



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

"COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSION
DE PELICULAS DELGADAS DE SILOXANOS SOBRE
SUSTRATOS DE ALUMINIO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
RODRIGO DIES SUAREZ



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

45
2ef.



Universidad Nacional
Autónoma de México



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

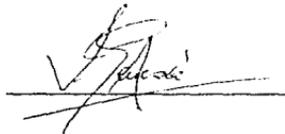
Presidente	Prof. Saloma Terrazas Miguel
Vocal	Prof. Castro Acuña Carlos Mauricio
Secretario	Prof. Genescá Llongueras Joan
1er. Suplente	Prof. Farrera Gamboa Luis F.
2do. Suplente	Prof. Ramos Mejía Aurora de los Angeles

Sitio donde se desarrolló el tema

Laboratorio de Corrosión (211). Edificio D. Facultad de Química.
UNAM. Circuito Exterior s/n. México, D.F.

Asesor del tema

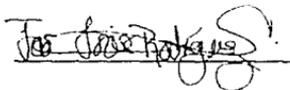
Dr. Joan Genescá Llongueras



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Joan Genescá', written over a horizontal line.

Supervisor Técnico

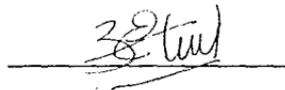
Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Francisco Javier Rodríguez Gómez', written over a horizontal line.

Sustentante

Rodrigo Días Suárez



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Rodrigo Días Suárez', written over a horizontal line.

Con todo mi agradecimiento y admiración al Dr. Joan Genescá por confiar en mí y permitirme ser parte de su equipo; pero sobretodo por compartir conmigo su gran calidad humana.

Dedico este trabajo

A mis padres

Gracias por su ejemplo y su cariño. Espero siempre haberlos hecho sentirse orgullosos.

A mi hermana Pilar

Hemos viajado miles de kilómetros juntos y hecho de cada momento algo especial. También esto va por Enrique.

A Aura y Toño

Por ser el mejor ejemplo de amistad.

A la familia Castillo Soriano

Por compartir tanto conmigo

A mis amigos

Carla Zendejas, Pilar Castillo, Claudia Belair, Liliána Jerade, Fernando Ruiz, Javier de la Garza, NH (†), Rafael Mier y Alejandro Bravo. También a Jordito-villa, Lina-Lina, Ritsos y Moni. Gracias especialmente a los del Laboratorio de Corrosión. Carlos Rodríguez, Francisco Javier Rodríguez, Esteban García y Rosi, por haberme hecho sentir como en casa. Y por supuesto a Janelle con mucho cariño.

***Ahora no debo decir que ya terminé,
porque cada fin tiene un nuevo principio,
y esto para mí es el principio de un nuevo sueño.***

RESUMEN

El deterioro que sufren los actuales recubrimientos de pinturas sobre los materiales metálicos, hace necesario el desarrollo de nuevos productos. Desde esta perspectiva la preparación de nuevos recubrimientos que reúnan a la vez las condiciones de alta resistencia a la corrosión, bajo espesor y buena adherencia, es cada vez más necesaria; especialmente para los requerimientos de las industrias automotriz y aeronáutica.

En esta tesis se presenta el comportamiento de una película polimérica de HMDSO (hexametil disiloxano) depositada por plasma sobre una superficie de aluminio 2024, y se demuestra que no es recomendable su utilización para uso comercial.

Se utiliza una solución de cloruro de sodio como medio agresivo de ataque. Las técnicas utilizadas, Impedancia Electroquímica y Ruido Electroquímico, proporcionan dos caminos diferentes y confiables para observar el comportamiento del sistema. Circuitos eléctricos equivalentes se obtienen a partir de los diagramas de Nyquist.

Esta tesis, además, introduce la técnica de Ruido Electroquímico a nivel licenciatura, y permite conocer ciertos aspectos de los mecanismos de corrosión del sistema HMDSO/Aluminio.

ABSTRACT

Deterioration suffered by present coating materials over metallic surfaces makes it necessary to develop new products. From this point of view, the preparation of such coatings that join both high resistance conditions towards corrosion and good adherence, as well as low thickness, is more important every day, specially for the Automobile and Aircraft Industries.

This thesis presents the behavior of a plasma laid on HMDSO (hexamethyl disiloxane) polymeric film over a 2024 aluminum surface, and it shows that its commercial usage is not advisable.

A sodium chloride solution is used as an aggressive environment. The techniques used, both Electrochemical Impedance and Electrochemical Noise, give us two different and believable paths to watch the behavior of the system. Equivalent electric circuits are obtained from Nyquist diagrams.

In addition, this thesis introduces the Electrochemical Noise technique to college level, and allows knowing certain aspects of the corrosion mechanism of the HMDSO/Aluminum system.

INDICE

Introducción	1
Capítulo I. Principios Teóricos	3
1.1 Corrosión; un proceso inevitable	3
1.2 Inevitable pero controlable; Recubrimientos	4
1.3 Técnicas tradicionales de análisis de corrosión	9
1.4 EIS: Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	10
1.5 Ruido Electroquímico	14
Capítulo II. Técnica Experimental	18
2.1 Celda de Trabajo	18
2.2 Probetas	18
2.3 Ruido Electroquímico	20
2.4 Impedancia Electroquímica	21
2.5 Metodología	22
Capítulo III. Resultados Experimentales	24
3.1 Impedancia Electroquímica	24
3.2 Ruido Electroquímico	25
Capítulo IV. Discusión de Resultados	60
4.1 Impedancia Electroquímica	60
4.1.1 Circuito Eléctrico Equivalente	62
4.2 Ruido Electroquímico	66
Capítulo V. Conclusiones	71
Capítulo VI. Bibliografía	72

INTRODUCCIÓN

Debido a que gran parte de la existencia del hombre está basada en el uso de los metales en la vida cotidiana, se requiere que esos materiales sean estables en la atmósfera terrestre y que al menos duren varios años, pues los metales se degradan inexorablemente con el tiempo y pierden sus propiedades¹.

Con el afán de minimizar al máximo lo inevitable, se hacen grandes esfuerzos a nivel mundial para desarrollar técnicas que eviten, de la mejor manera posible, la corrosión. Una de esas técnicas consiste en aislar el metal del medio en que está expuesto, alargando así la vida útil del material

Los recubrimientos son utilizados para interferir con el mecanismo de corrosión aislando el metal del medio agresivo, éstos son utilizados en la vida diaria y en la industria debido a que presentan grandes ventajas entre las que destacan su bajo precio, bajo costo de mantenimiento, fácil aplicación, y por supuesto, protección contra la corrosión. Sin embargo, para que los recubrimientos cumplan con los requerimientos para los cuales fueron creados, se debe tener una preparación de superficie del sustrato adecuada y una buena aplicación².

La existencia de la libre competencia hace indispensable que las empresas inviertan grandes cantidades de dinero en la mejora de sus productos, y así ofrecerle al consumidor un producto de calidad, duradero. Tal es el caso de las industrias automotriz y aeronáutica. La aplicación de este trabajo, está dirigida básicamente a estas empresas, cuyos productos están constituidos en su mayoría

de partes metálicas, las cuales deben ser protegidas de las atmósferas agresivas a las que muchas veces son expuestas

El estudio de la propuesta del Dr. James Boerio de la Universidad de Cincinnati de utilizar HMDSO (hexametil disiloxano) como posible aislante de superficies metálicas, se convertirá en el punto clave de este trabajo. Es importante mencionar que, aún cuando la preparación del material (que involucra la elección del material protector, HMDSO, y la técnica de aplicación, que en este caso fue la depositación por plasma) fue realizada en Estados Unidos, la decisión de utilizar las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Ruido Electroquímico (EN) para el estudio de las propiedades del citado recubrimiento, fue tomada personalmente y en conjunto con el Dr. Joan Genescá. Estas técnicas no presentan en sí altos costos y son recomendables por su buen grado de confiabilidad y el fácil manejo tanto de los equipos como de los conceptos. Para este estudio, se utilizará aluminio como sustrato y una solución de cloruro de sodio al 3% en peso como un medio suficientemente agresivo, que pondrá en tela de juicio las propiedades aislantes del recubrimiento. Esta tesis no solo es importante por los resultados contundentes que se presentarán acerca del sistema estudiado, sino porque además introduce por primera vez en México la técnica de Ruido Electroquímico a nivel licenciatura, poniendo a la UNAM, una vez más, a la altura de las investigaciones que en este campo se están realizando actualmente a nivel mundial.

CAPITULO I

PRINCIPIOS TEÓRICOS

En este capítulo se presentan algunos principios teóricos para lograr que el lector tenga un manejo general de ciertos conceptos que le permitan comprender los resultados experimentales y la posterior discusión de los mismos.

1.1 CORROSION: un proceso inevitable

La corrosión ha existido siempre desde que el ser humano aprendió a extraer los metales de la naturaleza. En ella, se encuentran éstos combinados con otros elementos químicos formando los minerales¹. Debido a que la materia busca un estado de mínima energía para existir en el universo, y la forma más estable de ciertos metales es aquella oxidada, es decir la forma en la que se encuentran en la naturaleza, se requieren de grandes cantidades de energía para obtener un metal en estado puro. Desgraciadamente, de manera inmediata e inevitable, una vez separado el metal, éste inicia su viaje de regreso a su estado original. Entonces, la fuerza conductora que causa que un metal se oxide es consecuencia de su existencia natural en forma combinada, por lo que nada metálico parece ser inmune a este tipo de acontecimientos¹.

Algunos ejemplos de la vida diaria en donde frecuentemente se observan procesos de corrosión son:

- Las tuberías de agua
- La lavadora automática
- El automóvil

- Las construcciones de concreto
- Los envases metálicos para conservas

En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica, pues existe un flujo de electrones y también transformaciones químicas. Tal corrosión es un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrólito¹. Si a lo anterior se le agrega un conductor metálico que una al cátodo con el ánodo y una diferencia de potencial entre estas dos zonas, se habrá generado una pila o celda de corrosión (figura 1.1)

La magnitud de la corrosión será proporcional a la intensidad de la corriente que circula entre el ánodo y el cátodo. Estos procesos en los electrodos están fuertemente influidos por factores tales como la presencia de agentes oxidantes, la temperatura, la concentración del electrólito, etc¹

1.2 Inevitable pero controlable: RECUBRIMIENTOS

Casi paralelo al desarrollo de la humanidad, lo ha sido el de las pinturas. Inicialmente utilizadas con fines decorativos, se tiene información acerca del uso de éstas como recubrimientos anticorrosivos en el antiguo Egipto³.

Para lograr controlar la corrosión en los materiales metálicos, se debe interferir con el mecanismo del proceso, lo cual lleva a pensar que aislar el material del medio agresivo es un método eficiente.

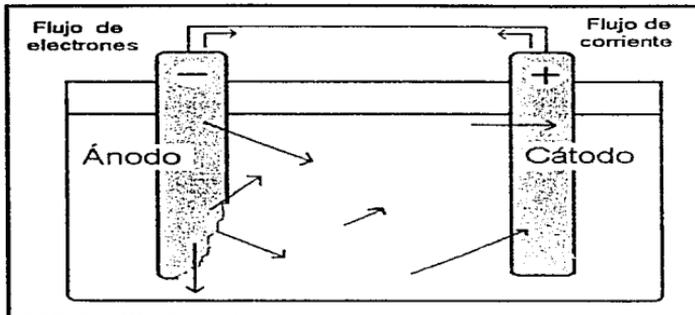
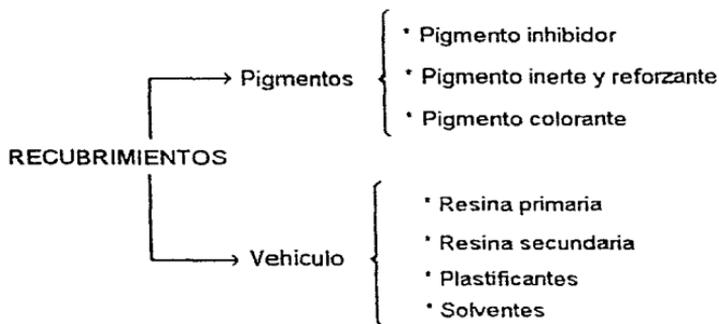


Figura 1.1. Celda de Corrosión

El desarrollo especializado que ha llegado a tener la industria de los recubrimientos, permite clasificarlos en 3 clases, con base en la función que van a realizar:

- 1.- *Pinturas*. Su función principal es simplemente estética
Espesor = 50 μm .
- 2.- *Recubrimientos*. Su función primordial es la protección anticorrosiva
Espesor = 50 a 1000 μm
- 3.- *Revestimientos*. Su función es la protección anticorrosiva en atmósferas sumamente agresivas, aunque también soportan la acción mecánica.
Espesor = mayor a 1000 μm .³

La formulación adecuada de los recubrimientos radica en el hecho de conocer los requerimientos de una aplicación en particular. De esta manera se pueden elegir los materiales de los que estará compuesto el recubrimiento. Grosso modo, los componentes de un recubrimiento se muestran en el siguiente cuadro²:



Pigmento Inhibidor. Reacciona con el sustrato pasivando la superficie y generando una protección catódica.

Pigmento Inerte y Reforzante. Mejora la resistencia a la corrosión, añadiendo espesor y densidad al recubrimiento

Pigmento Colorante. Su función es principalmente decorativa. También protege la resina primaria de la penetración de rayos ultravioleta.

Resina Primaria. Une los pigmentos para formar una fase homogénea y provee la adhesión del recubrimiento en todo el sustrato.

Resina Secundaria. No está presente en todos los recubrimientos, y básicamente extiende las propiedades de la resina primaria ayudando a la adhesión del recubrimiento, incrementando la resistencia y el espesor del mismo, y por supuesto, debe ser compatible con la resina primaria.

Solventes. Disuelven las resinas sólidas, controlando la viscosidad del recubrimiento y humectando la superficie del sustrato.

Plastificantes. También llamados modificadores, no son indispensables, pero se agregan para dar flexibilidad y extensibilidad a aquellos recubrimientos que lo requieran².

El recubrimiento de pintura, examinado desde un punto de vista anticorrosivo, ha llegado a definirse como un material en el que se conjugan propiedades de barrera ambiental, inhibición química y resistencia eléctrica. Se ha comprobado que estas propiedades ejercen un papel importante en la función protectora del sistema metal – pintura²

Una vez definidos los componentes básicos de un recubrimiento, podemos clasificarlos con base en la función que van a realizar y a la composición de los mismos:

- a) Recubrimientos Metálicos³. Protegen mediante dos mecanismos.
- Sacrificio. Aplicación de metales más activos que el sustrato (Zn sobre acero).
 - Protección. Aplicación de metales más nobles que el sustrato (Sn sobre acero).

- b) **Recubrimientos Inorgánicos.** Son aquellos producidos por medio de tratamientos químicos y anódicos entre los que se encuentran los cromatos, fosfatos y silicatos.
- c) **Recubrimientos Orgánicos.** Son los que se aplican en forma líquida y luego de secarse dan como resultado una capa sólida continua. El secado puede involucrar reacciones químicas o una simple evaporación del solvente²

El hexametil disiloxano (HMDSO) ha sido utilizado como precursor para la deposición de películas delgadas de siloxanos mediante la técnica de aplicación de vapor químico por plasma, o CVD por sus siglas en inglés (Chemical Vapor Deposition) Se ha encontrado que la velocidad de deposición disminuye al incrementar la concentración de oxígeno en la mezcla HMDSO/O₂.⁴

Las delgadas películas dieléctricas de siloxanos son empleadas ampliamente en la tecnología de circuitos integrados. Estas películas son utilizadas como capas pasivantes o como aislantes intermetálicos. Además de la oxidación térmica, se utilizan otros procesos para depositar películas de siloxanos, entre ellos, el más utilizado es el de deposición de vapor químico por plasma⁴

El método de tratamiento plasmático de las superficies de diversos materiales es una de las áreas de estudio más importantes para quienes se dedican al estudio especializado de los polímeros. La polimerización por plasma juega un importante papel en la compleja tecnología de modificación de superficies⁵.

