de corrosión de las placas metálicas al principio debe ser muy pequeña y a medida que pasa el tiempo la velocidad de corrosión ligeramente debe aumentar ya que el metal se sigue corroyendo.
  2. Los valores de capacitancia de los productos de corrosión, del recubrimiento y del sustrato metálico deben de aumentar con el paso del tiempo debido a la absorción de agua y en algún momento dado permanecer constante, ya que la especie formada o el recubrimiento se encontrarán completamente hinchados debido a esa misma agua absorbida.
  3. Desde un principio (día 1) la simulación fue llevada a cabo con todos los circuitos propuestos, lo cual indica que las especies encontradas se formaron desde el momento de inmersión y esto debe reflejarse con las constantes de tiempo de cada especie las cuales deben ser extremadamente pequeñas.

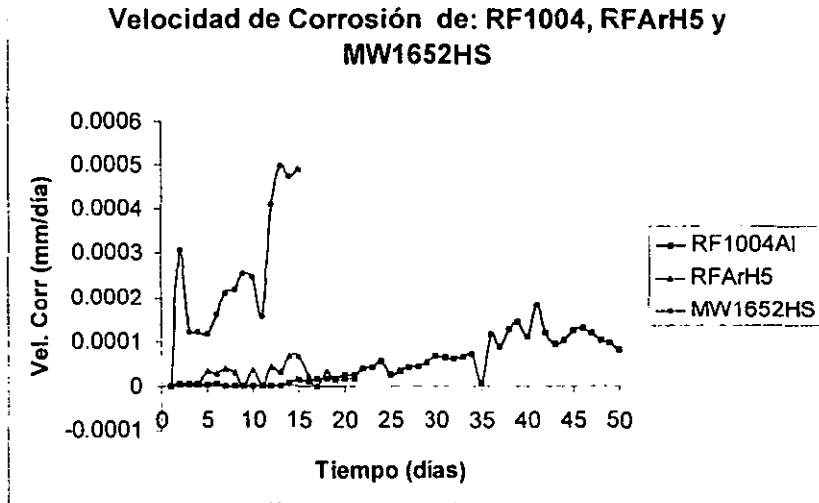


4. La resistencia del electrolito debe disminuir a medida que pasa el tiempo ya que al formarse productos de corrosión, se encuentran en la solución más especies que ayudan a la conductividad del electrolito.

Como se puede apreciar en la gráfica No. 173, realmente la velocidad de corrosión es muy pequeña y a medida que pasa el tiempo se puede observar que aumenta ligeramente sobre todo en la placa de acero.

Observando nuevamente la fotografía (macroscópica) de la placa de acero se puede notar que la corrosión presentada es considerable al final del ensayo, lo cual de alguna forma concuerda con la velocidad de corrosión presentada.

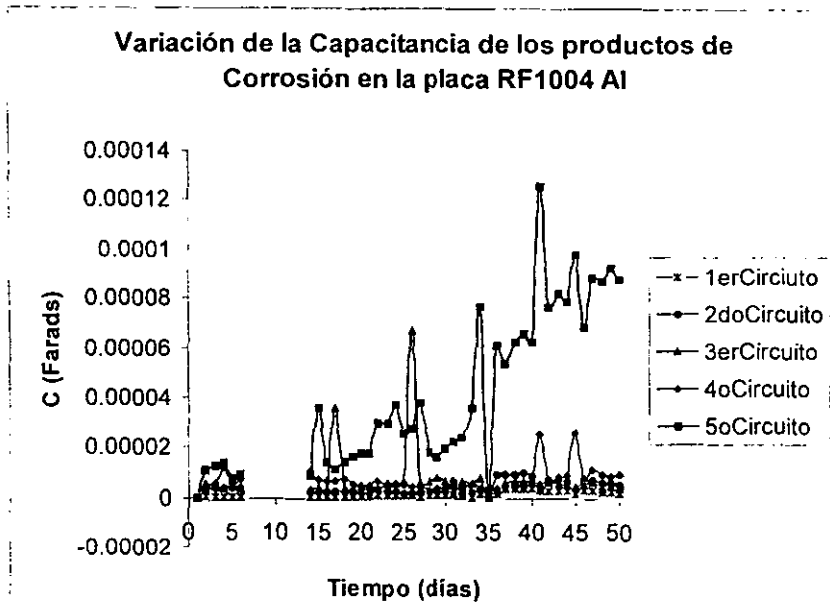
Este resultado concuerda con la hipótesis anteriormente mencionada.



