

4
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

EVALUACION POR IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA
DE PELICULAS DELGADAS POLIMERICAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A
CORONA DOMINGUEZ ARTURO



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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. GENESCA LLONGUERAS JUAN.

Vocal: Prof. ARGANIS JUAREZ CARLOS ROSENDO.

Secretario: Prof. GONZALEZ SANCHEZ JORGÉ ANTONIO.

1er. Suplente: Prof. DIAZ ARRIAGA ANTONIO ALONSO.

2do. Suplente: Prof. VEGA RESENDIZ VICTOR.

Sitio donde se desarrolló el tema:

UNAM. Facultad de Química, Edificio D, Laboratorio de Corrosión.

Asesor de tesis: Dr. JUAN GENESCA LLONGUERAS.

Supervisor Técnico: Dr. ESTEBAN GARCÍA OCHOA.

Sustentante: CORONA DOMÍNGUEZ ARTURO.



Handwritten signatures of the individuals listed in the text above, including Juan Genesca Llongueras, Esteban García Ochoa, and Arturo Corona Domínguez.

Esta tesis se ha realizado dentro del proyecto NSF-CONACYT "Comportamiento frente a la corrosión de películas poliméricas delgadas depositadas por plasma" Ref. 400313-5-CD68A entre la Universidad de Cincinnati y la Facultad de Química de la UNAM.

Se agradece la concesión de una beca dentro del subprograma 127 "Formación Básica para la investigación" de la Facultad de Química.

AGRADECIMIENTOS

A mi Madre:

Le dedico ésta tesis por su cariño, apoyo y sobre todo por que con el ejemplo diario de su fuerza y tenacidad me ha dado el soporte suficiente para salir adelante como persona, estudiante y en el futuro como Ingeniero.

A mi familia:

A mis hermanas Maricela y Susana. A todos mis tíos y tías: Margarita, Jorge, José, Juan, Rebeca, Jacinto y Adela. A mis sobrinos: Víctor, David y Roberto. A mis primos: Gabriel, David, Fabián, Liliana, José Luis, Francisco, Gerardo, Patricia y Hugo. Les agradezco el cariño, apoyo y todos los buenos ratos que he disfrutado con ellos, gracias.

**Un agradecimiento muy especial a mi Querido Profesor
Joan Genescá, lo considero un Gran Hombre del cual he
aprendido tanto en el plano escolar como como en
calidad humana.**

**Todo el tiempo que he trabajado con él, me ha producido
una gran satisfacción y alegría. Con su ejemplo me
impulsa a mejorar como persona.**

A mi amor Eren:

Por el amor, cariño, comprensión, apoyo, dedicación y la gran ayuda para redactar la presente tesis.

Por mantenerme consiente de las cosas de importancia y sacarme a flote en situaciones difíciles.

Te AMO.

A mis amigos:

A Lucio, Jesús, Armando, Alfonso, Federico, Carlos, Alejandro, Porfirio, Hector (Piquín), Armando, Adrián Amaro, David (Daboh), Roberto (Abuelo), Alberto (Betanol), Jair (Cuervo), Zeev (Zevina), José (Pelos), Gustavo (Buford), Ramón, Mayra (Tatanka), Jaime (Negro), Wiener (Titeretito), Erick (Ebrick). A todos doy gracias por su compañía, consejos, alegrías, enojos y amistad.

A la familia de Metalurgia:

A todos los profesores con los que tuve la oportunidad de convivir y que me aportaron un sinnúmero de conocimientos, en especial a Guillermo Salas, Arturo Ortega, Oscar Rendón, Antonio Huerta, Carlos González.

Al equipo de corrosión:

A Carlos Rodríguez, Francisco Javier, Marco Talavera, Carlos Poblano, Pablo Ivan, Antonio Díaz, Jorge Antonio, Esteban, César y Elena ya que con su amistad, ayuda y consejos fue más fácil la culminación tanto de mi carrera como la realización de la presente Tesis.

Mi agradecimiento a Rosi, Marilu, Guillermina (¡gracias por las fotos!) y Esteban García por la gran ayuda que me brindaron incondicionalmente durante mi estancia en Metalurgia y la culminación de éste trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por brindarme la oportunidad de desarrollarme física y mentalmente.

ÍNDICE.

ÍNDICE.	3
1. RESUMEN.	4
2. ABSTRACT.	5
3. MARCO TEÓRICO.	6
3.1. RECUBRIMIENTOS.	6
3.2. DEPÓSITO POR PLASMA.	9
3.3. IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.	12
3.4. ANÁLISIS DE LOS DATOS DE EIS.	16
3.5. INTERPRETACIÓN DE DIAGRAMAS DE NYQUIST.	19
4. TÉCNICA EXPERIMENTAL.	22
4.1. PROCEDIMIENTO.	25
4.2. ASPECTOS DEL SOFTWARE DEL EQUIPO DE IMPEDANCIA	26
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.	28
6. ANÁLISIS DE RESULTADOS.	39
7. CONCLUSIONES.	42
8. APENDICE A.	43
8.1. RUIDO ELECTROQUÍMICO.	43
9. BIBLIOGRAFÍA.	56

1. RESUMEN.

Uno de los principales problemas en la actualidad, es que, debido a la contaminación atmosférica, el medio ambiente que nos rodea es cada vez más agresivo para todas las estructuras metálicas, lo cual provoca una disminución en la vida útil de este tipo de estructuras. Ante esto se requiere de métodos más eficaces que los actuales para controlar la corrosión.

Un proceso por demás innovador y prometedor, es la depositación de películas poliméricas por medio de plasma a bajas temperaturas. Por medio de este sistema, que es limpio para el medio ambiente puesto que no utiliza solventes, se obtienen películas poliméricas de alto grado de entrecruzamiento con espesores sorprendentemente bajos (menores a 1000 Å).

Debido a que estos recubrimientos son relativamente nuevos, se requiere probar su resistencia a medios más agresivos, como es el caso del agua de mar. La impedancia electroquímica ha probado ser una técnica adecuada para poder evaluar la calidad y las diferentes etapas de degradación de un recubrimiento orgánico expuesto a un electrólito, ya que nos proporciona parámetros tales como la capacitancia del recubrimiento (C_c), la resistencia del recubrimiento (R_c), la resistencia de poro (R_{po}), la capacitancia de la doble capa (C_{dc}) y la resistencia a la transferencia de carga (R_{ic}), que nos proveen de la información mecanística de la evolución del sistema.

2. ABSTRACT.

One of the main problems at present, is that, due to air pollution our environment has become more aggressive for all kind of metal structures, producing a decrease in their period of utility. Before this problem, more efficient methods are required in order to control corrosion.

An innovative and promising process is to deposit polymer films over those structures using plasma at low temperatures. Through this system, harmless and clean for the environment since it does not use solvents, we obtain polymer films of high degree of crosslink and surprisingly thin (less than 1000 Å).

Since those coatings are relatively new, it's necessary to test resistance to more aggressive environments such as sea water. EIS has proved itself as to be a proper technique to evaluate quality and the different stages of degradation of an organic coating exposed to an electrolyte, since it gives us certain parameters such as the coating capacitance (C_c), the coating resistance (R_c), the pore resistance (R_{po}), the double layer capacitance (C_{dc}) and the charge-transfer resistance (R_{ct}), which provide us of the information about the mechanistic evolution of the system.

3. MARCO TEÓRICO.

3.1. RECUBRIMIENTOS.

En la práctica, la mayoría de las estructuras metálicas están diseñadas para soportar grandes cargas, esfuerzos ó presiones. Cuando se realiza el diseño de una pieza en particular, existe un problema muy grande para poder determinar que material debe ser utilizado. Este problema es la cuestión económica debido a que materiales muy caros pueden aportar todas las características de durabilidad a la pieza, pero esto las hace inaccesibles para su consumo.