1.3 Técnicas tradicionales de análisis de corrosión

A continuación se presentan algunas técnicas de análisis de corrosión específicos, dependiendo de las condiciones del sistema que se necesite medir.

- Técnica de pérdida de peso²: La muestra se pesa cuidadosamente antes de ponerla en contacto con el medio agresivo durante un periodo determinado. Transcurrido el tiempo, la muestra es limpiada y vuelta a pesar. Se calcula la diferencia entre el peso inicial y final y se determina la pérdida anual en mpy (milipulgadas al año).
- Técnica de resistencia de polarización lineal²: Stern y Geary demostraron en 1957 que existe una relación lineal entre el potencial y la corriente aplicada a potenciales poco alejados del potencial de corrosión definiendo así la Resistencia de Polarización (R_p). Además, existe una relación entre dicha resistencia y la corriente de corrosión (i_{cor}), de donde se puede conocer el valor de la velocidad de corrosión (v_{cor}). Este método es usado para calcular la v_{cor} de sistemas metal/electrolito sin necesidad de polarizar demasiado el electrodo de trabajo, por lo que es considerado un método no destructivo, y se puede usar para seguir la v_{cor} como función del tiempo².
- Técnica de resistencia eléctrica²: El método expone un elemento al medio ambiente, y cuando se corroe, se obtiene una lectura diferente de resistencia. La sensibilidad es proporcional a la masa del metal y el tiempo de vida de estas pruebas puede ser menor en ambientes altamente corrosivos.

- **Técnica galvánica²**. Los electrodos metálicos utilizados, son introducidos al medio ambiente y se mide el flujo de corriente entre ellos. Se pueden utilizar electrodos idénticos y relacionar la magnitud de la corriente a la corrosividad del sistema. También es utilizado para detectar oxígeno en un sistema, pero no es usado para determinar la cinética de la corrosión

La determinación del potencial de corrosión del medio ambiente del sistema, la velocidad de corrosión, etc., son parámetros indispensables para el seguimiento y control de la corrosión. Para hacer esto, se han utilizado ampliamente las técnicas tradicionales anteriormente mencionadas. Sin embargo, a medida que se tiene un mayor conocimiento de la corrosión y sus mecanismos, se dispone de técnicas más avanzadas².

1.4 EIS : Espectroscopia de Impedancia Electroquímica⁷

De manera general, la impedancia electroquímica es una función que relaciona matemáticamente al voltaje y a la corriente de un circuito eléctrico. En otras palabras, mide la respuesta de corriente de un electrodo al que se le aplica una diferencia de potencial sinusoidal. Se puede decir que la impedancia es a los circuitos de corriente alterna lo que la resistencia es a aquellos de corriente continua. Lo anterior lleva a hacer una analogía con la Ley de Ohm, definiendo a la impedancia como la relación entre el fasor de voltaje (V_0) y el fasor de corriente (I_0).

Ley de Ohm

$$R = V / I$$

Impedancia

$$|Z| = V_o / I_o$$

El término $|Z|$ es un vector en coordenadas polares que no varía con el tiempo, y está definido también por el valor del ángulo de fase (ϕ). En el plano cartesiano se representa mediante el número complejo cuya gráfica se puede ver en la figura 1.2

$$Z = z' + jz''$$

Para el análisis de un circuito eléctrico de corriente alterna, el componente real de la impedancia se llama resistencia (R) y la componente imaginaria se llama reactancia (X).

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica consiste en un barrido de altas a bajas frecuencias para el análisis, ya que en frecuencias altas existe un cambio de polaridad tan rápido que los procesos lentos no alcanzan a ocurrir, y en bajas frecuencias se permite que ocurran los procesos lentos. Esta técnica mide la respuesta del sistema a una perturbación eléctrica sinusoidal de amplitud pequeña (5 – 10 mV). Al aplicarle a un circuito eléctrico una corriente alterna, se obtiene la variación de la impedancia correspondiente al intervalo de frecuencias (respuesta de frecuencias). Y así se pueden obtener las representaciones más usuales de la respuesta de frecuencia⁷.

Diagrama de Nyquist Generalmente son semicírculos o uniones de varios de ellos (figura 1.3). En ocasiones, la variación en los valores de ω es muy grande para poder observar el semicírculo completo. Por ello, experimentalmente algunos diagramas sólo exhiben un pequeño segmento de la curva esperada⁷.

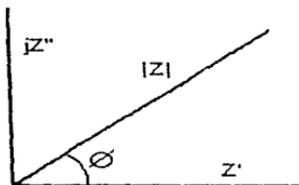


Figura 1.2. Representación compleja del vector de impedancia

Diagrama de Bode Es la variación de Z con respecto a la frecuencia esquematizado en un plano logarítmico. Las resistencias en el circuito provocan mesetas horizontales, los capacitores se manifiestan en trazos de pendiente negativa y los inductores en trazos de pendiente positiva⁷. (figura 1.4)

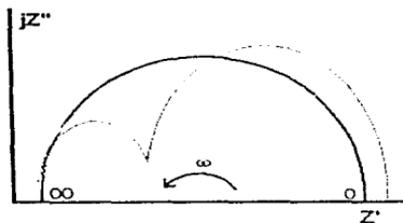


Figura 1.3. Diagramas de Nyquist comunes en electroquímica

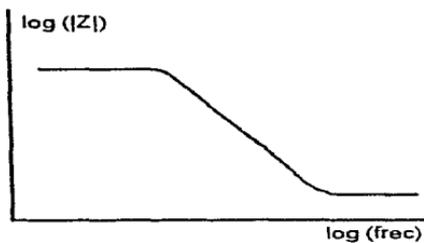


Figura 1.4. Diagrama de Bode para un circuito R(RC)

Diagrama de fase. No es tan común como los otros dos diagramas mencionados anteriormente. Es la variación del ángulo de fase respecto al logaritmo base diez de la frecuencia aplicada. En las curvas, los mínimos representan a los capacitores y los máximos a los inductores⁷.

Para simular los resultados experimentales se utilizan los circuitos eléctricos equivalentes. Un circuito eléctrico equivalente es un conjunto de elementos, resistencias, capacitores, inductores, etc., que dispuestos en un circuito eléctrico reproducen la respuesta en impedancia en función de la frecuencia. Por ejemplo, el circuito eléctrico equivalente correspondiente al diagrama de Nyquist de la figura 1.3, es el que se muestra en la figura 4.1.

1.5 Ruido Electroquímico (EN)

Durante los últimos veinte años, la técnica de ruido electroquímico ha sido desarrollada como una herramienta poderosa en estudios de corrosión. Muchos grupos dedicados al estudio de este fenómeno la están usando como una técnica electroquímica estándar en los laboratorios⁸.

Al presentarse una reacción de corrosión, se generan espontáneamente oscilaciones del potencial de corrosión y/o de la corriente de corrosión. Estas variaciones son lo que se denomina Ruido Electroquímico. Esto puede ser medido bajo condiciones de corrosión libre o polarizada, siendo la primera mejor para el seguimiento y la segunda para el estudio del proceso mismo de corrosión. Al

medir el ruido electroquímico en un circuito abierto, el sistema no es afectado por ningún voltaje externo o fuentes de corriente, por lo tanto no se inducen otros efectos corrosivos. Aunque ninguna teoría ha surgido acerca del origen y el mecanismo de las oscilaciones antes mencionadas, se le ha dado mucha importancia al fenómeno de ruido electroquímico. Este fenómeno ha sido estudiado en varios tipos de corrosión: corrosión uniforme, corrosión por picaduras, corrosión galvánica, pasividad, en la evaluación de inhibidores de corrosión (como recubrimientos), bajo condiciones hidrodinámicas, así como en el seguimiento de la corrosión en las plantas industriales.⁴

Las mediciones de ruido electroquímico se pueden obtener utilizando instrumentación digital y bajo condiciones de corrosión libre o polarizada. Sin embargo, se prefiere la condición de corrosión libre, ya que en ella no se imponen perturbaciones externas en el electrodo y los cambios naturales de potencial y corriente originados por los procesos de corrosión pueden ser observados.⁴

Un área de la electroquímica que se ha visto beneficiada con la aparición del ruido electroquímico es la corrosión, particularmente la corrosión localizada, que ya empieza a tener sus primeras aplicaciones prácticas en la ingeniería al realizarse estudios de corrosión en precalentadores de aire regenerativo de centrales termoeléctricas⁵, corrosión bajo tensión y por supuesto en recubrimientos, como en el presente trabajo.

El ruido electroquímico se clasifica en dos tipos:

a) Ruido en Potencial.

Que corresponde a las fluctuaciones de potencial.

b) Ruido en Corriente

Correspondiente a las fluctuaciones en corriente⁹.

El ruido electroquímico en potencial consiste en registrar los cambios de potencial del metal que está sufriendo la corrosión en un voltímetro digital controlado por una computadora para obtener así las series de tiempo en potencial⁸. Algo que debe tenerse muy presente, es que la información contenida en las series de tiempo es muy versátil, dado que dependiendo del análisis que se realice, se puede obtener diferente información, desde la velocidad de corrosión hasta la dinámica involucrada⁹. También se puede combinar con las mediciones de ruido en corriente acoplando dos electrodos nominalmente idénticos a través de una resistencia cero. Los registros simultáneos de potencial y corriente, proporcionan información de los cambios espontáneos existentes entre el electrodo y la cinética de corrosión del sistema⁹.

Los valores obtenidos a partir de esas mediciones, pueden ser tratados con métodos estadísticos de análisis, desde los más simples hasta los más complicados, que incluyen análisis no lineales que contemplan la teoría del caos; así como mediante análisis espectrales, en los cuales se realizan diversas manipulaciones de la transformada de Fourier, para obtener así una serie de

gráficas que nos pasen la señal de ruido electroquímico del dominio del tiempo al de la frecuencia⁹.

El ruido de los sistemas electroquímicos es similar al ruido observado en los aparatos electrónicos, por lo tanto, sus características son algunas veces comparadas. El análisis del ruido electroquímico incluye, como se acaba de mencionar, el método estadístico de las oscilaciones estocásticas para la evaluación de la proporción de corrosión uniforme y corrosión localizada, o el grado de actividad localizada¹⁴. Alternativamente, se utiliza el método espectral (transformaciones de dominio utilizando la FFT o Fast Fourier Transform) que provee información acerca del tipo y del mecanismo del proceso de corrosión⁸.

CAPÍTULO II

TÉCNICA EXPERIMENTAL

La metodología del siguiente trabajo se llevó a cabo haciendo uso de dos técnicas electroquímicas de análisis. La primera fue la denominada Ruido Electroquímico y la segunda fue la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. En ambas técnicas se utilizó la misma celda de trabajo.

2.1 CELDA DE TRABAJO

La celda que se utilizó fue de la compañía EG & G Princeton Applied Research que se muestra en la figura 2.1, equipada con un electrodo auxiliar (malla de platino), un electrodo de referencia (Calomel saturado) y un electrodo de trabajo, en donde se colocaron las probetas.

El cuerpo de la celda fue llenado con una solución de cloruro de sodio al 3%, en todos los casos.

2.2 PROBETAS

Constan de una base de Aluminio 2024 de aproximadamente 1.3 cm por lado, recubiertas por plasma con el polímero hexametil disiloxano (HMDSO) a diferentes espesores. Una de las probetas sin recubrimiento como referencia.

PROBETA - ESPESOR	
Aluminio	-----
A - 24	675 Å
A - 7	1500 Å
A - 8	2319 Å

Para el correcto funcionamiento del aluminio, al igual que otros metales, se requiere comprender las propiedades físicas y mecánicas del material. Los elementos aleantes tienen un efecto importante en estas propiedades. La serie 2000 del aluminio tiene al cobre como principal elemento aleante. Estas aleaciones requieren tratamiento térmico para obtener propiedades óptimas. Aunque las aleaciones de aluminio de esta serie no tienen un buen comportamiento frente a la corrosión, la 2024 es quizá la más empleada en la industria¹²

Las películas depositadas emplearon el monómero HMDSO de la compañía Aldrich Chemical bajo forma de líquido volátil. Se empleó argón con 99.999% de pureza para limpiar las muestras aplicando plasma durante 10 minutos. Se utilizó oxígeno como gas transportador con un 99.98% de pureza, ambos gases proporcionados por la compañía Matheson Gas Co.

Los substratos fueron limpiados químicamente mediante un baño alcalino (Turco 4215 S) a 65° C durante 30 minutos, en agua desionizada por 5 minutos y en un baño desoxidante (Amchem 7) durante 15 minutos. Finalmente fueron enjuagadas en agua desionizada y secadas con nitrógeno¹³.

Una vez hecho lo anterior, se colocaron en la base giratoria del reactor para ser limpiados con plasma de argón. El tiempo de deposición promedio encontrado fue de 40 Å/min¹⁴.

La preparación de estas probetas se llevó a cabo en el Departamento de Materiales de la Universidad de Cincinnati (Ohio, Estados Unidos), bajo la supervisión del Dr. James Boerio.

2.3 RUIDO ELECTROQUIMICO

Para realizar las pruebas de Ruido Electroquímico se utilizó un aparato de interfase electroquímica de la marca Solartron, modelo SI 1287 (figura 2.2); provisto con un software para el posterior análisis e interpretación de los datos obtenidos. Esta técnica, a su vez, se divide en dos partes: ruido en potencial y ruido en corriente. Para fines de futuras reproducciones, a continuación se presentan los parámetros con los que se manejó el aparato anteriormente citado.

Ruido en Potencial

```
-set up
-stand by
    resistor = auto
    l. limit = 2A
    O/L type = warning
    stand by = CE
    on mode = pol V/I
-DVM
    digits = 5 x 9
    range = auto
    trigger = recycle
-set up
-DVM
```

Ruido en Corriente

```
-set up
    psat/gsat
    number = No. del último valor de potencial de la prueba anterior
-set up
-stand by
```

La forma en la que se conectó el aparato con la celda de trabajo es la que se presenta a continuación.

TERMINAL	CONECTADA A
RE1	Electrodo de Referencia
RE2 & WE	Electrodo de Trabajo
CE	Electrodo Auxiliar

2.4 IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Los resultados de Impedancia electroquímica se obtuvieron mediante el equipo conocido como Auto AC de la marca ACM Instruments (figura 2.3) que es un analizador de respuesta en frecuencia que incluye un software. Nuevamente se proporcionan los parámetros bajo los cuales se realizó el trabajo.

- Intervalo del barrido de frecuencia = 10KHz a 100mHz
- Amplitud de la señal = 10 mV
- No. de mediciones por prueba = 50
- Área = 1 cm²

El aparato se conectó de la siguiente manera

TERMINAL	CONECTADA A
WE 1 & 2	Electrodo de Trabajo
RE	Electrodo de Referencia
AE	Electrodo Auxiliar

2.5 METODOLOGÍA

Los siguientes pasos se repiten con cada probeta.