Gráfica No. 173. Variación de la velocidad de corrosión en NaCl de las placas RF1004, RFArH5 y MW1652HS a lo largo de la prueba experimental

En la gráfica No. 174 y No. 175 se presentan las dos probetas de aluminio. Se escogieron estas dos probetas por el largo tiempo de duración, ya que de esta forma se cuantifica mejor el cambio de la capacitancia de todo el sistema.

Se puede apreciar que en la gráfica No. 174 el cambio del valor de capacitancia se incrementa con el tiempo, este cambio es muy ligero en los circuitos 1-4, presentando ligeros saltos en el circuito No. 4 correspondiente al comportamiento del recubrimiento. En el caso del circuito 5, correspondiente al sustrato metálico los valores de capacitancia son muy altos comparados con los demás circuitos ( $\approx 1 \text{ E-04}$ ).



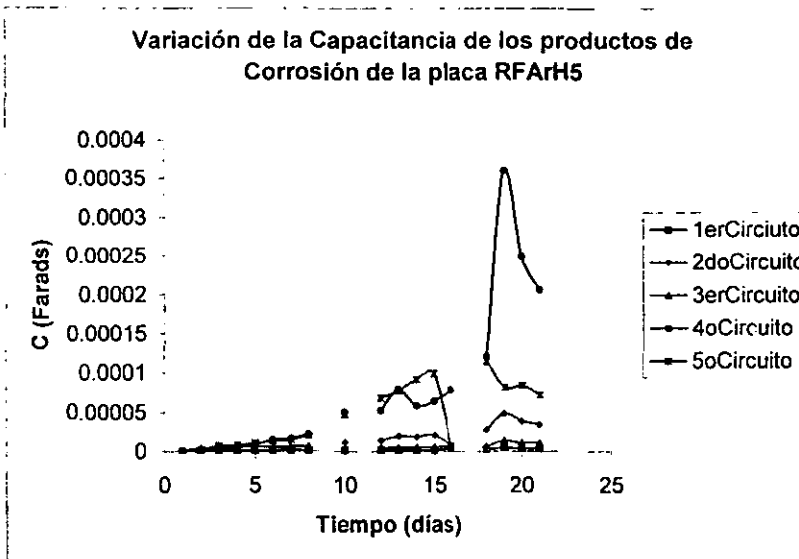
Gráfica No. 174. Variación de la Capacitancia en NaCl de las placas RF1004 y RFArH5 a lo largo de la prueba experimental

En especial, el comportamiento del 5° circuito concuerda con la teoría electroquímica, ya que los valores de capacitancia de la doble capa deben ser alrededor de  $1 \text{ E-}05 \text{ F} - 1 \text{ E-}03 \text{ mF}$  y sobre todo debe ser mayor que la capacitancia de las especies presentes. Para corroborar este comportamiento se presenta la gráfica No. 175 correspondiente a la placa RFArH5.

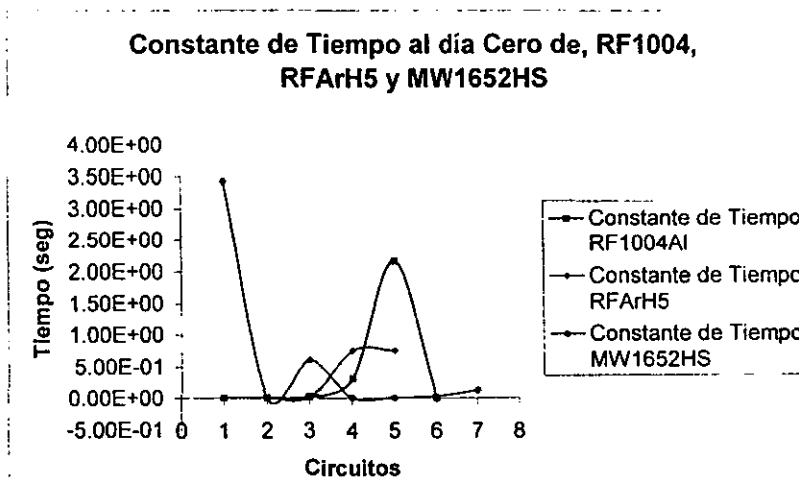
En la hipótesis No. 3 se comenta de la rapidez de formación de los productos de corrosión, por lo tanto las constantes de las especies presentadas en los sustratos metálicos se muestra en la gráfica No. 176.