Debido a esto el principal material de construcción es el acero, puesto que éste proporciona las características mecánicas necesarias para su uso, pero presenta problemas en cuestión de resistencia a la corrosión, por lo que en la mayoría de los casos se debe proteger de algún modo. Uno de los métodos más utilizados para proteger al acero es el uso de recubrimientos.

Existen diferentes tipos de recubrimientos: orgánicos, inorgánicos y metálicos, los cuales se emplean con diferentes fines, entre los cuales están:

1. - Cambio de apariencia.
2. - Aumento en la resistencia a la erosión.
3. - Aumento en la resistencia a la corrosión.

4. - Cambio en las propiedades electrónicas superficiales.
5. - Aumento en la resistencia a la fricción.
6. - Disminución en la porosidad.
7. - Cambio en la rugosidad.

Las propiedades del sistema recubrimiento - metal deben ser controladas dentro de límites específicos para asegurar que todos los requerimientos ingenieriles del sistema sean satisfechos y provean un óptimo desempeño en cualquier aplicación. En la figura 3.1 se muestran las propiedades a ser controladas en cada una de las capas del sistema ⁽¹⁾.

Los recubrimientos orgánicos que se utilizan normalmente para proteger las estructuras metálicas representan una barrera física para el transporte de agentes oxidantes (oxígeno y agua) y lo más importante es que disminuyen el transporte eléctrico entre las zonas anódicas y catódicas de la superficie metálica.

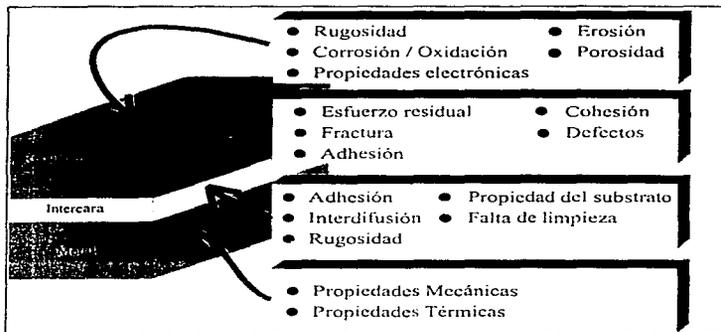


Figura 3.1. Propiedades del sistema metal - recubrimiento.

3.2. DEPÓSITO POR PLASMA.

La técnica de depósito de películas orgánicas e inorgánicas por medio de plasma comenzó a finales de los años setenta. Las aplicaciones industriales de este tipo de películas son variadas, tales como:

Membranas para intercambio iónico, permeabilidad selectiva para gases y soluciones, aplicaciones biomédicas para la compatibilidad de tejidos biológicos así como para tabletas médicas de difusión retardada y en óptica como recubrimiento para lentes y fibras, entre otros usos.

El proceso de depósito por plasma de películas poliméricas ha cobrado gran interés en los últimos años debido a que con ésta técnica se pueden obtener películas orgánicas homogéneas que exhiben alta integridad, extremadamente delgadas (menores a 1000 Å) y libres de defectos y poros. Otras características comunes son el alto grado de entrecruzamiento, baja solubilidad, alta adherencia con el sustrato ($\cong 2000$ N) y alta resistencia a la abrasión y al desgaste ^(2,3).

El proceso es limpio para el medio ambiente puesto que no utiliza solventes. Otra ventaja del proceso de depósito es la habilidad de limpiar el sustrato, depositar la película y realizar el tratamiento posterior de la misma, todo en un mismo reactor (Figura 3.2). Mediante este proceso se han obtenido densidades del polímero

mayores a las aplicadas por métodos convencionales, además de conseguir un valor de la constante dieléctrica muy bajo (1.6 – 2.2).

Los mecanismos de reacción y depósito no han sido completamente comprendidos dado que envuelven un gran número de reacciones tanto homogéneas como heterogéneas ⁽⁴⁾. Existen evidencias experimentales que sugieren que los radicales libres son las especies primarias que propagan el crecimiento de cadenas tanto en la fase gaseosa como en la superficie de la capa depositada. Estas especies son formadas en la fase gaseosa vía la colisión de electrones libres con moléculas del monómero y también son formadas en la superficie de la película polimérica en crecimiento a través del impacto de iones y electrones. Adicionalmente, los radicales libres de la superficie son producidos por adsorción de los radicales libres formados en la fase gaseosa. El subsecuente crecimiento de la película polimérica tiene lugar por la interacción de los radicales libres de la superficie con los radicales libres de la fase gaseosa (monómero insaturado).

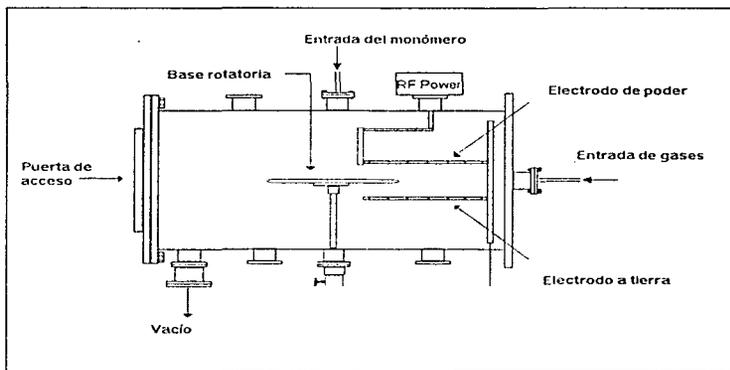


Figura 3.2. Vista lateral del reactor R.F. utilizado para depositar las películas de HMDSO.

3.3. IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

Los recubrimientos orgánicos presentan por lo general una resistencia eléctrica alta por lo que la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) es la más adecuada para poder seguir las etapas de corrosión de un sistema metal - recubrimiento ⁽⁵⁾.

La investigación de recubrimientos con la técnica EIS consiste en utilizar una señal de potencial CA de amplitud pequeña para perturbar al sistema electroquímico. La señal que se aplica tiene una amplitud característica (5 a 50 mV) la cual se emite en un intervalo de frecuencias típicamente entre 1 mHz y 100 kHz ya que la información más relevante de la reacción de corrosión ocurre en este rango. El sistema electroquímico produce una fluctuación de potencial y de corriente, esto como respuesta a la perturbación impuesta al sistema. La respuesta eléctrica del recubrimiento a la frecuencia es representada convencionalmente en términos de la impedancia electroquímica:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega).$$

La impedancia Z , se obtiene mediante la medición de la magnitud y ángulo de fase relativos al voltaje y a la corriente. Para poder realizar esta medición el sustrato metálico es colocado en una celda electroquímica la cual contiene un electrolito acuoso (agua de mar, agua de lluvia, etc.), un electrodo de referencia

(Ag/ClAg o Calomel) y un contraelectrodo (Ni, Acero inoxidable, Pt, Au o grafito). A este tipo de celda se le llama de tres electrodos (Figura 3.3).

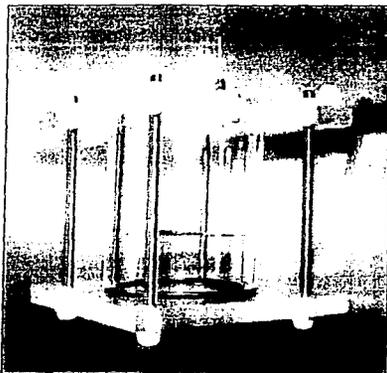


Figura 3.3. Celda electroquímica.

El cambio de los parámetros relacionados con la impedancia permite la determinación de las propiedades del recubrimiento y la influencia del electrolito en estas propiedades. Los cambios en la capacitancia están relacionados con la entrada de agua al recubrimiento, mientras que los cambios en la resistencia del recubrimiento se relacionan con la penetración de especies iónicas del electrolito.

La forma más frecuente de representar la respuesta del sistema es mediante un diagrama de Nyquist, en el cual se tiene el componente real (resistencia) y la componente imaginaria (capacitancia) de la respuesta de impedancia, Z' y Z'' respectivamente. La figura 3.4 muestra un diagrama de Nyquist ideal para un metal recubierto. El límite a altas frecuencias representa la resistencia óhmica del electrolito R_e ; esta se encuentra en el lado izquierdo del diagrama. A bajas frecuencias se pueden encontrar dos semicírculos, uno que representa la resistencia y capacitancia del recubrimiento R_c y C_c y otro semicírculo en el cual la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa R_{ct} y C_{dl} , representan la reacción de corrosión en la interfase metal-electrolito. A más bajas frecuencias, algunas veces puede ser observada una línea recta con una pendiente de 45° , la cual está relacionada con la resistencia de transferencia de masa Z_m , que en nuestro caso se debe a la difusión del oxígeno a través del recubrimiento.

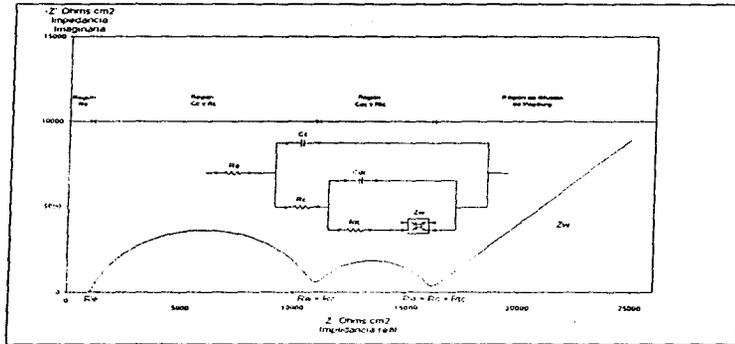


Figura 3.4. Diagrama de Nyquist idealizado.

3.4. ANÁLISIS DE LOS DATOS DE EIS.

Debido al comportamiento eléctrico y electroquímico del sistema bajo estudio, este puede ser modelado como un arreglo de componentes eléctricos, tales como: resistencias, capacitores e inductores.

Un modelo con la combinación apropiada de resistencias y capacitores, incluyendo su número, debe producir una respuesta en impedancia en función de la frecuencia similar a la registrada en el experimento de EIS.

El modelado de cualquier sistema electroquímico es complicado; el caso de los metales recubiertos representan el extremo de complejidad ¹⁶⁾.

Hay varios modelos que se pueden utilizar para representar el comportamiento de un recubrimiento. El modelo de circuito eléctrico equivalente más general se muestra en la figura 3.5.

En este modelo R_e es la resistencia del electrólito, R_c y C_c son la resistencia y capacitancia del recubrimiento, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga, que es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, C_{dl} es la capacitancia de la doble capa en la intercara electrodo-electrólito y Z_w es una impedancia debida a la difusión de reactivos hacia la superficie del electrodo.

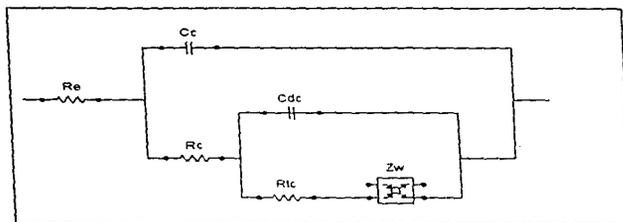


Figura 3.5. Modelo del circuito eléctrico equivalente para metales recubiertos.

Durante la vida del recubrimiento, el modelo del circuito eléctrico equivalente cambia debido a procesos tales como la penetración de humedad, el inicio de la corrosión y el rompimiento del recubrimiento.

Idealmente, en un recubrimiento orgánico nuevo de gran calidad y sin defectos, R_{lc} , C_{dc} , R_c , y Z_w no están presentes en el modelo. La impedancia esperada como respuesta es aquella dada por un capacitor dieléctrico C_c , dando una respuesta a la frecuencia:

$$Z_c = -j / \omega C_c$$

La cual no presenta el componente real de la impedancia (Z').

La inspección por medio de EIS de un sustrato metálico con un buen recubrimiento muestra una alta resistencia eléctrica ($R_e > 1 \times 10^8$ Ohms.cm²) y una capacitancia pequeña ($C_e < 1 \times 10^{-9}$ F), por las propiedades dieléctricas del recubrimiento protector. Debido a que el sustrato no ha sido expuesto a elementos corrosivos como el oxígeno y sales, la corrosión no ocurre bajo el recubrimiento y las propiedades del sustrato no pueden ser medidas. Si el recubrimiento es sometido a un electrolito por inmersión, niebla salina, o exposición atmosférica, este eventualmente permeará a través del recubrimiento reduciendo el valor de R_e e incrementando C_e . El cambio en estos parámetros está relacionado con la permeabilidad iónica del recubrimiento e indica que el recubrimiento se está degradando ⁽⁷⁾. Como el electrolito y el oxígeno pueden penetrar hasta el sustrato metálico se puede iniciar la corrosión de este. En este punto pueden medirse la resistencia de transferencia de carga R_{tc} y la capacitancia de la doble capa C_{dc} , las cuales son propiedades relacionadas con la velocidad de corrosión. Cuando el proceso de corrosión está controlado por la difusión del oxígeno disuelto, aparece un elemento adicional conocido como impedancia de Warburg, Z_w .

3.5. INTERPRETACIÓN DE DIAGRAMAS DE NYQUIST.

La interpretación de los diagramas de Nyquist para un sustrato metálico recubierto puede ser complicada, particularmente cuando el recubrimiento presenta pequeños defectos ⁽⁸⁾. Como se ha visto, el diagrama de Nyquist de un recubrimiento defectuoso puede presentar dos semicírculos, uno a altas frecuencias, el cual es la respuesta del recubrimiento y otro a bajas frecuencias, que es la respuesta de la celda de corrosión formada en el defecto. Sin embargo, a veces la respuesta del sistema solamente presenta un solo semicírculo. El origen de éste semicírculo en ciertas ocasiones es difícil de confirmar, particularmente cuando f_{max} se encuentra en frecuencias intermedias.

Existen tres situaciones en las cuales se puede presentar un semicírculo en un diagrama de Nyquist.

1. - La respuesta a la constante de tiempo, $R_c C_c$, la cual representa el deterioro del recubrimiento antes de la corrosión bajo éste.
2. - La respuesta a la constante de tiempo, $R_{pi} C_e$, la cual responde al caso de poros microscópicos del recubrimiento llenos de electrolito de baja conductividad, que llega hasta la superficie metálica sin producir corrosión.
3. - La respuesta a la constante de tiempo $R_{ic} C_{dc}$, debida a la corrosión en la base del poro lleno de electrolito de alta conductividad.

Por tal motivo se deben utilizar diferentes técnicas para diferenciar entre la respuesta debida al recubrimiento y la debida al proceso de corrosión.

1. - Cuando un semicírculo en el diagrama de Nyquist está asociado con una celda de corrosión, un incremento en la amplitud del voltaje de perturbación produce una disminución en la resistencia a la transferencia de carga, lo cual se observa como una reducción en el diámetro del semicírculo (Figura 3.6).

2. - Cuando la respuesta en el diagrama de Nyquist es debida a la constante de tiempo, $R_{po}C_e$, repetidas perturbaciones causan que R_{po} se incremente, dado que los productos de corrosión bloquean al poro o defecto.

3. - La respuesta debida al recubrimiento, R_cC_e , no es afectada de ninguna forma por el voltaje de perturbación.

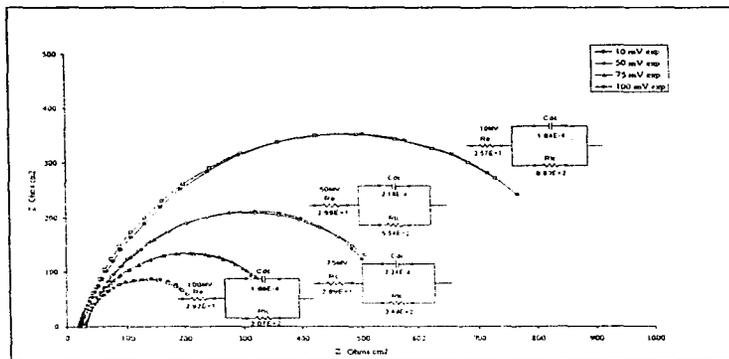


Figura 3.6. Diagrama de Nyquist para azero donde se observa el comportamiento de transferencia de carga con respecto a la amplitud de la señal.

4. TÉCNICA EXPERIMENTAL.

Las pruebas de impedancia electroquímica se realizaron al recubrimiento polimérico Hexametildisiloxano (HMDSO), el cual se depositó en placas de acero 1010 por medio de la técnica de plasma en la Universidad de Cincinnati.

La preparación del acero comienza decapándolo, para lo cual se utiliza un baño ácido (Parco Cleaner 338) a 60 °C por dos minutos, posteriormente se elimina con agua el exceso de solución y se seca con nitrógeno.

El paso siguiente es colocar las probetas de acero dentro del reactor, donde se limpian con plasma de argón por 10 minutos, para después realizar el depósito de la película de HMDSO, a una velocidad de 40Å por minuto. Para mayor información de la técnica de preparación de las muestras y los parámetros del depósito, consulte la Tesis de Maestría de Pablo Ivan Rosales, 1998.

Las láminas empleadas cuentan con diferentes espesores de película. El espesor se encuentra en el intervalo que va de 250 a 4000 Å. Cada una de las placas se utilizó como electrodo de trabajo en la celda plana de la marca EG&G Princeton, que fue utilizada para realizar las pruebas de EIS. Esta cuenta con un contraelectrodo de platino (en forma de malla) y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (Figura 4.1) y se empleó como electrolito una solución de NaCl al 3%.

Las pruebas de impedancia electroquímica se realizaron con un equipo analizador de respuesta en frecuencia marca AutoAC de la compañía ACM utilizando los siguientes parámetros.

1. - Frecuencia inicial 10 kHz.
2. - Frecuencia final 0.01 Hz.
3. - 10 puntos por década.
4. - Área del electrodo de trabajo 1cm^2 .
5. - Amplitud 10 mV.
6. - Amplitud 50 mV. Para la técnica de control por transferencia de carga.

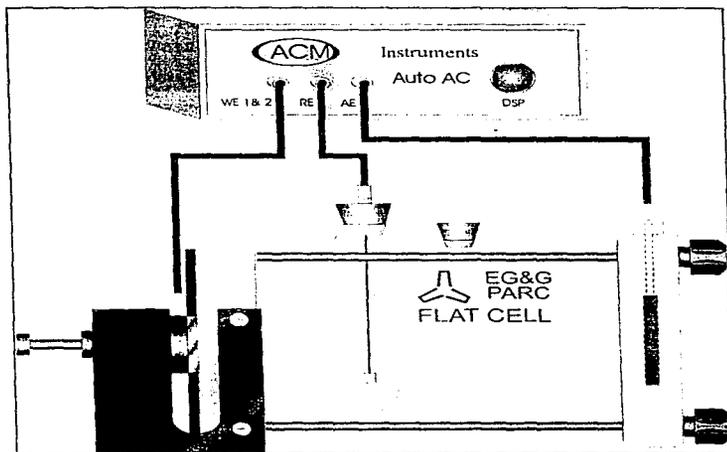


Figura 4.1. Esquema del equipo y conexiones para el experimento EIS.

4.1. PROCEDIMIENTO.

1. - Colocar la lámina de acero con recubrimiento en el porta - electrodo.
2. - Llenar la celda con el electrolito (agua de mar sintética), teniendo cuidado de cubrir toda la superficie del electrodo de trabajo.
3. - Esperar 20 minutos para que se establezca el sistema. Éste instante se toma como tiempo inicial.
4. - Conectar el electrodo de trabajo, el contraelectrodo y el electrodo de referencia al equipo AutoAC.
5. - Fijar los parámetros del equipo AutoAC.
6. - Poner nombre al archivo.
7. - Comenzar la prueba encendiendo el equipo AutoAC y seleccionando el icono 'Run' del menú de la pantalla principal.
8. - Para las pruebas a diferente tiempo se repiten los pasos 4 al 7.

4.2. ASPECTOS DEL SOFTWARE DEL EQUIPO DE IMPEDANCIA

El equipo de impedancia AutoAC se controla por medio de un software, en el cual se establecen las condiciones de prueba. La pantalla principal se muestra en la figura 4.2.

Aquí se fijan las condiciones de trabajo, las cuales son: frecuencia de inicio, frecuencia final, amplitud de la señal, los puntos por prueba, el área del electrodo de trabajo, el número de pruebas y el potencial en el cual se realizará la prueba.

La unidad de disco, el directorio y el nombre del archivo se fijan para recuperar los datos de la prueba realizada.

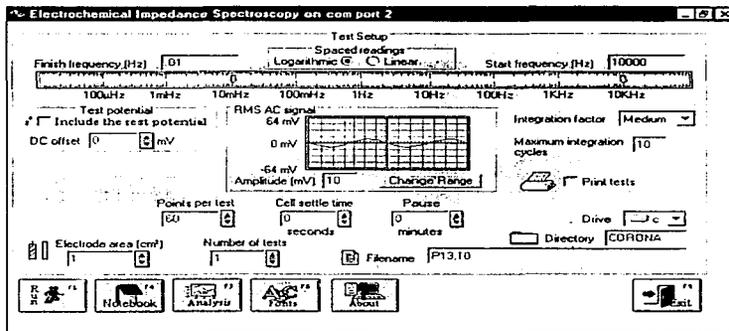


Figura 4.2. Pantalla principal del software de impedancia.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Los resultados experimentales de impedancia electroquímica se representan utilizando el diagrama de Nyquist.

En las gráficas se presentan, para diferentes tiempos, los resultados experimentales, la simulación de éstos (las cuales se obtuvieron utilizando el programa de simulación propuesto por Bernard A. Boukamp) y los valores de cada uno de los parámetros para el modelo de circuito equivalente propuesto.

Posteriormente se presentan fotografías de la superficie del recubrimiento luego de ser expuestas al electrolito; así mismo se muestran fotografías del recubrimiento en probetas de acero pulido y sin pulir sometidas a cobrizado.

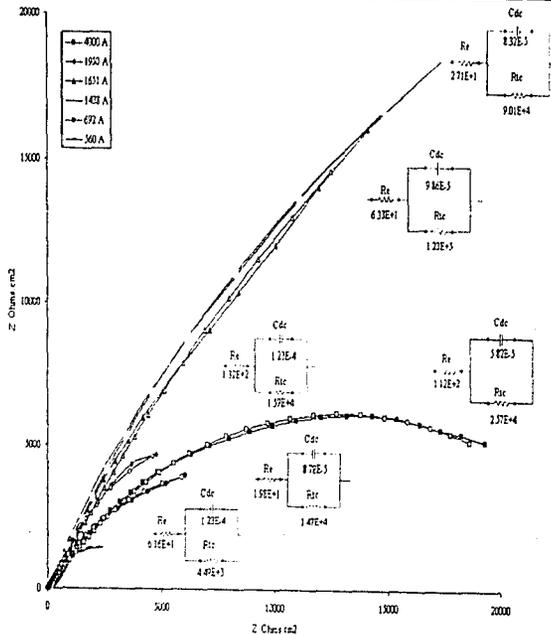
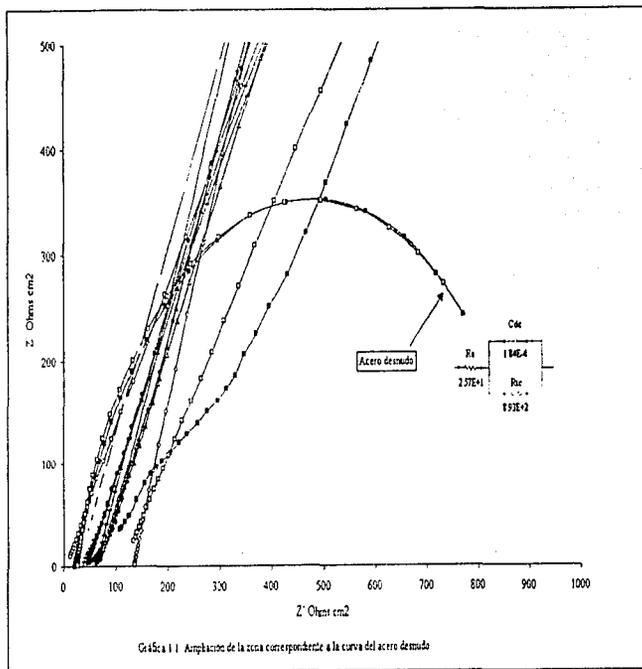
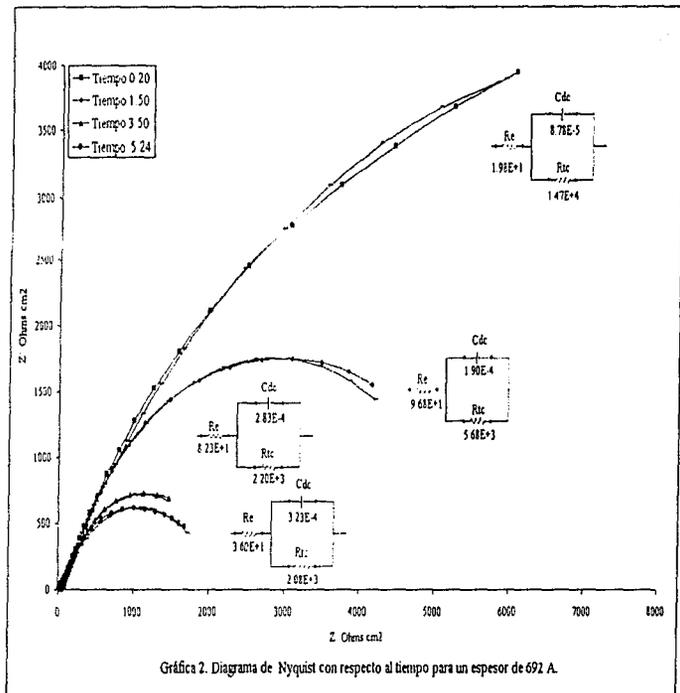
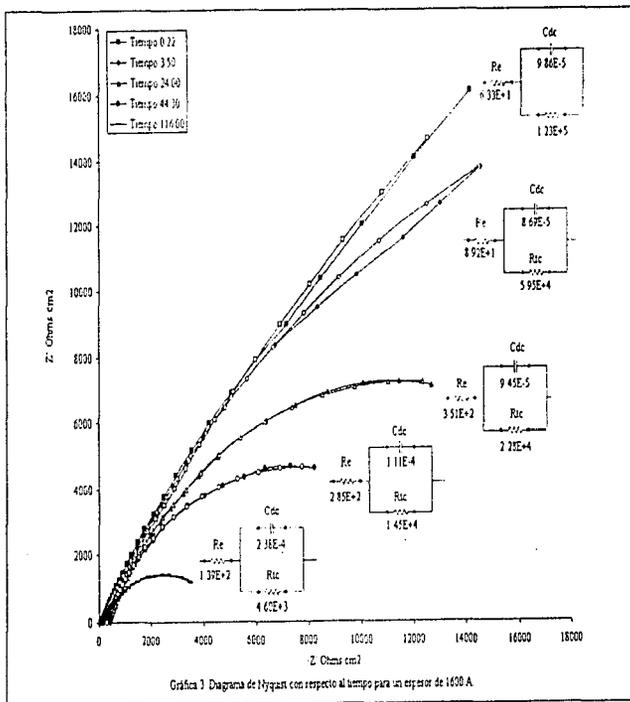
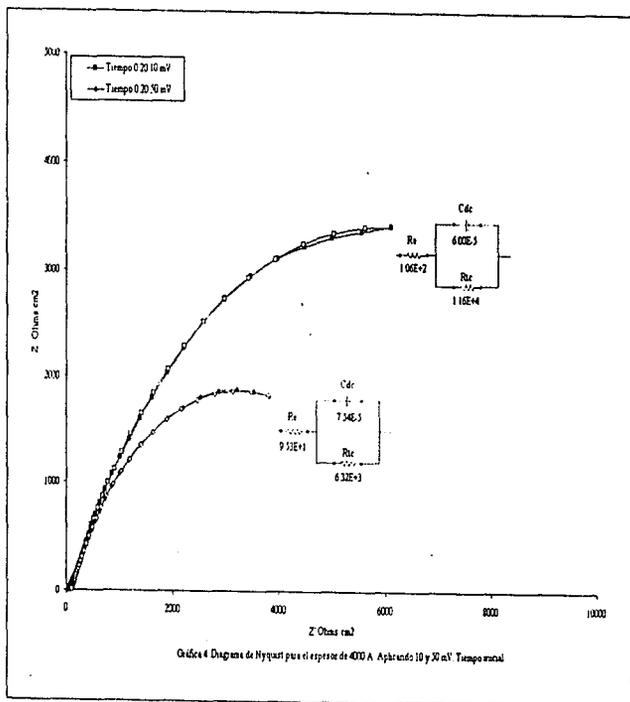


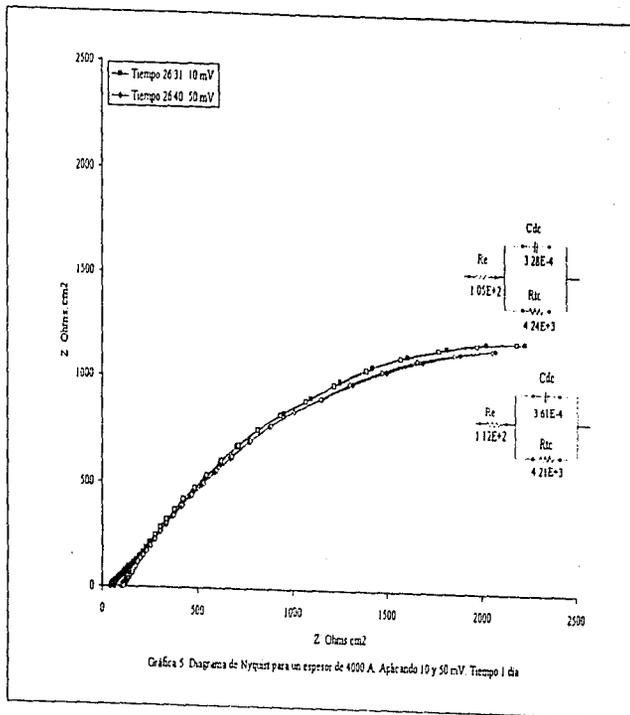
Gráfico 1 Diagrama de Hagen para diferentes espesores. Tiempo anual



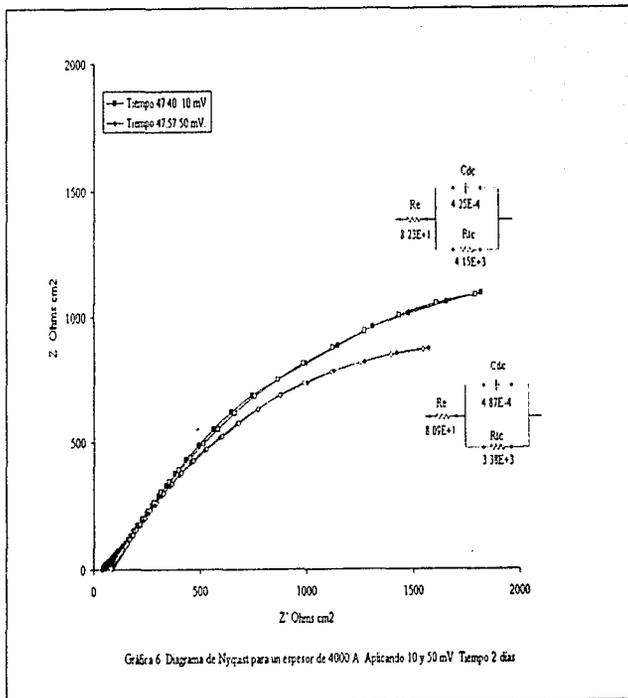








Gráfica 5 Diagrama de Nyquist para un espesor de 4000 Å. Aplicado 10 y 50 mV. Tiempo 1 día



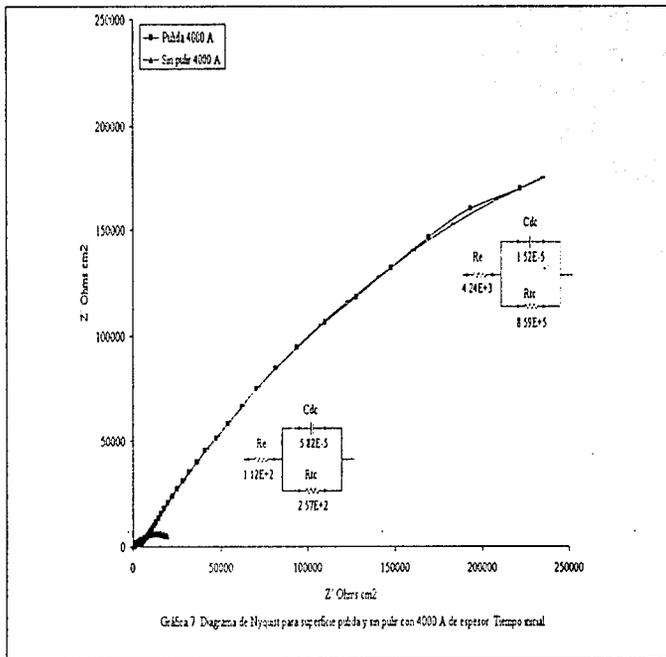




Figura 5.1. Fotografía que muestra las zonas atacadas por el electrolito después de 116 horas de inmersión.



Figura 5.2. Fotografía del depósito de Cu sobre la probeta de 4000 Å sin pulir.

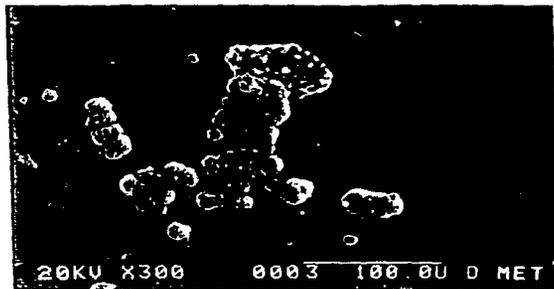


Figura 5.3. Fotografía del depósito de Cu sobre la probeta de 4000 Å pulida.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

En la gráfica 1 se presenta el diagrama de Nyquist para muestras de acero con diferentes espesores. Independientemente del espesor, el diagrama de impedancia presenta un único semicírculo, el cual varía sólo en su diámetro. El diámetro del semicírculo es una medida de la respuesta de la película polimérica. Con base en lo anterior los recubrimientos de mayor espesor deberían presentar semicírculos de mayor diámetro, sin embargo, esto no ocurre en el caso estudiado.

En la gráfica 2 se presenta la influencia del tiempo de inmersión sobre la película polimérica de 600 Å de espesor. Como puede observarse, el recubrimiento se degrada en apenas 5 h. Esto se comprueba con los valores presentados del circuito equivalente, donde el valor de C_{le} aumenta y el valor de R_{le} disminuye con el tiempo.

En la gráfica 3 se presenta el efecto del tiempo de inmersión, pero en una película de mayor espesor (1600 Å). Puede observarse que el deterioro se reduce en el tiempo, alcanzando 116 h. a partir de las cuales el recubrimiento se puede considerar muy dañado, como se muestra en la figura 5.1 que es una fotografía de la probeta después de 116 h de inmersión. Las zonas oscuras representan herrumbre.



Cabe señalar que los valores de impedancia obtenidos corresponden, en el mejor de los casos, a valores alrededor de $20,000 \text{ Ohms.cm}^2$, cuando está demostrado que un buen recubrimiento presenta valores iniciales de impedancia del orden del Megaohm. Los bajos valores de impedancia parecen sugerir que el recubrimiento polimérico podría ser de naturaleza porosa, presentando muchos defectos.

Dado que la respuesta del sistema presenta un único semicírculo, es de importancia conocer el origen de éste, para lo cual en las gráficas 4, 5 y 6 se presenta el efecto del potencial de perturbación en la respuesta de impedancia con respecto al tiempo, que como puede observarse, es totalmente dependiente del potencial de perturbación, por lo que puede inferirse que la impedancia obtenida corresponde al proceso de transferencia de carga, como se ha señalado anteriormente (Página 20). Cabe señalar que en las gráficas 5 y 6 el efecto es relativamente pequeño, esto puede deberse a la superficie metálica que en un momento se encontraba desnuda y que se protege con los productos de corrosión.

Para demostrar la naturaleza porosa del recubrimiento, se han sumergido unas probetas en una solución de sulfato de cobre 1 M, que permite revelar la presencia de poros debido a los depósitos de cobre formados en los mismos. Como se observa en las figuras 5.2 y 5.3 la presencia de partículas de cobre es manifiesta. El análisis

por medio del microscopio electrónico de barrido permitió comprobar la naturaleza de los depósitos y la composición de las partículas.

Elemento	% Peso	% Atómico
Si	0.45	0.99
S	0.86	1.67
Fe	2.00	2.24
Cu	96.70	95.1

Tabla 1. Resultados del análisis de las partículas de cobre depositadas por inmersión en sulfato de cobre.

Una vez comprobada la porosidad de los recubrimientos poliméricos, hubo que investigar si ésta provenía de la propia película o del procedimiento de preparación de superficie. Para demostrar lo anterior se obtuvieron los diagramas de impedancia sobre probetas cuyos sustratos fueron pulidos a espejo. En la gráfica 7 se presentan los resultados de un sustrato sin pulir y los de un sustrato pulido, los cuales tienen el mismo espesor de película (4000 Å), comprobándose un marcado efecto de la rugosidad del sustrato sobre la porosidad del recubrimiento.

7. CONCLUSIONES.

1. - Independientemente del espesor, las películas de HDMSO sobre sustrato de acero presentan porosidad.
2. - Parece quedar de manifiesto que dicha porosidad podría provenir de la rugosidad del sustrato y no de la naturaleza de la película.
3. - La técnica EIS ha permitido estudiar y seguir el proceso de deterioro de las películas poliméricas.
4. - Dada la rapidez de respuesta de la técnica de EIS, ésta podría utilizarse como herramienta de control de calidad y para mejorar las propiedades protectoras de dichas películas.
5. - El proceso de depósito de películas de HMDSO con plasma bajo las condiciones utilizadas en este trabajo no parece recomendable.

8. APENDICE A.

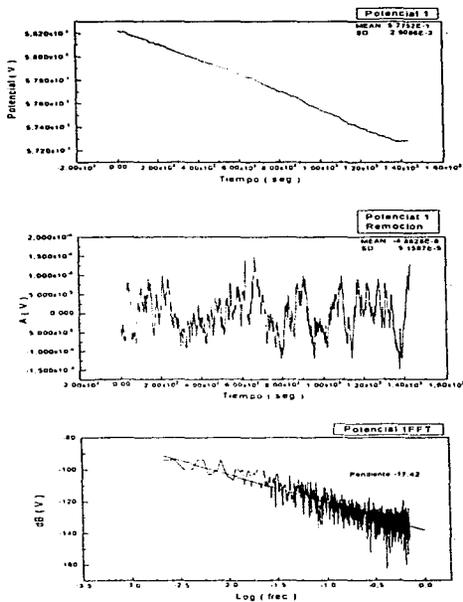
8.1. RUIDO ELECTROQUÍMICO.

El ruido electroquímico es una técnica en la cual se miden fluctuaciones pequeñas de corriente y potencial de un sistema determinado al valor del potencial de corrosión. El principal beneficio de esta técnica es que no perturba al sistema de ningún modo y se observa sólo el comportamiento natural de este.

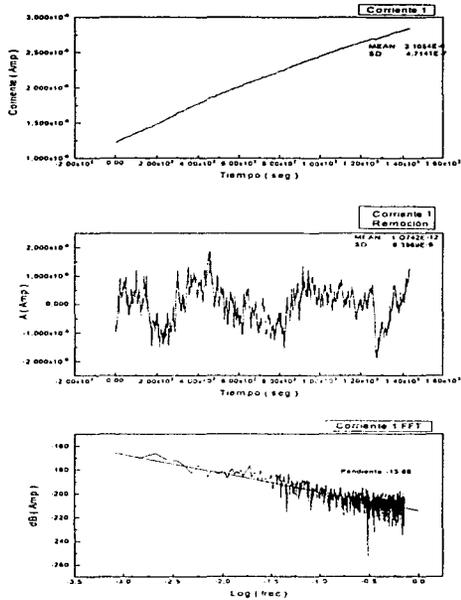
Con esta técnica se puede determinar si el tipo de corrosión es del tipo localizado, por picaduras o generalizado.

En el presente trabajo se realizaron pruebas de ruido electroquímico para corroborar los resultados obtenidos en impedancia. Se trabajó con la probeta que tenía un espesor de película de 692.4 Å y con acero sin recubrir, con el fin de proponer un modelo del deterioro del recubrimiento orgánico.

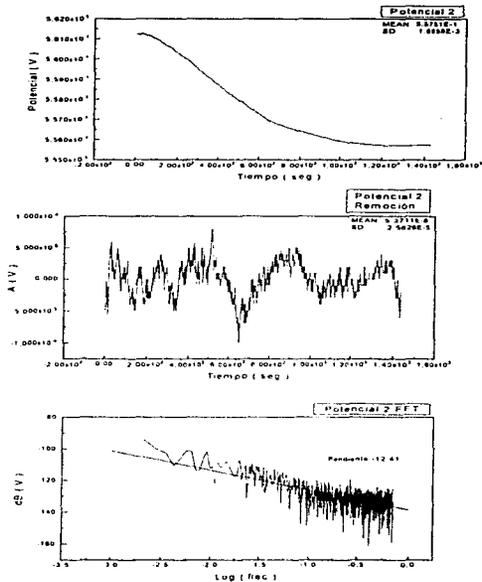
Con los resultados obtenidos que se presentan en las gráficas A1 a la A12 no se puede obtener ninguna relación entre el comportamiento de la probeta con recubrimiento y la probeta sin recubrir, por lo que en este caso la técnica de ruido no resulto ser una herramienta útil para el seguimiento del comportamiento de este recubrimiento orgánico.



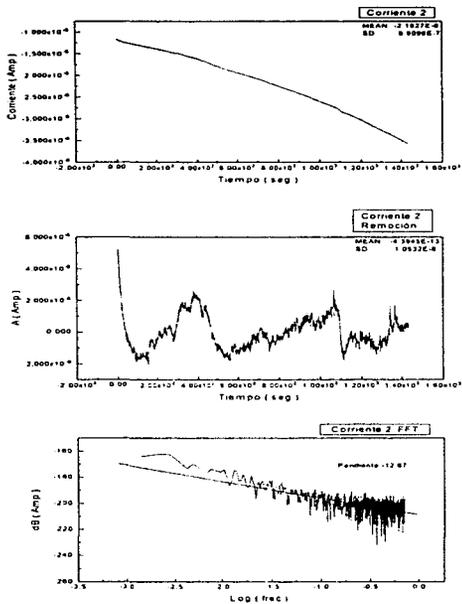
Gráficas A1. Serie de tiempo del potencial, remoción de tendencia y transformada de Fourier. Para la probeta con recubrimiento de 692.4 Å. Tiempo 27 minutos.



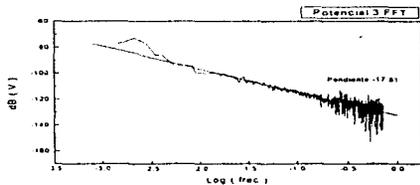
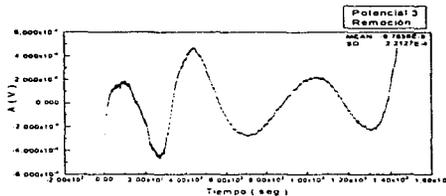
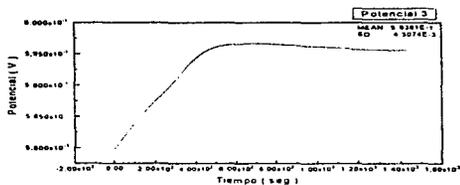
Gráficas A2. Serie de tiempo de la corriente, remoción de tendencia y transformada de Fourier. Para la probeta con recubrimiento de 692.4 Å. Tiempo 1 hora 3 minutos.



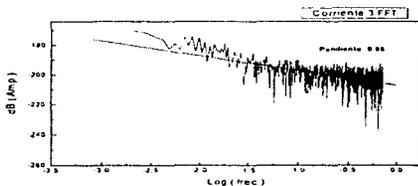
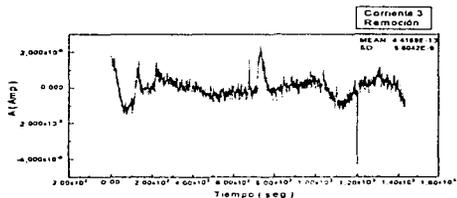
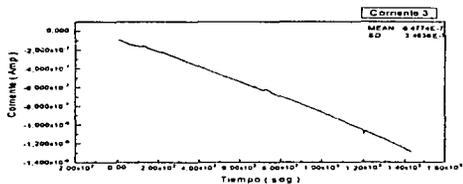
Gráficas A3. Serie de tiempo del potencial, remoción de tendencia y transformada de Fourier. Para la probeta con recubrimiento de 692.4 Å. Tiempo 2 horas 8 minutos.



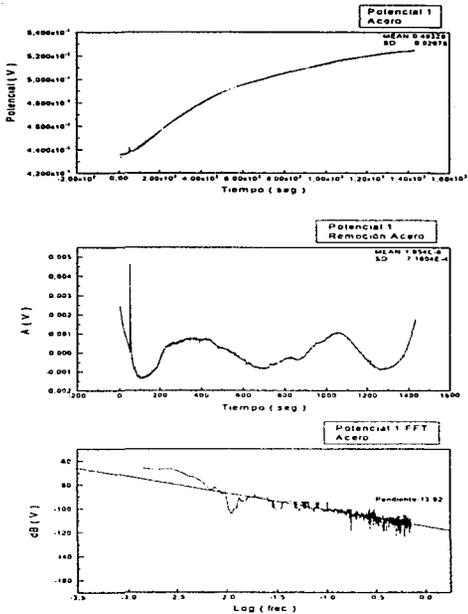
Gráficas A4. Serie de tiempo de la corriente, remoción de tendencia y transformada de Fourier. Para la probeta con recubrimiento de 692.4 Å. Tiempo 2 horas 51 minutos.



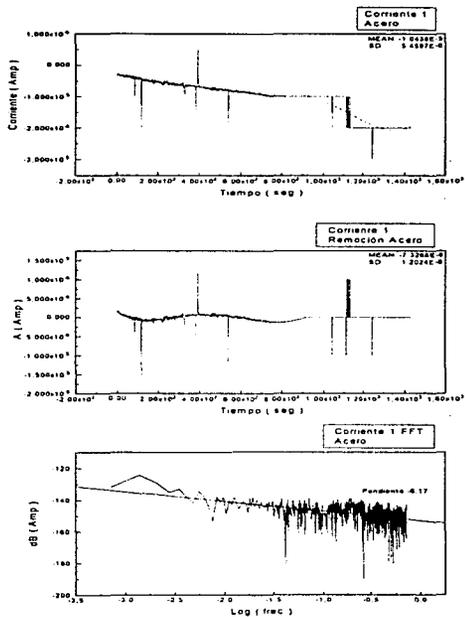
Gráficas A5. Serie de tiempo del potencial, remoción de tendencia y transformada de Fourier. Para la probeta con recubrimiento de 692.4 Å. Tiempo 4 horas 3 minutos.



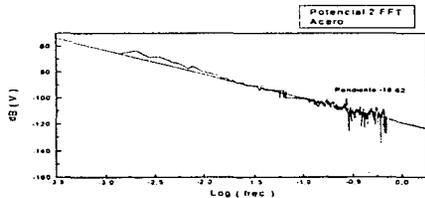
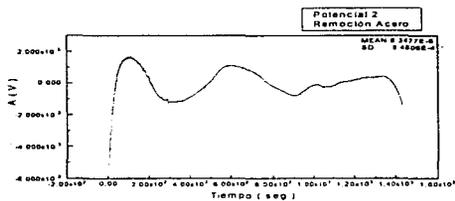
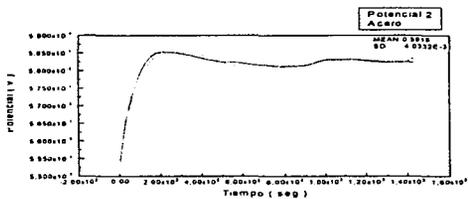
Gráficas A6. Serie de tiempo de la corriente, remoción de tendencia y transformada de Fourier. Para la probeta con recubrimiento de 692.4 Å. Tiempo 4 horas 43 minutos.



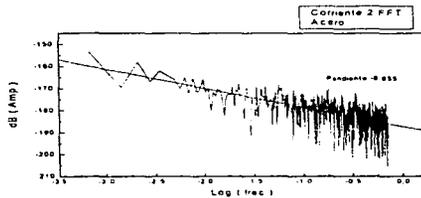
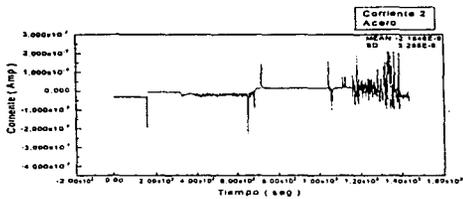
Gráficas A7. Serie de tiempo del potencial, remoción de tendencia y transformada de Fourier. Para acero sin recubrir. Tiempo 20 minutos.



Gráficas A8. Serie de tiempo de la corriente, remoción de tendencia y transformada de Fourier. Para acero sin recubrir. Tiempo 50 minutos.

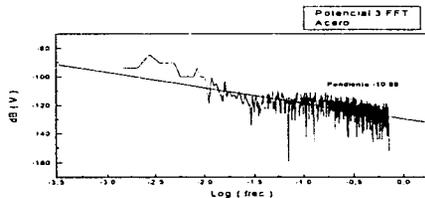
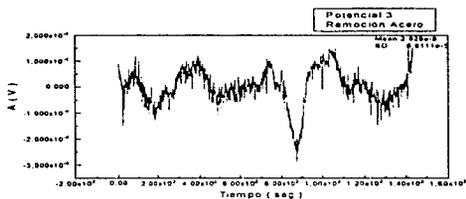
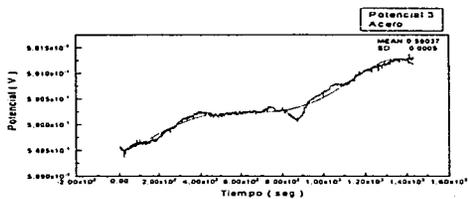


Gráficas A9. Serie de tiempo del potencial, remoción de tendencia y transformada de Fourier. Para acero sin recubrir. Tiempo 2 horas 14 minutos.

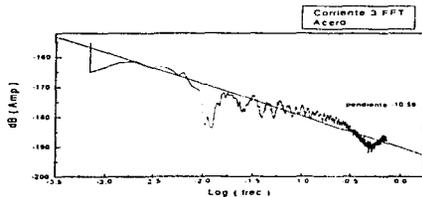
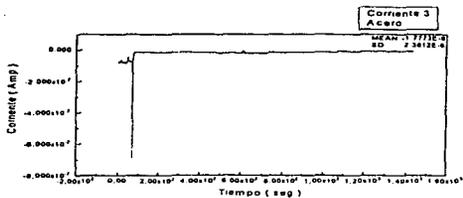


Gráficas A10. Serie de tiempo de la corriente y transformada de Fourier. Para acero sin recubrir.

Tiempo 2 horas 40 minutos.



Gráficas A11.1. Serie de tiempo del potencial, remoción de tendencia y transformada de Fourier. Para acero sin recubrir. Tiempo 3 horas 41 minutos.



Gráficas A.12. Serie de tiempo de la corriente y transformada de Fourier. Para acero sin recubrir.

Tiempo 4 horas 10 minutos.

9. BIBLIOGRAFÍA.

1. - D. S. Rickerby and A. Mattheus. *Advanced Surface Coatings: A handbook of surface engineering*. Ed. Blackie, pp. 1-13, London 1991.

2. - H. V. Boenig. *Advances in low-temperature plasma chemistry, technology, applications*. pp. 153-167. 1990

3. - Y. M. Tsai, F. J. Boerio and W. J. van Ooij. "Surface characterization of novel plasma-polymerized primers for rubber - to - metal bonding". *Surface and Interface Analysis*, Vol 23, pp. 261-275. 1995.

4. - N. Masuko, T. Osaka and Y. Fukunaka. "New trends and approaches in electrochemical technology". Ed. Kodansha, Tokio, pp. 247-255, 1993.

5. - M. Kendig and J. Scully. "Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coatings on metals". *Corrosion*, Vol. 46, No. 1, pp. 22-29, 1990.

6. - J. M. Fildes, P. Chen and X. Zhan. "Application of electrochemical impedance spectroscopy, color visible imaging, and infrared imaging for non-destructive evaluation of anti-corrosion coatings". 1995.

7. - A. D. Zdunek and X. Zhan. "A field-EIS probe and methodology for measuring bridge coating performance". 1995.

8. - I. Thompson and D. Campbell. "Interpreting nyquist responses from defective coatings on sttel substrates". Corrosion Science, Vol. 36, No. 1, pp. 187 - 198, 1994.