- 1.- Una vez colocada la probeta como electrodo de trabajo en la celda, esta se llena con la solución de cloruro.
- 2.- Se conecta la celda de trabajo al equipo Solartron y se inicia entonces la prueba de ruido en potencial
- 3.- Al terminar, se anota el último valor de potencial registrado y se realiza la prueba de ruido en corriente
- 4.- Terminado lo anterior se conecta la celda al equipo Auto AC de impedancia y se realiza la prueba correspondiente
- 5.- Se repiten los pasos 2, 3 y 4 durante 6 hrs aproximadamente hasta terminar

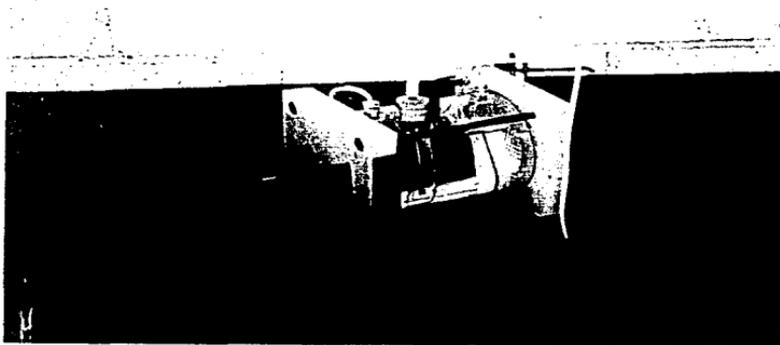


Figura 2.1 Celda de trabajo

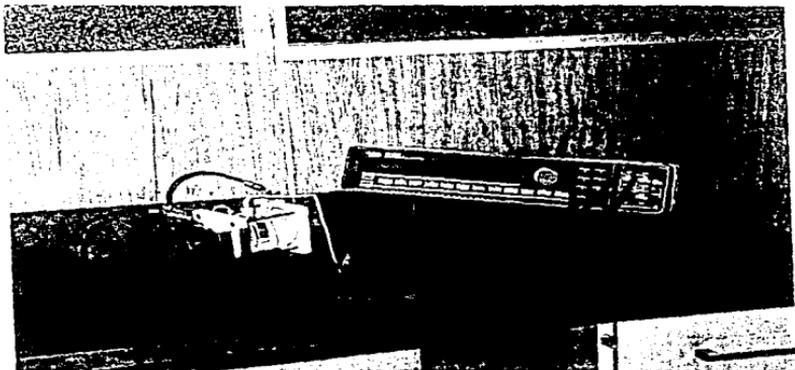


Figura 2.2 Baupol Solartron (Ruide) Electroquímica

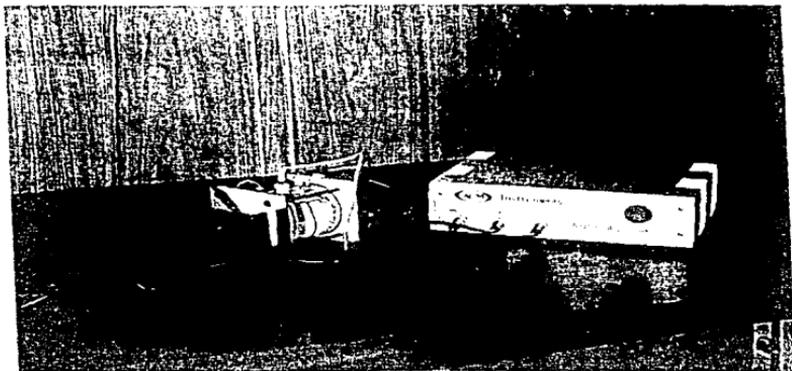


Figura 2.3 Echem's Aut. Aut. Electroquímica

CAPITULO III**RESULTADOS EXPERIMENTALES**

Se obtuvieron resultados tanto en la técnica de Impedancia Electroquímica como en la de Ruido Electroquímico, mismos que se presentan en este capítulo. Se explica, para ambas técnicas, la manera de nombrar las gráficas, para facilitar al lector la comprensión de los resultados y facilitar las referencias que se harán en el siguiente capítulo

3.1 Impedancia Electroquímica (EIS)

En la técnica EIS se obtienen tres diagramas de respuesta de frecuencia como se explicó previamente en el capítulo I, diagrama de Nyquist, diagrama de Bode y diagrama de ángulo de fase. Se eligió la primera representación para mostrar el comportamiento del recubrimiento ya que permite apreciar claramente la conducta del sistema. Es importante mencionar que tanto la componente real como la componente imaginaria de los diagramas están expresadas en ohms. La forma en la que se etiquetaron incluye la descripción del tipo de diagrama, y un número, cuya lógica se explica a continuación:

A-24 / 3

La cifra anterior a la diagonal se refiere a la muestra de la que se obtuvo el diagrama, así pues se tiene que A-24 es la muestra con 675 Å de espesor de recubrimiento, A-7 es la muestra con 1500 Å de espesor, A-8 es la muestra con 2319 Å y Al significa que es la probeta de aluminio sin recubrir.

El número que aparece después de la diagonal significa el orden progresivo de la prueba. Los resultados aparecen en las figuras 3.1.1 a 3.4.2 (páginas 26 a 35).

3.2 Ruido Electroquímico

En la técnica de Ruido se obtienen dos diagramas principales, uno denominado serie de tiempo, que es cuando se expresa la corriente (ruido en corriente) o el potencial (ruido en potencial) como función del tiempo; y otro que se llama análisis espectral en donde se expresa el ruido (dB = decibel) expresado en amperes o en volts como función del logaritmo de la frecuencia. Aquí la lógica de etiquetado fue la siguiente:

Al.ct-1

Las primeras letras antes del punto se refieren a la muestra. La primera "c" indica que es una prueba de ruido en corriente (para el ruido en potencial se usa una "p"), la letra "t" representa que el diagrama es del tipo serie de tiempo (para el análisis espectral se usa la "p") y el número 1, igual que en impedancia, es el tiempo al que fue realizada la prueba. Los resultados son mostrados en las figuras 3.1.3 a 3.4.8 de las páginas 36 a 59.

Una vez aclarado lo anterior, se procede a presentar los resultados, en primer lugar todos los resultados de impedancia y después los resultados de ruido.

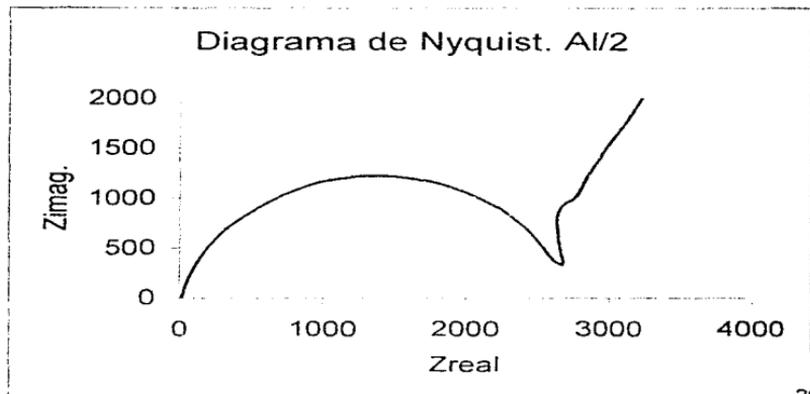
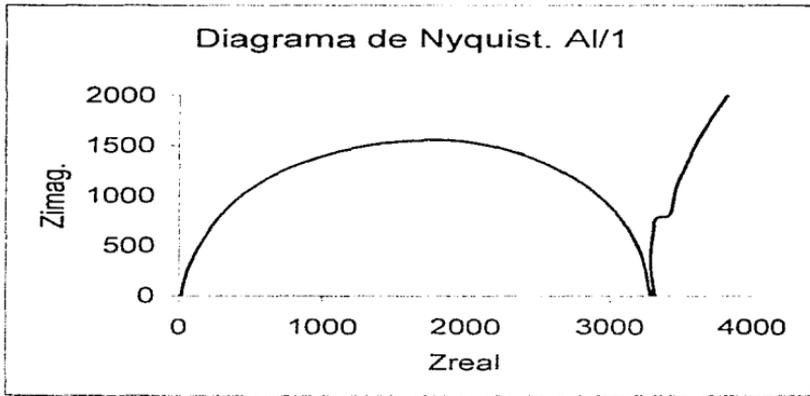


Figura 3.1.1 Diagrama de Nyquist del aluminio al tiempo 1 y 2

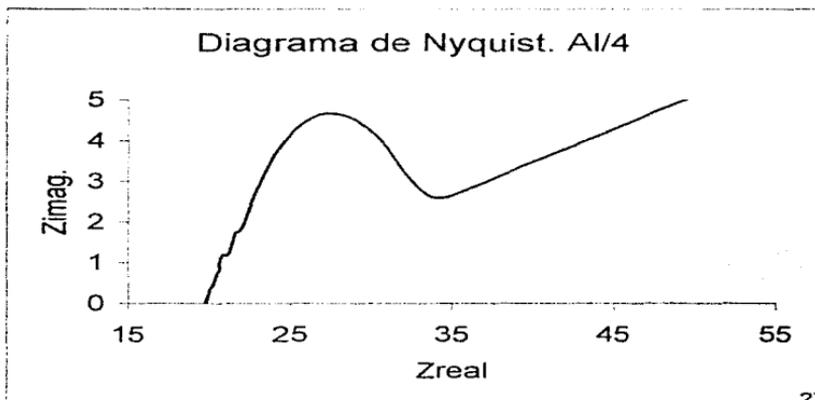
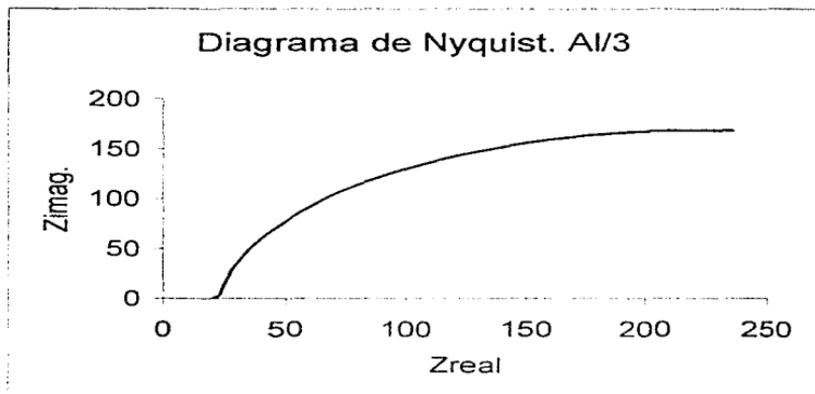


Figura 3.1.2 Diagrama de Nyquist del aluminio al tiempo 3 y 4

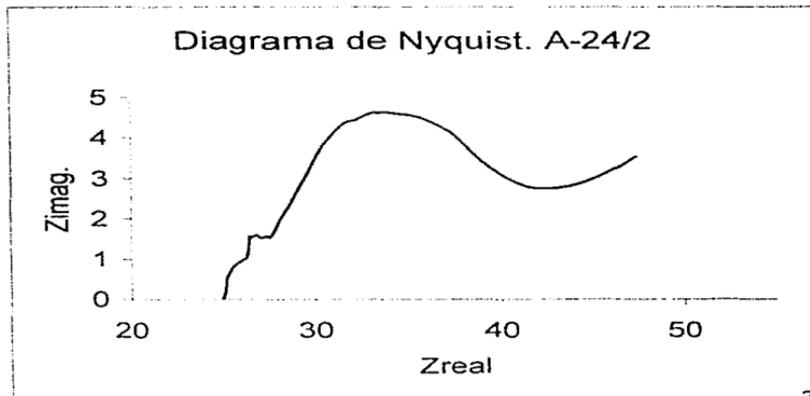
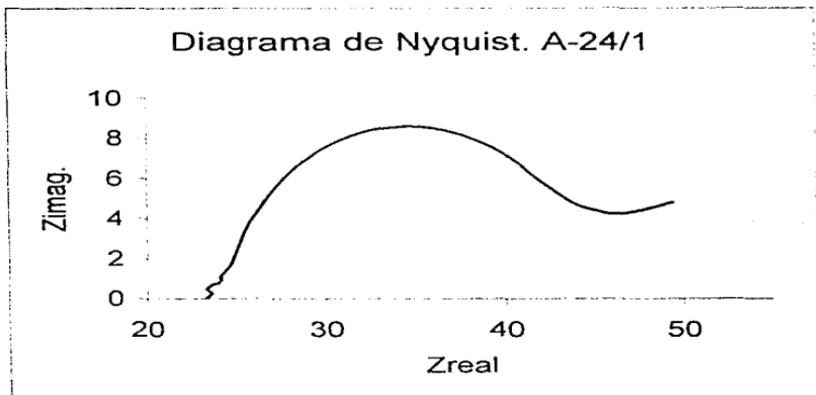


Figura 3.2.1 Diagrama de Nyquist de la muestra A-24 al tiempo 1 y 2

Diagrama de Nyquist. A-24/3

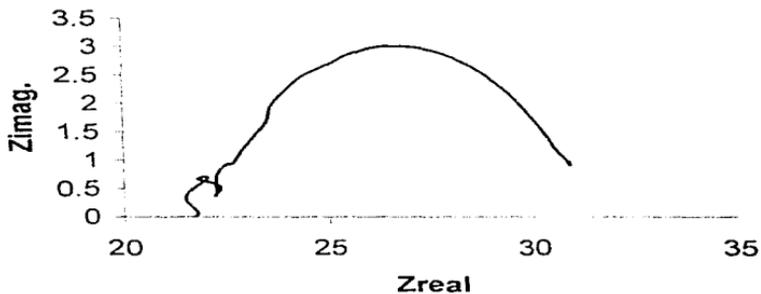


Diagrama de Nyquist. A-24/4

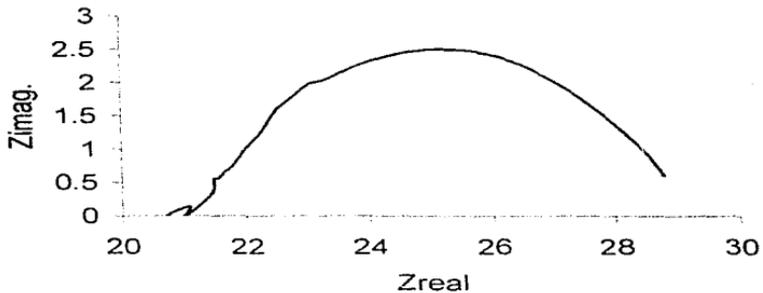


Figura 3.2.2 Diagrama de Nyquist de la muestra A-24 al tiempo 3 y 4

Diagrama de Nyquist. A-7/1

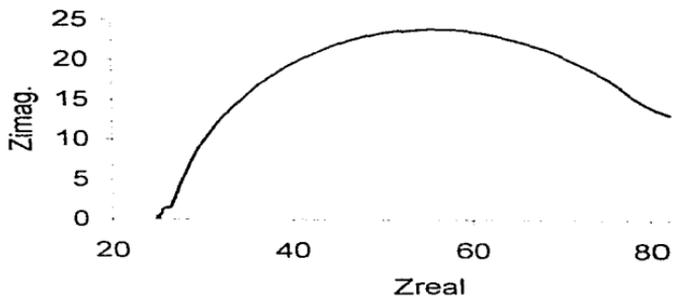


Diagrama de Nyquist. A-7/2

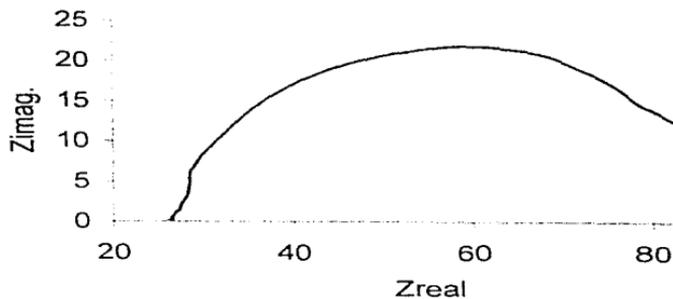


Figura 3.3.1 Diagrama de Nyquist de la muestra A-7 al tiempo 1 y 2

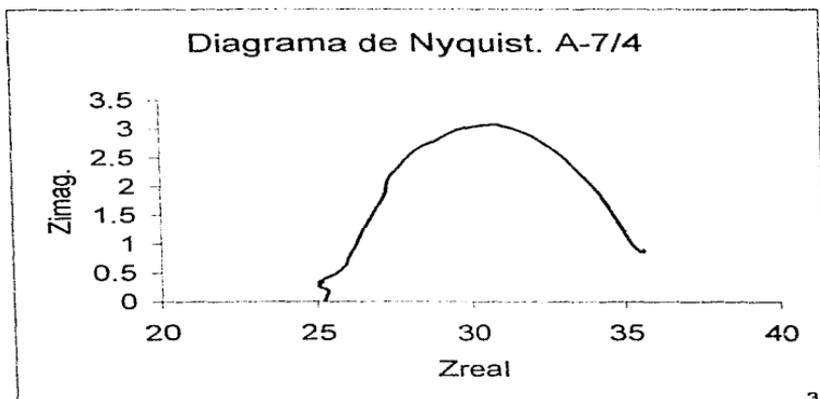
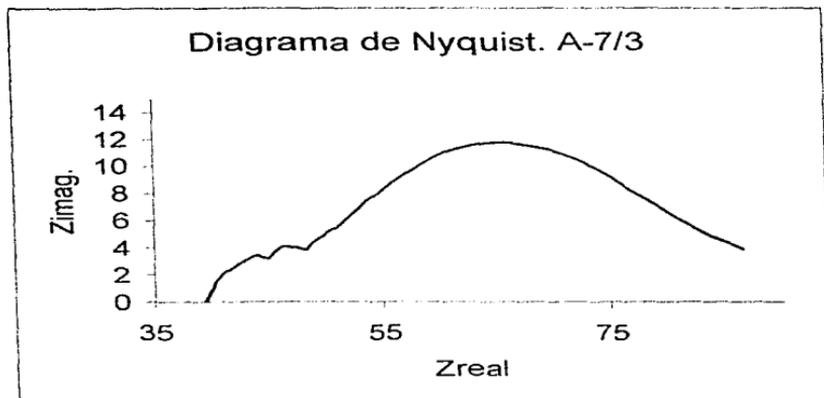