Se observa que la rapidez de formación de las especies reaccionantes en las tres muestras es de orden de segundos y en algunos casos (1eros circuitos) menor de un segundo. También la rapidez del proceso que representa al sustrato metálico es muy pequeña.

Por lo tanto el simular la respuesta de impedancia desde el inicio como la combinación de todos los circuitos eléctricos propuestos no parece incorrecta.



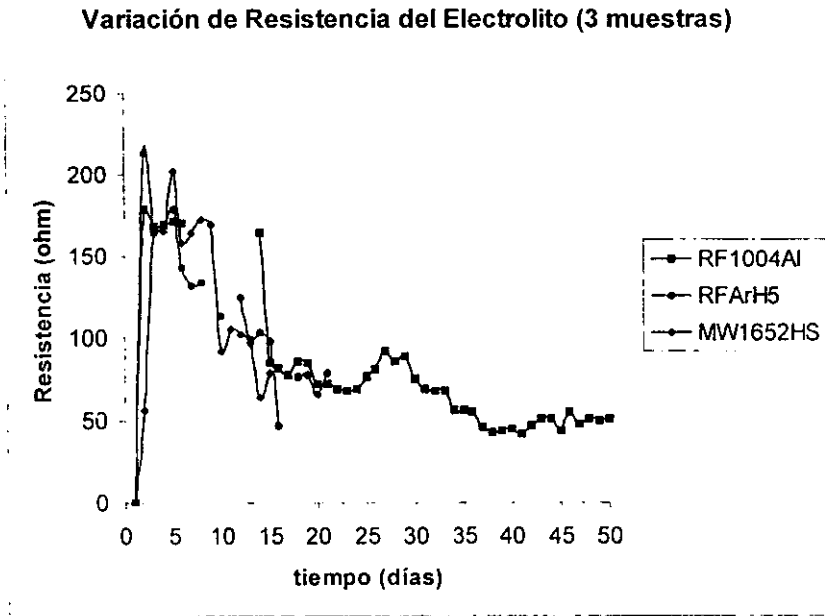
Gráfica No. 175. Variación de la Capacitancia en NaCl de las placas RF1004 y RFArH5 a lo largo de la prueba experimental



Gráfica No. 176. Variación de la constante de tiempo en NaCl de las placas RF1004 y RFArH5 a lo largo de la prueba experimental

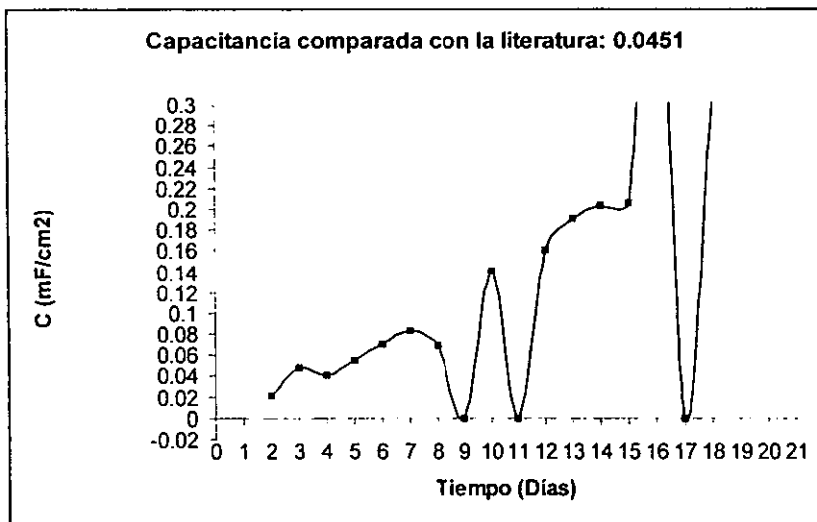
Y finalmente se presenta en la gráfica No. 177 la variación de la resistencia del electrolito ( $R_{\Omega}$ ) de las tres muestras.

Se puede observar que la tendencia en los tres casos es descendente y sobre todo que el comportamiento es muy similar.



Gráfica No. 177. Variación de la resistencia del electrolito en NaCl de las placas RF1004 y RFArH5 a lo largo de la prueba experimental

Adicionalmente, basado en la literatura referencia 23 (pp:239-241), se ha encontrado un valor característico de capacitancia ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) para los óxidos de aluminio. Este valor es de 0.0451, sin embargo este valor corresponde a un óxido completamente seco y comparado con los resultados obtenidos en los primeros días el orden de magnitud realmente corresponde (gráfica No. 178), pero a medida que el óxido va absorbiendo agua el valor aumenta considerablemente.



Gráfica No. 178. Variación de la Capacitancia de la muestra RFArH5 correspondiente al último óxido formado (Pseudobohemita) comparado con el valor reportado en la literatura

Por lo tanto se puede decir que el análisis presentado a partir de los datos obtenidos de la simulación eléctrica, con el modelo de la línea de transmisión propuesta es confiable y puede representar el comportamiento tanto de las especies depositadas como el comportamiento del recubrimiento y del sustrato metálico.

---

---

CAPÍTULO V

“CONCLUSIONES”

---

---

## V. Conclusiones

- En el presente trabajo se ha demostrado la presencia de porosidad del recubrimiento tanto en las muestras de Aluminio como en las de Acero por medio de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Faradaica.
- La formación de los productos de corrosión sobre las superficies metálicas dan lugar a la continua degradación del polímero así como a la corrosión del metal debido a que su morfología es porosa y permeable.
- El depósito del recubrimiento usando el Reactor de Microondas produce heterogeneidades en el polímero que afectan a la resistencia a la corrosión y la degradación del sistema bajo estudio.
- El uso del Reactor de Frecuencia ha demostrado mayor eficiencia en la deposición del polímero a pesar de las pequeñas variaciones de espesor obtenidas durante el proceso.
- El empleo de la celda auxiliar electroquímica por medio del sistema de presión utilizado, induce la presencia de corrosión tipo Crevice en la periferia de la superficie ensayada, acelerando el proceso de degradación del substrato metálico.
- Los resultados de ambas celdas electroquímicas no son comparables debido al diseño y las condiciones de operación. La celda EGG & Parc acelera el proceso de corrosión debido a la alta densidad de corriente sobre la superficie del electrodo de trabajo, mientras que en el caso de la celda auxiliar el diseño vertical de ésta impide el contacto directo con el aire de la superficie induciendo de alguna forma un mecanismo controlante del sistema, el  $O_2$ .
- La analogía eléctrica encontrada con el proceso de simulación se apega directamente con los productos de corrosión identificados sobre las superficies metálicas.
- El empleo de las técnicas de Impedancia Faradaica así como de ruido electroquímico han demostrado ser herramientas de gran utilidad en el estudio de polímeros depositados sobre substratos metálicos. La sensibilidad del ruido electroquímico permite hacer un seguimiento de cada cambio registrado en el sistema sobre todo en corrosión localizada.
- Una desventaja de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es que no propone mecanismos de reacción, tan solo identifica los procesos que se están llevando en el sistema de manera general

---

---

CAPÍTULO VI

“BIBLIOGRAFÍA”