Figura 3.3.2 Diagrama de Nyquist de la muestra A-7 al tiempo 3 y 4

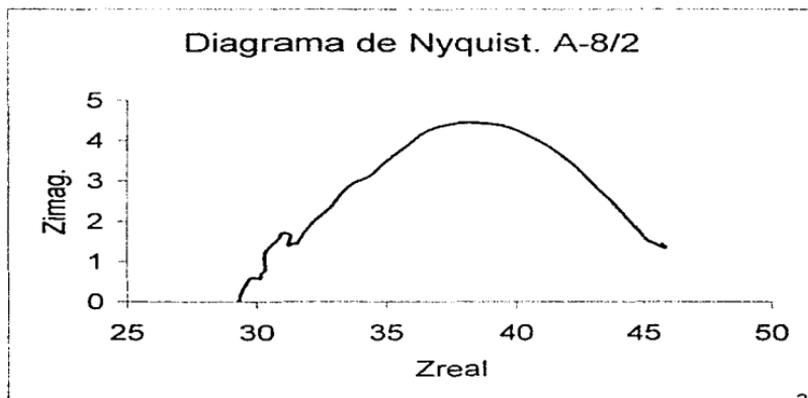
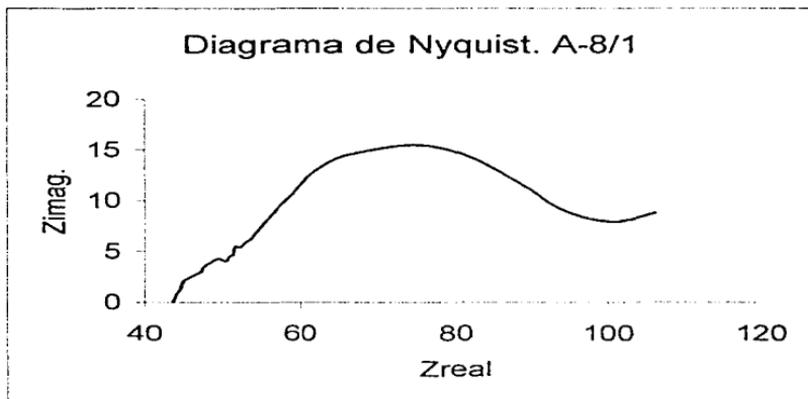


Figura 3.4.1 Diagrama de Nyquist de la muestra A-8 al tiempo 1 y 2

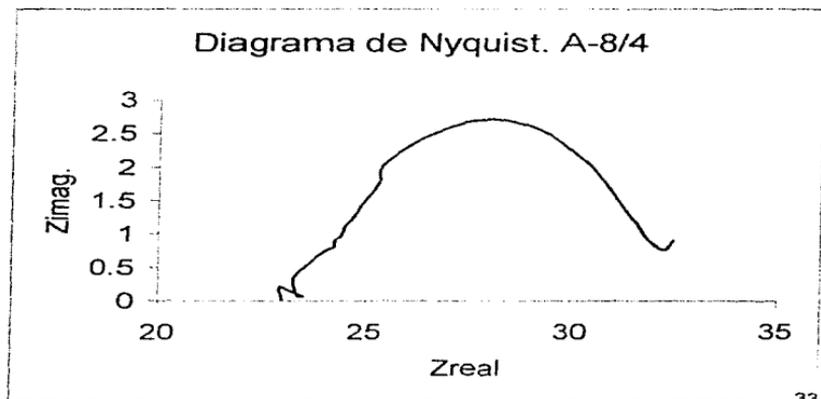
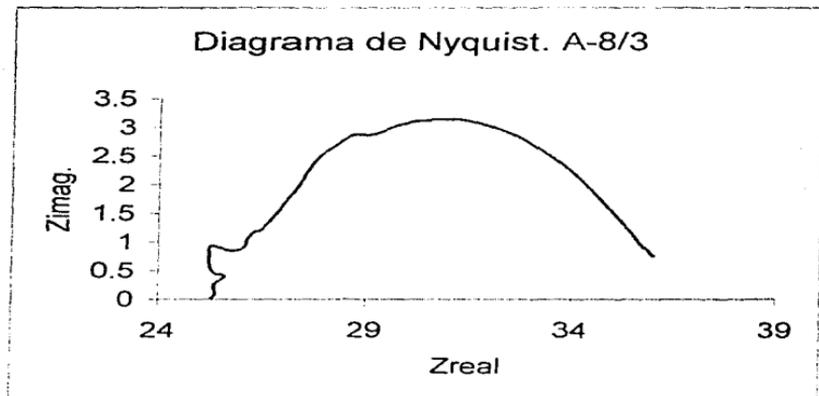
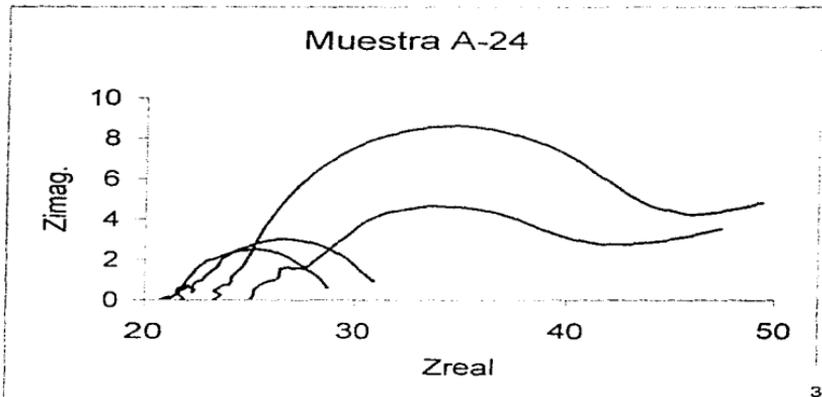
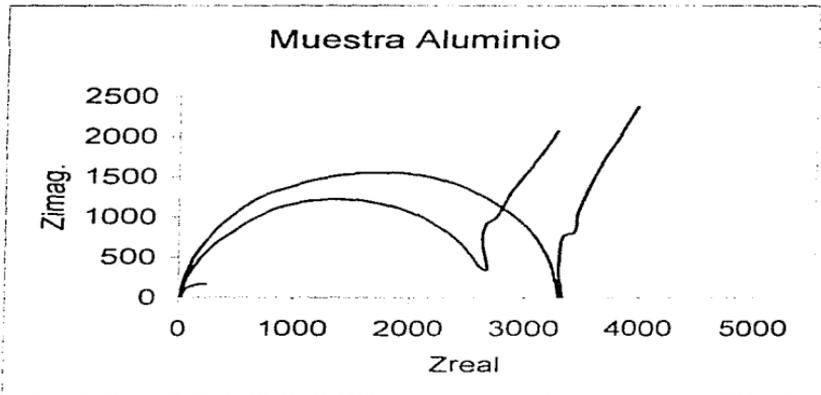
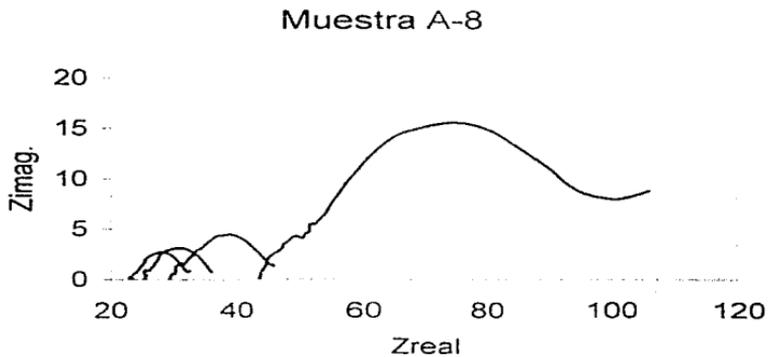
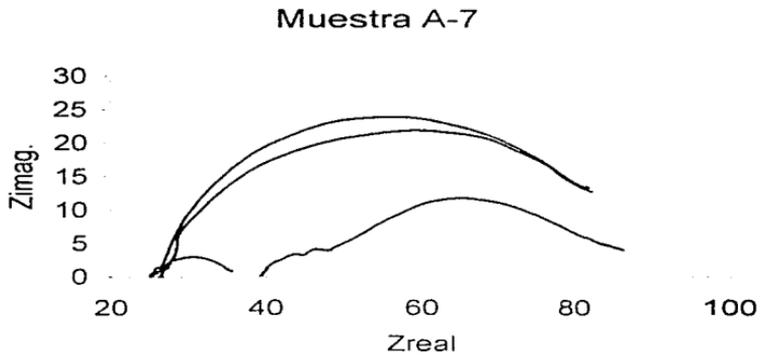