---

---



## VI. Referencias

1. Javier Ávila y Juan Genescá, "*Más allá de la herrumbre, Vol. I. (La lucha contra la corrosión)*", pp. 30-32 (1989).
2. Metals Handbook, Volume 15, "*Corrosion*" Ninth Edition ASTM International (1987).
3. Hernández Gallegos Hugo, "*Trabajo Monográfico de Actualización*", tesis de licenciatura, UNAM, FQ. pp. 1-6 (1998).
4. H.P. Schreiber, M.R. Wertheimer, and A.M. Wrobel, *Thin Solid Films*, 72, 487 (1980).
5. J.C. Rostating, F. Coeuret, J. Pelletier, T. Lagarde, and R. Etemandi, *Thin Solid Films*, 270, 48 (1995).
6. Digby D. Macdonald, "*Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Electrochemistry and Corrosion Science*", pp. 516-525, (1991).
7. K. Hladky, L.M. Callow and J.L. Dawson "*Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction*", *Corrosion Science*. Vol. 15. No.1 (1980).
8. EGG&G Princeton Applied Research, Analytical Instrument Division. "*Basis of Corrosion Measurements*", pp. 1-11, (1980).
9. R. A. Cottis and S Turgoose, "*Corrosion and Protection Centre, UMIST Electrochemical Noise Measurements, A theoretical Basis*", pp. 1-10, (1994).
10. Press, W.H.. et al, "*Numerical Recipes in FORTRAN*", (editions also available in C and Pascal, 1989).
11. R.A. Cottis, S Turgoose and J. Mendoza Flores, "*The Effects of Solution Resistance on Electrochemical Noise Resistance Measurements. A theoretical Basis*", pp. 1-12, (1994).
12. G.J. Brug, A.L. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach and J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem* 176, 275 (1984)
13. P.H. Bittelberghs and G.H.J. Broers, *J. Electroanal. Chem* 67, 155 (1976)
14. W.H. Mulder, J.H. Sluyters, "*An Explanation of Depressed Semi-Circular Arcs in Impedance Plots for Irreversible Electrode Reactions*", *Electrochimica Acta*, Vol. 33, No. 3, pp. 303-310, (1988).
15. Eliezer Braun, "*Caos, Fractales y Cosas Raras*", *La ciencia desde México*, Fondo de Cultura de México, pp. 104-116, (1996).
16. A. Le Méhauté and G. Crepy, *Solid State Ionics*. pp. 9-10, 17 (1983).
17. D. Macdonald and M. Urquidi - Mcdonald, *J. Electrochem. Soc.* 132, 2316 (1985)
18. F. J. Boerio, C. E. Taylor, S. J. Clarson, D. B. Zeik, W. J. Van Ooij, A. Sabata, presentado en ASM/ESD, "*Advanced Coatings Technology*". Conf, Chicago, II, Nov. 3 - 5, (1992).
19. F. J. Boerio and R. G. Dillingham, "*Plasma Processes for the Pre-treatment of Aluminum*", (1997).
20. Digby D. Macdonald, "*Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Electrochemistry and Corrosion Science*", pp. 571-576, (1991).

21. I. Thompson and D. Campbell, "*Interpreting Nyquist Responses From Defective Coatings on Steel Substrates*", Corrosion Science, Vol. 36. No. 1, pp. 187-198, (1994).
22. A. Raman. "*Application of Infrared Spectroscopy in the Study of Atmospheric Rust Systems*", pp. 75-83, (1987).
23. Diggle, John W. Oxides and oxide films edited by John W. Diggle. New York, M. Dekker 1972-1981, Vol 4
24. Ph. Refait, D. Rézel, J. -M. R. Génin, "*The Corrosion Products of Iron Specific to Chloride - Containinig Aqueous Media*", pp. 1122-1128, Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion Vol. 2, (1995).
25. D. Rezel and J. M. R. Genin, "*The substitution of chloride ions to OH- iones in the Akaganeite Beta Ferric Oxyhydroxide Studied by Mossbauer Effect*", Hiperfine Interactions. Vol. 57, pp. 2067-2076 (1990).
26. J. R. Park and D. D. Macdonald, Corrosion Science. Vol. 23, pp. 295 (1983)
27. S. J. Lenhart, D. D. Macdonald, and B. G. Pound, Proc. IECEC Conf., 19<sup>th</sup> San Francisco, p. 874 (1984).

---

---

CAPÍTULO VII

“APÉNDICE”

---

---

**VII: Apéndice**

**VII.1. Espectroscopia de Impedancia Faradaica (EIS)**

Esencialmente esta sección describirá aspectos del desarrollo de la formulación matemática de la Espectroscopia de Impedancia Faradaica y aspectos generales de la técnica de Espectroscopia Infrarroja.

En el capítulo 1, en la sección de impedancia en la ecuación 18 se hace referencia a  $\sigma$  como un término que está en función de las difusividades, tal y como se muestra en la ecuación 39.

$$Z_f = R_T + \sigma\omega^{-1/2} - j\sigma\omega^{-1/2} \dots\dots\dots(39)$$

Al resolver la ley de Fick bajo las condiciones especificadas y aplicando transformada de Laplace la impedancia final puede escribirse como:

$$Z_f = R_T + \left( \frac{\beta}{nFAD_o^{1/2}} - \frac{\gamma}{nFAD_R^{1/2}} \right) s^{-1/2} \dots\dots\dots(40)$$

donde

$$R_T = \left[ \left( \frac{\partial I}{\partial E} \right)_{Co,CR} \right]^{-1} \quad \beta = \frac{\left( \frac{\partial I}{\partial C_o} \right)_{E,CR}}{\left( \frac{\partial I}{\partial E} \right)_{Co,CR}} \quad \gamma = \frac{\left( \frac{\partial I}{\partial C_R} \right)_{E,Co}}{\left( \frac{\partial I}{\partial E} \right)_{Co,CR}}$$

Bajo condiciones estacionarias usando una perturbación sinusoidal, la impedancia en el dominio de frecuencias se puede obtener al sustituir  $s = j\omega$ , donde  $j = \sqrt{-1}$ . Se debe de hacer énfasis que  $j^{-1/2} = (1-j)/\sqrt{2}$  mediante el teorema de Demoivre y que aplicando esta condición a la ecuación 40 se obtiene:

$$Z_f = R_T + \frac{\beta}{nFA\sqrt{2}} - \frac{\gamma}{nFA\sqrt{2}} * (1-j) * \omega^{-1/2} \dots\dots\dots(41)$$

donde  $D_o$  y  $D_R$  son las difusividades de las especies O y R respectivamente del sistema contemplado (pág. ) y  $\omega$  es la frecuencia angular.

simplificando la expresión anterior finalmente queda la expresión No. 39 que es el motivo de esta deducción.

$$Z_f = R_T + \sigma \omega^{-1/2} - j \sigma \omega^{-1/2} \dots \dots \dots (39)$$

donde

$$\sigma = \frac{\frac{\beta}{D_o^{1/2}} - \frac{\gamma}{D_R^{1/2}}}{nFA \sqrt{2}}$$

En la ecuaciones No. 27 y No. 40 aparece el término  $R_T$ , el cual ha sido definido en ambas expresiones para cada caso, sin embargo no se ha comentado la importancia de ésta relación.

Se había mencionado que este término describe un semicírculo en el rango de altas frecuencias ( $R_T$ ), sin embargo cuando se encuentra una reacción en el potencial de equilibrio, las características corriente/voltaje pueden ser descritas por la expresión de Butler – Volmer:

$$I = I_o (e^{-b(E-E_e)} - e^{a(E-E_e)}) \dots \dots \dots (42)$$

donde  $I_o$  es la densidad de corriente de intercambio y  $E_e$  es el potencial de equilibrio. La importancia de ésta ecuación es que relaciones parámetros cinéticos con parámetros electroquímicos.

Cuando  $E \neq E_e$  la expresión anterior se vuelve más complicada, y en este caso se emplea para calcular las constantes de Tafel junto con la densidad de corriente de intercambio. Así de ésta manera se obtiene el complemento final de los parámetros cinéticos para reacciones de transferencia de carga cuasi-reversibles.