Figura 3.4.2 Diagrama de Nyquist de la muestra A-8 al tiempo 3 y 4





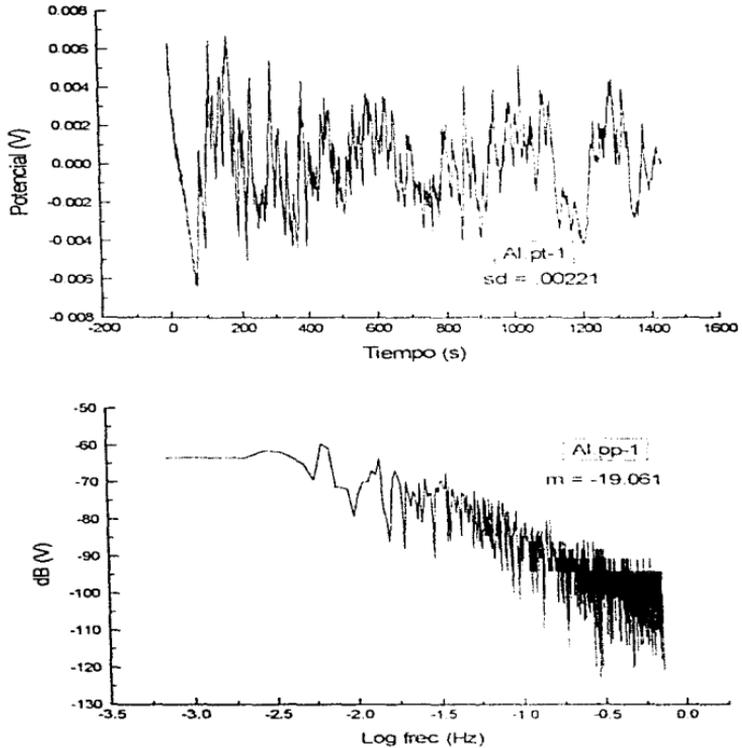


Figura 3.1.3 Ruido en potencial del aluminio al tiempo 1

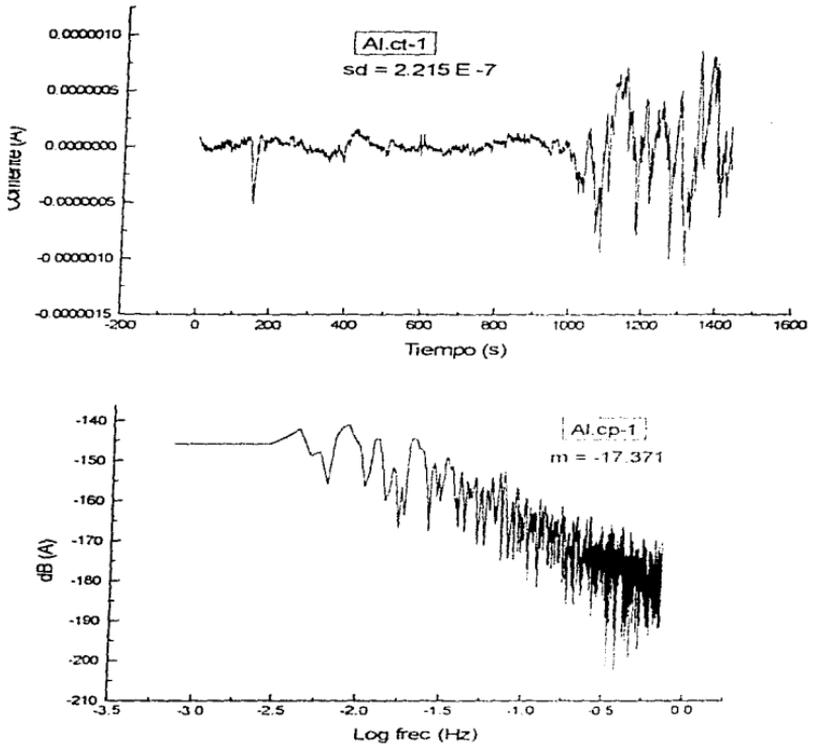


Figura 3.1.4 Ruido en corriente del aluminio al tiempo 1

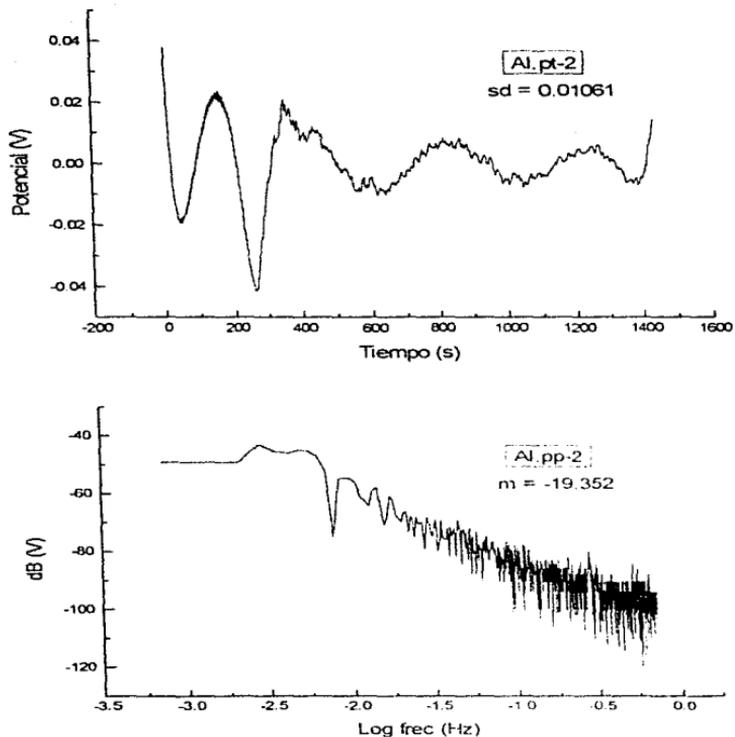


Figura 3.1.5 Ruido en potencial del aluminio al tiempo 2

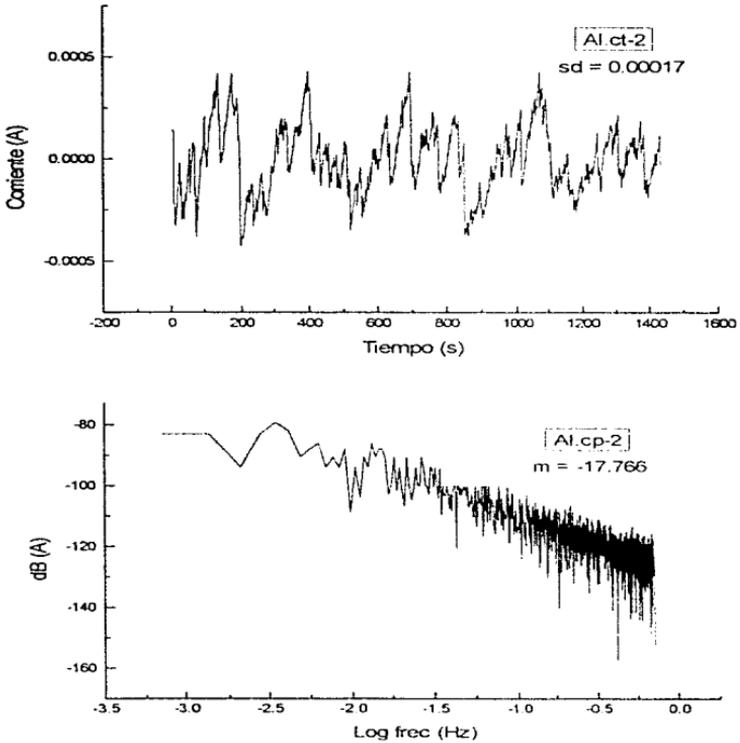


Figura 3.1.6 Ruido en corriente del aluminio al tiempo 2

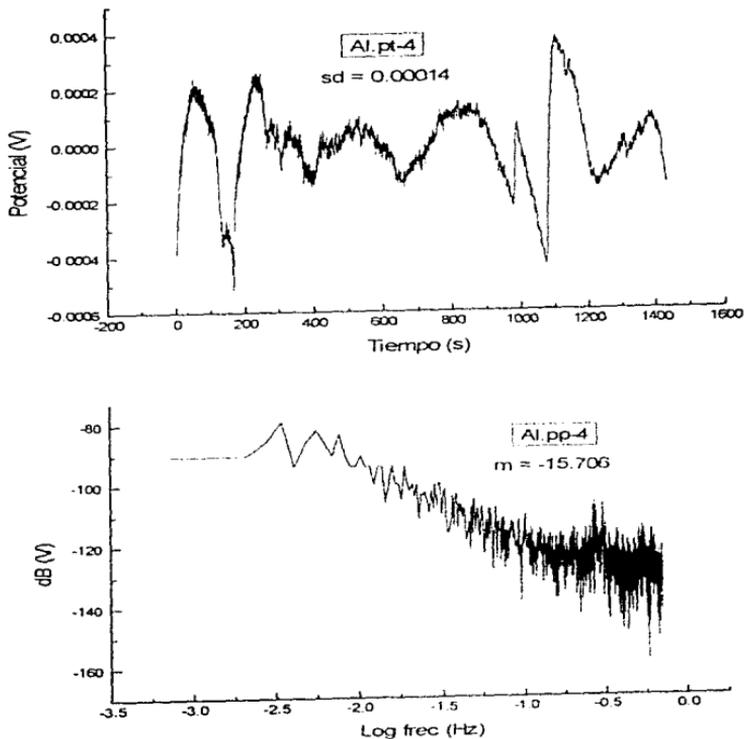


Figura 3.1.7 Ruido en potencial del aluminio al tiempo 4

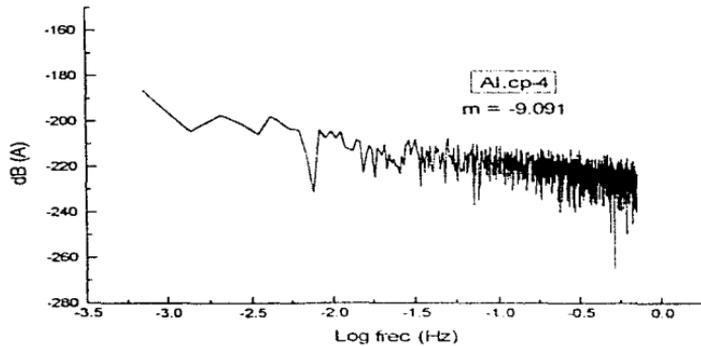
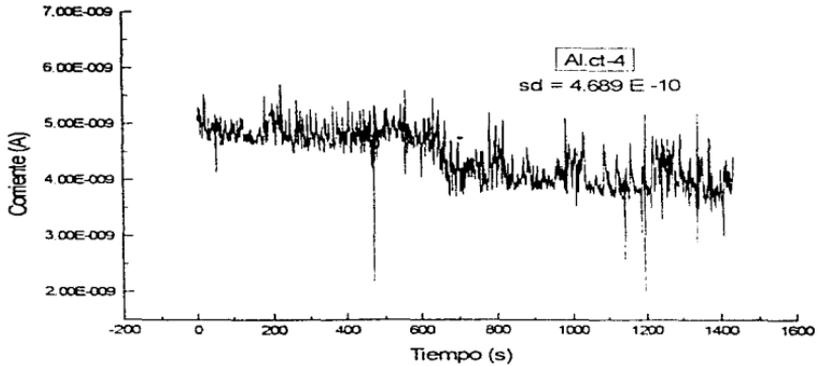


Figura 3.1.8 Ruido en corriente del aluminio al tiempo 4

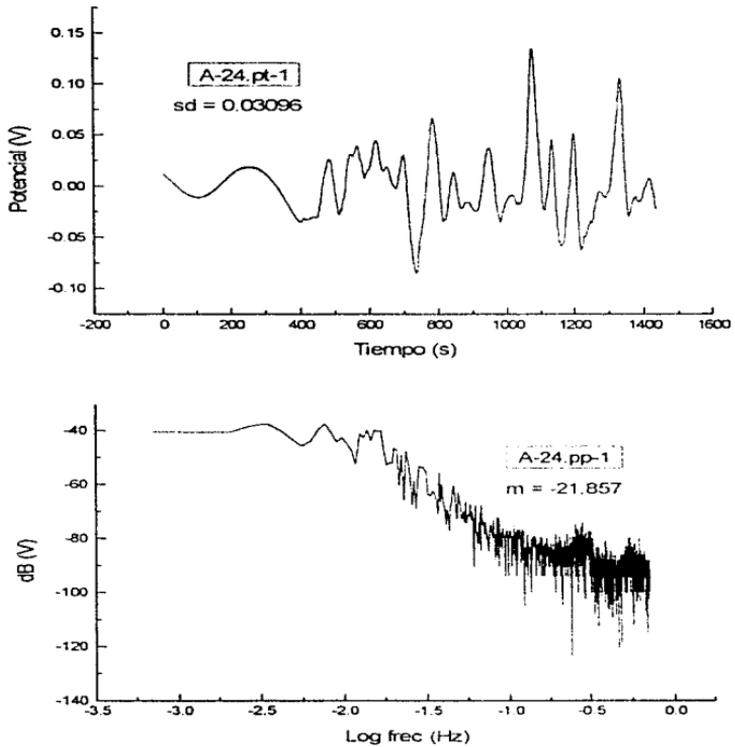


Figura 3.2.3 Ruido en potencial de la muestra A-24 al tiempo 1

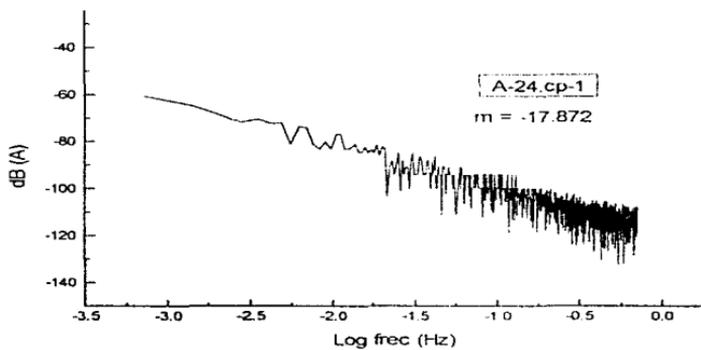
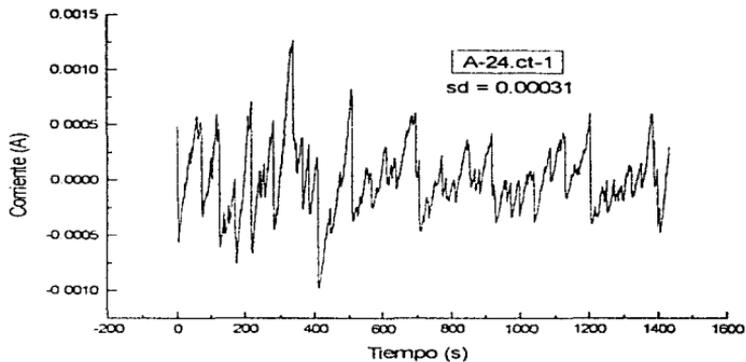


Figura 3.2.4 Ruido en corriente de la muestra A-24 al tiempo 1

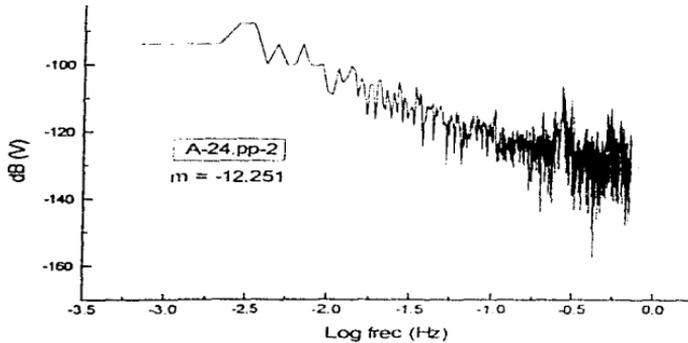
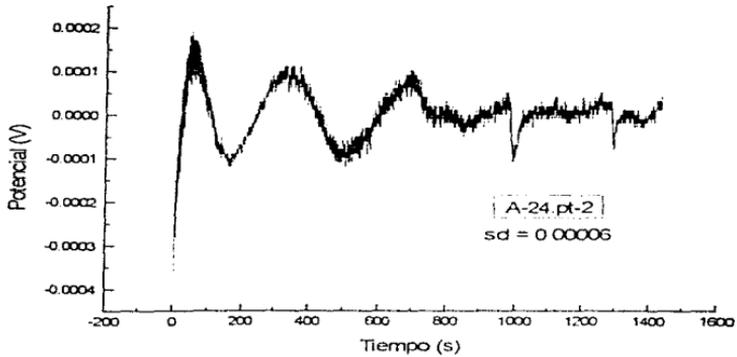


Figura 3.2.5 Ruido en potencial de la muestra A-24 al tiempo 2

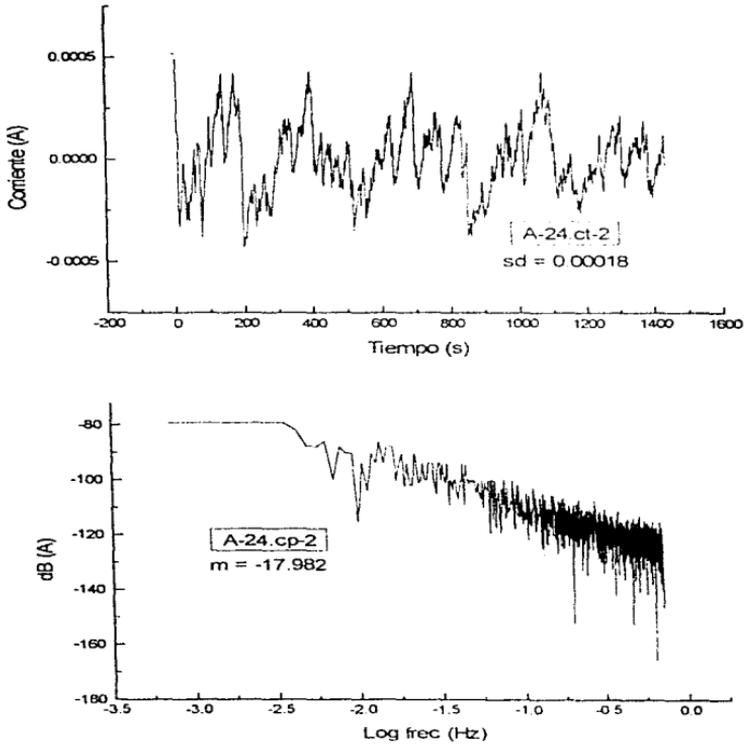


Figura 3.2.6 Ruido en corriente de la muestra A-24 al tiempo 2

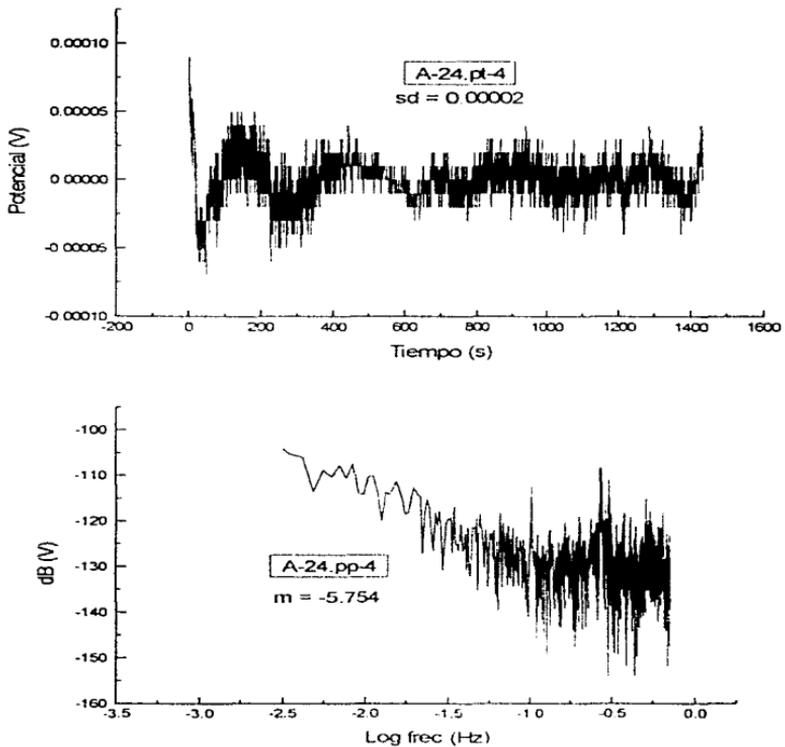


Figura 3.2.7 Ruido en potencial de la muestra A-24 al tiempo 4

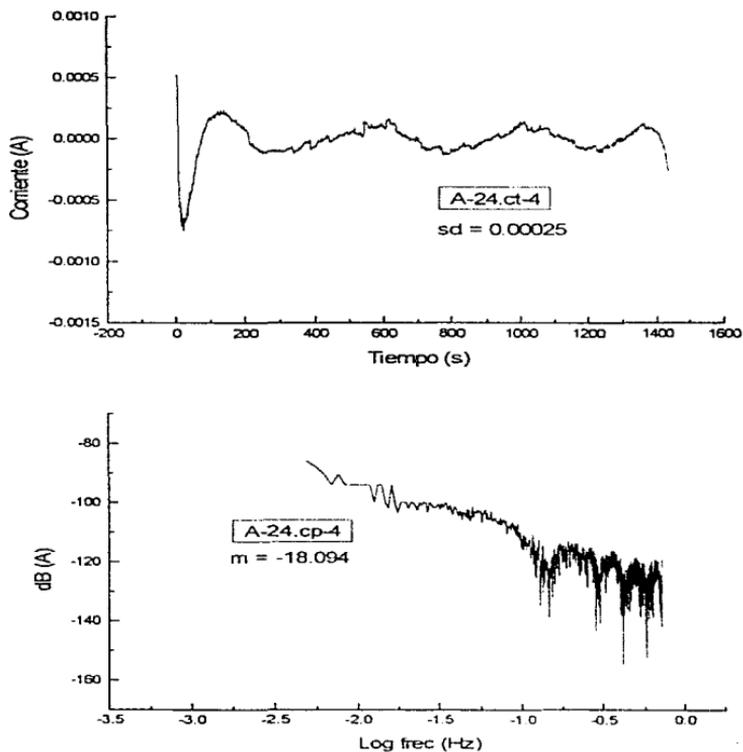


Figura 3.2.8 Ruido en corriente de la muestra A-24 al tiempo 4

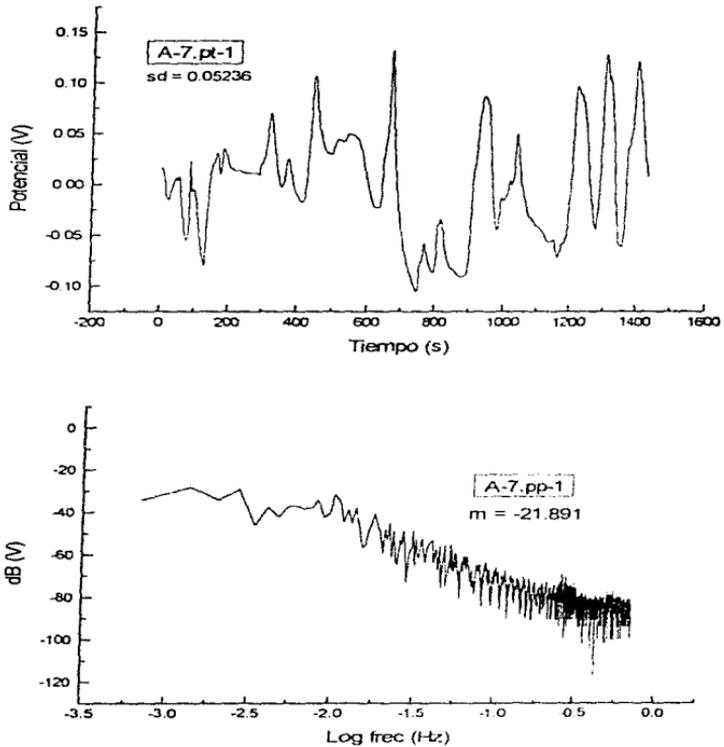


Figura 3.3.3 Ruido en potencial de la muestra A-7 al tiempo 1

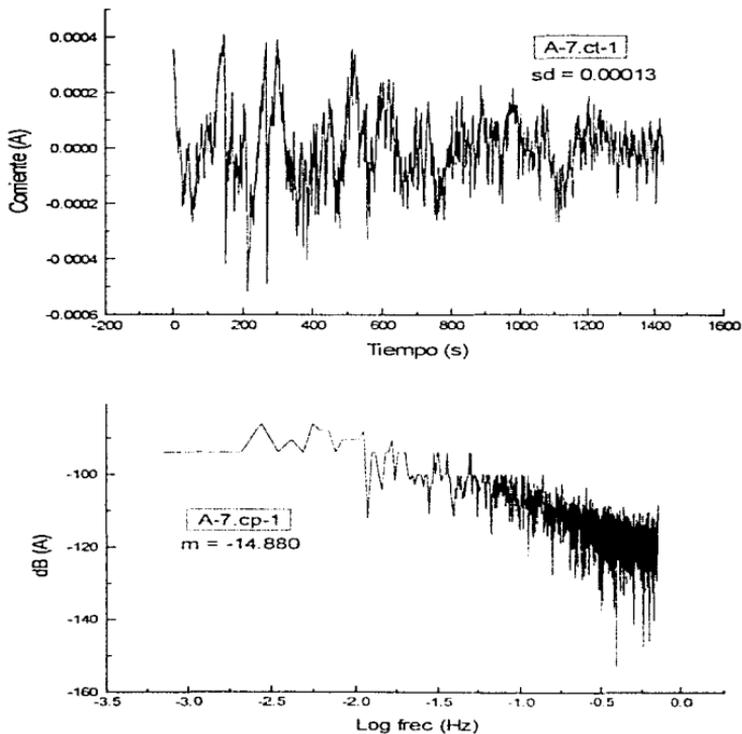


Figura 3.3.4 Ruido en corriente de la muestra A-7 al tiempo 1

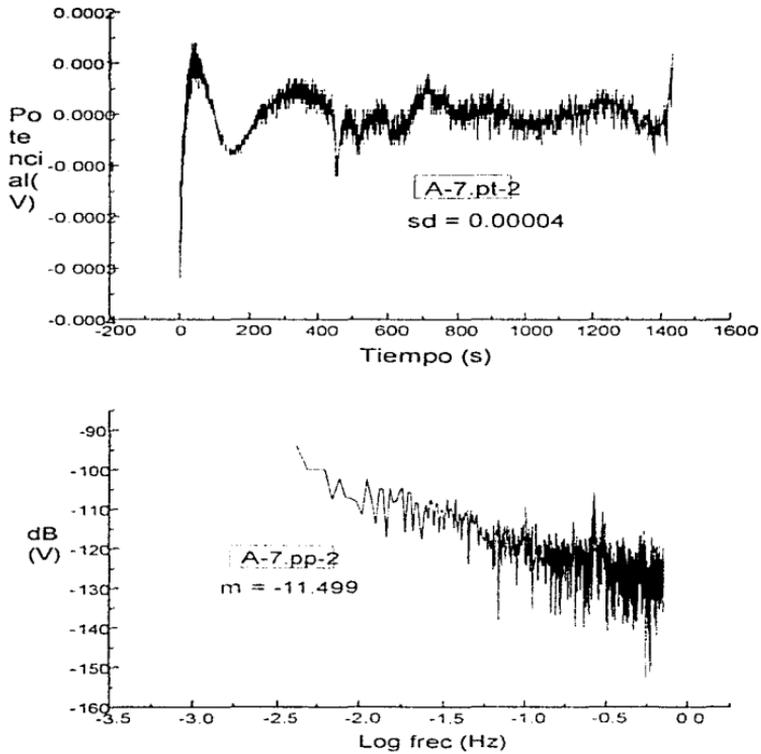


Figura 3.3.5 Ruido en potencial de la muestra A-7 al tiempo 2

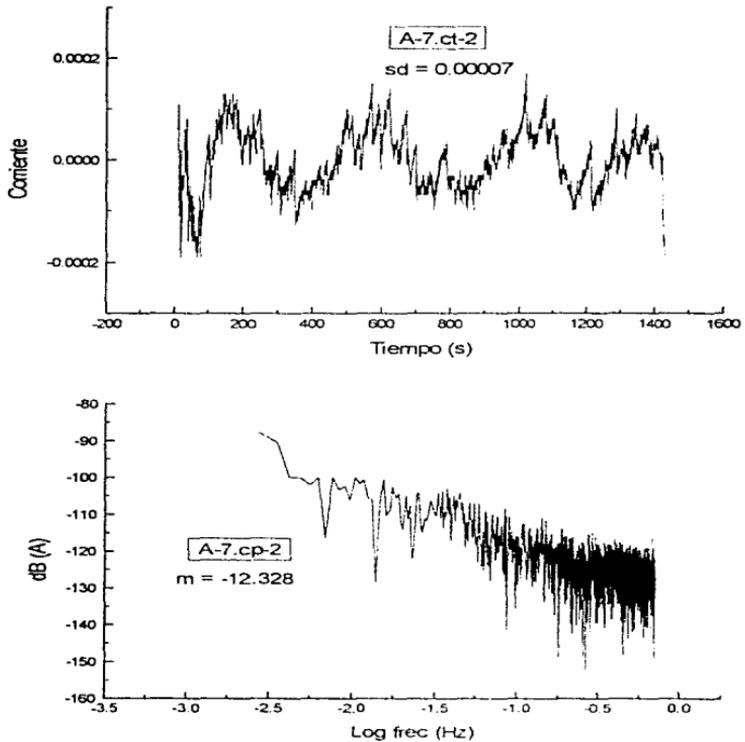


Figura 3.3.6 Ruido en corriente de la muestra A-7 al tiempo 2

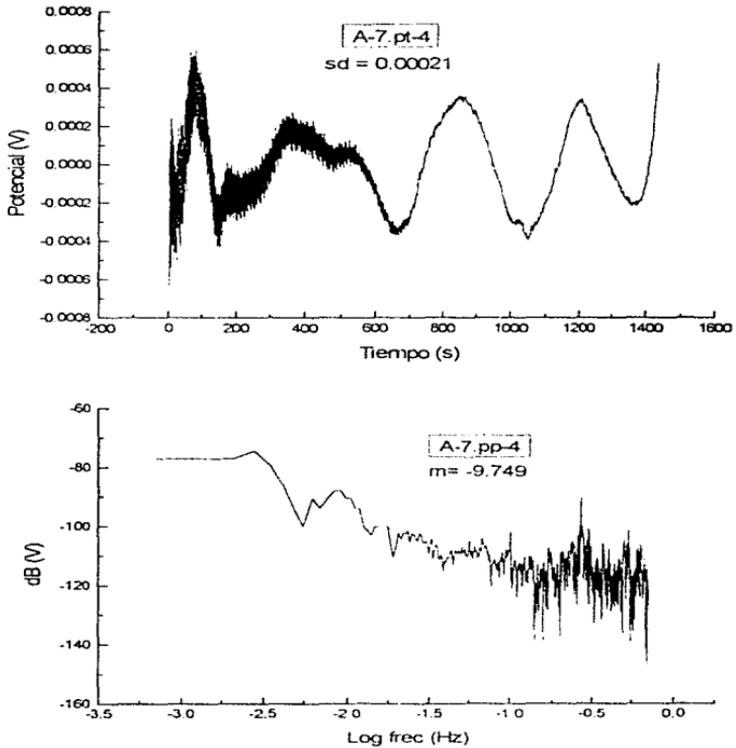


Figura 3.3.7 Ruido en potencial de la muestra A-7 al tiempo 4

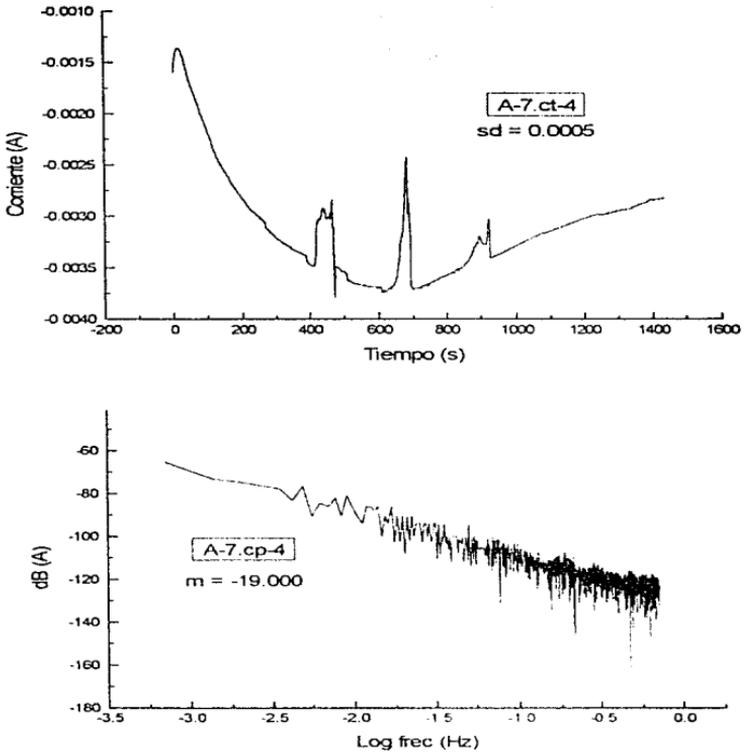


Figura 3.3.8 Ruido en corriente de la muestra A-7 al tiempo 4

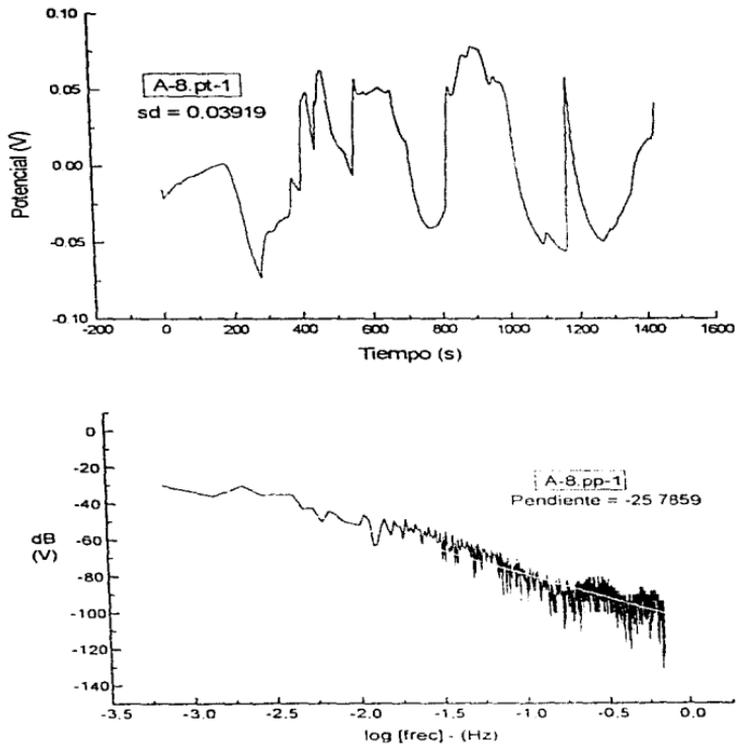


Figura 3.4.3 Ruido en potencial de la muestra A-8 al tiempo 1

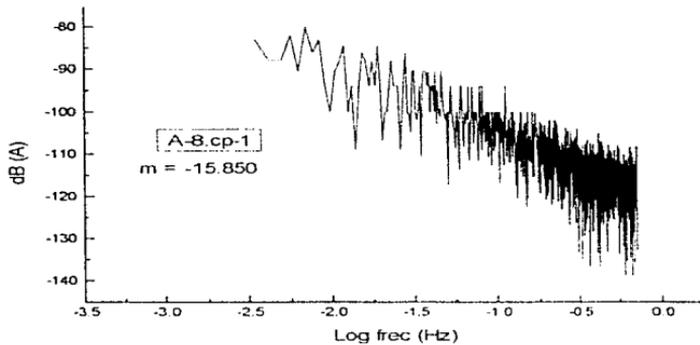
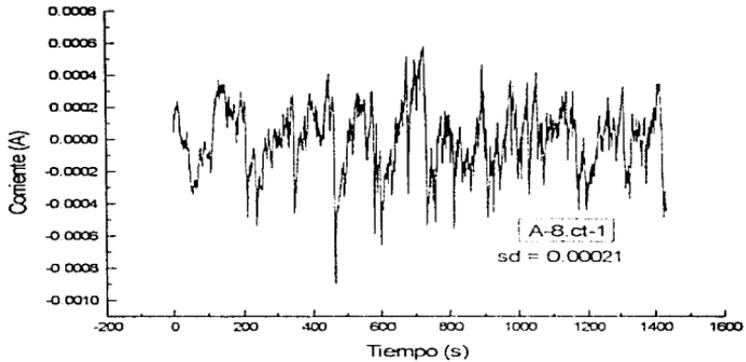


Figura 3.4.4 Ruido en corriente de la muestra A-8 al tiempo 1

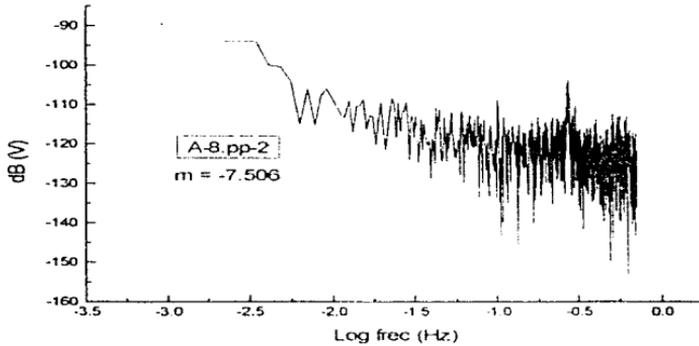
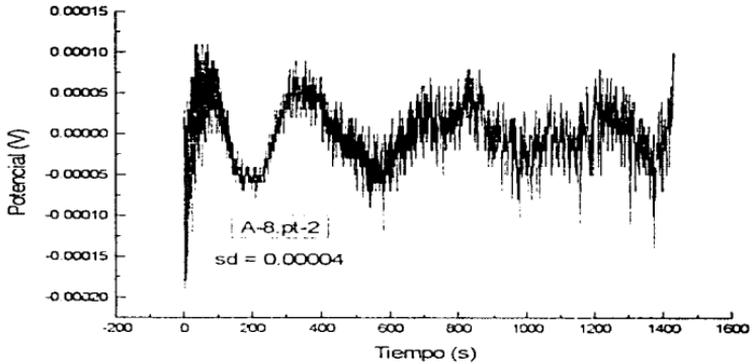


Figura 3.4.5 Ruido en potencial de la muestra A-8 al tiempo 2

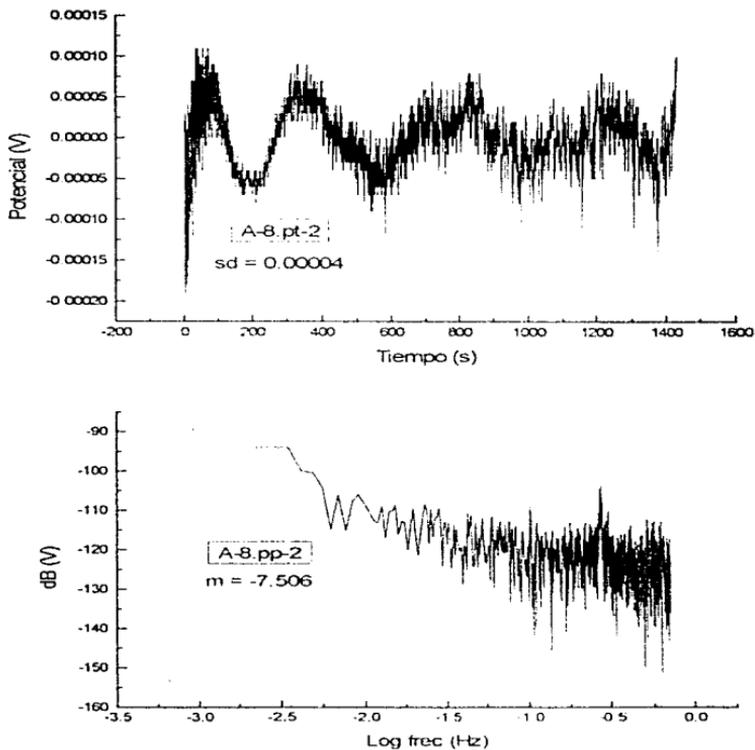


Figura 3.4.5 Ruido en potencial de la muestra A-8 al tiempo 2

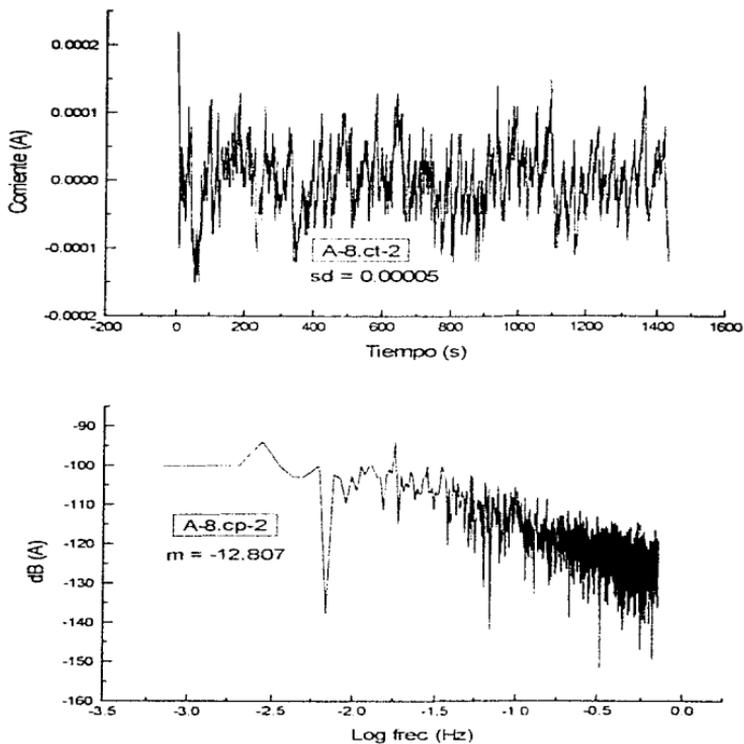


Figura 3.4.6 Ruido en corriente de la muestra A-8 al tiempo 2

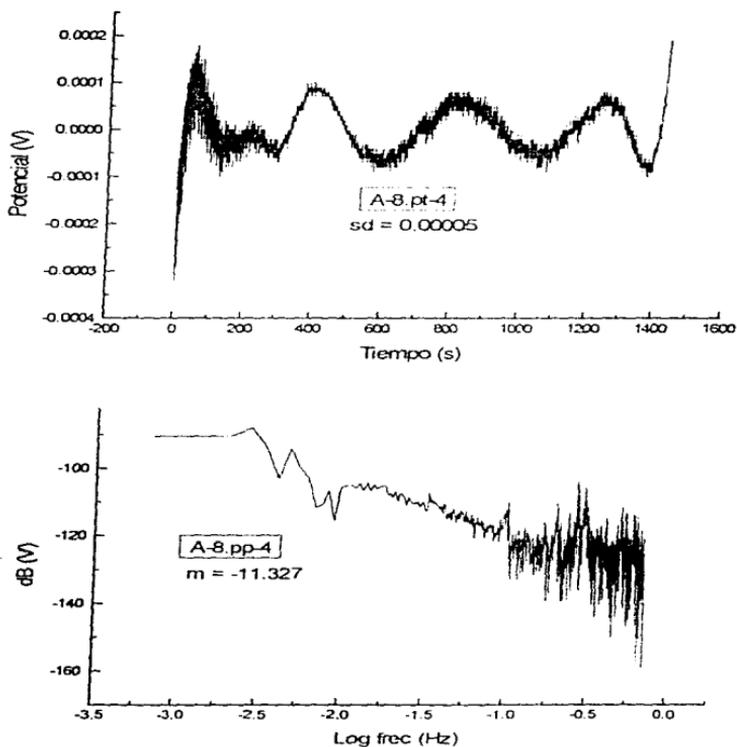


Figura 3.4.7 Ruido en potencial de la muestra A-8 al tiempo 4

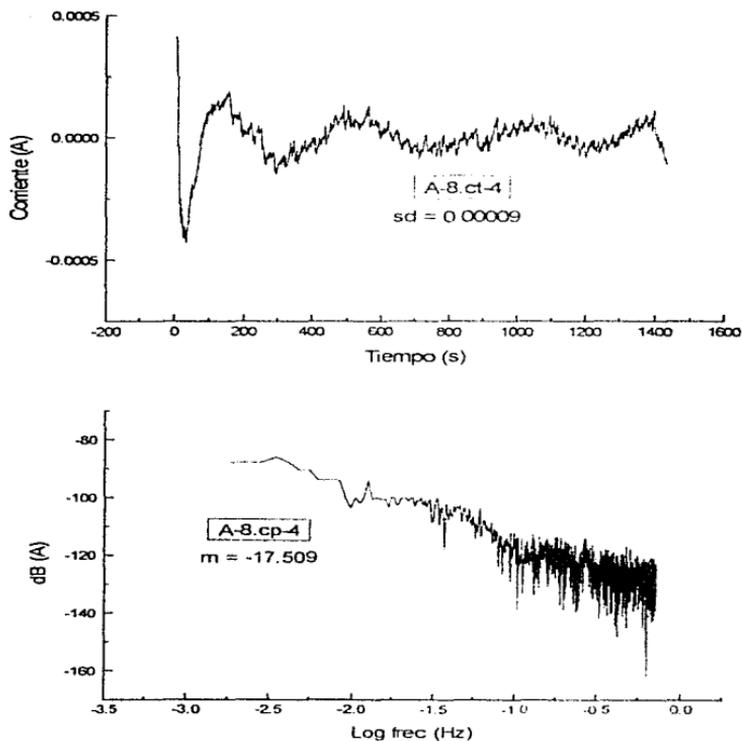


Figura 3.4.8 Ruido en corriente de la muestra A-8 al tiempo 4

CAPITULO IV

DISCUSION DE RESULTADOS

4.1 Impedancia Electroquímica

En los diagramas de Nyquist $Al/1 \rightarrow Al/4$, correspondientes a la muestra de aluminio a los tiempos 1 al 4, se presenta el diagrama de impedancia del aluminio utilizado como sustrato en una solución de NaCl al 3%

Se observa en todos los casos la presencia de un semicírculo, y a bajas frecuencias un proceso de naturaleza difusional, aún cuando podría tratarse de otro semicírculo

Una primera hipótesis relacionada con el primer semicírculo, cuyo diámetro disminuye significativamente con el tiempo de inmersión, estaría relacionado con un proceso de naturaleza corrosiva, siendo la disminución en la magnitud del diámetro un indicio del deterioro del material con el tiempo

La explicación anterior toma en cuenta que el mencionado diámetro sería una medida de la resistencia de polarización, la cual es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión

Una segunda hipótesis tomaría en cuenta la presencia de dos semicírculos, siendo el primero, en este caso, responsable del proceso de pasivación, y el segundo, a más bajas frecuencias, del proceso de corrosión. En este caso debería de admitirse que la película pasivante, un óxido de aluminio hidratado, por lo general de naturaleza gelatinosa, va perdiendo sus propiedades protectoras con el tiempo, seguramente por la presencia de los iones cloruro del medio utilizado

En los diagramas A-24/1 → A-24/4 (muestra A-24 de los tiempos 1 a 4) se presenta el comportamiento de una película de 675 Å de espesor sobre sustrato de aluminio. El comportamiento es parecido al del aluminio, sin embargo, cabe señalar que los valores de impedancia son sensiblemente más pequeños desde el inicio. Por lo anterior, y dado que una película protectora de un buen recubrimiento alcanza valores de impedancia del orden de 10^3 ohms, cabe suponer que la película de HMDSO (hexametil disiloxano) no confiere protección al sustrato y por los valores de impedancia obtenidos, más bien propicia la corrosión del aluminio.

El efecto del incremento de espesor de la película polimérica se puede observar en los diagramas A-7/1 → A-7/4, correspondientes a un espesor de polímero de 1500 Å y de los tiempos 1 a 4. Solo en los primeros momentos se observa un ligero aumento en los valores de impedancia, sin embargo, al cabo de 4 hr., el comportamiento es prácticamente el mismo al de la muestra A-24.

Para espesores de 2319 Å el comportamiento de los diagramas de Nyquist es similar (diagramas A-8/1 → A-8/4). No parece por tanto existir evidencia experimental de la posible protección de la película polimérica sobre el sustrato de aluminio, ya que independientemente del espesor, después de un tiempo de inmersión relativamente corto, 4 hr., se presenta en todos los casos corrosión del sustrato.

Este rápido deterioro de la película de HMDSO, parece indicar que ésta es de naturaleza porosa o bien no cubre en su totalidad la superficie del sustrato metálico. Dado que estas probetas no fueron pulidas a espejo, cabría suponer que

la naturaleza defectuosa mostrada fuera debida a la falta de preparación superficial.

Para efectos puramente comparativos se presenta en los diagramas de las páginas 34 y 35 el comportamiento en función del tiempo en un mismo diagrama, para facilitar al lector la comprensión de lo mencionado anteriormente

4.1.1 Circuitos Eléctricos Equivalentes?

Una forma de interpretar los resultados obtenidos por la técnica de EIS, es mediante un modelo de los circuitos electricos equivalentes. En un electrodo en el que se lleva a cabo un proceso sencillo de transferencia de carga, la corriente puede pasar a través de la interfase metal/solución, como consecuencia de la reacción electroquímica o debido a la carga o descarga de la doble capa electroquímica, la suma de ambas representa la corriente total. El comportamiento de esta interfase, cuando se aplica una corriente alterna se puede visualizar mediante un modelo físico simple, conocido como Circuito Eléctrico de Randles, en el cual, la resistencia a la transferencia de carga se representa por R_t , la capacitancia de la doble capa electroquímica por C y la resistencia de la solución por R_s , como se muestra en la figura 4.1. Los parámetros del sistema se pueden encontrar a partir de los diagramas experimentales de impedancia. El diagrama de Nyquist será un semicírculo cuyo diámetro es igual a R_t , expresado en ohms. La intersección de la curva con el eje real en el límite de alta frecuencia corresponde al valor de R_s (también en ohms), y en el máximo valor de la curva se tiene que $C=1/\omega_0 R_t$, donde ω_0 es la frecuencia máxima del diagrama de Nyquist⁷.

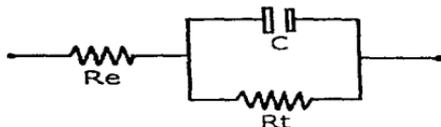


Figura 4.1. Circuito Equivalente de Randles

La simulación de los circuitos eléctricos se llevó a cabo haciendo uso del programa Equivalent Circuit del Prof. Bouckamp, obteniendo en todos los casos circuitos de tipo R(RQ). Los resultados de dicha simulación se muestran en las figuras 4.2 a 4.5.

	Aluminio (tiempo 3)	A - 24 (tiempo 4)	A - 7 (tiempo 2)	A - 8 (tiempo 2)
R - 1	22.221	21.256	26.821	30.596
R - 2	386.92	7.917	62.53	15.418
CPE	3.555e-3	3.569e-2	6.279e-3	1.105e-2
n	0.9160	0.6842	0.7766	0.6653

La tabla anterior muestra los valores obtenidos para el circuito eléctrico que simula el comportamiento del sistema estudiado

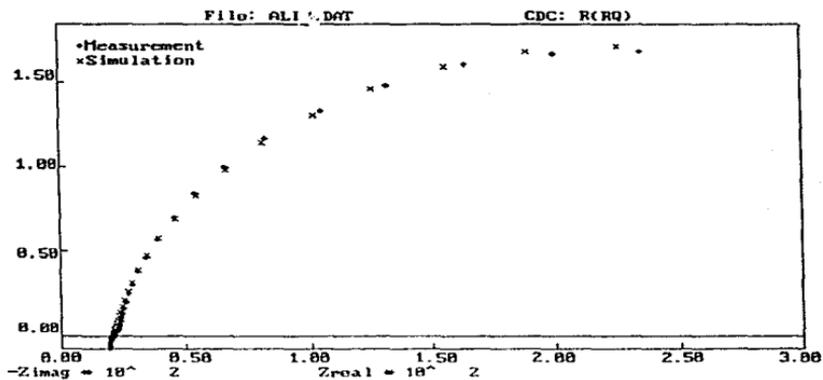


Figura 4.2 Simulación de la muestra A/13

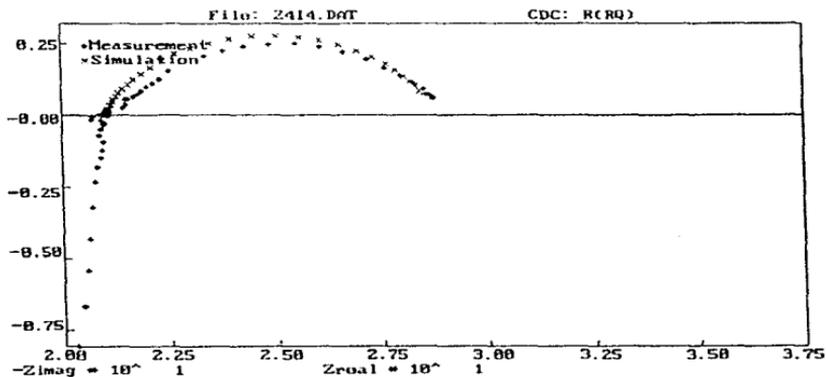


Figura 4.3 Simulación de la muestra A-24/4

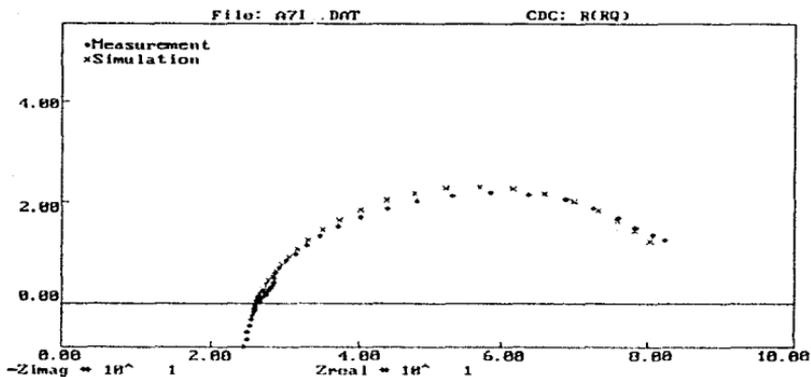


Figura 4.4 Simulación de la muestra A-7/2

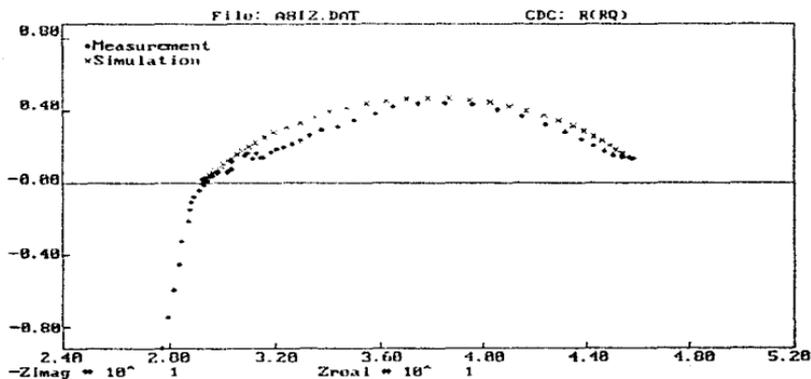


Figura 4.5 Simulación de la muestra A-8/2

En lo referente a R-1, que simula el comportamiento de la resistencia del electrolito, los valores oscilan entre 20 y 30 ohms, valores normales para una solución como la utilizada de cloruro de sodio

En cuanto a R-2, que puede interpretarse como la resistencia a la transferencia de carga, los valores son muy diferentes para el caso del aluminio (386.92 ohms) contra los valores del aluminio con la película de HMDSO depositada. En todos los casos la presencia de la película, independientemente de su espesor, presenta valores significativamente menores, lo cual supone una menor resistencia a la corrosión, por lo que hay que admitir que la película polimérica debe ser necesariamente muy defectuosa, propiciando por tanto la corrosión localizada del sustrato.

En lo que se refiere al elemento de fase constante (que es un elemento eléctrico, Q^n , que sirve de parámetro de ajuste para los datos experimentales obtenidos) puede pensarse que para el aluminio el comportamiento es el de un capacitor ($n \rightarrow 1$), seguramente debido a la formación de la película de óxido de aluminio, mientras que en presencia de la película polimérica, el comportamiento corresponde a un pseudoconductor ($n \rightarrow 0.7$), que sería representativo de una película muy porosa o defectuosa.

4.2 Ruido Electroquímico

Se puede apreciar que al inicio del experimento, la presencia del recubrimiento afecta de forma muy importante la intensidad de las componentes

de baja frecuencia de las pruebas de ruido en potencial (Al pp-1, A-24 pp-1, A-7 pp-1 y A-8 pp-1), incrementándolas sustancialmente, dado que cuando el aluminio se encuentra sin recubrimiento (Al pp-1), la intensidad de dichas señales en baja frecuencia es del orden de -65 dB; en cambio, cuando el recubrimiento está presente, se incrementa hasta valores de -40 dB, en el caso de un recubrimiento de 675 Å de espesor (A-24 pp-1) y para recubrimientos de mayor espesor llega hasta un valor de -30 dB aproximadamente (A-7 pp-1 y A-8 pp-1). En cambio, la componente de alta frecuencia para todos los casos anteriores se mantiene alrededor de -90 dB, lo que ocasiona que las pendientes de los análisis espectrales se modifiquen, correspondiendo para el aluminio sin recubrimiento -19.061 dB/década, en cambio para las muestras con recubrimiento es superior al valor de -20 dB/década, lo que quiere decir en términos generales que el fenómeno de corrosión en el tiempo cero (o de inicio de la prueba) es el denominado "corrosión generalizada". La presencia del recubrimiento es lo que ocasiona que el valor de la pendiente sea superior. Esta afirmación está sustentada en los trabajos realizados por Searson y Dawson¹¹, cuando el mecanismo de corrosión por picaduras es debido a rompimientos y recuperaciones de la capa pasiva. En el trabajo de Uruchurtu¹² se comprueba que el mecanismo de corrosión por picaduras es el anteriormente citado.

En cuanto a la señal de ruido en corriente (Al cp-1, A-24 cp-1, A-7 cp-1 y A-8 cp-1), la presencia del recubrimiento afecta considerablemente. La señal de ruido se ve amplificada por la presencia del polímero en todas las frecuencias. En

términos generales, las componentes en baja frecuencia en aluminio desnudo van de -150 dB hasta valores de -60 dB para la muestra A-24, hasta -90 dB para la muestra A-7 y hasta -85 dB para la muestra A-8, y las pendientes se ven significativamente afectadas para espesores mayores a 1500 Å.

Webster¹³ y colaboradores determinaron que el grado de localización del ataque es directamente proporcional a la desviación estándar de la señal de ruido en corriente

$$L \propto \sigma$$

Donde σ , es la desviación estándar y L es el grado de localización. Esto quiere decir que a mayor desviación estándar de la señal de ruido en corriente, corresponde un ataque más localizado. Como se puede apreciar en el tiempo cero, el aluminio desnudo tiene el valor más pequeño de desviación, mientras que el recubrimiento con 675 Å de espesor (A-24) presenta el valor más grande, lo que lleva a pensar que, dado que el fenómeno de corrosión es generalizado, en este espesor de recubrimiento el ataque es más localizado, presentando en términos generales menos defectos en la superficie que las muestras A-7 y A-8 (de 1500 y 2319 Å de espesor de recubrimiento respectivamente), las cuales presentan valores similares de desviación, y esto se interpreta diciendo que la localización de defectos en la superficie es similar.

Al transcurrir una hora, la señal de ruido en potencial en el aluminio desnudo (Al pt-2) mantiene una pendiente de alrededor de -19 dB/década. Eso indica que continúa el fenómeno de corrosión generalizada, en cambio, para las muestras con recubrimiento, las pendientes del análisis espectral en potencial

disminuyen significativamente a valores muy inferiores de -20 dB/década (-12.251 para la muestra A-24, -11.499 para la A-7 y -7.506 para la muestra A-8), mostrando claramente que el fenómeno de corrosión por picaduras se manifiesta plenamente. En este caso, ya no es posible comparar la σ_c a tiempos superiores como una medida del grado de localización del ataque, ya que el efecto de defectos del recubrimiento se presenta combinado con la corrosión por picaduras.

Como es conocido, el ion Cl^- es un agente muy agresivo que produce corrosión por picaduras en diferentes metales, y el aluminio no es la excepción. Trabajos realizados por Smialowska¹⁴ demuestran que es necesaria una concentración mínima para provocar la corrosión por picaduras. El aluminio es un metal que forma fácilmente capas pasivas a la atmósfera, como fue reportado por Uruchurtu¹⁵, lo que quiere decir que tanto el aluminio desnudo como el recubierto presentan una capa pasiva de Al_2O_3 en la superficie expuesta.

Entre los diferentes modelos existentes de iniciación de corrosión por picaduras, existe el denominado "Modelo de Migración Iónica" o penetración. Este modelo establece el desplazamiento de aniones agresivos a través de la capa pasiva por migración iónica debida a un campo eléctrico, proceso similar al que acompaña a los cambios de conductividad de la capa pasiva^{16, 17}.

Pryor¹⁶ propone este mecanismo de iniciación de la corrosión por picaduras en aluminio. Esto significa que debido a la presencia de defectos en los recubrimientos existe un mecanismo de difusión de los iones Cl^- a través de la capa pasiva de los defectos, y esto se ve respaldado por lo dicho anteriormente.

con fluctuaciones en baja frecuencia que se ven incrementadas significativamente; esto concuerda con el trabajo de Malo²⁰, donde se demuestra que las componentes en baja frecuencia del ruido en potencial están asociadas a fenómenos difusivos, que ocasionan que en esos sitios desnudos de recubrimiento se alcance más rápidamente la concentración de cloruros crítica que cuando está ausente el recubrimiento.

Algo que es muy representativo, es la presencia de una frecuencia característica en la señal de ruido en potencial a un valor alrededor de 0.5 Hz en la escala logarítmica. Para el aluminio sin recubrimiento, esta frecuencia característica se manifiesta a las tres horas de exposición al medio, mientras que para las muestras recubiertas se aprecia claramente desde la primera hora de exposición.

Algo muy significativo es que en la señal en corriente en todos los casos no se manifiesta ninguna frecuencia característica, lo cual indica que el fenómeno asociado a la frecuencia característica de la señal en potencial es de naturaleza no faradaica, que indica que no hay transformaciones químicas, lo que hace pensar que una vez iniciado el proceso de corrosión por picaduras, cambian las propiedades dieléctricas debido a una migración iónica de cloruros al interior de las picaduras nucleadas, evitando así la pasivación de las mismas, ya que la corrosión por picaduras del aluminio es el resultado cooperativo de diferentes factores, entre los que se encuentran la migración y la difusión¹².

CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos experimentalmente, se llegó a las siguientes conclusiones

- 1.- Tanto la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como la técnica de Ruido Electroquímico, permiten llevar un buen seguimiento del proceso de corrosión del sistema, sin embargo, la técnica de Ruido Electroquímico es más sensible para el estudio del seguimiento del proceso. Al respecto, cabría señalar la aparición de una frecuencia característica al iniciar el proceso de picadura, y cuyo valor aproximado es de -0.5 Hz en la escala logarítmica
- 2.- Independientemente del espesor, las delgadas películas de HMDSO presentan porosidad, favoreciendo la corrosión a través de ésta
- 3.- Las delgadas películas poliméricas de HMDSO depositadas por plasma podrían ser una buena alternativa, una vez mejorado el mencionado problema de porosidad existente.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA

Bibliografía citada

- 1.- GENESCA, J., Avila, J. "Mas allá de la herrumbre. Vol. 1 y 2", Col. La Ciencia desde México Fondo de Cultura Económica, Nº 9 y 79, México, 1986
- 2.- MUZQUIZ Diaz, A "Evaluación de la corrosión promovida por nitratos en la intercara metal – pintura por métodos electroquímicos"
Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM – 1995
- 3.- GONZALEZ Abraham, Y "Estudio de un recubrimiento primario vinil-epóxico y acabado vinílico de altos sólidos en una tubería para el transporte de agua potable utilizando el método de Impedancia Electroquímica",
Tesis de Licenciatura, Facultad de Química - UNAM, 1995
- 4.- SAHLI, S. et al "Rf plasma deposition from hexamethyl disiloxane - oxygen mixtures",
Thin Solid Films, 250, 205-212(1994)
- 5.- RZAEV, M O., Dadash, M "Plasma polymetization of some Silicon - and Tin - containing monomers"
Polymer International, 37, 119-128(1995)
- 6.- LOPEZ, W., et al. "Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión"
Ingeniería Hidráulica en México, pp 21-35, abril 1991
- 7.- VALVERDE Valdés, J. M., "Impedancia Electroquímica de la galena en las condiciones de flotación"
Tesis de Licenciatura, Facultad de Química - UNAM, 1992.
- 8.- URUCHURTU, J., Malo, J. "Electrochemical noise as a powerful electrochemical technique for corrosion studies"
Publicación del Instituto de Investigaciones Eléctricas.

- 9.- GARCÍA Ochoa, Esteban. "Ruido Electroquímico: una alternativa a las técnicas electroquímicas convencionales",
Comunicación personal.
- 10.- ROSALES Lombardi, P.I. "Preparación, caracterización y comportamiento frente a la corrosión de películas delgadas de HMDSO depositadas por plasma",
Tesis de Maestría, Facultad de Química - UNAM, 1997

Bibliografía citada por GARCIA Ochoa, Esteban. "Ruido electroquímico: una alternativa..."

- 11.- SEARSON, P. C., Dawson, J.L.
Journal of Electrochemical Society. 135, 1908, (1988)
- 12.- URUCHURTU, J. "Advances in localized corrosion"
H S Isaacs, U Bertucci, J Kruger, S Smialowska, Editors 141 NACE
Texas (1990)
- 13.- WEBSTER, S. et al. "The use of electrochemical noise to assess inhibitor film stability"
U.K. Corrosion 92, (1992)
- 14.- SZKLARSKA, Z. Smialowska, S. "Pitting corrosion of metals"
NACE (1986)
- 15.- URUCHURTU, J.
Ph.D. Thesis, University of Manchester, 1984.
- 16.- KOLOTRIKIN, Y.M.
Corrosion Science, 19, 777, (1979).
- 17.-HOAR, T P
Corrosion Science, 7, 314, (1967).
- 18.- HEINE, M A, KEIS, D. et al.
Journal of Electrochemical Society, 112, 24, (1965).

-
- 19.- PRYOR, M. J. "Proceeding of the conference of London localized corrosion"
NACE, Houston (1974).
- 20.- MALO, J M, Velasco, O "Electrochemical noise measurement for corrosion
applications"
ASTM (1996)

Bibliografía consultada

- 21.- BOCKRIS, J., Amulya, K "Electroquímica Moderna. Vol 2",
Edit. Reverte, España, 1980.
- 22.- KERCHNER, R., Corcoran, G. "Circuitos de Corriente Alterna",
Edit. CECSA México, 1986.
- 23.- SCHIFTER, J. "La Ciencia del Caos"
Col. La Ciencia desde México. Fondo de Cultura Económica, N° 142,
México, 1996
- 24.- WALTER, G. W. "A review of impedance plot methods used for corrosion
performance analysis of painted metals"
Corrosion Science 29(9)681-703(1986)
- 25.- CHEN, J., Bogaerts, W. "The Physical meaning of noise resistance"
Corrosion Science, 37(11)1839-1842(1995).
- 26.- XIAO, H., Mansfeld, F. "Evaluation of coating degradation with electrochemical
impedance spectroscopy and electrochemical noise analysis"
Journal of Electrochemical Society, 141(9)2332-2337(1994).