Finalmente, cuando un sistema es estudiado (cualquier reacción electroquímica) bajo condiciones de difusión semi-infinita, es muy común emplear algunas contribuciones de tipo convectivo (burbujeo, agitación, disco rotatorio, cilindro rotatorio principalmente) para eliminar o disminuir la difusión presente en el sistema. En este tipo de casos, la condición de frontera para  $t > 0, x \rightarrow \infty$  debe ser modificada para el caso bajo estudio.

$$t > 0, x = \delta_N : C_o = C_o^b, C_R = C_R^b \dots \dots \dots (43)$$

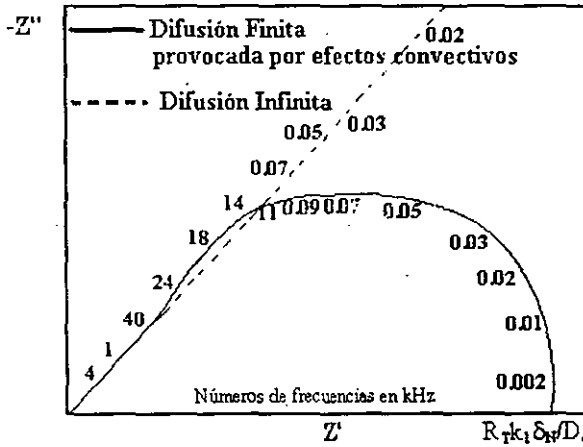
$$t > 0, x < \delta_N : C_i(x) = C_i(x=0) + [C_i^b - C_i(x=0)] * \frac{x}{\delta_N} \dots \dots \dots (44)$$

y la solución de la ecuación (impedancia) bajo estas condiciones de frontera es análoga a las que se describió en la sección de impedancia, ecuaciones 6 y 12.

$$Z_f = R_T * \left[ 1 + \frac{k_1 * th \left[ \delta_N \left( \frac{j\omega}{D_O} \right)^{1/2} \right]}{(j\omega D_O)^{1/2}} + \frac{k_2 * th \left[ \delta_N \left( \frac{j\omega}{D_R} \right)^{1/2} \right]}{(j\omega D_R)^{1/2}} \right] \quad (45)$$

donde  $\delta_N$  es el espesor de la capa de difusión de Nernst, la cual es definida por las propiedades hidrodinámicas del sistema,  $th$  significa la función tangente hiperbólica y  $k_1$  y  $k_2$  ya han sido previamente definidas como las constantes de reacción para sentido catódico y anódico respectivamente. Para  $\delta_N \rightarrow \infty$  la ecuación 45 se convierte en una ecuación de difusión semi-infinita, mientras que para  $\omega \rightarrow \infty$  la frecuencia límite es descrita por la ecuación 26.

La representación esquemática de ésta última expresión se muestra en la gráfica No. 179



Gráfica No. 179. Representación gráfica de un proceso electroquímico controlado por difusión finita y difusión infinita

## VII.2. Espectroscopia Infrarroja de Reflexión y Absorción (RAIR)

La espectroscopia infrarroja se emplea comúnmente para identificar y determinar cuantitativamente la presencia de distintas sustancias en mezclas.

La identificación de un compuesto está basada en la existencia de las frecuencias características de ciertos grupos de átomos que tiene aproximadamente el mismo valor sin importar el compuesto en el que aparece este grupo. Algunos de estos ejemplos típicos de estos grupos son aquellos con enlaces múltiples, como  $-C=C$ ,  $-C\equiv N$ ,  $-N=N-$ ,  $-C=C-$ .

En el caso de este trabajo las bandas de absorción para la estructura del hidróxido de aluminio ocurren en los rangos:

Rango ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de Enlace
3000 – 3700	AlO-H
1300 – 1700	HOH
800 – 1200	Al-OH

La Pseudobohemita puede distinguirse de otros grupos funcionales de Aluminio por la doble estructura del hidróxido en la banda de 3090 y 1160  $\text{cm}^{-1}$ . La estructura en la región de 1350 – 1650  $\text{cm}^{-1}$  es debido a la vibración de enlace de un compuesto molecular de agua débilmente incrustado al hidróxido. La intensidad de estas bandas es directamente proporcional a la cantidad en exceso de agua por encima de la composición estequiométrica.

En general los resultados que se obtienen por ésta técnica, típicamente se presentan en gráficas de intensidad contra energía (ergios), frecuencia ( $\text{seg}^{-1}$ ), onda de longitud (micrones) o número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). El número de onda es el más empleado, sin embargo muchos reportes científicos de espectros infrarrojos se grafican con onda de longitud.

Las unidades de una forma u otra pueden obtenerse mediante:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{l} \dots\dots\dots(46)$$

donde  $E$  es la energía expresada en ergios,  $h$  es la constante de Planck ( $6.63 \text{ E } -27 \text{ erg} \cdot \text{s}$ ),  $\nu$  es la frecuencia en  $\text{seg}^{-1}$ ,  $l$  es la onda de longitud expresado en centímetros y  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 \text{ E } 10 \text{ cm/s}$ ), además

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \dots\dots\dots(47)$$

donde  $\nu$  es el número de onda en  $\text{cm}^{-1}$ . Cuando  $\lambda$  es expresado en micrones (la unidad normalmente empleada para longitud de onda), la ecuación 47 se transforma en: .

$$\nu = \frac{10000}{\lambda} \dots\dots\dots(48)$$

En la práctica, el número de onda es frecuentemente llamado *frecuencia* y el símbolo  $\nu$  es usado en vez de  $\nu$ . Aunque, formalmente, la región infrarroja del espectro electromagnético está situado entre los valores de onda de longitud entre 0.78 y 1000  $\mu\text{m}$  (12820 a 10  $\text{cm}^{-1}$ ).

La intensidad puede ser expresada como un porcentaje de la *transmitancia* (%T) o *absorbancia* (A). Si  $I_0$  es la energía, o energía radiante, cuando se alcanza el detector infrarrojo sin ninguna muestra en el haz luminoso (calibración), y I es la energía detectada con una muestra, entonces la transmitancia es:

$$T = \frac{I}{I_0} \dots\dots\dots(49)$$

por lo tanto la absorbancia queda definida por:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) \dots\dots\dots(50)$$

### Preparación de la muestra

Uno de los requisitos primordiales de la técnica (como se mencionaba en el análisis de resultados) es la preparación de superficie de la muestra a analizar.

Muchos materiales en su totalidad son opacos a la luz infrarroja y deben ser disueltos o diluidos en una matriz transparente reflejante para poder obtener el espectro infrarrojo.

Algunas de las técnicas empleadas para caracterizar las superficies de las muestras son: la técnica *Muestras Líquidas No Volátiles*, *Evaporación por Solventes*, *Sólidos Metaestables*, *Deposición por Bromuro de Potasio (pellets)*, *Preparación de Superficie en Caliente*, *Celdas de Gas* etc.



---

---

Han transcurrido 5 años que he pasado en ésta institución, he sufrido una cantidad innumerable de estados de ánimo, los fracasos y éxitos han determinado mi rumbo. Mi carácter se ha acentuado y me conduce al destino que me estoy labrando.

El ayer está tan cerca que mi mente siente que nada ha cambiado, el hoy es largo e interminable y el futuro se ve tan lejos que a veces de pensarlo siento en desfallecer y dejarlo todo, sin embargo al descansar por un momento, me paro y observo lo que he hecho, miro hacia atrás y me doy cuenta que realmente si ha valido la pena el esfuerzo, no ha sido fácil y volvería a pensarlo si me encontrará al principio.

Me gustaría decir que tengo toda una vida por delante para andar de aquí para allá, pero realmente no sé si es cierto, no sé si el día de mañana volveré a levantarme o a oír o a hablar, pero tengo que tomar el reto que yo mismo me he puesto y asumir todo lo que venga con ello. Hay cosas por las que debemos luchar y llegar al fin a pesar de lo que pase alrededor de nosotros.

¿Qué tan duro será lo que pasará el día de mañana?

No lo sé, sin embargo nunca lo averiguaré si tan solo veo que los demás toman el riesgo de hacerlo y yo no lo hago, viviré de ideales y no de normas y reglamentos, al fin y al cabo no sé que pasará mañana, o ¿sí?

Gracias:



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO