



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

“ COMPORTAMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE
NÍQUEL OBTENIDAS POR DIFERENTES TÉCNICAS PARA LA
PREVENCIÓN DE CORROSIÓN EN MEDIO AMARGO ”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN INGENIERÍA

MATERIALES – CORROSIÓN

P R E S E N T A :

M. en C. Carlos Raúl Magaña Zavala

TUTOR:

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ



Agosto 2006



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: DR. GENESCÁ LLONGUERAS JOAN.

Secretario: DR. CARLOS GONZÁLEZ RIVERA.

1^{er.} Vocal: DR. LORENZO MARTÍNEZ GÓMEZ.

2^{do.} Vocal: DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS.

3^{er.} Vocal: DR. JAVIER GARFIAS VÁZQUEZ.

1^{er.} Suplente: DR. SANDRA RODIL POSADA.

2^{do.} Suplente: DR. LAURO BUCIO GALINDO.

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

LABORATORIO DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
FACULTAD DE QUÍMICA
UNAM

LABORATORIO DE PELÍCULAS DELGADAS
DEPARTAMENTO DE MATERIA CONDENSADA
INSTITUTO DE FÍSICA
UNAM

TUTOR DE TESIS:

DR. RODRÍGUEZ GÓMEZ FRANCISCO JAVIER

FIRMA

Agradecimientos

Agradecimientos

DEDICATORIA

A Dios:

Primeramente te agradezco a tí mi Dios, porque me das la dicha de permitirme estar aquí, cumpliendo uno más de mis tantos objetivos que tengo en la vida. Gracias por rodearme de tanto amor, soy una persona muy dichosa.

Gracias Dios porque me has brindado una vida colmada de bendiciones.

AGRADECIMIENTOS

A la **UNAM**, que es nuestra máxima casa de estudios, uno de los mayores orgullos de mi país y de latinoamérica.

Al **CONACYT** por proporcionarme la beca (Reg. 165988) que me ayudó a culminar mi proyecto doctoral.

A mi tutor.

Quiero agradecer de manera muy especial a mi querido y estimado **Tutor; Doctor. Francisco Javier Rodríguez Gómez** primeramente por aceptar dirigir este proyecto, después por toda su valiosa dedicación y disposición durante el desarrollo de la tesis, así como su paciencia al aguantarme y enseñarme a ser una mejor persona en lo humano y en lo académico, gracias por ser un gran amigo y un excelente **Asesor**.

A mi comité tutorial:

Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro, Dr. Mayo Villagrán Muñiz y Dr. Joan Genescá Llongueras, que dieron completo seguimiento durante todo el proyecto, así como su oportuna y acertada dirección para la misma, además de todas las facilidades que me brindaron para poder terminarla.

A mis sinodales:

A los miembros del jurado: **Dr. Joan Genescá Llongueras, Dr. Carlos González Rivera, Dr. Lorenzo Martínez Gómez, Dr. Stephen Muhl Saunders, Dr. Javier Garfias Vázquez, Dr. Lauro Bucio Galindo y la Dra. Sandra Rodil Posada**, por su gentileza y apoyo incondicional al haber leído la tesis. Por sus observaciones y valiosas sugerencias que han servido para aportar y darle su forma final. Muchas Gracias!!!

Al departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM por permitirme realizar mi proyecto doctoral: **Dr. Carlos González, la Sra. Marilú**; y en el grupo de corrosión al **I. Q. M. Carlos Rodríguez Rivera** por su disposición y apoyo en mi trabajo, además de su amistad.

A los **Laboratorios de: Películas Delgadas y de Microscopía Central del IFUNAM**, por su valiosa colaboración en la caracterización por SEM.

A la **Ing. Antonieta Theyssier** del departamento de Posgrado en Ingeniería por su disposición y ayuda cuando solicité apoyo para asistir a los congresos durante mi programa doctoral.

Al personal del departamento de Posgrado en Química: **Paty Vargas, Gloria, Betty, Susana, Malena y Elsa**, por su orientación y amabilidad en todos los trámites que realicé para mi posgrado.

A mis padres:

Gracias por ser lo más grande de mis tesoros, por todo el apoyo, comprensión, sacrificio y cariño que me han dado durante toda mi vida. Porque siempre confiaron en mí y porque a ustedes les debo todo lo que soy.

Les dedico este grado Doctoral, pues no lo hubiese logrado si no fuera por ustedes, que a diario me han apoyando, no solo con palabras de aliento, sino regalándome todo su amor incondicional.

Gracias porque tengo la dicha de poder decir que tengo la familia más maravillosa y es el regalo más grande que Dios me pudo dar. Me siento muy orgulloso de que ustedes sean mis padres. Los Amo!!!!.

Gracias por darme la vida.

Profa. Aurora Zavala Romero.
M. en C. Raúl Magaña Zamora.

A mis hermanos Iliana Aurora y Erick Raúl que con su amor, siempre me han impulsado a seguir adelante y jamás darme por vencido, éste logro también es suyo.

Gracias por tenerme paciencia y estar a mi lado incondicionalmente.

Los quiero mucho.

A mi familia:

A mi abuelita Aurora Romero que con todo el amor y corazón le dedico una meta más. Te quiero mucho abuelita!!!.

En memoria de mis abuelitos Epitacio Zavala, Camilo Magaña, Lucrecia Zamora y Esther Romero, que Dios los tenga en su gloria.

A todos mis tíos y primos de mis familias Magaña, Zavala, Rocha y Negrete, que me han brindado su cariño y apoyo incondicional durante toda mi vida, les dedico esta tesis.

A mis tíos Guillermo, Sergio, Vicente, Yolanda, Guadalupe, Patricia, Martha Zavala que siempre han estado a mi lado apoyándome en todo momento.

A mis primos: Giselle, Mellisa, Mariana, Paola, Arturo, Yocelin, Claudia, Yolanda, Edgar, Lety, Martha, Germán, Jonathan, Fabiola, Itzamara, Lucero, Ayari, Hector, Aranza, Sandy.

Luchar equivale a vivir.

Con cada aurora surgen anhelos y propósitos que animan la vida e invitan a luchar por ellos.

No debe importarte nunca cuál sea el humilde motivo o cuál sea la inspiración más sencilla que venga a llenar las horas de tu vida con entusiasmo del que construye una obra duradera.

No importa que en apariencia, tus esfuerzos se enfoquen hacia un trabajo que aún de acuerdo con tu opinión carece de valor, porque lo auténtico, lo positivamente humano y maravilloso es hacer algo y hacerlo constantemente, desde el principio y terminarlo.

Lograr aquello que te propongas para el mejor encauzamiento de tu voluntad, para el más copioso rendimiento de tu acción, equivale a triunfar por el propio merecimiento, o lo que es lo mismo:

Equivale a Vivir.

Anónimo

Agradezco infinitamente a Mi Amigo el Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro, por todo el apoyo y confianza incondicional que me brindó durante la elaboración del trabajo doctoral, pues sin su ayuda yo no hubiese podido terminar con este proyecto. Creo que lo sabe bien, pero le reitero mi amistad. Mi buen amigo!!

Mil gracias por su sincera amistad.

Hago una dedicación especial en memoria de la Sra. Violeta Castillo de Acosta, no olvidamos su amor a la vida.

Debido al carácter interdisciplinario del presente trabajo tuve la necesidad de interaccionar con un gran número de personas que siempre estuvieron dispuestas a ayudarme de manera desinteresada, por tal motivo en estas páginas deseo expresarles mi más sincero agradecimiento.

A mis amigos Doctores:

Por el apoyo, paciencia y orientación, de todos ustedes que me han brindado durante mi formación profesional y como ser humano:

A la Dra. Rosario Ávila Godoy que me ayudó en el desarrollo de mi proyecto doctoral, muchas gracias por todo; Al Dr. Héctor Cruz Manjarrez, Dr. Enrique Camarillo, Dr. José Hernández, Dr. Héctor del Castillo, Dr. Héctor Murrieta, Dra. Cristina Flores, Dr. Lauro Bucio, Dr. Eligio Orozco, Dra. Tessy López, Dr. Jesús Arenas, Dra. Patricia Santiago, Dr. Arturo Menchaca, Dr. Octavio Miramontes, Dr. Matías Moreno, Dra. Claude Thions, Dra. Esbaide Adem, Dr. Carlos Cheang, Dr. Ramiro García, Dr. Bokimi Pérez, Dr. Jaime Granados, Dra. Josefina Lara.

A mis amigos que laboran en el Instituto de Física:

Por el apoyo y ayuda para la realización de mi trabajo. Mi eterno agradecimiento.

Luis Rendón, Iván Puente L., Carlos Ojeda, Alberto García, Roberto Hernández, Marco Veytia, Luis Flores, Manuel Díaz, Manuel Aguilar

Franco, Jacqueline Cañetas, Ángel Flores, Guillermina Moreno, Roberto Gleason, Neptalí Gonzáles, Javier Martínez, J. Gabriel Morales, Verónica Duran, Gerardo Rayo, Moisés Cuautle, Georgina Moreno, Diego Orozco, Catalina García, Pilar González, Susana Orozco, Maria Suárez, Martha Alonso, Miriam Romero, Alfredo Sánchez, Francisco Machado, José Briceño, Román Romero, Alfredo Aguilar, Mario Collín y a todo el resto de la comunidad que labora en esta institución, y que hizo agradable mi estancia, muchas gracias!!.

A mis amigos:

Que con solo una palabra de aliento, un gesto, una sonrisa, me animaron en el transcurso de este trabajo. Por su valiosa amistad incondicional en todo este tiempo, por todos los buenos momentos compartidos y por echarme la mano cuando más lo necesité, a ellos mi eterna gratitud.

Ulises Machorro, César Thome, Nancy Salgado, Verónica Cedillo, Pilar, Nadia y Hazel Alvarado, Paula Arhens, Carmen Vadillo, Vanesa Uribe, Carolina Serittellio, Ivonne Rosales, Marina Vega, Angélica Escobedo, Elizabeth Ferrer, Beatriz Gálvez, Ivet Gil, Luis Flores, Silvia Acosta, Perla Hernández, Teresa Ramírez, Carmen Sánchez, Nancy y Ana Pérez, Zulema Armas, Gladys Navarro, Estefanía Ángeles, Claudia Macouzet, Jesús Ortega, Dannahel Figueroa, Yolia Barrón, Mónica Andrade, Claudia Ramírez, Marisol Salgado, Kalyna Alcazar, Jenna Pike y por aquellos que en estos momentos mi memoria me traiciona.

A mis siempre amigos de toda la vida: por su amistad durante todos estos años, que se ha ido fortaleciendo a pesar del tiempo y la distancia. Muchas Gracias!!!

Agradezco también al Instituto de Física por darme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente, así como al CONACYT 165988, por el apoyo económico prestado en este trabajo.

Todo lo que una persona puede imaginar, otras
podrán hacerlo realidad.

Julio Verne

ÍNDICE

ÍNDICE

Resumen.
Abstract.

	Página
Capítulo 1	
1.1 Estado del Arte (Resumen e Introducción)	20
1.2 Objetivos	28
1.3 Hipótesis	29
Capítulo 2	
2.1 Fundamentos Teóricos	31
2.1.1. Mecanismos de corrosión en medios amargos	31
1.1.1.1.Efecto de los cloruros en el proceso de corrosión	31
1.1.1.2.Mecanismos de ataque de los cloruros	32
2.1.2. Efecto del ácido sulfhídrico (H ₂ S) en el proceso de corrosión	34
2.1.2.1 Propiedades físico-químicas del H ₂ S	34
2.1.2.2 Efecto del pH en la corrosión	35
2.1.2.3 Productos de corrosión formados en un acero expuesto a soluciones que contienen H ₂ S disuelto	36
2.1.2.4 Química del H ₂ S en soluciones acuosas	38
2.2 Electroquímica	39
2.2.1 Potencial Electroquímico	39
2.2.2 Serie de Fuerza Electromotriz (FEM)	40
2.2.3 Ecuación de Nernst	42
2.2.4 Serie galvánica	42
2.2.5 Cinética electroquímica de un sistema de corrosión	43
2.2.6 Teoría del potencial mixto	44
2.2.7 Polarización y sobrepotencial	47
2.2.8 Ecuación de Tafel	50
2.3 Caracterización Electroquímica de Películas Delgadas	54
2.3.1 Pruebas electroquímicas	54
2.3.2 Curvas de Polarización (CP)	56
2.3.3 Curvas de polarización cíclica (CPC)	58
2.3.4 Método de resistencia a la polarización	62
2.3.5 Técnica de Impedancia Faradaica	64
2.3.5.1 Diagramas de Nyquist	71
2.3.5.1.1 Sistema controlado por transferencia de carga	71
2.3.5.1.2 Sistema controlado por transferencia de carga y por Difusión	72

2.3.5.1.3 Sistema controlado por transferencia de carga y por adsorción de especies	74
2.3.5.2 Diagrama de Bode	75
2.4 Métodos de Preparación de las películas delgadas	76
2.4.1 Técnica de Espurreo Catódico	76
2.5 Técnica de caracterización morfológica	81
2.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	81

Capítulo 3

3.1 Detalles Experimentales	85
3.1.1 Preparación de los sustratos de acero al carbón 1018	86
3.1.2 Depósito de las películas de níquel por diversas técnicas	87
3.1.2.1 Depósito por Espurreo Catódico (Sputtering)	87
3.1.2.2 Depósito Electroquímico (Baño de Watt)	88
3.2 Caracterización morfológica y análisis químico de las películas delgadas	89
3.2.1 Determinación del espesor de las películas delgadas	90
3.3 Técnicas Electroquímicas para la caracterización de películas delgadas	90
3.3.1 Obtención de óxidos superiores vía electroquímica	91
3.3.2 Caracterización de óxido de níquel NiO ₂	93
3.3.3 Medición del potencial de corrosión (E_{Corr})	94
3.3.4 Curvas de polarización	94
3.3.5 Resistencia a la polarización	95
3.3.6 Curvas de polarización cíclica	95
3.3.7 Técnica de Impedancia Electroquímica	96

Capítulo 4

4.1 Resultados y discusión	98
4.1.1 Evaluación por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	98
4.1.2 Medición de espesores	98
4.1.3 Caracterización morfológica de las películas delgadas	99
4.2 Planteamiento del óxido de níquel como barrera anticorrosiva	103
4.2.1 Formación electroquímica del óxido de níquel NiO ₂	104
4.2.2 Cronopotenciometría	109
4.2.2.1 Oxidación	109
4.2.2.2 Reducción	112
4.2.3 Curva de polarización cíclica en el estudio de formación de óxidos de níquel	114

4.2.4	Condiciones para la obtención del NiO ₂ como barrera anticorrosiva	116
4.3	Caracterización de los diferentes depósitos por las técnicas electroquímicas	116
4.3.1	Medición del potencial de reposo	117
4.3.1.1	NaCl al 3% wt	118
4.3.1.2	H ₂ O + H ₂ S saturada	120
4.3.1.3	H ₂ S sat + NaCl al 3%	121
4.3.1.4	Comparación de los valores de potencial de reposo en los tres medios	123
4.3.2	Curvas de Polarización (Cp)	125
4.3.2.1	NaCl al 3% en wt	125
4.3.2.2	H ₂ O + H ₂ S saturado	131
4.3.2.3	NaCl + H ₂ S saturado	136
4.3.3	Resistencia a la polarización (Rp)	140
4.3.3.1	NaCl al 3% en wt	141
4.3.3.2	H ₂ O + H ₂ S saturado	142
4.3.3.3	NaCl + H ₂ S saturado	144
4.3.3.4	Comparación de los valores de resistencia a la polarización en los tres medios	146
4.3.4	Técnica de Polarización Cíclica	147
4.3.4.1	NaCl al 3% en wt	147
4.3.4.2	H ₂ O + H ₂ S saturado	151
4.3.4.3	NaCl + H ₂ S saturado	155
4.3.5	Técnica de Impedancia Electroquímica	159
4.3.5.1	NaCl al 3% wt	160
4.3.5.2	H ₂ S+H ₂ O	163
4.3.5.3	NaCl+H ₂ S	165
4.3.6	Análisis del módulo de impedancia	167
4.3.6.1	NaCl al 3% wt	168
4.3.6.2	H ₂ O + H ₂ S saturado	170
4.3.6.3	NaCl + H ₂ S saturado	171
4.3.6.4	Comparación de los valores de impedancia en los tres medios	172
4.4	Productos de corrosión	175
4.5	Planeación del costo por cada recubrimiento obtenido	176
	• Conclusiones	183
	• Bibliografía	187
	• Logros obtenidos con este trabajo (Artículos, Congresos y Divulgación)	189

Anexos

➤ Anexo 1	192
➤ Anexo 2	213
➤ Anexo 3	216
➤ Anexo 4	224
➤ Anexo 5	225

Resumen

Resumen

RESUMEN

En este trabajo se ha evaluado el comportamiento anticorrosivo de las películas delgadas de níquel (Ni) y óxido del níquel (NiO₂) sobre un acero al carbón AISI 1018 (UNS 10180) expuestas a un medio amargo. Estas películas delgadas fueron aplicadas por medio de las técnicas de espurreo catódico (EC) (magnetron sputtering, MS) y deposición electrolítica sobre un acero al carbón AISI 1018 (UNS 10180). Las diferentes películas delgadas de níquel fueron caracterizadas después de haber realizado el depósito sobre el acero al carbón por las dos técnicas usadas, para determinar si es posible reducir la velocidad de corrosión del acero cuando se expone a un medio amargo, y obtener así una protección anticorrosiva alternativa eficaz.

En este trabajo se comparan dos técnicas de depósito: electroquímico y espurreo catódico (*magnetron sputtering*), y se evalúa la protección anticorrosiva de cada depósito frente al medio corrosivo. La evaluación de las películas de níquel se realizó mediante técnicas electroquímicas (curvas de polarización, espectroscopia de impedancia, etc.) para identificar defectos superficiales y calidad de la película, así como sus propiedades protectoras frente al medio amargo. Para representar al medio amargo agresivo se emplearon como electrolitos al: NaCl 3% en peso, NaCl 3% en peso + H₂S (saturado) y H₂O+H₂S (saturado).

La originalidad del trabajo radica en el empleo de la especie NiO₂ como un recubrimiento anticorrosivo, ya que en trabajos anteriores [20,10,11] sólo se ha reportado a la especie NiO como barrera protectora sobre el acero inoxidable y AISI 1046, A516 (contenido medio de carbón) [17, 21,83], como recubrimiento protector contra la corrosión, el cual únicamente ha sido obtenido con métodos electroquímicos. También se han reportado recubrimientos de níquel depositados sobre un acero especial y no sobre un acero al carbón, lo cual es una contribución al estudio de estos sistemas.

ABSTRACT

In this work, the anticorrosive behaviour of nickel (Ni) and nickel oxide (NiO₂) thin films deposited on low carbon steel AISI 1018 (UNS 10180) and exposed to a sour medium has been evaluated. These films were deposited by magnetron sputtering and electrodeposition. The aim of the work was to determinate the possibility to reduce the corrosion rate of the steel when it is exposed to a sour medium, and thus to obtain an effective anticorrosive protection.

In this study two deposition techniques were compared: electrochemical and magnetron sputtering, and the anticorrosive protection for each deposit was evaluated in a corrosive medium. The evaluation of the nickel films was made by means of electrochemical techniques (polarization curves, electrochemical impedance, etc.) in order to identify the superficial defects and protective quality of the films, as well as its protective properties in a sour medium. To represent the aggressive sour medium, the electrolytes used were NaCl 3% in weight, NaCl 3% in weight + H₂S (saturated) and H₂O+H₂S (saturated).

The originality of the work consists of the use of NiO₂ as an anticorrosive coating, previous works [20,10,11] have only reported NiO as a protective barrier on stainless steel and AISI 1046, A516 (low carbon contained) [17,21,83] with the presence of a protective coating, which has been obtained only by an electrochemical method. Nickel deposited on stainless steel has also been reported, while the use of low carbon steel could be considered as a contribution to the study of these systems.

Capítulo I

Capítulo I

1.1. ESTADO DEL ARTE

México, como país petrolero, cuenta con innumerables líneas de tuberías o ductos, instaladas prácticamente a través de todo su territorio, por donde se transporta: petróleo, crudo (oleoductos), gas natural, gases industriales (gasoductos), gasolina, diesel (diesel-ductos), o fluidos gaseosos-líquidos, etc. La industria petroquímica mexicana cuenta con sistemas de ductos por más de 54 mil km de tuberías, los cuales son empleados para el transporte de productos gaseosos o líquidos de los hidrocarburos. Este es el medio más económico usado para la transportación de productos petroquímicos básicos de uso en la vida diaria.

Los ductos pueden estar colocados bajo tierra, expuestos a la atmósfera o sumergidos en agua, y por esto es factible que se generen procesos de corrosión [1], debido a su contacto con el medio ambiente circundante. Los hidrocarburos que se transportan contienen una gran variedad de gases disueltos, tales como: ácido sulfhídrico (H_2S), oxígeno y dióxido de carbono, entre otros, provocando un aumento drástico del proceso de corrosión en el interior de los ductos.

Cuando se transportan productos derivados del petróleo, la concentración de H_2S en cada uno de los diferentes ductos aunada con los ambientes agresivos externos, puede llegar a provocar un deterioro acelerado de los materiales de los cuales están hechos (principalmente, metales o aleaciones metálicas) por efecto de la corrosión. De tal manera, es necesario un mantenimiento apropiado para evitar el deterioro eventual de cualquier sistema de tuberías.

La corrosión de estructuras de acero por exposición a un medio amargo, se produce por la acción del ácido sulfhídrico (H_2S), que al disociarse en una solución acuosa se vuelve altamente corrosivo. Para prever la corrosión se implica la atención de los especialistas dedicados al diseño, construcción, operación y mantenimiento de equipos y estructuras metálicas destinadas a estar en contacto con este medio, debido a las pérdidas que éstas representan en su infraestructura.

Cualquier sistema de ductos metálicos que enfrente la degradación por contacto con fluidos corrosivos en su interior y condiciones ambientales exteriores difíciles, necesita un mantenimiento apropiado, y por tanto, se deben implementar métodos de protección para evitar su deterioro eventual. Cuando una tubería falla, ocasiona grandes impactos en términos de pérdidas de la producción, daños a las instalaciones o de contaminación, con riesgos a la pérdida de cualquier tipo de vida.

Hay diferentes técnicas para prevenir la corrosión, sin embargo, ninguna garantiza una protección del 100%, debido a que impurezas en el material o del proceso de aplicación de la capa protectora, golpes o ralladuras al momento del transporte o durante la instalación pueden deteriorar el aislamiento.

Se han desarrollado nuevas técnicas de protección contra la corrosión, implementándose nuevos tipos de recubrimientos aplicados como son las películas delgadas, disminuyendo substancialmente el espesor del recubrimiento a un orden de cientos de nanómetros, brindando una estabilidad y durabilidad mayor que las más gruesas.

Desde la pasada década, se han investigado técnicas alternativas para el mejoramiento, elaboración y producción de estas películas [2]. Los métodos aplicados para su obtención han sido: evaporación, arco eléctrico, evaporación por láser, espurreo iónico (*magnetron sputtering* [3, 4, 5, 6, 7]), sol-gel, pirólisis, plasma por arco, deposición química por evaporación, etc., entre otros.

En el área de corrosión, las aplicaciones tecnológicas de las películas delgadas han tenido un gran auge debido al incremento en la resistencia a la corrosión [8, 9, 10], controlándose de manera sustancial la homogeneidad, textura superficial [11, 12], espesor [4, 13], tamaño de grano [7], porosidad [14], adhesión [7], etc., según las necesidades requeridas.

Hoy en día, los avances tecnológicos han permitido realizar diferentes tipos de películas delgadas con equipos de *Sputtering*. Una de las ventajas que se tiene al utilizar este

método es que los materiales a depositar son elementos metálicos o semiconductores o aleaciones, o una combinación de éstos.

En la búsqueda de métodos anticorrosivos para tuberías que transportan medios agresivos, se han realizado diferentes estudios utilizando películas delgadas de diferentes materiales dentro de los cuales se pueden mencionar al tungsteno [6, 15, 16], titanio [6, 17], cromo [7, 18], níquel [19, 20], aluminio [21], silicio [22], además de nitruros [4], aleaciones binarias [15], ternarias [23, 24], etc. Estas películas delgadas se producen por técnicas tanto físicas como electroquímicas [2, 4, 6, 25], en la búsqueda de protección para el acero [26, 27, 28], a fin de obtener una mayor eficiencia contra la corrosión.

Con los métodos anticorrosivos tradicionales los recubrimientos que se obtenían, presentaban una gran cantidad de poros en el recubrimiento, dando como consecuencia puntos preferentes para iniciar la corrosión; en cambio mediante la técnica de *magnetron sputtering*, el depósito es homogéneo y se evitan los perjudiciales poros. Se ha visto que la textura, la morfología de la superficie, la composición del elemento [16, 19] o aleación, así como su fase presente [29] influyen fuertemente en la resistencia a la corrosión [4, 8, 12].

En la figura 1.1 se muestran tanto la micrografía de la superficie de un recubrimiento de níquel realizado por *magnetron sputtering* así como la de un electrodeposito realizado con las técnicas electroquímicas usuales [7]. En estas imágenes se nota que la textura superficial de la película de níquel depositada con la técnica de *magnetron sputtering* posee mayor grado de homogeneidad que la realizada por electroquímica, debido al control de la uniformidad, el espesor y la textura entre otras características, que hace que dicha técnica sea una herramienta poderosa.

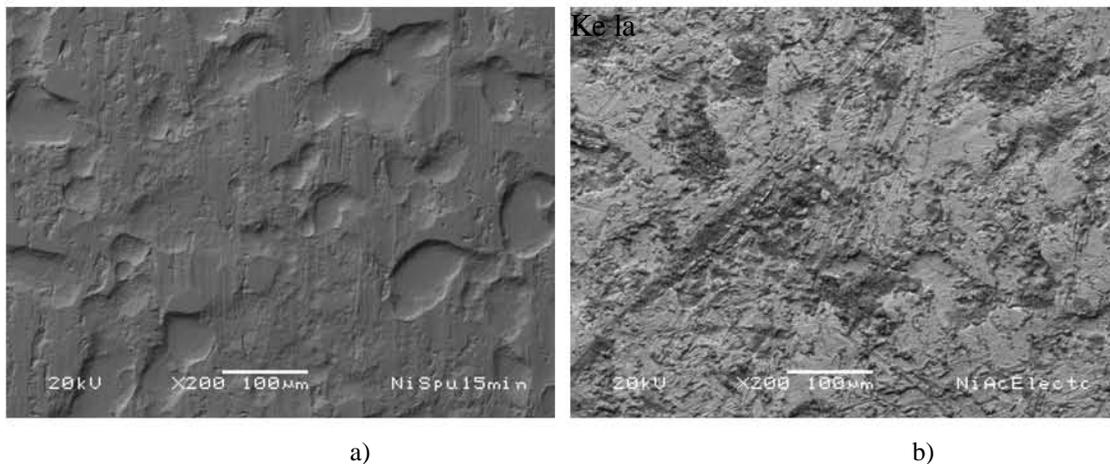


Figura 1.1. Micrografías de la superficie de un recubrimiento de níquel realizado por (a) *magnetron sputtering* y (b) electro-depósito realizado con técnica electroquímica.

La investigación en la aplicación y comportamiento de películas por la técnica de *magnetron sputtering* varía desde el uso como inhibidores hasta barreras corrosivas que buscan disminuir el proceso degradante de las propiedades mecánicas por la corrosión.

El control efectivo de la corrosión extiende la vida útil de cualquier ducto o tubería, evitando cualquier escape del hidrocarburo, que provocaría paros involuntarios en la producción. El costo de detener involuntariamente un proceso por un escape del hidrocarburo en las tuberías supera en magnitud los gastos que acarrea la aplicación de un método de protección contra la corrosión. De tal manera que controlar el deterioro provocado por la corrosión en las tuberías ahorra dinero, preserva el ambiente y protege la integridad de las instalaciones y de cualquier tipo de vida.

Actualmente, la industria petroquímica mexicana gasta cientos de millones de pesos en sistemas de evaluación y protección contra la corrosión de tuberías y estructuras que están en contacto con ambientes agresivos o amargos [30, 31, 32]. Una de las tantas medidas que se han tomado para controlarla es la selección de materiales de aceros estructurales que presenten propiedades específicas en su resistencia mecánica y a la corrosión. Es por esto que Petróleos Mexicanos (PEMEX) utiliza aceros de la serie API X52 en la zona marina del suroeste del país.

En las tuberías de transporte de hidrocarburos, el medio amargo promueve la corrosión mediante la combinación del azufre [18, 20, 25, 28, 29] con otros elementos de la misma tubería de acero (Fe), generándose de manera vertiginosa el proceso de corrosión localizada [27].

Por tanto, es de suma importancia realizar un seguimiento al proceso de corrosión con resultados precisos y de forma acelerada, que permitan extrapolar los resultados obtenidos del nivel de laboratorio a la planta piloto y posteriormente a procesos reales. Generalmente las pruebas de seguimiento de la corrosión en el laboratorio están constituidas por pruebas electroquímicas de naturaleza acelerada porque implican la inmersión continua en un electrolito agresivo, como la resistencia a la polarización, curvas de polarización, curvas de polarización cíclicas, impedancia, etc, y la medición del potencial de reposo.

La importancia de aplicar técnicas electroquímicas para evaluar la corrosión en medios amargos, se debe al aporte de datos cinéticos, mecánicos, etc., que engloban al fenómeno en tiempos relativamente cortos, dando una idea a futuro del comportamiento del material en presencia de medios amargos, sin tener que esperar en tiempo real a que éste suceda.

Sin embargo, la mayoría de los estudios de corrosión de aceros en medios que contienen H_2S disuelto se han desarrollado en condiciones estáticas. Teniendo como principal objetivo determinar la resistencia de diferentes aleaciones para condiciones combinadas de corrosión.

Después de una revisión bibliográfica de la literatura científica se realizó la siguiente tabla en donde se pueden resumir los siguientes avances:

Autores	Sistema estudiado	Técnicas empleadas
Franco [5]	Ti-TiN Sputtering en HCl	Curva de polarización (Cp), DRX.
Mehmood [8]	CrTi Sputtering en HCl	Cp, AFM

Vacandio [10]	Ni-AlN Sputtering en NaCl	DRX, AFM, SEM, Espectroscopia de Impedancia (EIS)
Czerwinnski [11]	Ni y NiO inhibidores altas temperaturas	Cinética de oxidación, Estructura, DRX
Seah [14]	Ti 316L en NaCl	Morfología superficial, Cp
Mohamed [19]	Níquel puro en Ácido Sulfúrico	Cp
He [21]	NiAl Sputtering	SEM, DRX
Cheng [28]	Ni en H ₂ S	SEM, Cp, EIS
Gromoboy [77]	Diagrama de Pourbaix del Ni en H ₂ SO ₄	
Cortes [80]	Ni y NiO en SO ₄ ⁻	AES, XPS, TEM.
Kouwe[81]	Ni electroless en NaCl, Na ₂ SO ₄ y H ₂ SO ₄	EIS, Cp

Tabla A. Comparación bibliográfica de los diversos trabajos y técnicas empleadas anteriormente.

Por lo que en este trabajo, se tiene como objetivo plantear una opción tecnológica que proteja de la corrosión a un acero AISI 1018, mediante la aplicación de películas delgadas de níquel por Espurreo Catódico (EC) o “*Magnetron Sputtering, (MS)*”, y una técnica electroquímica. En la revisión bibliográfica no se encontraron trabajos relacionados con estudios de protección para acero 1018 recubiertos con algún depósito, solo aceros especiales y de medio carbono, por lo que es bueno mencionar el hecho de originalidad de este trabajo.

Otro punto importante es mencionar el planeamiento de obtención y formación de un óxido de níquel (NiO₂) que se comporte como una barrera de protección anticorrosiva, no se había manejado anteriormente, solo se ha reportado esta especie de níquel con otras finalidades, pero no para la prevención a la corrosión, lo cual es novedoso así como el poder evaluar el comportamiento electroquímico que pueda presentar frente a un medio corrosivo. En la bibliografía se reporta que el NiO₂ presenta una amplia zona de

estabilidad termodinámica [1] y es por esto que se ha tomado en cuenta para la elaboración de una barrera anticorrosiva como se discutirá posteriormente en este trabajo. Tampoco se ha reportado en la bibliografía consultada la presencia conjunta de un sistema anticorrosivo formado por el recubrimiento metálico de níquel y el óxido (NiO_2),

Las películas elaboradas para la protección anticorrosiva (se busca disminuir la velocidad de corrosión) se expusieron a un medio amargo, donde el ataque se da por la acción conjunta del ácido sulfhídrico y el cloruro de sodio. Para emular este medio se emplearán los siguientes electrolitos: NaCl al 3% (pH = 6), NaCl al 3% + ácido sulfhídrico saturado ($\text{H}_2\text{S}_{\text{Sat}}$ pH = 3) y agua dest. ($\text{H}_2\text{O}_{\text{Dest}}$) + ácido sulfhídrico sat. ($\text{H}_2\text{S}_{\text{Sat}}$, pH = 3).

Objetivo e Hipótesis

Objetivo e Hipótesis

1.2. Objetivo:

Aplicar películas delgadas de níquel mediante la técnica de Espurreo Catódico o *Magnetron Sputtering* sobre muestras de acero AISI 1018 y evaluar la protección anticorrosiva de estas películas frente al ataque por ácido sulfhídrico y cloruro de sodio.

1.2.1 Objetivos Particulares:

- **Evaluar la protección anticorrosiva mediante el uso de técnicas electroquímicas (cronopotenciometría, curvas de polarización, curvas de polarización cíclica, impedancia) de los diferentes depósitos de níquel obtenidos por *magnetron sputtering* y electroquímica, frente al medio amargo.**
- **Comparar la calidad anticorrosiva del depósito de níquel obtenido por *magnetron sputtering* con respecto a la respuesta obtenida de un recubrimiento de Ni depositado por la técnica electroquímica, frente al medio amargo.**
- **Evaluar las diferencias morfológicas entre ambos depósitos.**
- **Desarrollar por métodos electroquímicos una capa de óxido de níquel, posterior e independiente a la técnica de depósito sobre el acero, que inhiba la corrosión del material frente a un medio amargo.**
- **Analizar si hay beneficio anticorrosivo por la presencia del óxido de níquel posterior al depósito de níquel sobre el acero al ser expuesto al medio amargo y que técnica de depósito presenta esta mejoría.**

1.3. Hipótesis:

- Las películas de níquel depositadas por la técnica de Espurreo Catódico o *Magnetron Sputtering*, protegerán contra la corrosión en medios amargos y son una opción innovadora cuando se tiene la presencia de ácido sulfhídrico en el ambiente agresivo.
- Las películas depositadas por la técnica de Espurreo Catódico o *Magnetron Sputtering* ofrecerán protección anticorrosiva superior a las aplicadas por electrodeposición.
- Las películas depositadas por la técnica de Espurreo Catódico o *Magnetron Sputtering* presentarán calidades superficiales superiores a las depositadas por la técnica electroquímica.
- La presencia de la especie NiO_2 obtenida a través de un tratamiento electroquímico posterior al recubrimiento de níquel servirá como barrera anticorrosiva, la cual brinda mejoras visibles en la prevención de la corrosión en acero 1018 expuesto a un medio amargo.
- La película de NiO_2 depositada electroquímicamente sobre el recubrimiento de níquel metálico obtenido por espurreo catódico servirá como barrera anticorrosiva para la prevención de corrosión en el acero 1018 expuesto en un medio amargo.

Capítulo II

Capítulo II

2.1. Fundamentos teóricos

En este capítulo se describen algunos mecanismos de corrosión que se presentan en el medio amargo, los fundamentos electroquímicos de las reacciones que se generan durante el proceso de corrosión, métodos utilizados para determinar las magnitudes químicas y físicas que evalúan el proceso de corrosión y la caracterización electroquímica de las películas delgadas.

2.1.1. Mecanismos de corrosión en medio amargo

Los agentes que promueven la corrosión en el medio amargo provienen del mismo medio petroquímico, entre los cuales se puede citar a los cloruros y los sulfuros. Éstos generan las dos reacciones químicas más importantes que se presentan durante el proceso de corrosión. En este trabajo no se profundizará en el estudio de los productos presentes en el proceso de corrosión, pero se dará una breve introducción de ellos, un análisis más completo de lo que se presenta en este capítulo se desarrolla en el anexo 1.

2.1.1.1. Efecto de los cloruros en el proceso de corrosión

Cuando los cloruros están presentes en el medio, se presentan procesos agresivos y es común que se pueda desencadenar algún tipo de corrosión localizada en el acero, donde la presencia de cloruros podría dar lugar a una posible despasivación en la superficie del metal. Existen otros iones despasivantes como son los sulfuros o sulfatos, menos agresivos que los cloruros.

El efecto que los cloruros presentan con respecto al acero a través de la película delgada metálica puede ocurrir por varias razones, entre las cuales se puede mencionar: por defectos en el recubrimiento, por un depósito no homogéneo en toda la superficie, o por algún defecto o daño posterior al mismo recubrimiento.

Se ha reportado en diferentes trabajos [33, 34, 35] que la influencia que presenta la concentración del cloruro de sodio (NaCl) disuelto en agua a temperatura ambiente, repercute directamente en la velocidad de corrosión.

En la figura 2.1 se muestra la influencia que presenta la concentración de NaCl en agua con respecto a la velocidad de corrosión a una temperatura ambiente. Se observa que el máximo valor de la velocidad de corrosión se encuentra a una concentración de NaCl del 3%, y al incrementarse el valor de la concentración el valor de la velocidad de corrosión tiende a disminuir paulatinamente. Esto podría ser causado por la cantidad de oxígeno disuelto presente en el electrolito, el cual disminuye al aumentar la concentración de NaCl [34].

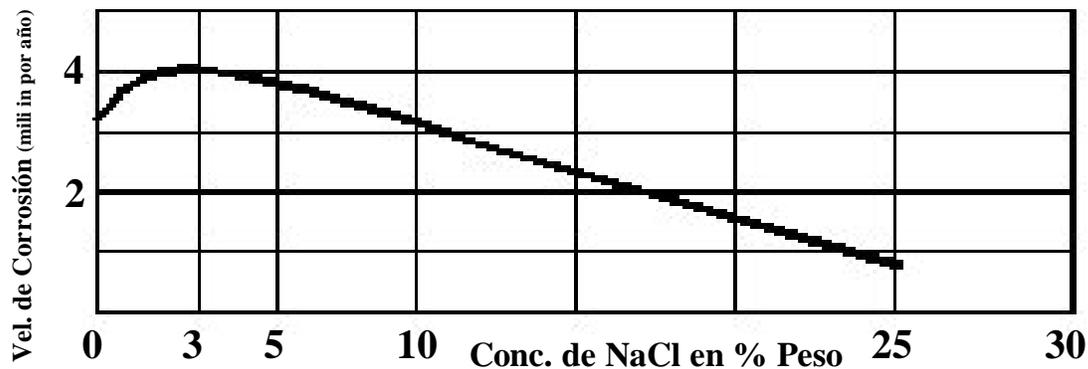


Figura 2.1. La gráfica muestra la influencia de la concentración de NaCl en agua sobre la velocidad de corrosión, a temperatura ambiente [35].

2.1.1.2. Mecanismos de ataque de los cloruros

Cuando los iones cloruro llegan a la superficie metálica rompiendo la película delgada protectora, los iones pueden destruir la pasividad natural del acero provocando así la corrosión de éste. Aún se discute el mecanismo por el cual estos iones destruyen la pasividad, sin embargo, se han propuesto varias teorías, entre ellas, “la formación de un compuesto soluble de hierro” a partir de los cloruros libres.



que se difunden hacia otra zona alejada del ánodo, donde el pH y la concentración de oxígeno disuelto son altos. En consecuencia, el compuesto se disocia precipitando el hidróxido de hierro y liberando los iones cloruro:



Debido a que los cloruros no se agotan en este proceso y la corrosión no se detiene por la alta concentración de hierro en la vecindad del acero, el proceso puede continuar por sí solo, los iones hierro migran desde el acero y reaccionan con el oxígeno para formar óxidos o hidróxidos. Por lo tanto, en vez de que la corrosión se propague a lo largo del acero, continua en las zonas anódicas, desarrollándose en forma de picaduras profundas, esto se puede observar en la figura 2.2. Los iones de OH^- y Cl^- disueltos en la solución forman productos de corrosión en la superficie del metal, principalmente el cloruro de hierro se recombina con el resto de la solución para formar hidróxido de hierro como producto final.

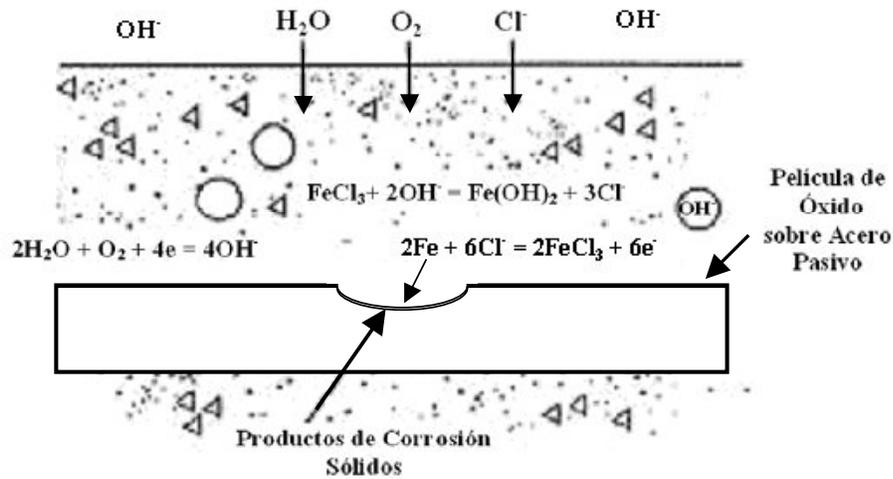


Figura 2.2. Mecanismos de corrosión por picaduras debido al ataque por cloruros [1].

Es probable que los cloruros que se han unido a algún compuesto de hidratación en el seno de la solución, rompan ese enlace y regresen a la solución de manera activa.

2.1.2. Efecto del ácido sulfhídrico (H₂S) en el proceso de corrosión

Dado que en la industria petroquímica se utilizan estructuras y tuberías de acero, es ahí donde se presenta con mayor frecuencia el fenómeno de corrosión, debido en gran parte a los diferentes ambientes a los que se encuentran expuestos los materiales metálicos utilizados.

Dentro de las condiciones ambientales que revisten mayor importancia se tiene al transporte de hidrocarburos, los cuales llevan mezclados una variedad de sustancias disueltas, tales como el ácido sulfhídrico (H₂S), los cloruros [30], el oxígeno y el dióxido de carbono, entre otros, con lo que aumenta drásticamente la corrosión.

El ácido sulfhídrico (H₂S) es un gas que al combinarse con el agua forma una solución ácida corrosiva (comúnmente llamado medio amargo). En estas soluciones, el pH disminuye a medida que la concentración de H₂S aumenta. Y a medida que la concentración de H₂S disminuye en la solución, la velocidad de corrosión aumenta [35, 36]. La capacidad que tiene el H₂S de corroer a los aceros al carbón y de baja aleación depende de la presión, temperatura y del pH.

2.1.2.1. Propiedades físico-químicas del H₂S

El H₂S es un compuesto de azufre e hidrógeno cuya fórmula química es H₂S, su peso molecular es 34.08 g/mol, es un gas incoloro, con mal olor, inflamable y muy soluble en H₂O. Este gas se origina durante la descomposición de las albúminas en el estado de putrefacción. En condiciones ácidas, el H₂S se comporta de manera estable y entra en el modelo de la composición de aguas minerales sulfurosas.

2.1.2.2. Efecto del pH en la corrosión

En trabajos recientes [32] se ha estudiado la influencia del pH sobre la velocidad de corrosión del hierro con agua aerada a temperatura ambiente, como se muestra en la figura 2.3. El gráfico muestra la variación de la velocidad de corrosión con los cambios que ocurren en la reacción de reducción catódica. En un intervalo de valores de pH de 4 a 10, la velocidad de corrosión es prácticamente independiente del pH [37] y sólo depende de la rapidez con que el oxígeno se difunde en la superficie del metal, por tanto, la corrosión se mantiene constante formándose óxidos sobre la superficie del metal o aleación.

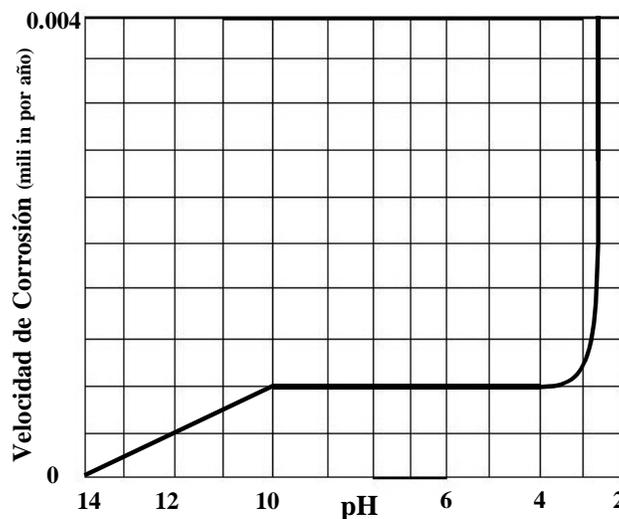


Figura 2.3. La gráfica muestra la relación entre el pH y la velocidad de corrosión del hierro en agua aerada a temperatura ambiente [33].

En la gráfica se observa que en la región ácida, $\text{pH} < 4$, la velocidad de corrosión aumenta debido a que la película de óxido ferroso se disuelve, y el hierro entra en contacto directo con el medio ácido; por consiguiente se obtiene la evolución del oxígeno y la reducción del hidrógeno. Mientras que para valores de $\text{pH} > 10$, la velocidad de corrosión disminuye y el hierro comienza a pasivarse en presencia de soluciones alcalinas y oxígeno disuelto. Hausler y colaboradores en 1972 [38] encontraron que la velocidad de corrosión de un acero disminuye a medida que el pH aumenta, indicando que la corrosión del acero es directamente dependiente del pH de la solución.

2.1.2.3. Productos de corrosión formados en un acero expuesto a soluciones que contienen H₂S disuelto

Se conoce que existen diferentes fases de sulfuros de hierro y estos dependen para su formación de varios factores, entre los cuales están el pH, la temperatura, la presencia de agentes oxidantes y el tipo de acero que se está corroyendo.

Se sabe que la mackinawita (FeS_{1-x}, tetragonal) es la fase principal, la más soluble y es el primer producto de corrosión del acero que se forma durante la corrosión del material en medios acuosos que contienen H₂S disuelto. Las fases producidas a partir de la mackinawita se han reportado por difracción de rayos X y siguen la siguiente secuencia:

Mackinawita (FeS_{1-x} Tetragonal) → Sulfuro de hierro (FeS Cúbico) → Troilita (FeS Hexagonal) → Pirrotita (Fe_{1-x}S Hexagonal) → Pirita (FeS₂ Cúbico), todas estas a una temperatura de 50 °C y presión atmosférica. La formación de las fases dependerá de la velocidad de disolución del sulfuro de hierro.

En 1980 Taylor [39] encontró que la mackinawita se forma a partir de la siguiente serie de reacciones:



El equilibrio de algunas reacciones que se presentan en el sistema Fe/H₂O, a 25°C y 1 atm presión, son calculados a partir de los diagramas de Pourbaix (fig. 2.4), donde se describen las diferentes zonas de estabilidad y corrosión.

Las especies que se encuentran en los diagrama de Pourbaix en equilibrio de un sistema Fe-Cl-S-H₂O, muestran las posibles especies que se pueden presentar durante el proceso de corrosión en el medio amargo. En este medio se involucran diferentes especies iónicas

y productos sólidos de corrosión tales como: Fe_{1-x}S (Pirotita), FeS_2 (Pirita) principalmente.

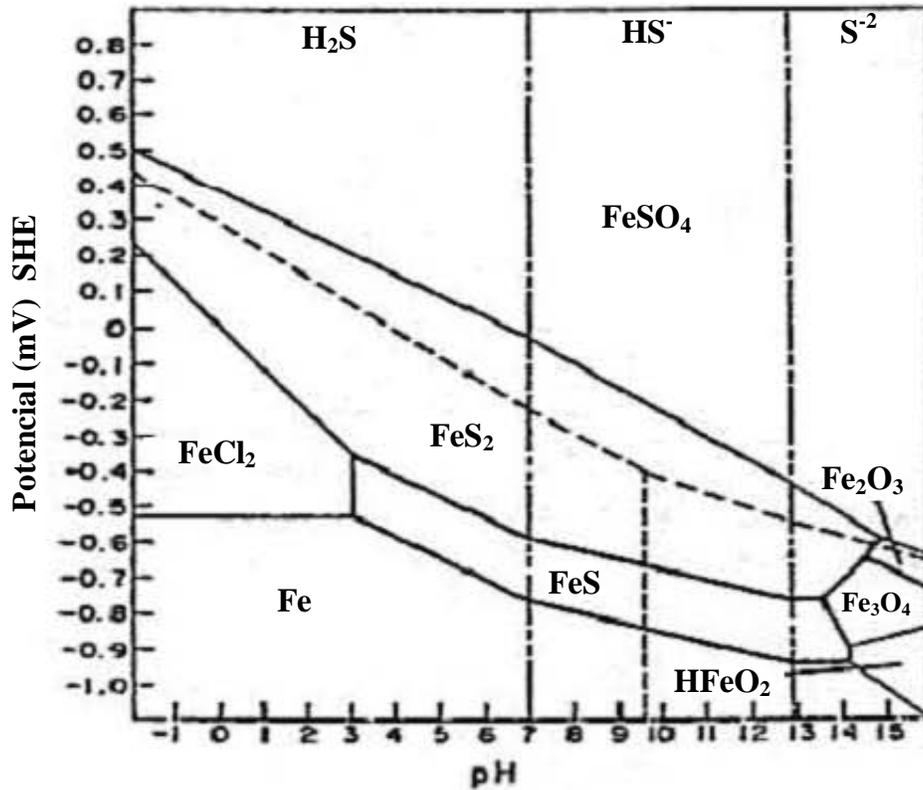


Figura 2.4. Diagrama de Pourbaix del equilibrio Fe-Cl-S-H₂O, a temperatura ambiente [34].

El diagrama muestra la estabilidad del H₂S disuelto en agua, y los diferentes equilibrios de las especies iónicas del H₂S, HS⁻, S²⁻, para cada valor de pH en donde se pueden formar diversos productos de corrosión, que se depositarán sobre la superficie del metal a una temperatura de 25°C; los cuales han sido discutidos anteriormente.

En la práctica, los productos de corrosión debidos a los sulfuros pueden tomar varias formas moleculares que dependen del pH, la presión parcial del H₂S y del potencial de oxidación del ambiente [31]. En el esquema de la figura 2.5 se muestra la formación de la película de FeS. Según este modelo, la zona anódica es donde se presenta la corrosión localizada preferentemente.

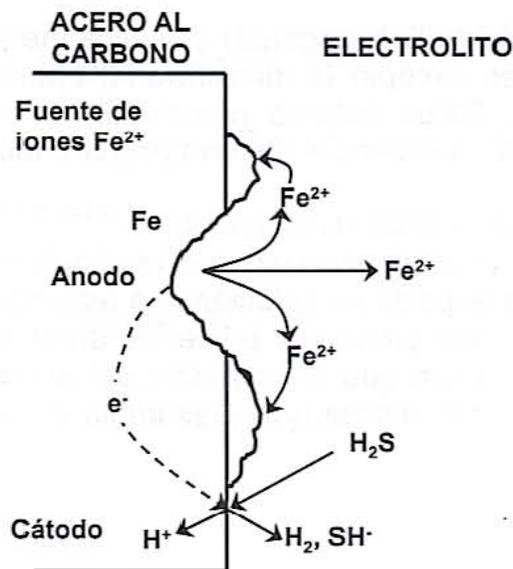


Figura 2.5. Esquema de la formación de la película de FeS en un acero propuesto por Wikjord en un medio de H₂S disuelto [40].

2.1.2.4. Química del H₂S en soluciones acuosas

A la fecha se han realizado estudios del H₂S_{gas} disuelto en solución acuosa, y aún se discuten los diferentes efectos que puede aportar la variación del pH y de la concentración en el fenómeno de corrosión. Con el fin de entender algunos de los procesos de corrosión que se presentan cuando el acero es expuesto a una solución acuosa rica en H₂S, se enuncian algunos de los posibles equilibrios químicos presentes en el agua y a temperatura de 25°C.

La química del H₂S en soluciones acuosas es compleja, debido a la estabilidad de las diferentes especies que se involucran, a la variación del pH y al potencial redox de la solución. La mejor manera de describir el equilibrio del sistema H₂S - H₂O [41, 42], es con un diagrama de potencial vs pH, como se observa en la figura 2.6.

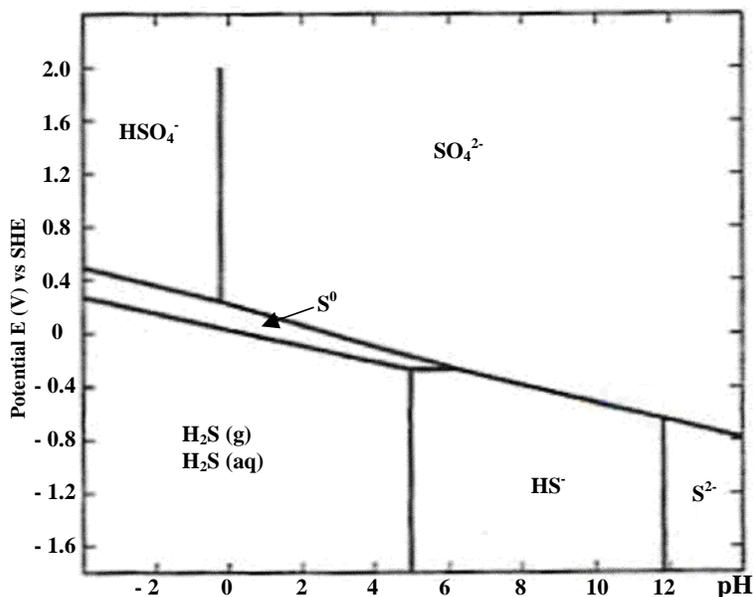


Figura 2.6. Diagrama de Pourbaix del equilibrio H₂S - H₂O, a temperatura ambiente [43].

En este diagrama de Pourbaix se observan los diferentes sulfuros en su forma estable, los cuales se pueden relacionar de acuerdo al pH de la solución y su potencial electroquímico.

2.2. Electroquímica

2.2.1. Potencial Electroquímico

Cuando se sumerge un electrodo en un medio electrolítico, una serie de fenómenos electrostáticos provoca que los iones presentes sean rodeados por moléculas de agua, este fenómeno se conoce como *solvatación*. Los iones solvatados se ordenan en la zona próxima a la superficie del metal. El electrodo responde a los estímulos del campo producido por la carga del electrolito cercano a la frontera o interfase metal-solución, caracterizada por tener una carga de signo opuesto, en la superficie del mismo se produce de forma espontánea una separación de cargas [44, 45, 46, 47, 48].

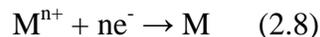
Esta separación de cargas tiene como consecuencia una diferencia de potencial eléctrico, a través de la interfase metal-electrolito llamada *potencial del electrodo o de equilibrio*. De acuerdo con la ley de Ohm, este potencial es el causante del movimiento o reacomodo de cargas eléctricas en la interfase metal-electrolito.

La diferencia del potencial se mide con respecto a un electrodo patrón o de referencia, el cual es el electrodo normal de hidrógeno (ENH); que resulta al hacer burbujear gas hidrógeno a la presión de una atmósfera a través de una solución ácida de actividad unitaria ($\text{pH} = 0$ y 1 M), en la que se encuentra sumergido un electrodo de platino-platinado. Por convención, a este electrodo se le asigna un valor de potencial de cero para cualquier temperatura. De esta manera, el potencial de los demás electrodos está dado por la pila que se forma con el electrodo de hidrógeno [49, 50, 51].

La medición del potencial electroquímico se utiliza para evaluar el estado de los materiales en diversos medios. Los datos de potenciales suelen expresarse con respecto al electrodo de referencia (ER) empleado; es importante resaltar que el potencial que se mide, no es el de equilibrio sino el de corrosión (E_{corr}) o mixto, como también se le conoce [50], aportando información en donde las reacciones anódica y catódica coexisten de forma simultánea y provienen de pares redox distintos.

2.2.2. Serie de Fuerza Electromotriz (FEM)

En una reacción electroquímica, un ión con carga eléctrica en solución (M^{n+}), consume un número n de electrones (e^-) y se reduce a una especie M ; esta reacción se expresa de la siguiente manera:



Esta expresión representa una sola reacción de reducción y se denomina *media celda*. La serie de FEM es una escala o lista de medias celdas o metales en equilibrio con sus iones,

donde los potenciales se miden bajo condiciones estándares y están referidos al electrodo normal de hidrógeno.

La Tabla 1 muestra la serie de fuerza electromotriz estándar (fem) usando electrodo normal de hidrógeno a 25 °C.

Serie electroquímica de los metales.

Sistema	Semi reacción			Potencial E° , (V) A 25°C
Más Activo				
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	Ca	-2.87
Na^+ / Na	$\text{Na}^+ + 1e^-$	\rightleftharpoons	Na	-2.714
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	Fe	-0.99
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	Ni	-0.250
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+} + 3e^-$	\rightleftharpoons	Fe	-0.036
H^+ / H_2	$2\text{H}^+ + 2e^-$	\rightleftharpoons	H_2	0.000
$\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	Pt	1.19
$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3e^-$	\rightleftharpoons	Au	1.500
Más Noble				

Tabla 1. Serie de fuerza electromotriz estándar (fem) a 25°C, en sentido de reducción [49]

La información contenida en la serie electromotriz representa simplemente la tendencia termodinámica (potencial) de varios sistemas a corroerse. Cuanto más negativo sea el valor del potencial E° , mayor será la tendencia a la corrosión. La serie electromotriz explica cuantitativamente que bajo condiciones estándar, el metal presentará una tendencia a ionizarse y por ende a corroerse.

La serie de fuerza electromotriz puede indicar el comportamiento del metal frente a otros materiales en un medio específico y define cómo se comportará en las posibles reacciones que sufrirá. De esta manera se puede anticipar que al unir un metal *noble* con un metal más *activo*, se desencadenará un proceso de corrosión.

Cuando el valor del potencial del metal se encuentra por debajo del valor del potencial de reducción del hidrógeno en la serie de reacción, se disolverán siempre y cuando estén en contacto con un medio que contenga H^+ , tal como el agua o las soluciones ácidas.

2.2.3. Ecuación de Nernst

Dentro de un sistema electroquímico al cual se le aplica una corriente externa, la concentración de las especies presentes con carga eléctrica en la solución (iones) variará. Esta variación se puede monitorear midiendo el potencial del material respecto a un electrodo de referencia, lo cual se puede estimarse utilizando la ecuación de Nernst, definida como:

$$E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^0 + 2.30 \frac{RT}{nF} \log a_{M^{n+}} \quad (2.9)$$

Donde $E_{M/M^{n+}}$ es el potencial estándar y $a_{M^{n+}}$ es la actividad del ión metálico.

2.2.4. Serie galvánica

El potencial de corrosión o de reposo es conocido como E_{corr} , éste se adquiere espontáneamente cuando un metal es sumergido en un electrolito con respecto a un electrodo de referencia. A veces llamado *potencial a circuito abierto* o *potencial libre de corrosión*, ocurre cuando la corriente anódica del metal en disolución se iguala con la catódica de otro par redox.

A la relación de forma ordenada de los potenciales de corrosión (E_{corr}) que presentan algunos metales y aleaciones expuestos al agua de mar se le conoce como la serie galvánica. La cual permite identificar la parte activa y noble [48, 52] y mostrar la tendencia que presentan los materiales a corroerse en orden decreciente (Tabla 2).

Extremo Noble	Oro
	Acero inoxidable
	Níquel (pasivo)
	Cobre
	Bronce al aluminio
	Níquel (activo)
	Estaño
	Hierro forjado
	Aluminio
	Cinc
Extremo Activo	Magnesio

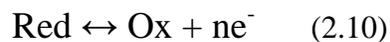
Tabla 2. Serie galvánica para diferentes materiales expuestos al agua de mar.

El E_{CORR} de la muestra indica la situación de corrosión o pasividad de la misma. Sus indicaciones son cualitativas y puede usarse como complemento de otro tipo de ensayos, tales como la Resistencia a la Polarización (R_p) o Impedancia (EIS, por sus siglas en Inglés), ya que sólo aporta información sobre el material (noble o activo), más no indica los procesos electroquímicos que pudiese presentar este material.

2.2.5. Cinética electroquímica de un sistema de corrosión

La corrosión acuosa es un proceso complicado, afectado por reacciones químicas y electroquímicas, y variables metalúrgicas tales como la composición y las propiedades del metal o aleación, etc.

En un electrodo metálico inmerso en una solución electrolítica acuosa ocurren reacciones reversibles en la interfase metal-solución, de forma general, esto se escribe de la siguiente manera:



Donde las especies pueden ser reducidas, **Red**, (átomos metálicos en la superficie del electrodo) u oxidadas, **Ox**, (iones en solución), en el electrodo en forma de iones metálicos.

En la cinética de corrosión, el movimiento de las especies reactivas hacia el electrodo es mediante un proceso de transferencia de carga, con el cual se puede determinar la velocidad de reacción o densidad de corriente, y por consiguiente, la velocidad de pérdida de peso del metal utilizando la ley de Faraday.

En cualquier sistema que se está corroyendo se establecen condiciones de equilibrios dinámicos que representan a las reacciones que allí se efectúen. Cada uno de ellos comprende un proceso anódico y catódico.

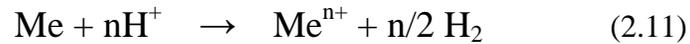
El transporte de corriente está asociado con un desplazamiento del potencial del material, con respecto a un electrodo metálico en equilibrio utilizado como referencia, a este desplazamiento se le conoce como *polarización del electrodo*. La diferencia entre el potencial del electrodo cuando circula corriente y de su potencial cuando está en equilibrio, se denomina *sobrepotencial* [53, 54].

2.2.6. Teoría del potencial mixto

El comportamiento de la corrosión de metales y aleaciones está descrito a través de la teoría del potencial mixto [54, 55]. Esta teoría postula que la reacción neta de corrosión es el resultado de dos o más reacciones electroquímicas de media celda que ocurren simultáneamente en la superficie metálica, usando las relaciones entre densidad de corriente (velocidad de reacción electroquímica) y el sobrepotencial (fuerza electromotriz).

Cabe mencionar que el equilibrio que se da entre la velocidad de oxidación y la velocidad de reducción dentro del fenómeno de corrosión, al igual que la reacción de oxidación provoca la destrucción del metal.

En el caso de la corrosión de un metal en medio ácido, la reacción neta se escribe de la siguiente manera:



Esta teoría asume que las reacciones anódicas y catódicas ocurren en cualquier sitio de la superficie, que están cambiando constantemente con una distribución estadística tanto de la posición y el tiempo de las reacciones individuales.

En las reacciones electroquímicas los dos sistemas electroquímicos presentes en equilibrio M/M^+ y H^+/H_2 buscan mantener un equilibrio sobre la superficie metálica, sin embargo, el proceso de corrosión que se genera lo impide. Esto se debe a la existencia de un flujo de corriente entre el ánodo y cátodo, y por tanto, ninguno de los sistemas electroquímicos está en equilibrio. De acá se desprende que ambos sistemas se desvían de sus potenciales de equilibrio (se polarizan), alcanzando un potencial común para el electrodo donde ocurre que la corriente anódica, definida como \dot{i}_a , se iguala a la corriente catódica definida como \dot{i}_c . El potencial uniforme al que se llega sobre la superficie metálica es el potencial de corrosión E_{corr} [52]. Esto se observa de manera gráfica en la relación corriente/potencial para un sistema de electrodos en la figura 2.7.

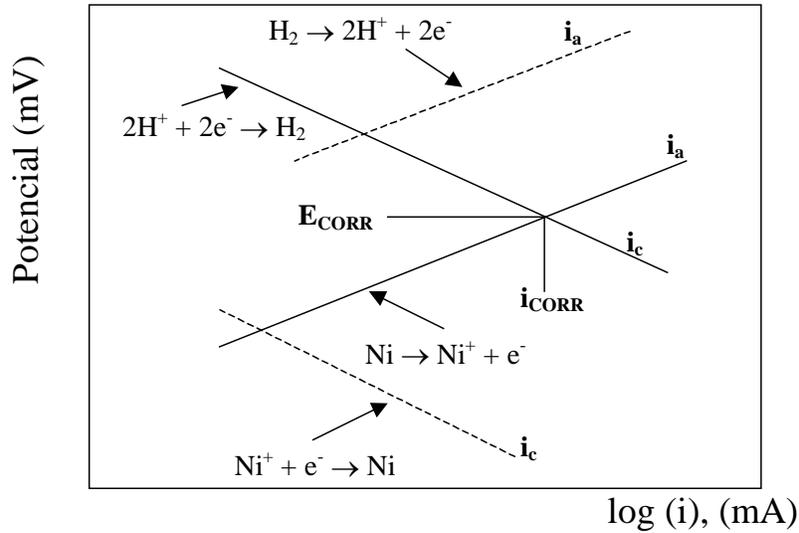


Figura 2.7. Relación de corriente/potencial para una mezcla de sistema de electrodos, consistiendo en dos reacciones electroquímicas.

Donde i_{CORR} es la suma de la corriente anódica y catódica, expresada como:

$$i_{\text{CORR}} = \sum i_a = \sum i_c \quad (2.12)$$

Donde:

i_{CORR} es la corriente de corrosión, i_a es la corriente anódica y i_c la corriente catódica.

La i_{CORR} está asociada a la velocidad de corrosión del metal, la cual se relaciona con la pérdida de peso del metal, por medio de la ley de Faraday.

$$i_{\text{CORR}} t = \frac{nFw}{M} \quad (2.13)$$

i_{CORR} se expresa en Amperes, t es el tiempo de la corriente que ha fluido en segundos, nF es el número de Coulombs (C) que se requieren para convertir 1 mol de metal a productos de corrosión, n es el número de electrones involucrados en la reacción de disolución de metal, F es la constante de Faraday (96500 culombios/equivalente); M es el peso molecular (en gramos); y w es la masa del metal corroído (en gramos) [53].

2.2.7. Polarización y sobrepotencial

La polarización

La polarización de una interfase metal-electrolito se entiende como el cambio de potencial que sucede cuando una corriente eléctrica pasa a través de dicha interfase. La magnitud de polarización es usualmente medida en términos del sobrepotencial.

El sobrepotencial (η)

Es un parámetro que cuantifica la desviación que sufre una interfase metal-electrolito, al ser polarizada desde su E_{corr} , hasta un valor de potencial distinto (E) y se define como:

$$\eta = E - E_{\text{corr}} \quad (2.14)$$

Los cambios de potencial surgen como resultado de la corriente que está fluyendo a través de la interfase metal-electrolito.

1. La polarización por activación (η_{act})

Es el cambio de potencial requerido para hacer que la reacción suceda más rápido. Este fenómeno se analiza en función de la barrera energética entre los reactivos y productos, generando una relación entre la corriente y el potencial de la forma descrita por la siguiente ecuación:

$$E = a + b \log i \quad (2.15)$$

Por tanto, esta es la energía necesaria para vencer la resistencia del paso más lento del sistema bajo estudio. La velocidad de reacción medida por la densidad de corriente es una función logarítmica descrita por la ecuación de Tafel, considerada válida para un intervalo amplio de potencial, donde las reacciones son controladas por activación.

Existen diferentes intervalos de potencial, tales como:

➤ **Grandes sobrepotenciales:**

Llamados también aproximación de alto campo por aplicar un potencial por encima de 25 mV, donde el proceso empieza a ser destructivo. Para hallar la pendiente de Tafel, el sobrepotencial aplicado debe ser mayor de 120 mV, perturbando al sistema partir de la E_{corr} . Esto solo es posible para reacciones irreversibles [54].

➤ **Pequeños sobrepotenciales:**

La aproximación de bajo campo (± 20 mV como máximo la perturbación a partir del E_{corr}) se tiene cuando el coeficiente de transferencia anódico y catódico presenta un valor menor de 20 mV.

2. Polarización por concentración (η_{conc})

Cuando la velocidad de una reacción depende de la concentración de las especies disueltas, las cuales participan como reactivos en el paso (etapa) determinante de la velocidad (*rds: rate determining steps*).

A medida que las especies son consumidas por las reacciones electroquímicas se establece un cambio grande en el potencial para mantener la corriente, conocida como polarización por concentración. Este tipo de polarización está controlada por el transporte de masa o difusión (η_{dif}) de una especie electroactiva en el electrolito, identificada como el paso más lento de la reacción electroquímica o proceso corrosivo.

3. Polarización por resistencia (η_{res})

La solución electrolítica generalmente presenta baja conductividad comparada con la del metal, observada de manera particular cuando es una solución diluida.

La baja conductividad se puede atribuir a que el metal se recubre de capas de productos de corrosión no conductores, o a que la solución tenga alta resistencia eléctrica, y por tanto se incrementa la diferencia de potencial entre los sitios anódicos y catódicos. Este cambio es conocido como polarización por resistencia y se atribuye a que la reacción está controlada por la resistencia o la caída óhmica IR (donde, $V = IR$).

El efecto neto de la caída IR es el aumento del potencial necesario para hacer funcionar una celda electrolítica y la disminución del potencial medido en una celda galvánica, donde se tiene que:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} - IR \quad (2.16)$$

La medición del potencial está en función de un número grande de variables tales como el contenido de oxígeno, el espesor del recubrimiento, la presencia de grietas, entre otras.

Esta medición no aporta conclusiones cuantitativas, no obstante, se puede extraer información cualitativa de la probabilidad de que se esté llevando a cabo o no en el proceso de corrosión.

4. Polarización combinada

Sobre un electrodo se presentan varios tipos de polarización, pero sólo una de ellas predomina como limitante de las otras, quedando la expresión de la siguiente manera:

$$\eta_{\text{comb}} = \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{dif}} + \eta_{\text{res}} \quad (2.17)$$

Donde :

η_{comb} es el sobrepotencial combinado, η_{act} es el sobrepotencial activacional, η_{dif} es el sobrepotencial por difusión y η_{res} es el sobrepotencial por resistividad.

En soluciones acuosas, la polarización por resistencia normalmente se desprecia en las proximidades del E_{corr} . En la mayoría de los procesos de corrosión se presenta tanto el η_{act} como el η_{dif} , bajo esta consideración la ecuación se puede describir de la siguiente manera:

$$\eta_{\text{comb}} = \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{dif}} \quad (2.18)$$

2.2.8. Ecuación de Tafel

En 1905 Tafel [1] derivó la relación empírica entre el potencial y la corriente para la reacción de desprendimiento de H_2 . Como se mencionó anteriormente el potencial mixto[44] indica la reacción neta de corrosión como el resultado de dos o más reacciones electroquímicas parciales o de media celda, independientes entre sí. No obstante, se establece un equilibrio dinámico, donde el principio de la conservación de carga es requerido en la interfase metal-electrolito y la velocidad de reacción de oxidación requiere ser igual a la velocidad de reacción de la reducción. De tal manera que la suma de las corrientes de oxidación (\dot{i}_a) debe ser igual a la suma de las corrientes de reducción (\dot{i}_c) en la interfase metal-electrolito.

La corriente (i) del sistema está relacionada al sobrepotencial (η) dentro de un equilibrio electroquímico, conocido como la ecuación de Tafel, la cual evalúa la velocidad de corrosión, y es una representación lineal empírica de estos valores y está definida de la siguiente forma:

$$\eta = a + b \log(i) \quad (2.19)$$

Esta expresión tiene la forma de la ecuación de una recta ($y = mx + b$) y se grafica en términos de η vs $\log i$, donde b es la pendiente, i = es la densidad de corriente (Ampere/unidad de área).

Las unidades de la constante de Tafel están dadas en mV/década o V/década, una década es un orden de magnitud de corriente. Donde a y b son valores constantes.

En la figura 2.8 se observa la recta descrita por la ecuación de Tafel y su correspondencia directa entre el potencial y la corriente del sistema electroquímico.

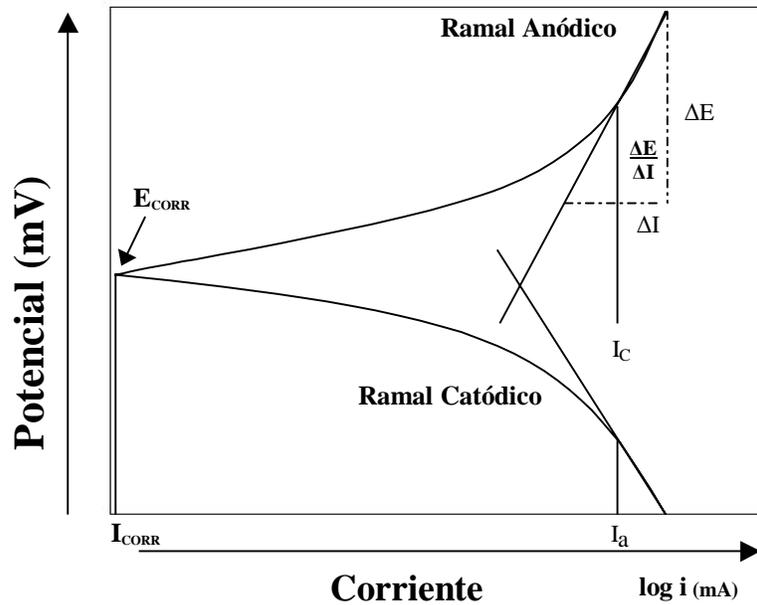


Figura 2.8. Medición experimental de la pendiente de Tafel.

El método de Tafel no es más que la extrapolación de la región lineal encontrada en las zonas anódicas y catódicas de una curva experimental hasta un valor de sobrepotencial igual a E_{CORR} .

Las ecuaciones 2.20 y 2.21 representan a los procesos de corrosión para cada reacción electroquímica con pendientes anódicas y catódicas. Donde la velocidad de corrosión está dada por i_{CORR} , y se evalúa la pérdida de peso del material por el proceso de corrosión, usando las leyes de Faraday.

Si la reacción está controlada por la transferencia de carga, la dependencia de la densidad de corriente de reducción (\dot{i}_c) y la densidad de corriente de oxidación (\dot{i}_a) con respecto al sobrepotencial (η), está dado por las siguientes ecuaciones:

$$I_c = I_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (2.20)$$

$$I_a = I_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (2.21)$$

Donde los coeficientes de Tafel β_a y β_c están definidos como:

$$\beta_c = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (2.22)$$

$$\beta_a = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (2.23)$$

Donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, F es la constante de Faraday, n es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica y α es el coeficiente de transferencia (o de simetría), que generalmente tiene un valor entre 0-1.

Esta ecuación es válida sólo en procesos electroquímicos o de corrosión, en los cuales la etapa más lenta es el paso de cargas eléctricas a través de la interfase metal-electrolito. Por lo tanto, los procesos de corrosión que obedecen a esta relación son aquellos que se definen como *procesos controlados por activación o transferencia de carga*.

Como requisito para un comportamiento tafeliano se requiere por lo menos de una década de corriente de linealidad. Posteriormente se realiza la intersección con el eje correspondiente a la densidad de corriente. Este punto de intersección da la \dot{i}_{corr} , éste se muestra en la figura 2.9.

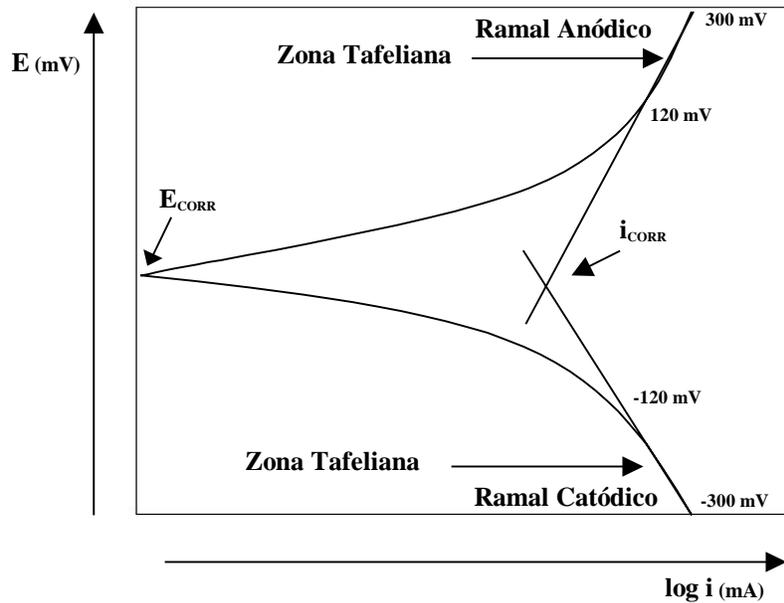


Figura 2.9. Curva de Tafel obtenida experimentalmente.

Cuando el proceso se comporta como no-tafeliano, el proceso dominante en la curva de polarización anódica es la transferencia de carga, y para el proceso catódico el proceso dominante es afectado por la difusión de una especie electroactiva, donde la densidad de corriente de corrosión es igual a la densidad de corriente para diferentes potenciales (corriente límite), como se observa en la figura 2.10.

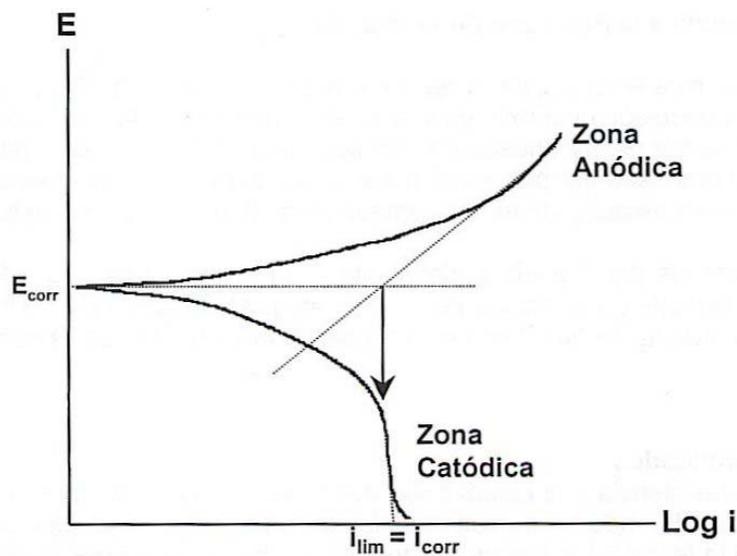


Figura 2.10. Curva de polarización representando un proceso no-Tafeliano.

Definiendo a la corriente límite como el valor de la corriente del sistema electroquímico que no varía en función del tiempo, teniendo para diferentes valores de potencial un mismo valor de corriente.

2.3. Caracterización electroquímica de películas delgadas

2.3.1. Pruebas electroquímicas

Existe una gran variedad de sistemas y procesos industriales que emplean procesos electroquímicos [1, 51]. Dichos procesos presentan fenómenos que se manifiestan cuando se lleva a cabo una reacción química en la cual se genera una corriente eléctrica o se establece un voltaje o viceversa.

El hecho de que una corriente o un voltaje puedan estimular o inhibir las reacciones químicas en el medio donde se encuentran los reactantes, impulsó el desarrollo de una instrumentación específica para medir voltajes y corrientes. En 1942, Hickling introdujo el concepto de potencióstato, el cual estaba constituido por un sistema de bulbos, resistencias y capacitores. El voltaje entre un electrodo de trabajo y uno de referencia [52, 53], es necesario para conocer las propiedades eléctricas del medio en donde se encuentran, los electrodos se modifican al llevarse a cabo las reacciones, y por consiguiente, la variación de corriente pudiera no estar asociada con el cambio en el medio sino con una variación en el voltaje. El electrodo denominado de trabajo está hecho del mismo material que se analiza, pudiendo ser anódico o catódico. El electrodo denominado de referencia es inerte al medio y sirve para evaluar al sistema (las propiedades eléctricas que presenta no se modifican en presencia del medio y un ejemplo es el electrodo de calomel, otro electrodo utilizando como de referencia es el de

plata/cloruro de plata). Así, la corriente se mide entre el electrodo de trabajo (fig. 2.11), el de referencia y el denominado contra-electrodo*, que puede ser de platino, oro o grafito.

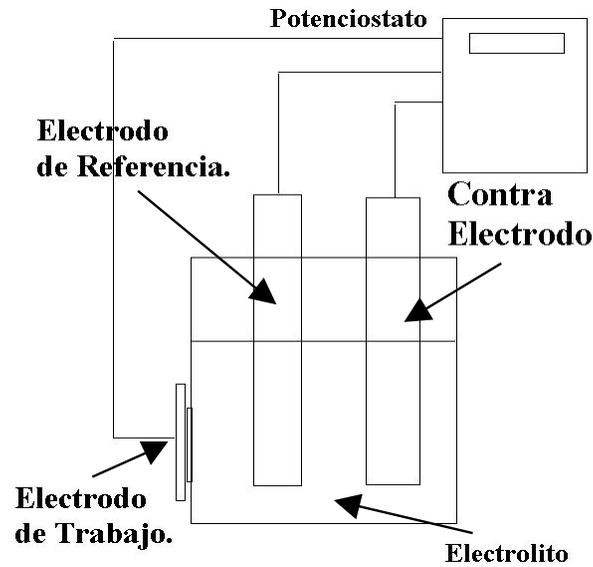


Figura 2.11. Arreglo de una celda electroquímica.

El instrumento encargado de la aplicación del voltaje no debe permitir el paso de corriente a través del electrodo de referencia, de modo que la corriente que se mida, esté asociado con el sistema; asimismo, para aplicaciones particulares pueden usarse arreglos en los cuales no se contempla el uso de tres electrodos, ya que tanto el de referencia como el auxiliar se incluyen en uno sólo.

El contacto eléctrico entre los electrodos y la muestra que se analiza es a partir de caimanes, los dientes sirven para romper cualquier película de óxido que se forme en la superficie de la muestra a analizar con lo que se asegura un buen contacto eléctrico. Más detalles de la celda se describen en la sección experimental 3.3.

* * Contra-electrodo: Es un electrodo conductor que tiene un potencial de equilibrio estable y conocido, es utilizado para brindar los electrones requeridos durante la medición del potencial con respecto al electrodo de referencia en una celda electroquímica.

2.3.2. Curvas de Polarización (CP)

El estudio electroquímico se basa en aplicar un potencial a un sistema cerrado y registrar la respuesta en forma de corriente. La información sobre los procesos estudiados se presentan en una gráfica voltaje-corriente, indicando la presencia de diferentes especies a diferentes voltajes. En consecuencia, la rapidez de la variación del voltaje permitirá conocer la cinética de formación de diferentes especies. Además entre los resultados que se pueden obtener mediante el empleo de los datos recopilados está el cálculo del espesor de cada una de las diferentes especies que se están formando en el recubrimiento de níquel.

El efecto de la polarización puede producirse de forma espontánea porque la reacción implicada está termodinámicamente favorecida, o bien puede provocarse mediante la aplicación de una corriente externa. En este caso se conoce como curva de polarización al registro de la variación de la intensidad de corriente o del potencial cuando ésta es aplicada al material, dentro del sistema electrolítico requerido.

Con este método se pueden identificar de forma fenomenológica las zonas pasivas o activas, a través del desprendimiento de oxígeno e hidrógeno y la descripción del comportamiento del material en presencia de un medio, además se puede conocer, de manera indirecta, la cantidad de material que se pierde por unidad de tiempo y de superficie, de igual manera, también es posible determinar la velocidad de corrosión del material para un potencial dado en un medio corrosivo determinado, siendo esta velocidad de corrosión instantánea.

Este método se basa en la medición de la corriente total \dot{I}_t del sistema de forma física a través de la corriente catódica (\dot{I}_c) y de la anódica (\dot{I}_a), sólo cuando se polariza el metal que está en contacto con el electrolito y se hace circular una corriente total por la interfase metal-electrolito. Al medir esta corriente neta a cada valor del potencial o viceversa, y graficando la relación entre el potencial con el logaritmo de la corriente, es

posible obtener una curva de polarización del metal. Esta curva adopta diferentes formas de acuerdo al proceso corrosivo anódico (polarización por concentración o por difusión) que imponga el paso más lento en el sistema de corrosión en estudio.

Al polarizar un metal negativamente, la relación del potencial en función de la corriente, la cual adopta diferentes formas de acuerdo al proceso corrosivo [51, 54] ya sea por polarización debida a la concentración o por difusión, siendo el paso más lento en el sistema de corrosión dependiendo del estudio que se realiza.

El empleo de una curva de polarización proporciona las siguientes ventajas:

- Es económica, de fácil uso y respuesta rápida
- Permite determinar las velocidades de corrosión instantáneas, en condiciones tafelianas
- Permite evaluar el comportamiento del material a partir de parámetros cualitativos y cuantitativos
- Por su sensibilidad permite reproducir las condiciones de servicio en diferentes sistemas reales metal/medio
- No es aplicable en películas altamente resistivas

En la siguiente gráfica se muestran las zonas características que se pueden presentar en una curva de polarización y las tendencias que el gráfico puede aportar para la caracterización del material por esta técnica.

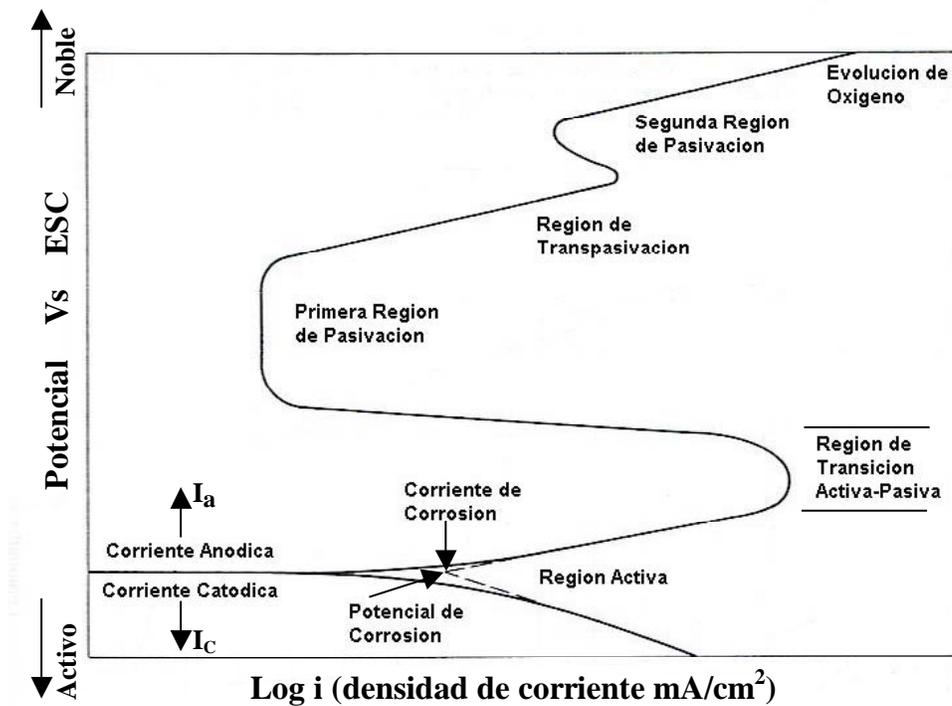


Figura 2.12. Esquema de las diferentes zonas que se pueden presentar en una curva de polarización.

La gráfica 2.12 es una curva de polarización hipotética reportada en ASM Metals Handbook, Vol 13, 9th Edition ASM International, The Materials Information Society, 1994, en donde se observa, a partir de la forma que presenta la curva de polarización, su posible interpretación y significado para cada caso.

En este caso se presenta un comportamiento anódico electroquímico de una aleación pasiva expuesta a un ácido desaireado y la curva se asocia a una corrosión localizada (Crevice o Picadura) por el rompimiento de una película pasivante presente en el sistema.

2.3.3. Curvas de polarización cíclica (CPC)

Este tipo de técnica proviene de la electroquímica dinámica [1, 41, 44, 51] cuyas condiciones son estacionarias. Frecuentemente esta técnica es usada para medir procesos redox en soluciones líquidas, donde un potencial E (mV) es aplicado entre el electrodo de

trabajo y el de referencia, en forma continua y cíclica con respecto al medio en función del tiempo, dentro de un rango de valores mínimo y máximo de potencial.

La velocidad de barrido del potencial se elige de acuerdo a la rapidez con que ocurren los procesos de inserción/extracción de iones en el material, a fin de que se lleve a cabo la reacción electroquímica completa. En principio la rapidez del barrido voltamétrico se desconoce, por tanto se comienza con velocidades pequeñas hasta lograr identificar la óptima entre todas.

La corriente I de respuesta es registrada para cada potencial, obteniéndose gráficos, I vs. E , cuya forma típica es denominada voltagrama.

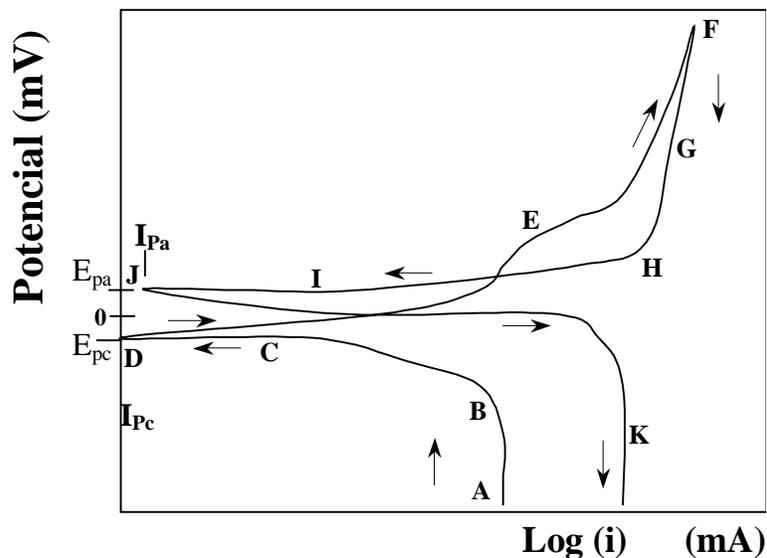


Figura 2.13. Esquema de una curva de polarización cíclica típica.

Las posibilidades de interpretación de un voltagrama son variadas y de gran utilidad para entender el mecanismo de la intercalación iónica. Los voltagramas son empleados para estudiar:

- El comportamiento electroquímico de las especies de difusión hacia la superficie del electrodo.

- El número de picos anódicos o catódicos, los cuales indican el número de procesos electroquímicos que están ocurriendo. También proporcionan información sobre la reversibilidad de los procesos electroquímicos.
- Los fenómenos interfaciales que ocurren en la superficie de un electrodo.
- El proceso de intercalación electroquímica en electrodos.
- La posibilidad de determinar algunos procesos mediante la identificación de valores límites de corriente y/o voltaje, permitiendo determinar el intervalo de trabajo de la reacción electroquímica, así como la estabilidad del electrolito.
- La comparación de voltametrías en los primeros ciclos respecto de los subsiguientes, los cuales dan información sobre la evolución del proceso electroquímico.

Como puede verse en el esquema mostrado en la figura 2.13, el punto A indica el origen en la curva de polarización hasta llegar al punto F donde se produce una inversión en el sentido del barrido y regresa al punto K. Este ciclo suele producirse varias veces, y los potenciales en los que se da esta inversión de la dirección reciben el nombre de *potenciales de inversión* (los valores que van del punto F a K).

El intervalo de potencial de inversión definido en cada experimento es aquel en el que tiene lugar la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o varios anolitos, y la dirección en la que se produzca el barrido dependerá de la composición que presente la muestra. Hay que tener en cuenta dos terminologías que se usan en este tipo de procesos: un barrido en la dirección de potenciales más negativos denominado barrido directo, mientras que uno en la dirección opuesta recibe el nombre de barrido inverso.

En la figura 2.13 se pueden observar las diferentes etapas de las variaciones de corriente que se presentan cuando se somete la señal a una excitación del sistema.

En el punto A se inicia el proceso electroquímico, de los puntos A hasta B no hay especies reducibles u oxidables, en el punto B se desarrolla una corriente catódica a la reducción de un ión. En la región situada entre los puntos B y D señalados en la figura

2.13 tiene lugar un rápido aumento de la corriente. La corriente del pico (punto D) se debe a dos componentes:

- Una es la corriente inicial transitoria necesaria para ajustar la concentración superficial del reactivo a su concentración de equilibrio dada por la ecuación de Nernst. Dicha corriente disminuye rápidamente (punto D a F) a medida que la capa de difusión se extiende hacia el exterior de la superficie del electrodo.
- La segunda es la corriente controlada por la difusión normal.

En el punto F se invierte la dirección del barrido, sin embargo, la corriente continúa siendo catódica incluso cuando el barrido se dirige a potenciales más positivos, debido a que los potenciales son todavía lo suficientemente negativos para producir la reducción.

Una vez que el potencial es lo suficientemente positivo para que continúe la reducción de dicho compuesto, la corriente cae a cero y pasa de catódica a convertirse en anódica (punto E a J). Esta nueva corriente de carácter anódico es el resultado de una re-oxidación que se ha ido acumulando en las cercanías de la superficie en el transcurso del barrido directo. Dicha corriente anódica da un pico y después disminuye a medida que se consume en la reacción anódica. Después la corriente se vuelve catódica desde el punto J hasta K.

Esta técnica voltamétrica es usada principalmente, como una herramienta de análisis cualitativo, y los parámetros principales que permiten la identificación del anolito que son: el potencial de pico catódico (E_{pc}), el potencial de pico anódico (E_{pa}), la corriente de pico catódica (I_{pc}) y la corriente de pico anódico (I_{pa}). (Todos estos puntos están especificados en la figura 2.13).

Otro uso de esta técnica es durante el estudio de los mecanismos y cinéticas de los procesos de óxido/ reducción. A menudo, en los resultados de los voltamogramas cíclicos se revela la presencia de especies intermedias en las reacciones de óxido /reducción.

2.3.4. Método de resistencia a la polarización

Desde la década de los años cincuenta, varios autores han reportado haber encontrado cierta relación entre la pendiente $\Delta E/\Delta I$ (Potencial/Corriente) de una curva de polarización, y la velocidad de corrosión en las cercanías del potencial.

La *resistencia a la polarización* [41, 51] se basa en las ecuaciones de la cinética electroquímica y de la teoría del potencial mixto, derivando unas nuevas ecuaciones que relacionan cuantitativamente a la pendiente de la curva de polarización; con lo que se demuestra que existe una relación lineal entre el potencial y la corriente aplicada a los potenciales cercanos al potencial de corrosión.

$$Rp = \left| \frac{\partial E}{\partial I} \right|_{E_{CORR}} \quad (2.24)$$

La metodología de resistencia a la polarización también es llamada *polarización lineal*. Es común para los procesos de corrosión uniforme graficar el potencial contra la densidad de corriente (polarización anódica y catódica) cerca del E_{CORR} ($\pm 5-30$ mV), donde la densidad de corriente es lineal con el potencial, y la pendiente de la curva lineal es la R_p en un sistema que es controlado por activación.

La ecuación de Stern-Geary se desarrolla en el anexo 4 y define la resistencia a la polarización (R_p) de la siguiente manera:

$$Rp = \frac{B}{i_{corr}} \quad (2.25)$$

Donde B es la constante de proporcionalidad de Stern-Geary, dada por:

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (2.26)$$

Donde:

- R_p es la resistencia a la polarización (la pendiente tiene unidades de resistencia, Ω).
- b_a y b_c son las constantes de Tafel, anódica y catódica, sus unidades son volts/década de corriente
- i_{CORR} es la densidad de corriente de corrosión, expresada en unidades de corriente por unidad de área, Ampere/cm².

La constante B se obtiene de manera experimental, cuando se conocen las pendientes catódicas y anódicas de la curva de polarización; cuando esto no es posible, es necesario acudir a la literatura especializada para consultar datos reportados.

La ecuación final es reportada de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a b_c}{2.303(i_{CORR})(b_a + b_c)} \quad (2.27)$$

Donde $\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p$, indica la pendiente de la gráfica y a su vez la resistencia a la polarización, como se muestra en la figura 2.14.

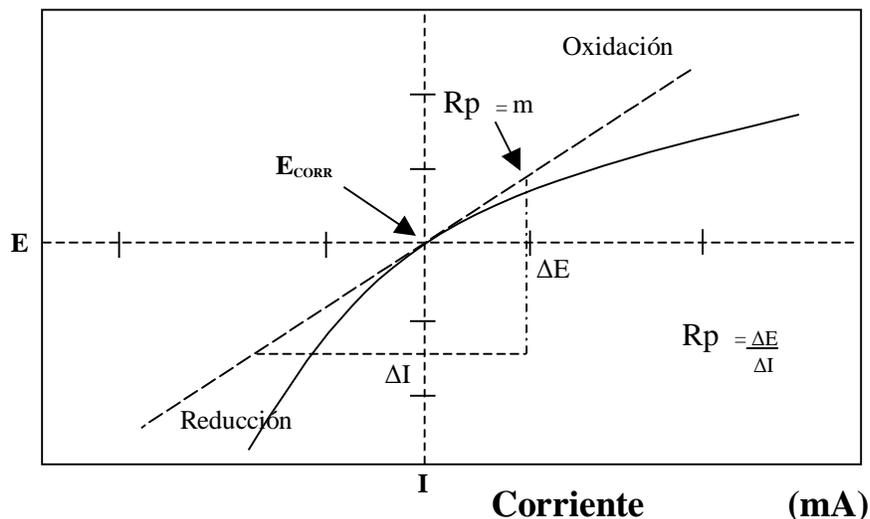


Figura 2.14. Medición de la resistencia a la polarización.

La i_{corr} [48] está relacionada con la R_p a través de la siguiente ecuación:

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a \times b_c}{2.3(b_a + b_c)} \times \frac{1}{R_p} \quad (2.28)$$

Cuando el proceso de corrosión es controlado por activación, se suelen encontrar valores para b_a y b_c de 0.12 Volts por década de corriente para metales desnudos inmersos en electrolitos conductores.

A partir de esta última expresión se obtiene que los valores de la corriente de corrosión (i_{corr}) son inversamente proporcionales a la R_p .

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (2.29)$$

Algunas de las ventajas en el uso de técnicas electroquímicas con respecto a la pérdida de peso son:

- Pueden ser no destructivas.
- Son rápidas y precisas, obteniendo información del sistema en estudio en tiempos relativamente más cortos.
- Permiten obtener valores de V_{corr} instantáneos, por tanto, las técnicas electroquímicas son empleadas para el seguimiento de la corrosión en línea y en tiempo real.
- Se obtiene mayor cantidad de información sobre el fenómeno de corrosión que ocurre en el sistema en el cual se trabaja.

2.3.5. Técnica de Impedancia Faradaica

La técnica de Impedancia Faradaica [1, 41, 44, 51, 56] se define como: *Una técnica electroquímica en donde una señal de corriente alterna es usada, como un estímulo de frecuencia variable (potencial, corriente) a una cierta amplitud de señal, registrando la respuesta a dicho estímulo.* La técnica de impedancia al emplear una señal de corriente alterna involucra a las propiedades: magnitud del potencial, amplitud de la señal y una frecuencia característica que cambia con respecto al tiempo.

La Impedancia Electroquímica (EIS) ha sido utilizada por su facilidad para monitorear los cambios que presenta una superficie metálica o un recubrimiento, ya sea orgánico o inorgánico, aplicado sobre un metal cuando son expuestos a una variedad de ambientes agresivos.

La técnica de impedancia se ha utilizado ampliamente por su facilidad de discretizar un sistema electroquímico, i.e., las técnicas de *dc* miden una sucesión de resistencias reportadas como un valor de resistencia final (R_p), sin embargo la técnica de *ac* permite detectar comportamientos asociados a *capacitancias* (faradios), *inductancias* (H) y *resistencias* (ohm). La señal de *ac* separa los mecanismos de cada contribución eléctrica y los representa mediante un comportamiento característico.

Además permite separar los distintos fenómenos elementales que tienen lugar sobre el metal que se corroe; esta técnica se realiza a bajo campo (10 a 20 mV), lo cual posibilita el análisis que involucra a las reacciones electroquímicas y la posible adsorción de productos, también se puede ver el transporte de materia por difusión, etc. La técnica emplea altas y bajas frecuencias con amplitud constante, para poder contar con una respuesta del material en los procesos mencionados anteriormente. Así cualquier propiedad intrínseca que afecte la conductividad del sistema electrodo/electrolito y su correspondiente interacción con el medio que lo rodea, o un estímulo externo puede ser detectada.

La técnica suele utilizar tres electrodos: el de trabajo, el de referencia y el contraelectrodo, respectivamente ensamblados en una celda electroquímica. Cuando se aplica una pequeña magnitud de corriente alterna tanto al electrodo de trabajo como al contraelectrodo, se mide la impedancia del electrodo bajo estudio y se obtienen los valores para un cambio de fase sobre un amplio rango de frecuencias a corriente alterna.

Los parámetros derivados a partir del espectro de impedancia caen generalmente en dos categorías:

- a) Aquellos asociados sólo con el material, tales como la conductividad, la constante dieléctrica, la movilidad de cargas y las concentraciones de equilibrio de especies cargadas.
- b) Aquellos concernientes a la interfase electrodo-electrolito, tales como; la absorción, las constantes de rapidez de reacción, la capacitancia en la región de interfase, y los coeficientes de difusión de las especies reaccionantes, así como de especies neutras en el electrolito mismo.

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

El método EIS [56, 57] se auxilia de un ajuste a partir de circuitos eléctricos análogos para la elaboración de predicciones a partir de sus magnitudes y poder obtener cuantitativamente estimaciones de las características de corrosión.

Esta información es interpretada basándose en una variedad de modelos de un circuito eléctrico equivalente, es decir, una combinación de elementos eléctricos que se comportan de forma similar al electrodo en estudio. A partir de las magnitudes de este ensamblaje de circuitos análogos, se hacen predicciones y se obtienen estimaciones cuantitativas de las características de la corrosión. Es por esto que se puede simular un proceso de corrosión electroquímico a partir de circuitos que emulan al sistema corroído.

Es por esto que al referirse a las series de elementos eléctricos involucrados en un sistema electroquímico, el proceso de corrosión resulta ser de carácter eléctrico. De aquí se puede simular mediante el uso de los llamados circuitos eléctricos, la respuesta del sistema corroído.

Para hacer un análisis de impedancia se parte del caso más sencillo, para ello se recurre a:

- a) En el caso de la corriente directa (*dc*) se utiliza la ley de Ohm, la cual está expresada de la siguiente manera:

$$V = I \times R \quad (2.30)$$

Donde el voltaje (*V*) de un cierto sistema en el modo *dc* puede medirse mediante los valores de corriente (*I*) y resistencia (*R*), en este caso la resistencia está compuesta por uno o más resistores. Así, la resistencia varía proporcionalmente a *V*, e inversamente proporcional a la corriente (*I*).

- b) Para el caso de la corriente alterna (*ac*) la resistencia está substituida por el parámetro impedancia (*Z*), descrita en la siguiente expresión.

$$V = I \times Z \quad (2.31)$$

El parámetro de impedancia (*Z*) representa físicamente a los elementos que impiden el flujo de corriente, tales como los resistores, capacitores e inductores.

Por lo general, la literatura se refiere al valor de la *Admitancia* (*Y*) como un parámetro importante dentro de la impedancia; éste es el recíproco de la impedancia. Básicamente se hace esta referencia, porque al analizar lo que se hace en el proceso experimental, rigurosamente se está haciendo admitancia más que impedancia. Esto se debe al control del ensayo de EIS a través del voltaje, la respuesta que se obtiene al final de éste es la señal de salida entre la señal de entrada, i.e., se mide la corriente de salida entre el voltaje de entrada aplicado, dando origen a la admitancia (o impedancia).

La técnica de EIS se basa en la medición de la variación de la frecuencia de una señal de potencial y su respuesta en corriente. Si la amplitud de la excitación es del orden de 10 mV o menos, se asume que la respuesta involucra arreglos lineales (criterio de linealidad) de resistores, capacitores e inductores. En el orden de los 10 mV el error cometido al determinar parámetros es menor al 10%, además se considera que el sistema no ha sido perturbado, y cuando la amplitud es mayor de 10 mV, hay que hacer convalidación con

las transformadas de Kramer Kronig, (las cuales sólo se mencionan, pues en este trabajo no se emplearan).

La teoría electroquímica de EIS puede llegar a ser complicada dependiendo del análisis riguroso que se requiera. A continuación se desarrollan ciertos principios de la técnica. Usando EIS se puede medir la respuesta de un sistema a la aplicación de una pequeña perturbación impuesta por una señal de corriente alterna, ya sea como potencial o corriente [58].

La intercara recubrimiento-electrolito de una superficie que está sujeta a los fenómenos corrosivos puede ser vista como una combinación de elementos de un circuito eléctrico pasivo, tal y como se definió anteriormente, i.e., una resistencia, una capacitancia y/o una inductancia.

Si a cualquiera de estos elementos se les aplica una corriente alterna, la corriente resultante como se describió en la ecuación 2.31, se determina por la ley de Ohm, y la resistencia (R) correspondiente se substituye por la expresión apropiada para la reactancia, $X_{(Z)}$. Donde Z es asignada al elemento pasivo en cuestión, V es el voltaje del sistema e \dot{i} es la corriente, la expresión resultante queda de la siguiente forma:

$$V = \dot{i} \times X_z \quad (2.32)$$

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

$$X_R = R \quad (2.33)$$

$$X_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.34)$$

$$X_L = j\omega L \quad (2.35)$$

Donde:

ω = frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$), R = resistencia.

C = capacitancia, L = inductancia.

Con este tipo de notación es posible representar cualquier reactancia e impedancia como una combinación de reactancias mediante un vector en el plano real-imaginario.

La característica cuantificable más importante en fenómenos corrosivos y/o electroquímicos es la *impedancia*, que por ser un número complejo se define especificando la magnitud $|Z|$, y el ángulo (ϕ), o alternativamente al especificar las magnitudes de su componente real Z' y el imaginario Z'' .

Teniendo que:

$$Z' = Z \cos \phi \quad \text{y} \quad Z'' = Z \sin \phi \quad (2.36)$$

Obteniendo la ecuación:

$$Z(j\omega) = Z' - jZ'' \quad (2.37)$$

Donde :

$$j = \sqrt{-1}$$

Z' y Z'' son términos real e imaginario, respectivamente.

La forma de analizar esta expresión matemática es a través del gráfico: Z' vs $-Z''$ (Diagrama de Nyquist, el cual se explicará más adelante), donde ambos términos dependen de la frecuencia y están relacionadas con la magnitud de la impedancia y el ángulo de fase, por lo que se puede escribir la siguiente expresión:

$$|Z(j\omega)| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (2.38)$$

$$\tan \theta = -\frac{Z''}{Z'} \quad (2.39)$$

Siendo θ el parámetro que representa el ángulo de fase. Por lo anterior, la impedancia es expresada de la siguiente manera:

$$Z(j\omega) = |Z| e^{j\omega} \quad (2.40)$$

Donde:

$$|Z| = \text{es el módulo de la impedancia.}$$

De tal manera que la impedancia en términos de un número complejo se expresa de la siguiente manera:

$$Z = \frac{V}{I} = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0(\cos\varphi + j \operatorname{sen}\varphi) \quad (2.41)$$

Para la interpretación de los datos obtenidos por la técnica de impedancia, se debe recurrir al trazado de los diagramas más comunes, los cuales generan información de la prueba electroquímica, la cual se presenta en la figura 2.15, en ella se muestran los valores de impedancia en un diagrama de Nyquist donde los valores de impedancia a cada frecuencia son determinados en términos de la componente real y la parte imaginaria.

En la figura 2.15 se muestran diferentes diagramas de impedancia entre los cuales se tienen los siguientes: A) Nyquist, B) Bode, C) Combinación del ángulo de fase y Bode y por último se presenta D) ángulo de fase.

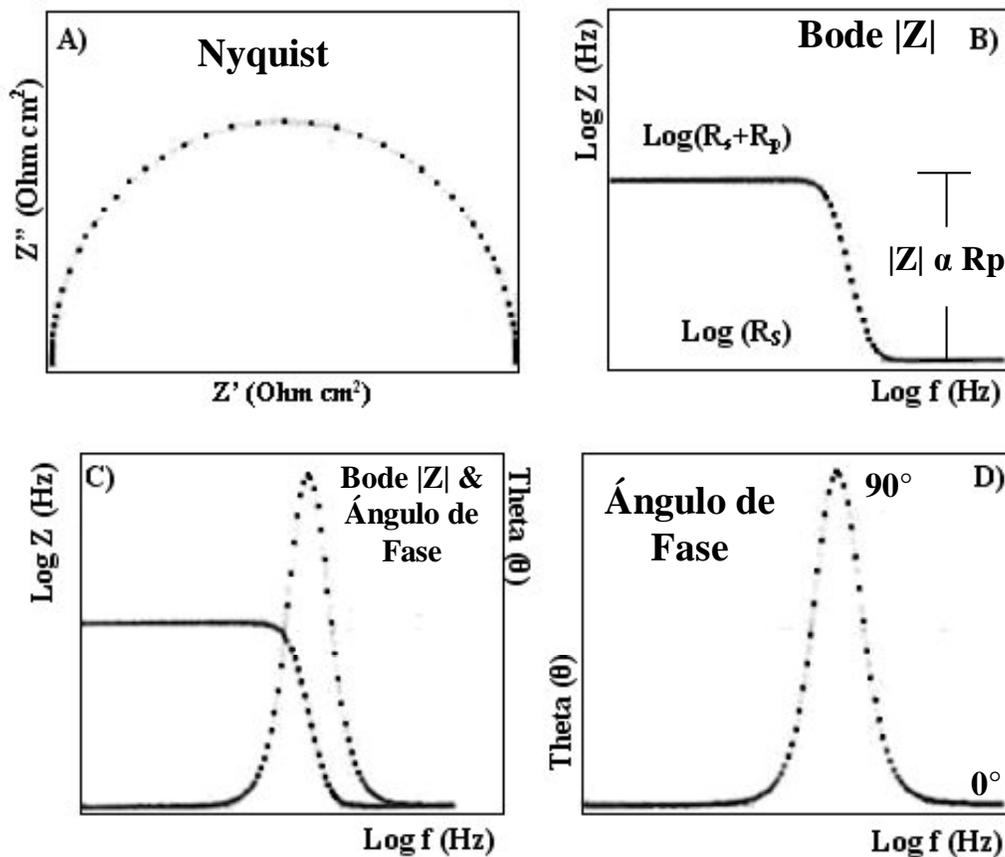


Figura 2.15. Los cuatro diagramas más comunes que se generan a partir de la información de impedancia electroquímica.

2.3.5.1. Diagrama de Nyquist

El diagrama de Nyquist es una representación de Z' vs Z'' , que proporciona información acerca de la resistencia de la solución u óhmica (R_s) del sistema, y la resistencia a la polarización (R_p), siendo de gran utilidad para determinar la velocidad de corrosión [56, 57].

La representación del plano complejo se usa con mayor frecuencia para los análisis relacionadas a los mecanismos presentes del sistema, como es el número de relajaciones, el efecto del sistema cuando se presenta la difusión planar o porosa y cómo se modifica ésta; se presenta en el eje de las abscisas la parte real de la celda de impedancia o bien la parte *resistiva*, y en el eje de las ordenadas la componente imaginaria o bien la reactancia *capacitiva*.

2.3.5.1.1. Sistema controlado por transferencia de carga

Los procesos sencillos de transferencia de carga dan una semicircunferencia sobre el eje de las abscisas o eje real, mientras que para procesos más complicados presentan dos o más circunferencias. En el límite de las frecuencias altas, la intersección de la curva con el eje Z' corresponde al valor de la resistencia de la disolución (R_s), y el centro del semicírculo es igual

a $\frac{R_{tc}}{2}$, es decir, el diámetro de la circunferencia es igual a la resistencia de la transferencia

de carga (R_{tc}) de la doble capa. Luego el máximo de la semicircunferencia $R_{tc} = \frac{1}{\omega C_{dc}}$,

permite calcular la capacidad de la doble capa, y la resistencia a que el material se polarice se define como la resistencia a la polarización (R_p), $R_p = R_{tc} + R_s$, según la figura 2.16.

Del diagrama se observa que para altas frecuencias, la impedancia del sistema es causada por lo general, por una resistencia óhmica, (R_s), la cual se asocia comúnmente con la resistencia del electrolito y los productos de corrosión presentes en la superficie del metal que se estudia. El

valor de la resistencia óhmica total de la impedancia es obtenido por la suma de las resistencia del electrolito y de la transferencia de carga de la doble capa ($R_s + R_{tc}$).

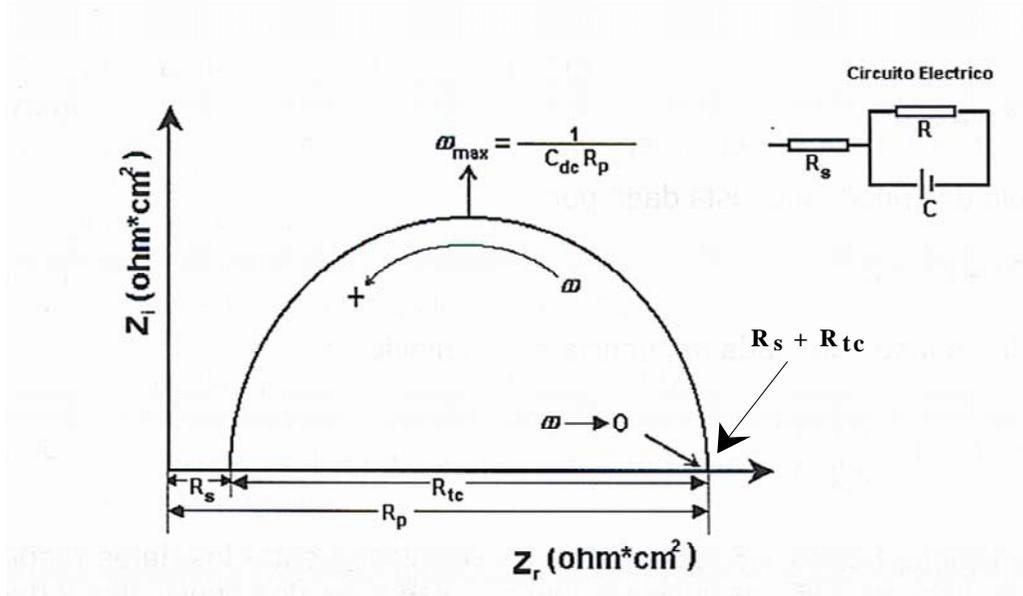


Figura 2.16. Diagrama de Nyquist para un sistema de transferencia de carga simple.

Donde:

ω = frecuencia angular ($\omega = 2 \pi f$).

C_{dc} =capacitancia de la doble capa.

2.3.5.1.2. Sistema controlado por transferencia de carga y por difusión

En el diagrama de Nyquist la forma que aparece cuando un proceso presenta transferencia de masa o difusivo, es una línea recta de pendiente de $\pi/4$ (45°), como se muestra en la figura 2.17.

Cuando la reacción está controlada por la transferencia de carga y por difusión aparece una impedancia de Warburg, a frecuencias bajas se origina una línea recta de pendiente igual a la unidad. La velocidad de reacción electroquímica está influenciada por la difusión de alguna sustancia hacia adentro o hacia fuera de un producto de la superficie del electrodo en estudio. Esta situación ocurre a menudo cuando la superficie del electrodo

está cubierta con productos de la reacción, componentes de la solución que se adsorben o recubrimientos preparados.

Los procesos de corrosión están controlados cinéticamente por la transferencia de carga [58] en la intercara, o bien, puede presentarse el control por transporte del reactante o por un producto (catión) del sistema.

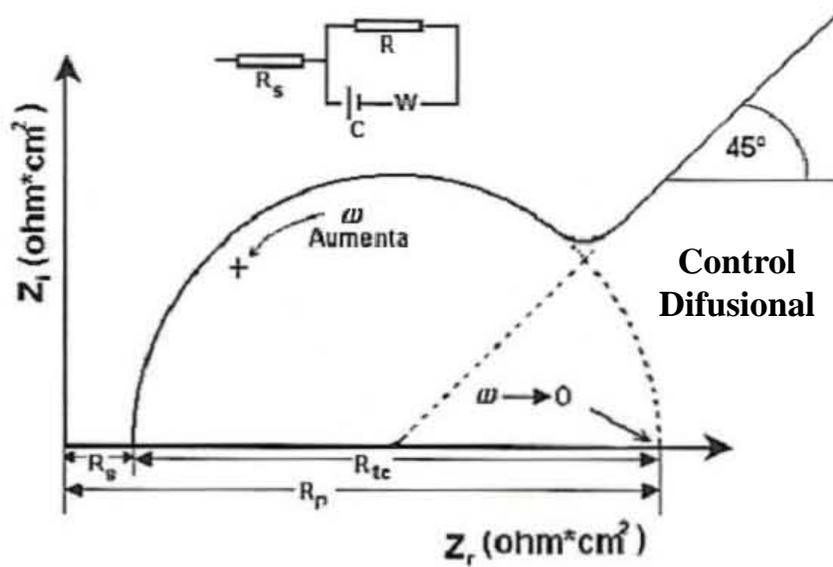


Figura 2.17. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por la transferencia de carga y difusión.

El sistema electroquímico presenta dos elementos principalmente: La resistencia a la transferencia de carga que por analogía electroquímica es equivalente a la resistencia de polarización lineal, siempre y cuando la resistencia de la solución sea despreciable.

La resistencia de la transferencia de masa está en función de las difusividades dentro del sistema, llamada *Impedancia de Warburg* (Z_w) para una difusión semi-infinita. Estos dos elementos se suponen que deben de estar en paralelo con la capacitancia de la doble capa eléctrica y su combinación da como resultado un *Circuito Eléctrico Equivalente* el cual se describirá más adelante; los circuitos que representan a un sistema de un metal inmerso en un electrolito son: (a) Randles, y b) con el elemento de Warburg:

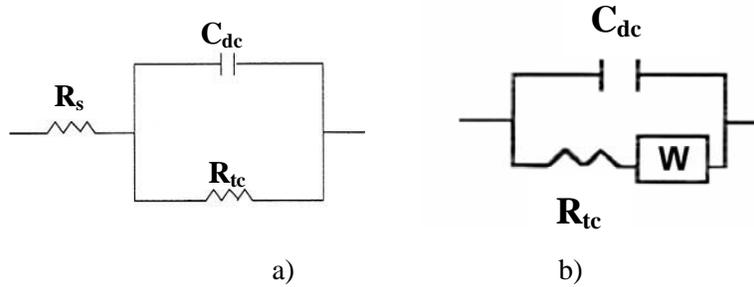


Figura 2.18. Diagramas de Circuitos Equivalentes: a) Randles y b) Warburg.

2.3.5.1.3. Sistema controlado por transferencia de carga y por adsorción de especies

Si el proceso de corrosión lleva consigo la formación de la película superficial, el circuito equivalente es más complicado e incluye una pseudo-capacidad o una pseudo-inductancia, originada por la dependencia del recubrimiento con el potencial. Este *loop* inductivo es debido al posible efecto de la película sobre los efectos faradaicos que presenta el material, esto se muestra en la figura 2.19.

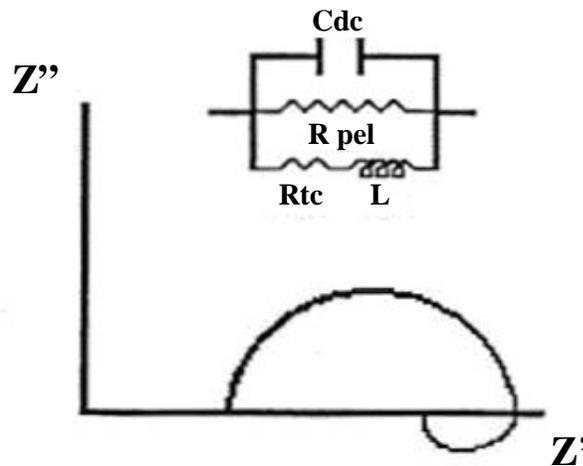


Figura 2.19. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por la transferencia de carga y por adsorción de especies.

El *loop* inductivo se presenta cuando la señal de impedancia muestra valores negativos en el eje Z'' y es representado con una bobina como elemento eléctrico dentro del circuito equivalente.

2.3.5.2 Diagrama de Bode.

Cuando en los diagramas de Nyquist se presenta cierta incertidumbre sobre el comportamiento que sigue el material de trabajo, el análisis se suele apoyar en los diagramas de Bode (fig. 2.20), ya que éstos presentan mayor información en los gráficos, como la presencia de zonas horizontales o mesetas que están asociadas con elementos resistivos, mientras que las pendientes negativas están asociadas a elementos capacitivos. También estos diagramas ofrecen información acerca de R_s y R_{tc} a altas y bajas frecuencias.

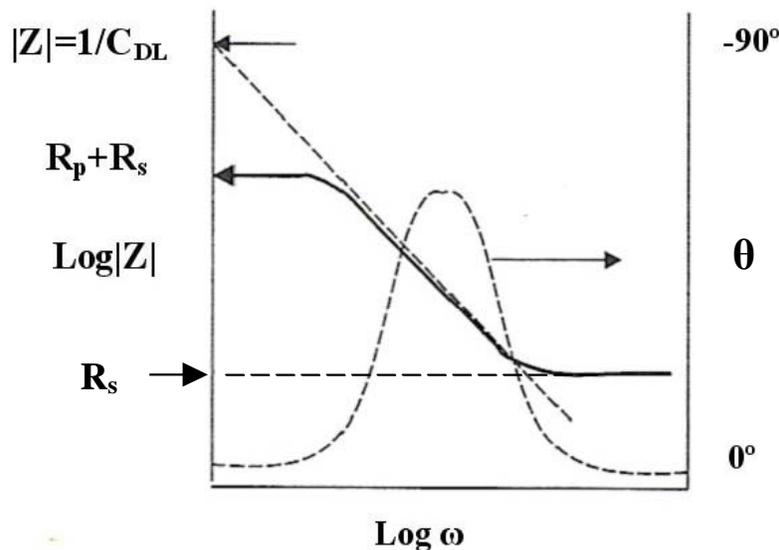


Figura 2.20. Diagrama de Bode para un sistema electroquímico.

La curva de $\log |Z|$ vs $\log \omega$ proporciona los valores de $R_s + R_p$, para altas frecuencias, el diagrama de Bode muestra que las resistencias óhmicas dominan la impedancia y la R_s es leído a partir de la meseta horizontal a altas frecuencias.

Para bajas frecuencias la resistencia de polarización también contribuye con el término $\log (R_s + R_p)$, el cual es leído a partir de la meseta horizontal a bajas frecuencias.

A frecuencias intermedias, la curva debe mostrar una línea recta con pendiente (-1). Extrapolando esta línea al eje de $\log |Z|$, para $\omega = 1$, ($\log \omega = 0$, $f = 16$ Hz) se obtiene el valor de C_{dl} a partir de la relación: $|Z| = 1/C_{dl}$.

Los recubrimientos pobres tienden a mostrar una disminución en la resistencia, debido a la presencia de poros y al incremento de la superficie metálica que reacciona.

El uso de la técnica de impedancia electroquímica para determinar la impedancia/resistencia de un recubrimiento en un sistema metálico usualmente requiere de mediciones hechas a bajas frecuencias (es decir $10^{-2} - 10^{-3}$ Hz), las cuales consumen más tiempo de medición que la realizadas a altas frecuencias [59, 60].

2.4. Métodos de Preparación de las películas delgadas

2.4.1. Espurreo Catódico (*Magnetron Sputtering*)

El proceso de sputtering [61, 62, 63] o Espurreo Catódico (fig. 2.21) se basa en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo, como consecuencia de una diferencia de potencial entre el material y el sustrato, favoreciendo el intercambio de momento con los iones o partículas de altas energía, provenientes de la formación del plasma, que bombardean a los átomos de la superficie, arrancándolos de ella, para ser transportados y depositados sobre el material que se desea recubrir.

A partir de la definición dada, se observa que el proceso de sputtering es básicamente un proceso de ataque, frecuentemente utilizado para la limpieza de superficies. Sin embargo, como en el proceso de sputtering se produce vapor del material del electrodo, también es utilizado en la deposición de películas, similar a la evaporación.

El término deposición por sputtering enmarca una gran cantidad de procesos, pero todos tienen en común el empleo de un material utilizado como blanco o de depósito, usado como cátodo en la descarga luminosa.

Las partículas que inciden sobre el blanco se componen de iones positivos y partículas neutras con altas energía cinética, esto se muestra en la figura 2.21. Las partículas neutras se originan de iones positivos acelerados por el campo eléctrico que luego se recombinan ganando electrones y neutralizándose, pero manteniendo alta su energía cinética.

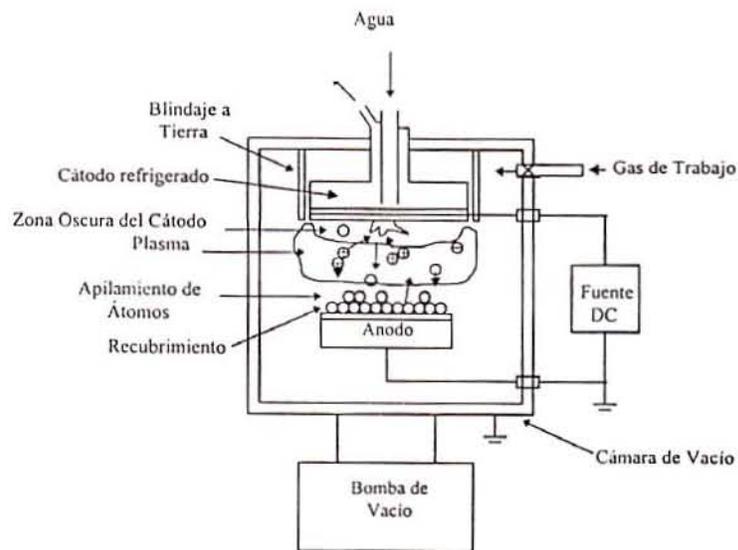


Figura 2.21. Esquema de las partes de un equipo de sputtering.

El material es transportado desde el blanco hasta el substrato donde se forma la película. De esta forma se depositan películas de metales puros o aleaciones utilizando descargas de gases nobles. Es posible depositar por espurreo catódico materiales compuestos, utilizando blancos elementales con gases reactivos. Así se depositan óxidos y nitruros de metales en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno, respectivamente.

En general, la preparación de películas delgadas usando la técnica de espurreo encuentra aplicación en situaciones donde se requieren películas con alguna de las siguientes características:

- Películas multicomponentes.

- Crecimiento epitaxial a baja temperatura.
- Buena adhesión.
- Espesor uniforme sobre una gran área.

El espurreo no es una técnica adecuada para preparar depósitos en los que:

- El material fuente no se puede obtener en forma de una placa delgada.
- Se requieren películas muy gruesas (mayores a 50 micrones).
- El sustrato es muy sensible a la presencia del plasma (bombardeo atómico y electrónico, etcétera).

Una de las propiedades más relevantes del espurreo es su versatilidad. Se han usado sistemas con distintas geometrías como son la cónica, plana y cilíndrica con las cuales es posible depositar películas uniformes sobre una gran variedad de sustratos, además con un sólo material fuente es posible depositar una variedad de películas simplemente usando distintos gases, esto se puede controlar con el sólo hecho de cambiar la composición de los gases que intervienen en el proceso.

Los sistemas de espurreo con magnetrón son ampliamente usados en la producción a gran escala en la última década, sus aplicaciones incluyen desde películas para la industria microelectrónica, recubrimientos anticorrosivos o de aislamiento térmico hasta recubrimientos estéticos para vidrio arquitectónico y de automóviles. El mecanismo de formación de las películas por espurreo reactivo con magnetrón es complejo e incluye el proceso de espurreo, la física y química del plasma, el transporte de las especies espurreadas, la cinética de crecimiento de la película y el bombardeo atómico de la película depositada.

Todos estos fenómenos interaccionan entre sí y afectan las propiedades de las películas producidas. El espurreo reactivo con magnetrón no es una técnica simple de depósito de películas delgadas pero sí es una técnica poderosa cuando se usa adecuadamente.

Las partículas energéticas cargadas o neutras provienen del gas introducido a la cámara que puede ser inerte, reactivo o una mezcla de ambos. Entre los gases inertes, el argón es el más usado, mientras que el gas reactivo depende del compuesto que se quiera formar con el material del blanco. El sustrato es colocado frente al blanco de tal forma que reciba el flujo de átomos y permita su condensación para formar el recubrimiento.

Existe un fenómeno de intercambio de momento, el cual se encuentra entre las partículas incidentes y los átomos de la superficie del blanco, éste se extiende alrededor de 1 nm en el interior de la superficie del mismo blanco [64].

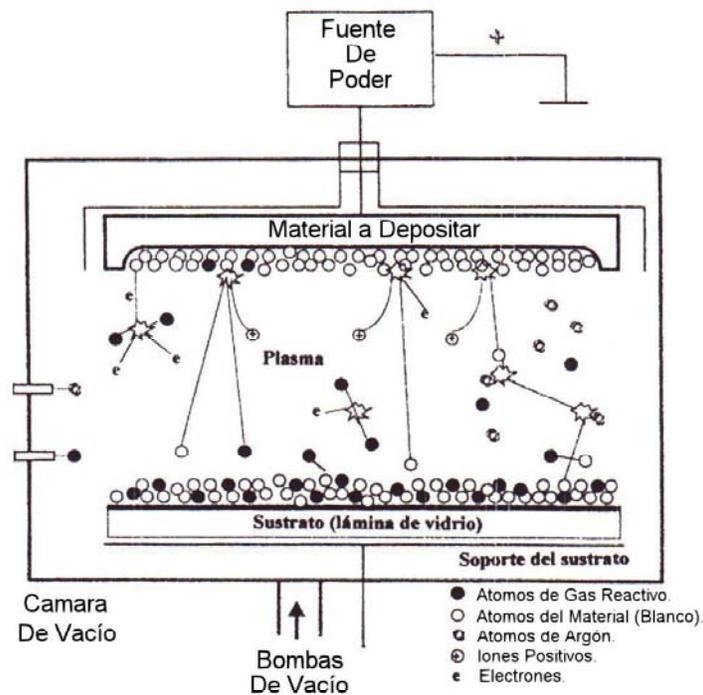


Figura 2.22. Esquema del fenómeno de ionización dentro de un magnetrón.

A una presión adecuada (alrededor de 13×10^{-2} Pa, teniendo el gas de trabajo dentro de la cámara) se aplica un voltaje negativo al blanco (de 0.5 a 5 KV), para que éste sea bombardeado por las partículas energéticas y se produzca el espurreo de sus átomos [64].

El propósito de efectuar un alto vacío a la cámara antes de introducir los gases de trabajo y reactivo es evacuar los gases indeseables para reducir la contaminación de la película durante el proceso de depósito.

Para lograr una limpieza del sustrato a nivel atómico, se espurrea el sustrato dentro de la cámara al alto vacío y luego se inicia el depósito, evitando así que el sustrato se contamine de nuevo. Aún con el alto vacío convencional (1.3×10^{-4} Pa) las superficies son expuestas a una constante interacción con átomos y moléculas que se quedan en el vacío residual, de tal forma que se pueden formar monocapas de contaminantes cada segundo, perjudicando la adhesión del recubrimiento al sustrato.

Para tener una mejor idea de las dimensiones de las cuales se está hablando, una monocapa de un metal típico tiene alrededor de 10^{15} átomos por centímetro cuadrado, esto supone una probabilidad de adhesión de alrededor del 100% [66].

Experimentalmente se ha observado [67, 68, 69, 70] el siguiente comportamiento con respecto a la eficiencia en el espurreo:

- Se incrementa con la energía de las partículas.
- Se incrementa con el aumento en el flujo de las partículas.
- Se incrementa con la masa de las partículas incidentes.
- Es máxima a un ángulo de impacto de alrededor de 70° a la normal de la superficie.

Además, la eficiencia de espurreo tiene una pequeña dependencia con la temperatura del blanco. Se estima que solamente el 1% de la energía que incide en la superficie del blanco produce la expulsión de átomos, mientras que alrededor del 75% causa el calentamiento del blanco y el resto se asocia con la emisión de electrones secundarios del blanco.

2.5. Técnica de caracterización morfológica

2.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) [71, 72, 73] es uno de los instrumentos más versátiles para el estudio y análisis de la estructura característica de los materiales. Con el MEB se puede dar la apariencia tridimensional de la imagen del espécimen, permitiendo una amplia información acerca de la muestra.

Entre los componentes básicos de un MEB están el cañón de electrones; el cual proporciona una fuente estable de electrones usados para formar el haz de electrones de sección transversal pequeño y de alta energía, dos o más sistemas de lentes (condensadoras y objetiva); encargadas de focalizar el haz, y tubos de rayos catódicos utilizados para el registro y visualización de la imagen. La figura 2.22 muestra un esquema general de un MEB.

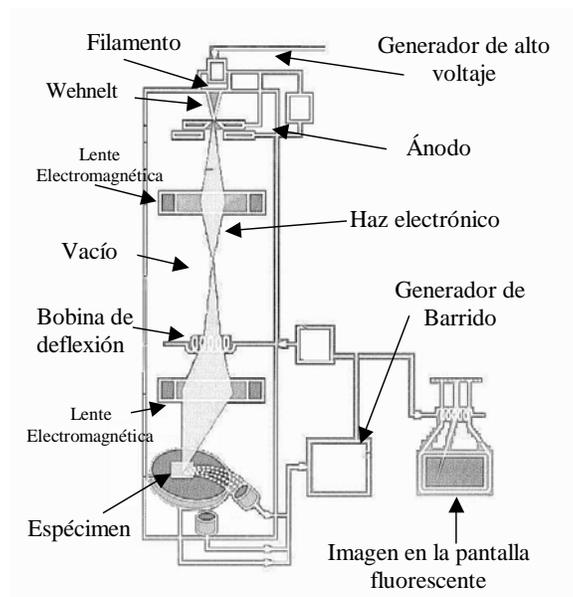


Figura 2.22. Esquema de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido (MEB).

Una vez que el haz penetra en la muestra se producen todas estas interacciones, las cuales generan diferentes señales que pueden ser registradas con dispositivos electrónicos o detectores, que permiten convertir la radiación proveniente de la muestra en una señal

eléctrica. Entre la gran variedad de señales generadas, se pueden mencionar: electrones retrodispersados, electrones secundarios, rayos X, radiación cátodo luminiscente, electrones Auger, entre otras. Todas estas interacciones pueden ser usadas para proporcionar información acerca de la naturaleza de la muestra, tales como forma, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.

Al barrer la muestra con un haz electrónico, se va generando una imagen punto a punto de ella, de esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectados y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo de rayos catódicos. Si se repite la operación varias veces y se barre la muestra, esa imagen punto a punto representará las características topográficas de su superficie. Por lo tanto, la imagen en la pantalla del monitor del microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación, de la misma forma que la imagen de un microscopio óptico metalográfico es un mapa de la luz reflejada en la superficie.

La principal forma de obtener imagen por la técnica de MEB, es mediante el empleo de electrones secundarios, los cuales se generan cuando el haz primario de electrones acelerados penetran la muestra (una distancia aproximada de 5-10 nm) con respecto a la superficie de la misma, la muestra es energizada de forma artificial, cuando la muestra desecha esta energía externa, de forma térmica o fotónica, el detector de secundarios detectará esta energía, con la cual generará la imagen de la muestra, estos electrones se caracterizan por tener un ángulo de escape bajo debido a las colisiones que se presentan tanto dentro (muestra-electrón), como afuera (electrón-electrón) de la muestra, es por esto que pierden considerablemente su energía, el ángulo que se maneja es aproximadamente de 45° grados.

La segunda forma para obtener imágenes es a partir de los electrones retrodispersados (*backscattering*), los cuales provienen de una región que se encuentra aproximadamente a 0.5µm por debajo de la superficie de la muestra, y con el mismo principio de los electrones secundarios pero de mayor energía y el ángulo de escape hacia el detector es

mayor de 80° grados; las imágenes que se obtienen son básicamente de la topografía de la muestra y de su número atómico (composición química). La resolución que se logra con electrones secundarios para formar imágenes de la superficie de la muestra es de 3.5 nm y para los electrones retrodispersados es de 4.5nm.

Los tipos de aplicaciones del microscopio electrónico de barrido en la ciencia de materiales incluyen el estudio del relieve superficial de las muestras (principalmente en fractografía), composición química por EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, Espectrometría de Energía Dispersa de rayos X) y experimentos dinámicos (los nuevos modelos JEOL JSM 5600 tienen la opción de realizar estos experimentos in situ).

La Espectrometría de Energía Dispersa de rayos X detecta la energía de rayos X característica o elemental emitida de la muestra de manera simultánea a la obtención de imágenes; de esa misma energía con la que se forman las imágenes, emanan rayos X de la muestra, que son detectados por una ventana de Berilio-Lantano, lo que permite no sólo identificar a los elementos presentes sino que también los puede cuantificar in situ.

Capítulo III

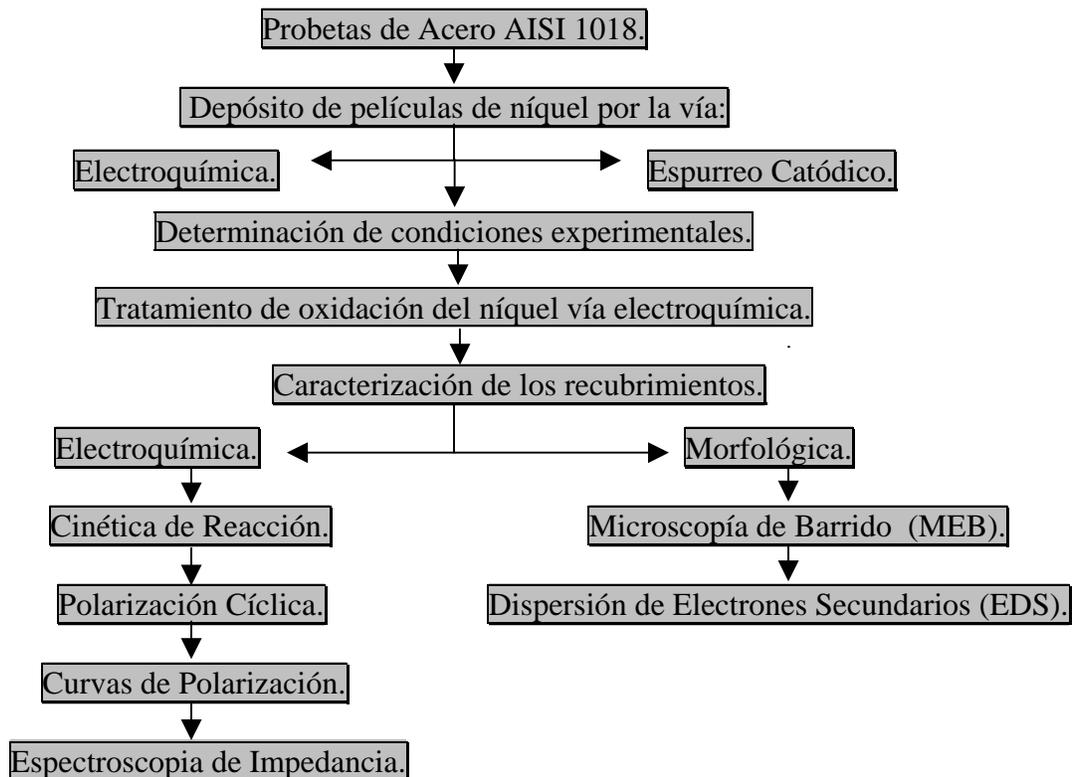
Capítulo III

3.1. Detalles experimentales

En este capítulo se describen las diferentes etapas que se emplearon para la preparación y caracterización de los diferentes tipos de depósitos en los electrolitos empleados en este trabajo:

- Preparación de sustratos.
- Preparación de las películas delgadas vía sputtering.
- Preparación de las películas delgadas vía electroquímica.
- Caracterización morfológica y estructural de las películas.
- Caracterización electroquímica de las películas.

El siguiente esquema describe de manera secuencial el plan de trabajo para la obtención y caracterización de las películas de níquel depositadas sobre el sustrato de acero AISI 1018.



3.1.1. Preparación de los sustratos de acero al carbón 1018

El metal empleado fue una placa de acero al carbón AISI 1018, la cual se seccionó con dimensiones de 20 x 20 x 1 mm.

La primera etapa de preparación de los sustratos es el procedimiento de limpieza, que es fundamental, pues un mal desengrasado puede influir para que el depósito se pudiese desprender, contaminar, degradar, etc; la limpieza es particularmente importante para asegurar una buena adherencia de la película con el sustrato. De una limpieza eficiente dependerán las buenas propiedades mecánicas del depósito.

La limpieza del acero se realizó con la siguiente secuencia:

- 1.- Lavar con agua y detergente la superficie sin maltratar el sustrato.
- 2.- Sumergir el sustrato en un baño ultrasónico con agua destilada durante 5 min para eliminar los posibles residuos e impurezas presentes, empleando un equipo Cleaner Misonix.
- 3.- Enjuagar nuevamente con abundante agua destilada.
- 4.- Aplicar al sustrato acetona y dejar secar.
- 5.- Secar el probeta con una secadora de aire caliente.
- 6.- Aplicar alcohol isopropílico y dejar escurrir.
- 7.- Secar de nuevo la probeta con la secadora de aire caliente para evaporar rezagos del alcohol.
- 8.- Finalmente se verifica por microscopia óptica la limpieza de la probeta, para observar la existencia de partículas adheridas o escurrimientos debidos a una incorrecta evaporación de los solventes.

3.1.2. Depósito de las películas de níquel por diversas técnicas

Se emplearon procesos electroquímicos y por espurreo catódico en la aplicación de los recubrimientos metálicos de níquel sobre el acero.

3.1.2.1. Depósito por Espurreo Catódico (Sputtering)

Se empleó un equipo Magnetron Sputtering Anatech LTD, mostrado en la figura 3.1. El equipo cuenta con una fuente de corriente directa (DC), y es enfriado con agua y aterrizado a tierra física. Se utilizó un blanco circular metálico de níquel 99.9% de pureza, con dimensiones de 50 mm de diámetro por 5 mm de espesor, la distancia entre el blanco y el sustrato fue de 30 mm. La cámara del sputtering se mantuvo a una presión de vacío de 0.13 Pa mediante una bomba mecánica, que posteriormente fue sustituida por una bomba turbo para alcanzar una presión de 1.3×10^{-4} Pa. La cámara fue llenada con un flujo de gas argón de 30 psi, con una pureza del 99.99% , sin medir el flujo de gas se llegó a una presión de depósito (trabajo) de 34.6 Pa.



Figura 3.1. Equipo de Espurreo Catódico Anatech LTD.

Los recubrimientos se hicieron mediante el empleo de una fuente de corriente directa, que aplica una diferencia de potencial de 1000 volts, y un tiempo de depósito de 15 minutos a una temperatura de 25 °C. El arreglo eléctrico dentro del equipo Magnetron Sputtering Anatech LTD que se utilizó para cerrar el circuito y permitir la formación del plasma fue el siguiente: el magnetron es el cátodo y los sustratos serían el ánodo (tierra).

3.1.2.2. Depósito Electroquímico (Baño de Watt)

El depósito se realizó de forma galvanostática. De acuerdo con las leyes de Faraday, la cantidad del efecto químico causado por una corriente eléctrica que pasa a través de un líquido iónico es proporcional a la cantidad de carga que pasa.

Esta técnica ofrece una gran ventaja por su sencillez instrumental, debido que para su implementación se requiere un potenciostato/galvanostato con un arreglo electroquímico de tres electrodos todos inmersos dentro de un electrolito (para cerrar el circuito), por donde se hará pasar una densidad de corriente constante y definida, durante un intervalo de tiempo.

En los depósitos de níquel electroquímico se empleó el baño de Watt, usando una solución electrolítica de NiSO₄ al 1.07 Molar, NiCl₂ al 0.15 Molar y H₃BO₃ al 2.38 Molar. El proceso de depósito se llevó a cabo galvanostáticamente, empleando un arreglo de tres electrodos, siendo el electrodo de referencia de calomel, el contra electrodo de níquel y el de trabajo la probeta de acero en estudio. Las muestras de acero fueron sumergidas en el baño electrolítico con un pH = 4, y una temperatura de 60°C por un lapso de tiempo de 90 segundos. Una vez cerrado el circuito electroquímico, se hizo pasar una densidad de corriente de 0.08 A/cm², promoviendo de esta manera la interacción de los iones de la solución con la superficie del acero, favoreciendo así el depósito del níquel sobre el sustrato metálico.

Las expresiones para los cálculos de este depósito se desarrollan en el Anexo 2.

3.2. Caracterización morfológica y análisis químico de las películas delgadas

La caracterización morfológica y topográfica de las diferentes películas delgadas se realizó empleando un Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL JSM 5600 LV) mostrado en la figura 3.2. La caracterización se llevó a cabo antes y después del ataque electroquímico al cual fueron sometidas todas las películas.



Figura 3.2. Microscopio Electrónico de Barrido MEB JEOL JSM 5600 LV.

El microscopio utiliza un filamento de tungsteno como fuente de iluminación, el cual proporciona una resolución espacial del orden de 5 nm. La aceleración de electrones utilizada para la generación de imágenes fue de 20 kV. Las muestras fueron colocadas sobre cilindros de latón y adheridas con cinta de carbón, para favorecer una conexión eléctrica y evitar el exceso de carga producido por el bombardeo de los electrones. Se obtuvieron imágenes a partir de electrones secundarios y retrodispersados.

El microscopio MEB JEOL está provisto de un detector de Rayos-X, marca Noran enfriado con nitrógeno líquido, con un sistema de análisis elemental que permitió identificar y cuantificar los elementos presentes en las muestras bajo estudio.

3.2.1. Determinación del espesor de las películas delgadas

Para determinar el espesor de las películas delgadas se siguió el siguiente procedimiento: Se cortó la probeta de acero con el recubrimiento a la mitad en la zona central, se sabe que los depósitos por espurreo catódico presentan una distribución radial, lo que indica que la mayor cantidad de material depositado se encuentra en el centro y conforme se aleja a la orilla el grosor del recubrimiento disminuye. Es por esto que se corta la probeta en el centro del recubrimiento, el corte se realiza con un disco de diamante a 2000 rpm y fue enfriado con agua. La película se adhirió al porta-muestra con cinta conductora de carbón. Obteniendo una imagen digital, la cual es procesada, para poder determinar el espesor, mediante el mismo software con el que cuenta el microscopio Jeol.

3.3. Técnicas Electroquímicas para la caracterización de películas delgadas

Para la caracterización electroquímica se utilizaron electrolitos que pudiesen comportarse como el fluido que se presenta en un medio amargo, es por esto que los electrolitos escogidos para esta simulación fueron:

- 1) NaCl al 3% (pH = 6).
- 2) NaCl al 3% + Ácido Sulhídrico saturado. (NaCl al 3% + H_2S_{Sat} , pH = 3).
- 3) Agua dest (H_2O_{Dest}) + Ácido Sulhídrico sat. (H_2O_{Dest} + H_2S_{Sat} , pH = 3).

Los dos últimos simulan al medio amargo agresivo. Se empleó una celda electroquímica de acrílico. Se refirieron las mediciones con respecto a alambre de platino y no a calomel, ya que a éste el azufre lo envenena, y con el paso del tiempo la toma de lecturas se hace imprecisa, no teniendo la seguridad del momento en el cual el sistema electroquímico variaría de manera controlada, por lo que se optó al electrodo de platino.

Se hace la aclaración al lector de que el uso del electrodo de platino (como electrodo de referencia), se hizo suponiendo que la reacción de reducción del oxígeno sería la que

tendría lugar sobre este electrodo y es una reacción que sigue un comportamiento nertsiano, sin embargo, el comportamiento no se determinó de manera experimental, por lo que los resultados que se presentarán en toda la caracterización electroquímica deben de ser tomados con cierta reserva, esto sin embargo no es motivo de exclusión de la tesis dado que aportan información interesante y original, aunque esta no pudiera compararse de manera directa con otros sistemas de referencia electroquímicos.

Los electrodos se sumergen en la celda electroquímica la cual es de acrílico con dimensiones de 8 x 5 x 15 cm, el electrodo de trabajo se coloca de forma externa y lateral a la celda. La muestra se prensa con tornillos y un "O-ring" de vitón para evitar fugas del electrolito.

3.3.1. Obtención de óxidos superiores vía electroquímica

La forma en que se eligió obtener al óxido de níquel fue electroquímica debido a que se puede aplicar y controlar la formación del óxido en una sección específica de la muestra y no fue por una oxidación asistida por gases, debido a que la velocidad de la reacción de corrosión se incrementa de forma exponencial con respecto a la temperatura del proceso[1]. La oxidación mediante el empleo de gases promueve de forma importante la presencia de esfuerzos superficiales en el recubrimiento, lo cual afecta de manera directa las propiedades mecánicas de éste y con ello a la protección contra la corrosión [1].

Para observar las diferentes especies de óxido superior de níquel que se pueden presentar en un proceso de oxidación inducido en el material, se realizó un barrido electroquímico con una probeta de níquel masivo (níquel bulk).

El barrido electroquímico se realizó con un equipo Gill ACM Potenciostato-Galvanostato, en su modo de curva de polarización, utilizando las siguientes condiciones experimentales: Potencial inicial -500 mV, potencial final 1200 mV, y una velocidad de

barrido de 30 mV/min. Esta curva de polarización se realizó en condiciones cercanas al estado estacionario y se describe en la sección 4.2.

La configuración de los tres electrodos que se emplearon fue la siguiente: el de referencia y el contraelectrodo son alambres de platino y el de trabajo es la probeta de acero con los diferentes depósitos de níquel. Se hace la aclaración que para cada prueba electroquímica se utilizó una nueva probeta.

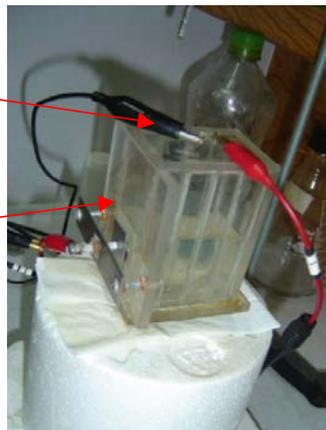
Con el gráfico de la Cp anterior, se determinó el valor del potencial en que se obtiene la especie de NiO₂ (es el óxido que se pretende obtener), y para esto se empleó nuevamente el equipo Gill ACM, en modo de curva de polarización, para aplicar sólo el potencial positivo (anódico) durante un intervalo de tiempo definido para asegurar la formación del óxido.

En la figura 3.3 se muestra el equipo y la celda electroquímica empleadas.

Celda Electroquímica

Electrodo de Referencia (ER) y Contra Electrodo (CD) alambres de Platino

Electrodo de Trabajo (ET)



Equipo Electroquímico GillAC



Fig. 3.3: Sistema Electroquímico.

Figura 3.3. Sistema electroquímico.

El potencial que se usó para la formación del óxido fue de 1600 mV Vs Pt y un tiempo de 15 min. El electrolito utilizado es hidróxido de sodio (NaOH) al 28% en peso (pH = 14).

3.3.2. Caracterización de óxido de níquel NiO₂

La cronopotenciometría electroquímica sirvió para estudiar los procesos de óxido-reducción en función del tiempo, como se había comentado anteriormente estos resultados aportan información sobre la rapidez con la que se forman las diferentes especies de óxidos del metal en cuestión, y de manera indirecta se puede obtener la velocidad con la que se oxidan o se reducen estas especies en estudio. Además se podrá determinar el espesor de cada uno de estas especies que se están formando o reduciendo a partir de los datos obtenidos y de cálculos matemáticos.



Figura 3.4. Equipo Galvanostato/Potenciostato Vimar PG-2EV.

El estudio electroquímico se realizó con un equipo VIMAR, potenciostato/galvanostato, utilizando el siguiente arreglo de electrodos: el de referencia es de calomel, el contra-electrodo es de platino y el de trabajo es la probeta de acero con el depósito de níquel. Las mediciones del potencial se realizaron de manera manual.

El procedimiento fue el siguiente: en una celda de acrílico se colocó la muestra y los electrodos de referencia y contra electrodo, como electrolito se empleó NaOH al 28%, a un pH de 14. Una vez sumergidos se le aplicó una corriente de forma constante y se monitoreó la variación del valor del potencial del material en función del tiempo.

Se espera que la variación del potencial muestre la presencia de las diferentes especies de óxidos que se pudieron haber formado o reducido a partir de la gráfica que se obtiene de los valores del potencial con respecto al tiempo.

3.3.3. Medición del Potencial de Corrosión (E_{Corr})

El potencial fue medido con un multímetro de alta impedancia sumergiendo en el electrolito seleccionado al material (probeta) dentro de la celda electroquímica junto con el electrodo de referencia (platino), por un lapso de tiempo de 15 minutos para que el valor obtenido sea lo más estable posible. Transcurrido dicho tiempo se mide el valor del potencial de reposo.

3.3.4. Curvas de Polarización

Para el estudio electroquímico de las curvas de polarización en los recubrimientos de níquel y en sus óxidos superiores de níquel, se empleó el equipo Gill ACM. El arreglo de los electrodos para esta técnica fue el siguiente: se emplea platino tanto como electrodo de referencia como auxiliar, y para el de trabajo se designó a la probeta de acero con el depósito de níquel.

Se realizaron dos tipos de barridos, uno para las probetas de acero con níquel sin óxido superior las cuales abarcan desde la zona catódica hasta la anódica (sobrepotencial desde -500 a 1200 mV), a una velocidad de barrido de 60 mV/min.

Para las probetas que presentaban el óxido de níquel superior, sólo se analizó la zona anódica y una delimitada zona catódica (sobrepotencial desde -50 mV a 1200 mV). La zona catódica que se analizó se acotó con el fin de no reducir durante la misma prueba de caracterización electroquímica al óxido de níquel que se formó con anterioridad. Los recubrimientos de níquel se analizaron con las mismas condiciones electroquímicas,

empleando los electrolitos definidos con anterioridad para poder conocer mejor los procesos que pudieran ocurrir dentro de la caracterización por las curvas de polarización.

3.3.5. Resistencia a la polarización

La resistencia a la polarización fue calculada para saber si el material es muy susceptible a sufrir corrosión, se requiere utilizar las curvas de polarización anteriores, de las cuales solamente será considerada una zona cercana al potencial de corrosión como se describió en la sección 2.3.4, siendo un sobrepotencial de ± 30 mV de acuerdo con lo recomendado en la norma ASTM G 59-91 “Práctica estándar para realizar medidas de resistencia a la polarización potenciodinámica”. Aunque esta norma recomienda un barrido de 10 mV/min se empleó una velocidad de barrido de 60 mV/min, ya que estudios previos mostraron que la velocidad de barrido no tenía efecto notable sobre el valor de la R_p .

3.3.6. Curvas de Polarización Cíclica

Las especies de óxidos de níquel que se forman fueron estudiadas por polarización cíclica en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 28%, y un pH =14 como electrolito. De acuerdo a la información que se encuentra en la literatura para películas con especies de níquel se determinaron los intervalos más adecuados para los parámetros relacionados con la técnica voltamétrica [74]. Las condiciones del barrido son: potencial inicial -2000 mV, final 2000 mV, la velocidad de barrido que se empleó fue de 60 mV/min.

La configuración de la celda electroquímica y los electrodos que se emplearon para las diferentes pruebas electroquímicas, así como el equipo con el que se trabajó son las mismas que se emplearon para las curvas de polarización.

La técnica de voltametría requiere de la variación lineal en el tiempo del voltaje aplicado. La información que esta técnica proporciona está contenida en una gráfica voltaje-

corriente, la cual indica entre otras cosas la formación y disolución de diferentes especies a voltajes y corrientes definidas según el sistema electroquímico.

3.3.7. Técnica de Impedancia Electroquímica

La técnica de impedancia electroquímica implica hacer un barrido de alta a baja frecuencias a una amplitud de potencial constante y pequeña para asegurar la respuesta lineal del sistema en términos de corriente-potencial (I-E), con el fin de poder obtener una respuesta adecuada y detallada del material.

La configuración de la celda electroquímica y los electrodos que se emplearon para la prueba de impedancia es la misma que se empleó para las curvas de polarización.

Las condiciones a las que se realizaron las pruebas de impedancia fueron: frecuencia inicial de 30000 Hz y final de 0.01 Hz, una amplitud de señal de 10 mV RMS y 60 lecturas por prueba.

Capítulo IV

Capítulo IV

4.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.1. Evaluación por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio MEB es un JEOL 5600LV y cuenta con una resolución de 5 nm, utiliza un filamento de tungsteno como fuente de iluminación. La muestra es cortada en la parte central del depósito con una cortadora de disco de diamante. El tipo de corte se debió a que el depósito por espurreo catódico es de forma radial, presentando una tasa de depósito mayor en el centro que en las orillas. El corte se realizó en la cara contraria al recubrimiento para que el daño al depósito fuera mínimo. Las muestras fueron colocadas sobre cilindros de latón y pegadas con cinta de contacto de carbón para favorecer la conexión eléctrica durante el bombardeo con electrones.

4.1.2. Medición de Espesores

Los espesores de los recubrimientos fueron medidos utilizando la técnica de MEB obteniendo micrografías con electrones secundarios y con el software del propio sistema se midió el espesor.

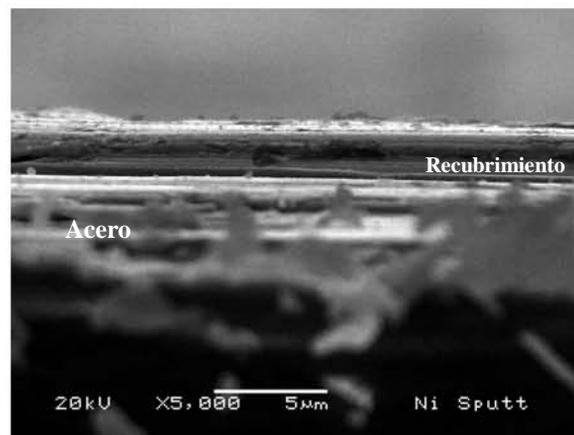


Figura 4.1. Micrografía de la película Acero-Níquel obtenida a través de la técnica de espurreo catódico, mostrando un espesor de 1300 nm.

La figura 4.1 muestra la micrografía de la película Acero-Níquel obtenida a través de la técnica de espurreo catódico. Las imágenes se obtuvieron con un voltaje de aceleración de 20 KV, a una magnificación de 5000 aumentos. La muestra fue preparada para poder

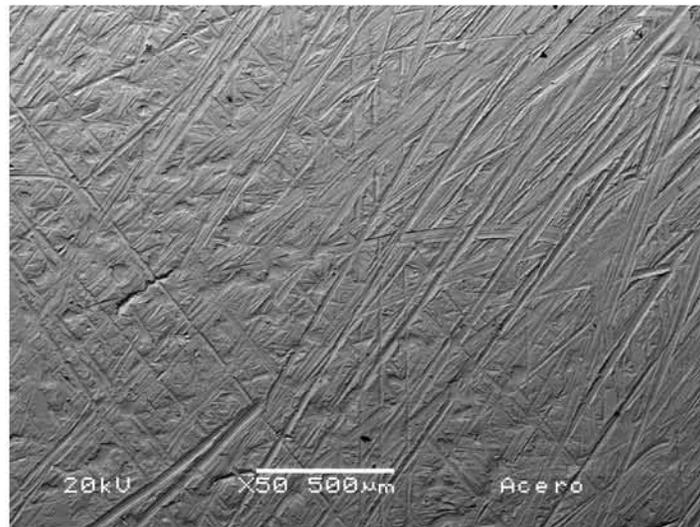
ver el espesor de la película colocándola de canto (la orilla se fija perpendicular al haz de electrones del MEB, esto se explica en la sección 3.2.2); en esta imagen se puede observar que el recubrimiento se lastimó al momento de la preparación apreciándose un doblez en la orilla, por lo que se ve maltratado el depósito. Con la imagen digital en el monitor del microscopio se determinó el espesor mediante una medición *in situ* empleando el software del MEB. Después de realizar varias mediciones se encontró que el espesor promedio de la película es de 1300 nm. La medición del espesor del depósito de níquel electroquímico se realizó de la misma manera. Se trabajó con un mismo valor de espesor para todos los depósitos obtenidos por las técnicas de espurreo catódico y electrolítico, con el fin de poder posteriormente comparar entre sí estos procesos.

Como dato complementario se realizó la medición del óxido de níquel que se forma al exponer el metal al aire, ya que el níquel es demasiado reactivo y forma un óxido (posiblemente sea el NiO) el cual no es tan estable como el que se plantea en la tesis (NiO₂), pero que podría afectar si el espesor fuese demasiado grande. El espesor fue medido por la Dra. Sandra Rodil del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, mediante un Elipsómetro Espectroscópico, modelo UVI SEL Jobin Yvon. El valor del espesor encontrado fue de 25.8 nm.

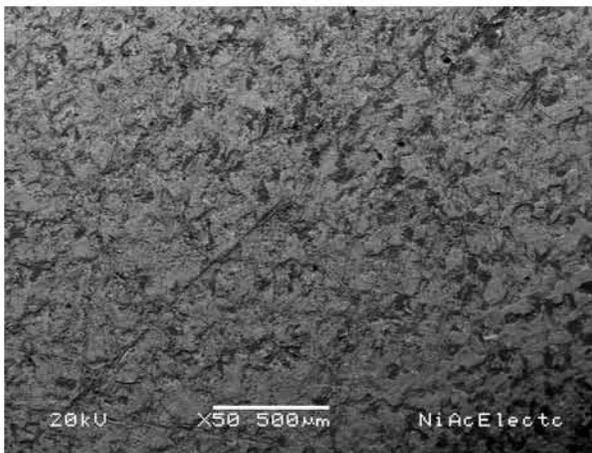
4.1.3. Caracterización morfológica de las películas delgadas

El análisis morfológico y los defectos presentes en la superficie de los diferentes depósitos de níquel sobre el acero AISI 1018 (UNS 1018), tanto por la técnica electrolítica como por espurreo catódico, se llevaron a cabo a través de imágenes obtenidas con MEB, a partir de la técnica de electrones retrodispersados. Las micrografías muestran gran diferencia morfológica superficial entre los depósitos de níquel, la figura 4.2a es una micrografía adquirida a 20 kV y 50 aumentos de la superficie del acero al carbón. En ella se observa que aún después del tratamiento de limpieza y la preparación previa a la cual fue sometida muestra una superficie discontinua con cierto grado de rugosidad y ralladuras.

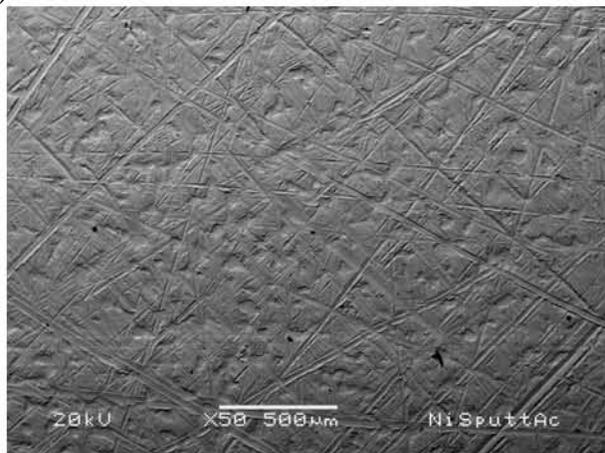
Las figuras 4.2b y c muestran micrografías de la superficie de los recubrimientos de níquel con igual espesor(1300nm). En la imagen 4.2b se observa que para los depósitos vía electroquímica se presenta una superficie menos tersa o más rugosa que la obtenida por la técnica de depósito de espurreo catódico evidenciando las diferencias superficiales que presentan las técnicas de depósito utilizadas. Las partes oscuras que se observan en la fig. 4.2b se deben a las zonas sin recubrir, los electrones retrodispersados muestran diferencias en el número atómico de los elementos presentes en la muestra, lo que indica que una zona oscura es debida a la presencia de un elemento ligero presente, que se puede atribuir a algún elemento orgánico ajeno al material que se deposita. Cosa contraria a lo que se ve en la fig. 4.2c, que muestra un contraste homogéneo sobre toda la superficie.



a)



b)



c)



Figura 4.2. Micrografías de la superficie de: a) Acero 1018, b,d) Acero-Níquel Electrolytico, c,e) Acero-Níquel Sputtering.

En la figura 4.2d, con un acercamiento de 1500 aumentos se observa una cavidad en la superficie, es decir, un mal depósito del recubrimiento ya que se observa material ajeno al níquel, el cual al presentar un diferente contraste al níquel implica una composición química ajena al recubrimiento. El material encontrado puede ser suciedad, lo que se analiza con mayor dedicación en el anexo 3, en donde se observan grandes cantidades de carbón y níquel. Esto no se observa en la fig. 4.2e a pesar de tener 2000 aumentos. La superficie presenta una misma tonalidad en toda la micrografía, indicando que sólo se tiene níquel en el recubrimiento y está libre de material externo. Con esto se puede ratificar una mayor calidad del depósito por espurreo catódico con respecto al electroquímico, el cual es más homogéneo y libre de suciedades, por lo que se puede considerar que podría brindar una mejor barrera de protección a la corrosión que el electroquímico.

En el depósito electrolytico, la figura 4.2b muestra en primera instancia que las orillas, bordes y picos, se comportan como puntos específicos donde se concentra la carga eléctrica en el material, al concentrarse las líneas del campo eléctrico producidas por el flujo de electrones a través de estas zonas sobre el acero, lo que pre-dispone zonas preferenciales de depósito, pues al principio del proceso de recubrimiento en las crestas y orillas es donde se presenta una mayor cantidad de níquel depositado.

Al no haber una concentración en la densidad de carga en los valles de la superficie del acero, la tasa de depósito es menor a la que se da en las zonas anteriores. Es por esto que de forma global el tipo de recubrimiento electroquímico que se obtiene no es homogéneo, pues la superficie presenta una mayor tasa de depósito de níquel en las orillas, bordes y picos, que la que se presenta en los valles, esto se observa en las micrografía 4.2b y d. Lo antes mencionado no ocurre por la vía de espurreo catódico (fig. 4.2c), donde la mecánica del depósito es por apilamiento atómico del material, y el efecto que tiene el recubrimiento con respecto a la superficie del acero es mínimo, con lo que el depósito de níquel se acomoda siguiendo fielmente la superficie del material original (acero), por tanto el recubrimiento final mostrado tiene exactamente la misma textura del acero (fig. 4.2c y e).

La micrografía de la figura 4.2e obtenida a 2000X resalta la homogeneidad del recubrimiento obtenido con la técnica de espurreo catódico para la muestra de acero con el espesor del depósito de níquel al que se recubrió.

En el siguiente esquema (fig. 4.3) se muestra de forma gráfica las diferentes formas de apilamiento que las películas delgadas de níquel presentan cuando son depositadas sobre la superficie del material dependiendo de la técnica usada, tal como fue explicado en el párrafo anterior.

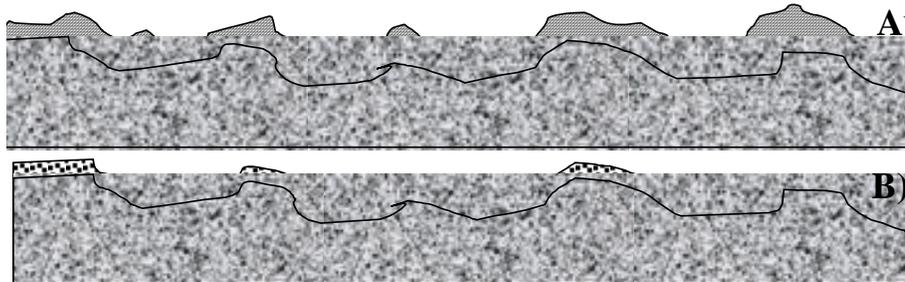


Figura 4.3. Esquema del depósito de níquel sobre el acero por las diferentes técnicas: a) electroquímica y b) espurreo catódico.

A una mayor magnificación los depósitos que se comentan con anterioridad se analizan por MEB, y se observa en las micrografías que los recubrimientos obtenidos por la vía electroquímica presentan vacíos o faltantes en el depósito de níquel, y no llenan las

cavidades debido a la suciedad que pueda quedarse atrapada en estas zonas, esto se observa en la figura 4.2d; con respecto a los recubrimientos del níquel por espurreo catódico (fig. 4.2c y e), se puede observar que el depósito es muy parecido a la rugosidad del mismo acero, en donde la textura y la geometría superficial de la muestra es de difícil acceso pero el recubrimiento aplicado por esta forma es homogéneo, presentando la tendencia de depósito que se describió con anterioridad.

Otra posibilidad es que la presencia de suciedad encontrada en la superficie del material, no sea tan sencilla de quitar, y al depositar electroquímicamente el níquel presente zonas sin recubrir por un mal manejo de la muestra, y no se eliminen las impurezas, quedando una zona de acero expuesta al medio electroquímico, localizando preferencialmente un ataque de corrosión.

4.2. Planteamiento del óxido de níquel como barrera anticorrosiva

Una vez que se estandarizaron las condiciones de depósito del níquel metálico sobre el acero 1018 AISI (UNS 10180) usando las dos técnicas de recubrimiento: espurreo catódico y electrolítico, se caracterizaron los diferentes recubrimientos ante la presencia de los diferentes electrolitos por técnicas electroquímicas. Después de esto se ideó una nueva configuración multicapas (Ni+NiO₂) del sistema, produciendo una película de óxido de níquel la cual pudiera brindar una mejor protección anticorrosiva; esta película se produjo de manera electroquímica.

El esquema de la configuración de películas delgadas que protegen al acero del medio amargo es el siguiente:

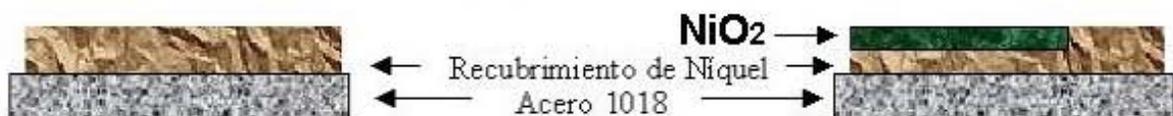


Figura 4.4. Esquema de las películas delgadas diseñadas para proteger al acero del medio amargo.

4.2.1 Formación electroquímica del óxido de níquel NiO₂

El estudio del comportamiento electroquímico se realizó a través de las técnicas potenciodinámicas y galvanostáticas. Con la curva de polarización (Cp) se obtuvo información de los diferentes estados de oxidación del material, realizando un barrido completo con lo cual se determinó el valor del potencial requerido para inducir la transformación del níquel metálico en óxido como material protector. De igual manera se realizó seguimiento al potencial de corrosión con respecto al tiempo, mostrando el comportamiento de los recubrimientos al ser sumergidos dentro del electrolito.

Primeramente se desarrolló una Cp en estado estacionario (lo más cercano a un estado estacionario) aplicando una corriente y manteniéndola, permitiendo que el material en cada pulso aplicado al sistema electroquímico alcance un estado cercano al estacionario. Se emplea un equipo Gill ACM, empleando un potencial inicial de -1000 mV y un final de 750 mV en un electrolito de NaOH al 28% en peso. Se usaron alambres de platino como electrodos de referencia y contraelectrodo, el electrodo de trabajo fue el níquel metálico (níquel bulk). La celda electroquímica fue de acrílico, las especificaciones se hicieron en la sección 3.3.

La velocidad de barrido que se ha reportado para un proceso semi-estacionario es de 1 mV/min [1], pero el proceso de adquisición de datos será lento. Es por esto que se busca una velocidad de barrido accesible al trabajo que se debe de realizar y que aporte los mismos o casi los mismos resultados (valores) de los que se obtienen en el proceso estacionario. La velocidad de barrido adecuada para desarrollar los experimentos y que se obtuviera la mayor información de forma práctica fue de 6 mV/min.

En la siguiente curva de polarización se muestran los diferentes estados de oxidación, con sus respectivos potenciales y corrientes.

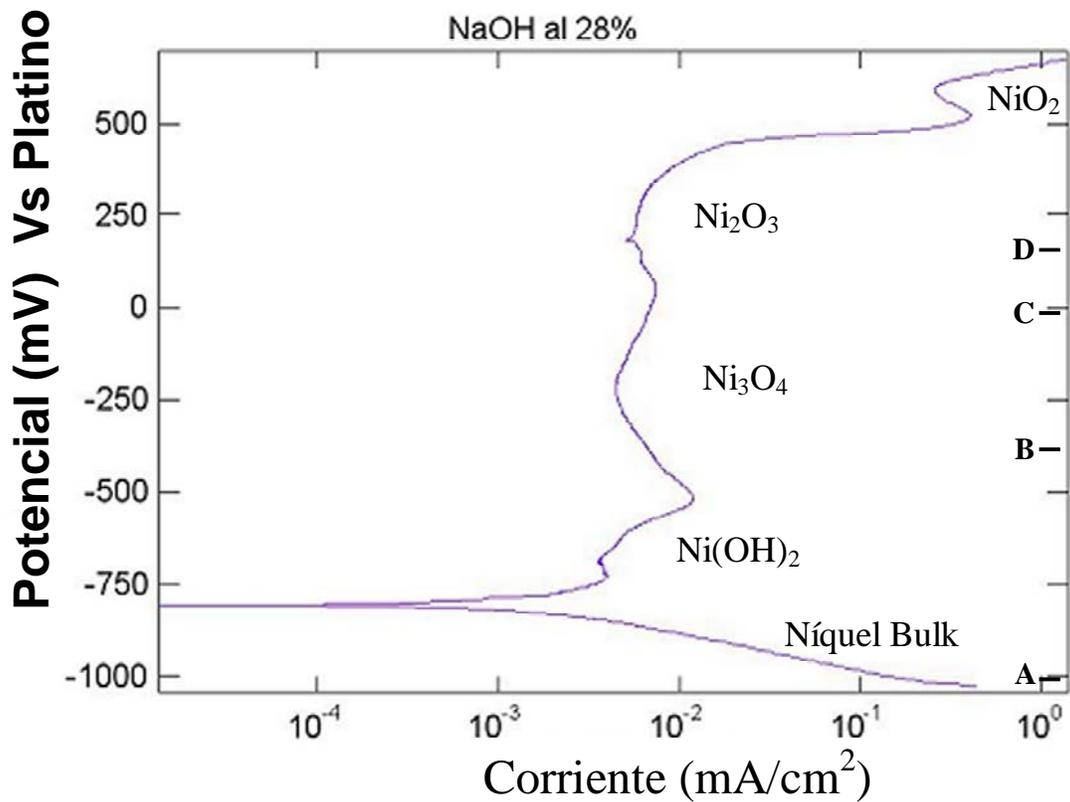


Figura 4.5. Curva de polarización que muestra las diferentes especies de níquel inducido en NaOH al 28%. Electrodo auxiliar y contraelectrodo de Pt. Vel de barrido 6 mV/min.

En la figura 4.5 se muestran las especies de níquel que se forman en presencia de NaOH, las cuales se identificaron como: Ni bulk, Ni(OH)₂, Ni₃O₄, Ni₂O₃ y NiO₂, comparándolos con los valores de potencial termodinámicos reportados en el diagrama de Pourbaix [1] (fig. 4.6) del níquel con referencia al electrodo de hidrógeno, indicados en la parte derecha del gráfico que muestran los valores de potencial termodinámicos, dando una idea global de la formación de las especies oxidadas.

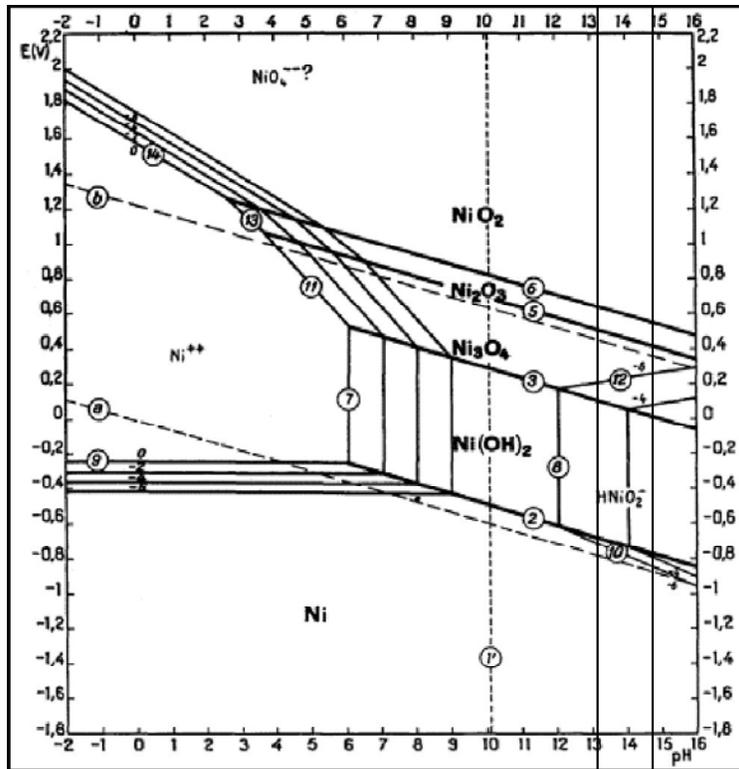


Figura 4.6. Diagrama de Pourbaix del níquel con respecto al electrodo de hidrógeno [1].

Los valores de potencial termodinámicos reportados en la gráfica 4.5 están relacionados con los siguientes equilibrios:

Referencia	Equilibrio	Pourbaix Termodinámico SHE (mV)	Pt (mV)
A	$\text{Ni} \rightarrow \text{HNiO}_2^-$	-800	-1204
B	$\text{HNiO}_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{O}_4$	50	-354
C	$\text{Ni}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Ni}_2\text{O}_3$	400	-4
D	$\text{Ni}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiO}_2$	600	196

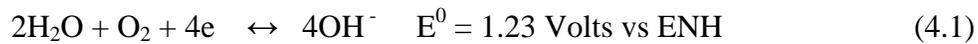
Tabla 4.1. Valores de equilibrio de los diferentes óxidos de níquel teóricos obtenidos del diagrama de Pourbaix en dos escalas diferentes.

En la práctica se midió el valor de potencial de platino respecto a un electrodo de calomel cuando es sumergido en una electrolito de NaOH al 28% en peso y un pH de 14, mediante un multímetro, usando un electrodo de calomel conectado al polo negativo y el

polo positivo conectado al electrodo de platino, se sumergieron ambos electrodos en el electrolito de NaOH y después de 30 min se realizaron las mediciones hasta que el potencial no variara. El valor que se obtuvo fue de 200 mV con respecto al electrodo de calomel.

El potencial encontrado se asume que se refiere al potencial REDOX, siendo una medida de la agresividad o el poder oxidante que el NaOH puede brindar, atribuido al O₂ disuelto e hidratado en el electrolito. Es necesario definir el término “respecto al potencial del acero” como “vs acero” con el fin de hacer más fluido el análisis de las gráficas.

La reacción de reducción del oxígeno que se presenta en el cátodo es la siguiente.



De la ecuación de Nernst se tiene que:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{4} \times \log \frac{[\text{Prod}]}{[\text{React}]} \quad (4.2)$$

$$E = E^0 - 0.059\text{pH} \quad (4.3)$$

$$E = 1.23 - 0.059 (14) \quad (4.4)$$

$$E = 404 \text{ mV vs ENH} \quad \text{Valor teórico.} \quad (4.4)$$

El valor práctico obtenido con respecto al electrodo de hidrógeno se obtendrá haciendo el respectivo cambio de escalas donde:

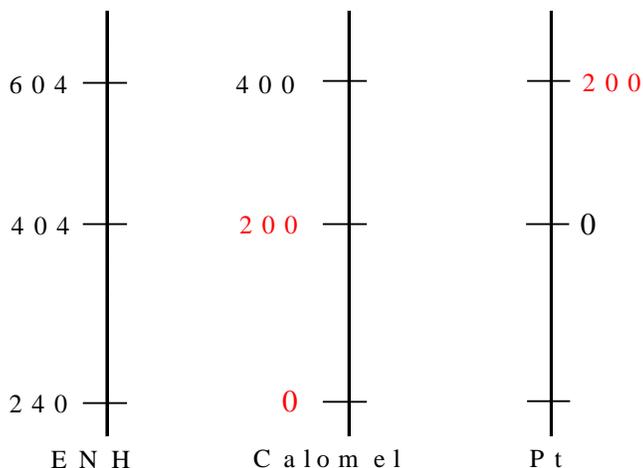


Figura 4.7. Escalas de los valores de potencial para las diversas escalas de medición (en mili volts).

Comparando los potenciales que se muestran en el diagrama de Pourbaix con los obtenidos en la curva de polarización y tomando en cuenta que la reacción sobre el electrodo de platino y el electrolito NaOH es la que presenta el OH^- se usa la reacción planteada en la ecuación 4.1 para realizar los cálculos de pasar de la escala de medición de platino a la de hidrógeno; los valores de los potenciales para cada especie se reportan en la siguiente tabla:

Material	Potencial diagrama Pourbaix Platino (mV)	Potencial diagrama Pourbaix SHE (mV)	Potencial de la Cp respecto a: Pt / SHE (mV)
Ni bulk Ni(OH) ₂	-1204	- 800	-730 / -326
Ni(OH) ₂ Ni ₃ O ₄	-354	50	-520 / -116
Ni ₃ O ₄ Ni ₂ O ₃	-4	400	45 / 449
Ni ₂ O ₃ NiO ₂	196	600	519 / 923

Tabla 4.2. Comparación de valores de potencial de un diagrama de Pourbaix y de la curva de polarización, calculando las diferencias entre los óxidos presentes en el material.

Estos resultados sirven para fijar el potencial requerido con el que se formó el óxido de níquel sobre el depósito de níquel metálico. Por todo esto se puede entender que se requieren potenciales mayores de 600 mV vs platino, para asegurar la formación del NiO₂ sobre la superficie del recubrimiento.

4.2.2. Cronopotenciometría

4.2.2.1. Oxidación

Para corroborar los resultados obtenidos por la técnica anterior se realizaron las pruebas galvanostáticas para obtener información sobre los óxidos que se presentan en el mismo electrolito que fue empleado para oxidar el recubrimiento de níquel, además, se pudieron estudiar los espesores que se estaban formando, a través de la técnica conocida con el nombre de cronopotenciometría. Esta técnica se realizó solo con fines de identificación de los óxidos formados en la superficie del níquel bulk, y se basa en aplicar a la muestra de níquel bulk una corriente constante dentro de un sistema electroquímico en función del tiempo y usando como electrolito el hidróxido de sodio (NaOH) al 28% en peso, a un pH de 14. Para todas las mediciones de los potenciales con esta técnica se empleó un electrodo de referencia de Calomel y un contraelectrodo de grafito.

El equipo Vimar PG-2EV se utilizó para aplicar una polarización anódica y analizar la oxidación de las especies del níquel, muy semejante a la Cp, pero en este caso se aplica una corriente constante en función del tiempo, y a partir de los potenciales obtenidos y del tiempo se pueden calcular los espesores de cada óxido.

Para inducir los diversos óxidos a partir del níquel bulk se decidió aplicar la misma corriente que se encontró en la curva de polarización de la sección 4.2, pero no fue posible debido a que las reacciones que se presentan con el valor de corriente son rápidas y la adquisición de valores no es factible dado que este proceso es manual, por lo cual se decidió disminuir el valor de corriente aplicado al sistema, para retardar considerablemente los procesos electroquímicos que suceden en el sistema, reduciendo así la velocidad de reacción y permitiendo adquirir una mayor cantidad de puntos para desarrollar una gráfica. El proceso de oxidación estuvo controlado por la difusión del oxígeno dentro del níquel, y no de forma externa al recubrimiento.

Después de haber realizado varias pruebas a diferentes corrientes, se encontró que la corriente aplicada de 0.01 Ampere, permite observar la mayor cantidad de

transformaciones de óxidos posibles. Los cálculos para determinar la corriente teórica que se necesita para depositar un espesor de 1300 nm de níquel en el baño de Watt se muestran en el anexo 2.

Las especies teóricas que se involucran en el proceso de oxidación son: el Ni bulk, Ni(OH)_2 , Ni_3O_4 , Ni_2O_3 y NiO_2 , las cuales se deben de considerar en la gráfica desarrollada.

A continuación se muestran los resultados de esta técnica.

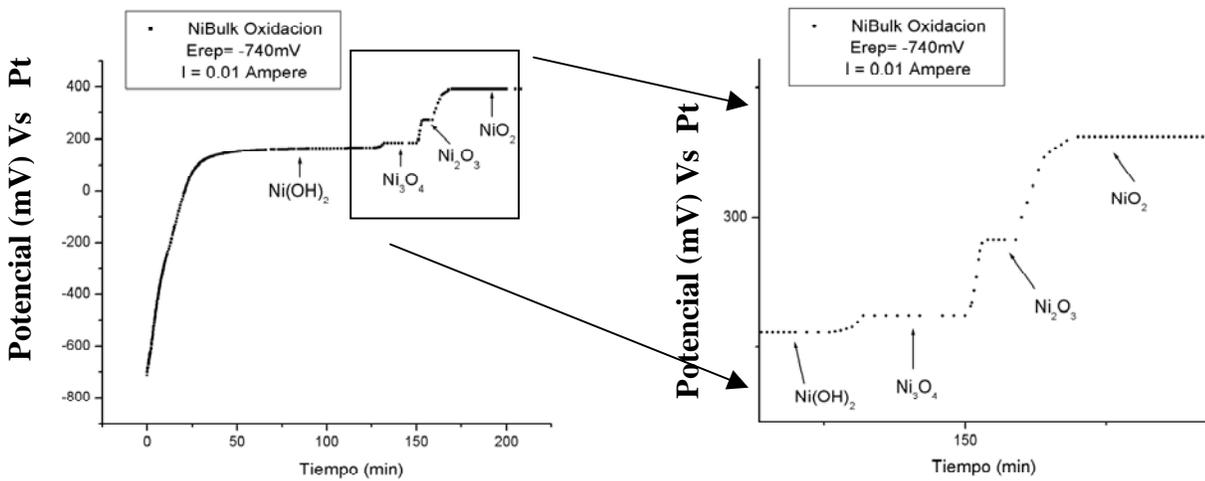


Figura 4.8. Curva galvanostática que muestra las diferentes especies de níquel formado en NaOH al 28%.

Los datos obtenidos en la gráfica 4.8 muestran las mismas especies de óxidos que están presentes durante el proceso de oxidación electroquímica en la Cp, el gráfico es realizado por puntos, se pueden apreciar las diferentes transformaciones de los óxidos. Se puede observar que se presenta un primer óxido (Ni(OH)_2) a valores cercanos de 150 mV, a partir de ahí aparecen los demás óxidos, comparando los valores obtenidos con los reportados en el diagrama de Pourbaix asignándose a partir del cambio de pendiente en la gráfica de formación de los diversos óxidos, y se concluye que el óxido que se quiere formar será el NiO_2 . Para lograrlo el valor del potencial que se deberá de aplicar es de 400 mV vs Calomel. Además este gráfico permitió conocer el espesor de cada óxido formado en la superficie del níquel bulk, a partir de las leyes de Faraday.

En la figura 4.8c se muestra el proceso de oxidación del níquel en NaOH al 28% observando lo siguiente:

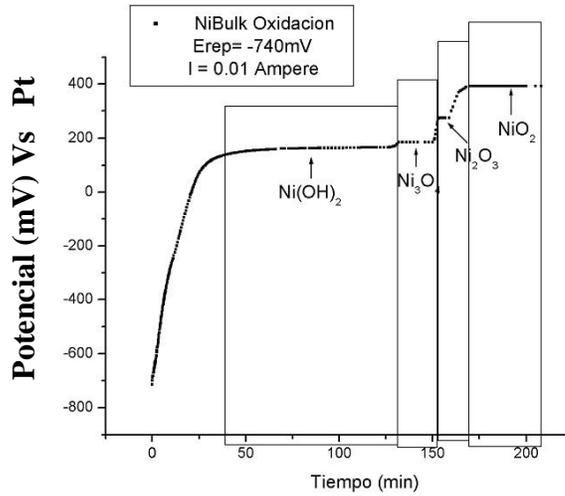


Figura 4.8c. Curva galvanostática que muestra las diferentes zonas en que se estima la formación de las especies de níquel en NaOH al 28% en función del tiempo.

Una vez realizada la gráfica 4.8c se calculan los posibles espesores de los diferentes óxidos formados sobre la muestra de níquel bulk, se toma el cambio de pendiente de la recta del gráfico como el punto de origen en donde un óxido cambia de una especie a otra. A partir de esta consideración se realiza la tabla 4.3, donde no se cuenta con la densidad reportada de todos los óxidos de níquel, sólo se tiene el valor de la densidad del níquel metálico $\delta \text{ Ni} = 8.9 \text{ gr/cm}^3$, y el $\delta \text{ NiO} = 6.6 \text{ gr/cm}^3$, el resto no ha sido confirmado, por lo que para una aproximación del espesor sólo se utilizó la densidad del níquel metálico.

Oxidación	Níquel bulk		
Especie	Tiempo (Seg)	Masa (gr)	Espesor (nm)
Ni Bulk			
Ni(OH) ₂	6000	0.0184	13161
Ni ₃ O ₄	1333.3	0.0040	2861
Ni ₂ O ₃	777.7	0.0023	1645
NiO ₂	3000	0.0091	6509
		Total	24176

Tabla 4.3. muestra los espesores de los diferentes óxidos presentes en el material.

El espesor final del recubrimiento no concuerda con el que se reporta en la sección 4.1.2 la cual se reportó mediante la técnica de SEM, debido a que esta última técnica se realizó para reafirmar la presencia de los diferentes óxidos formados por el proceso de oxidación.

El proceso duró más de 200 minutos y el espesor final que se obtuvo es de 24176 nm o 24 micras. El tiempo de exposición fue muy largo, pues se requirió aplicar una corriente muy pequeña para poder observar detenidamente la presencia de las diferentes especies de óxidos que se presentan durante el proceso de oxidación.

4.2.2.2. Reducción

De manera complementaria, se polarizó catódicamente el proceso, reduciendo ahora los óxidos formados, para cerciorarse que sean las mismas especies del níquel antes formadas durante el proceso de oxidación. En la siguiente gráfica 4.9 se puede observar la reducción de los óxidos formados, empleando una corriente de 0.001 Amperes, permitiendo observar el proceso de reducción de cada uno de los óxidos presentes en la muestra. Así como una mayor adquisición de valores de potencial de las especies presentes durante el proceso electroquímico. El cambio en la pendiente de la curva indica la aparición de un nuevo óxido de níquel.

El potencial al que inicia la reducción fue 510 mV vs ECS y de ahí la presencia del resto de los óxidos la cual terminó hasta valores de potencial de -650 mV vs ECS, en donde la especie metálica se comporta estable y como níquel. El tiempo total para reducir estas especies hasta níquel metálico fue de 70 min.

Al comparar los valores obtenidos para las gráficas galvanostáticas en la curva catódica y en la anódica, se puede observar que a pesar de tener diferentes densidades de corrientes aplicadas al sistema, presentan potenciales muy parecidos, al menos en los valores iniciales y finales, donde la presencia de la mayoría de los óxidos aparece en una zona entre 100 y 400 mV vs ECS.

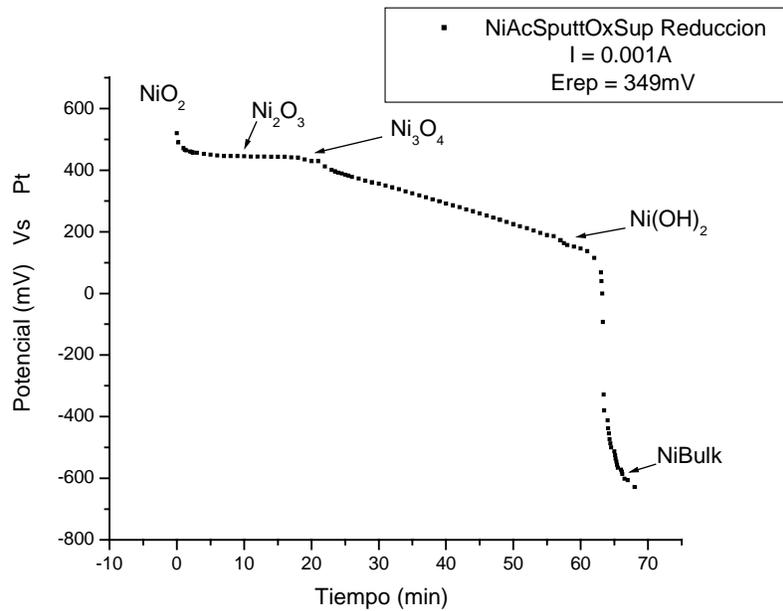


Figura 4.9. Curva galvanostática que muestra la reducción de las diferentes especies de níquel en NaOH al 28%.

Los espesores de los óxidos formados se calcularon con la misma consideración empleada en la oxidación del níquel, el cambio de pendiente en el gráfico indica la transformación por reducción de una especie de níquel a otra, para cada especie de níquel se tiene:

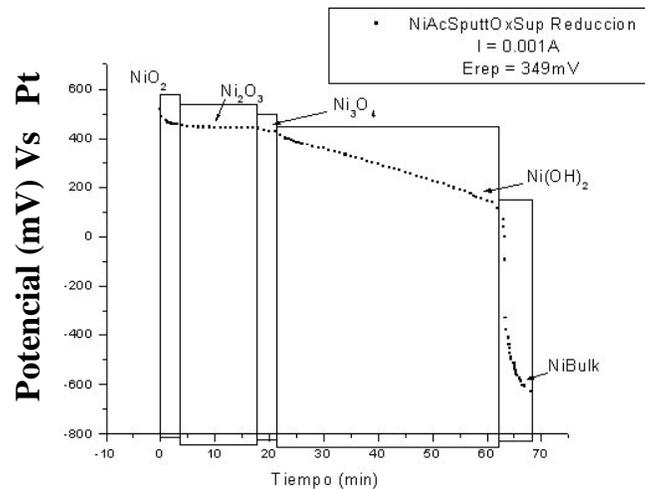


Figura 4.9a. Curva de reducción del óxido que muestra las diferentes especies de níquel inducido en NaOH al 28% en función del tiempo.

Reducción	Película delgada de níquel sobre		Acero
Especie	Tiempo (Seg)	Masa (gr)	Espesor (nm)
NiO ₂	327.3	0.000099	70
Ni ₂ O ₃	1227.3	0.000373	266
Ni ₃ O ₄	327.3	0.000099	70
Ni(OH) ₂	3545.5	0.001077	770
Ni Bulk	545.5	0.000165	118
		Total	1294

Tabla 4.4. Se muestran los espesores calculados de los diferentes óxidos presentes en el material.

En la reducción el espesor final de los óxidos sí concuerda con lo que se reporta experimentalmente (1300nm). La adquisición de los datos también es de manera manual, por lo que se disminuye la densidad de corriente que se aplica al material para registrar los cambios. El proceso duró casi 70 minutos y el espesor final es de 1294 nm, el valor es muy cercano a los 1300 nm que se reporta en la sección 4.1.2.

Los espesores tanto en el proceso de reducción como en el de oxidación no concuerdan con lo que se obtiene por MEB (sección 4.1.2) debido a que con esta técnica no se aplican las mismas corrientes entre ambos procesos, ni tampoco es la misma corriente con que se oxida al recubrimiento de forma experimental, por lo que es lógico que los espesores no coincidan.

4.2.3. Curva de polarización cíclica en el estudio de formación de óxidos de níquel

De manera complementaria a las técnicas anteriores se empleó la polarización cíclica para el estudio de la formación y reducción de los diversos óxidos de níquel, además se analizó si los productos formados bajo este proceso son reversibles. La técnica de polarización cíclica se realizó con un equipo Gill ACM. Las condiciones del barrido son: potencial inicial -2000 mV y final a 2000 mV en una solución de NaOH al 28% peso, y una velocidad de barrido de 6 mV/min.

Todos los valores de potencial obtenidos con esta técnica están referidos a electrodos de platino (electrodo de referencia y el contraelectrodo, respectivamente).

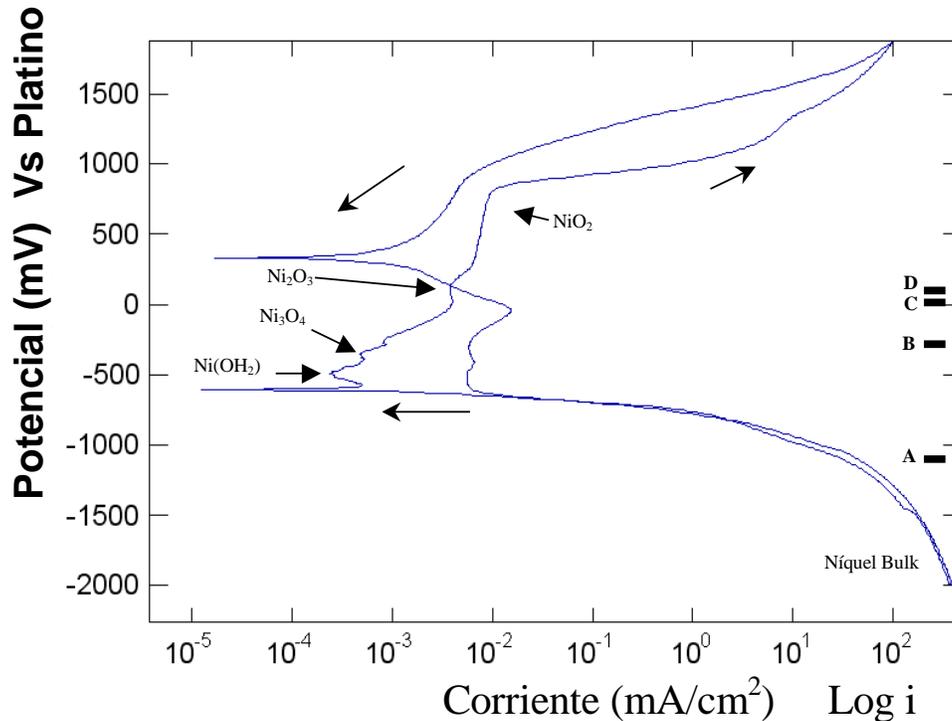


Figura 4.10. Curva de polarización cíclica señalando las diferentes especies de níquel inducido en NaOH al 28%. Vel de barrido 6 mV/min.

En la gráfica 4.10 se muestran las mismas 5 especies de óxidos que ya se habían observado con anterioridad. En la parte derecha de la gráfica se colocan recuadros oscuros que indican el valor del potencial termodinámico de los diferentes equilibrios de níquel definidos en la tabla 4.1, para comparar la parte experimental y la teoría termodinámica.

En la Cp anódica se muestra que las especies de óxido de níquel sí se están formando, y durante el proceso catódico la reducción de las mismas especies formadas con anterioridad no es tan evidente, siendo una reducción incompleta. Se entiende que un proceso es completamente reversible cuando el valor del potencial de reposo (E_{rep}) de la etapa de formación es el mismo valor que presenta el E_{rep} de la etapa de reducción obtenidos en la curva de polarización cíclica, teniendo en cuenta que esto es posible solo cuando la cantidad de material formado es la misma cantidad de materia que se reduce.

El potencial de reposo (E_{rep}) en la etapa anódica (formación del óxido) se encuentra en -640 mV, y el potencial de reposo catódico (reducción) se ubica a un valor de 331 mV, el desplazamiento entre los potenciales es de 900 mV. Esto indica que la reducción del óxido a la misma velocidad de barrido no llega a ocurrir totalmente, es decir que el NiO_2 se comporta como una especie estable y no es fácil que se reduzca, y no se llega a disolver a la velocidad de barrido que se maneja.

4.2.4. Condiciones para la obtención del NiO_2 como barrera anticorrosiva

Después de los experimentos realizados en las secciones 4.2 a la 4.4, se decidió que la técnica más viable para poder obtener esta bicapa protectora es utilizando un proceso de polarización anódica, con el cual se oxidó la superficie externa, (no se empleó una oxidación por gases para no promover una oxidación previa del acero en zonas donde no se encuentre recubrimiento [1]).

De la figura 4.5 se concluye que el sobrepotencial anódico que se requiere para la formación del NiO_2 es de 1600 mV durante un intervalo de tiempo de 15 min en hidróxido de sodio (NaOH) al 28% en peso, con un pH de 14 como electrolito, para favorecer la formación del óxido de níquel (NiO_2). El electrodo auxiliar y el contraelectrodo fueron alambres de platino en ambos casos.

4.3. Caracterización de los diferentes depósitos por las técnicas electroquímicas

A partir de los recubrimientos que se realizaron por las diferentes técnicas de depósitos, se realizan varias caracterizaciones electroquímicas para evaluar la calidad de las películas delgadas en contacto con los electrolitos que emulan al medio amargo.

4.3.1. Medición del potencial de reposo

Como primera prueba electroquímica que se realizó para conocer la formación y calidad de las películas depositadas por los métodos planteados anteriormente, se empleó la medición del potencial de reposo para cada una de las muestras en sus respectivos medios. Para la medición del potencial se requirió de un multímetro, el cual se conectó en su polo negativo al electrodo de referencia (alambre de platino) y en su polo positivo al electrodo de trabajo. Las mediciones de los potenciales se realizaron dejando 15 min. en exposición directa con el electrolito antes de realizar la medición, para buscar que los resultados que se obtengan se acerquen lo más posible al estado estacionario.

De forma general se espera que los valores de potencial de reposo presenten una cierta tendencia para todas las gráficas si los recubrimientos son homogéneos y libres de defectos, el menor valor de potencial (más negativo) se presentará para el acero y el de mayor valor (más positivo) será el del NiBulkOx, para los demás materiales los valores de potencial se espera que se ubiquen en una zona intermedia localizada entre los dos potenciales mencionados.

Los electrolitos que se utilizaron fueron:

Medio	pH
NaCl al 3%	6
Agua dest (H_2O_{Dest}) + Ácido Sulphídrico Sat	3
NaCl al 3% + Ácido Sulphídrico Sat.	3

Tabla 4.5. Lista de los diferentes electrolitos y sus valores de pH con los que se trabajaran en esta tesis.

Los dos últimos medios emulan al electrolito amargo que es muy agresivo. Cabe mencionar que el níquel metálico al ser expuesto al aire, presenta la formación de un óxido natural (sección 4.1.2) pero esta capa de óxido para este trabajo será considerada de forma global como el níquel masivo por su pequeño espesor (25.8 nm).

Para agilizar la escritura en este trabajo se designó para cada muestra una clave única con la que se identificarán.

Muestra	Notación
Acero	Acero
Níquel Masivo	NiBulk
Níquel Masivo Oxidado (NiO ₂)	NiBulkOx
Acero Ni Electrolytico	NiElect
Acero-Ni Electrolytico-Ni Oxidado (NiO ₂)	NiElectOx
Acero-Ni Sputtering	NiSputt
Acero-Ni Sputtering-Ni Oxidado (NiO ₂)	NiSputtOx

Tabla 4.6. Lista de las diferentes notaciones asignadas a los diferentes depósitos de níquel.

4.3.1.1. NaCl al 3% en peso, pH=6

Los valores del potencial de reposo mostrados en la figura 4.11 son obtenidos respecto a un electrodo de platino (vs Pt) y de hidrógeno (vs enh), respectivamente, teniendo: acero (-885 mV /-445 mV), NiElect (-716 mV/ -276 mV), NiElectOx (-716 mV/-276 mV), NiSputt (-658 mV/-218 mV), NiSputtOx (-204 mV/ 236 mV), NiBulk (-381 mV/ 59 mV), y por último el NiBulkOx (-213 mV/ 227 mV).

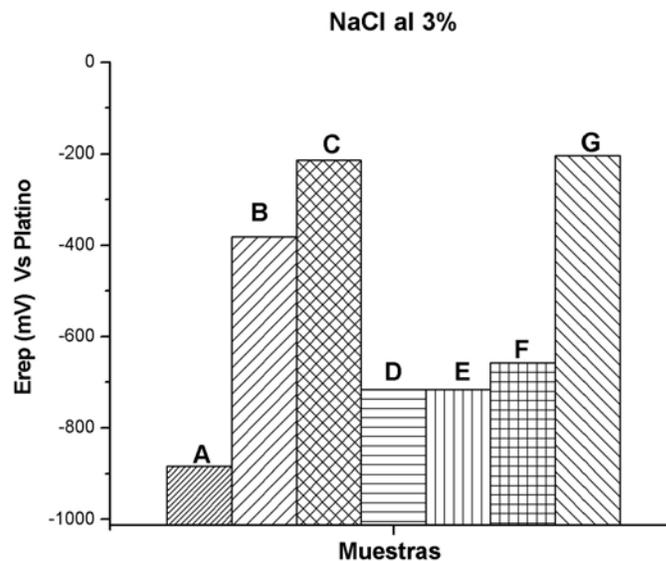


Figura 4.11. Potenciales de reposo (E_{corr}) del: A) Acero, B) NiBulk C) NiBulkOx D) NiElect, E) NiElectOx, F) NiSputt, G) NiSputtOx, expuestos en NaCl al 3%.

Se puede observar que los diferentes depósitos de níquel sobre el acero sí influyeron en la superficie, ya que ninguno de los depósitos presenta el mismo valor de potencial que el acero, pero para evaluar si el recubrimiento se puede emplear como protector ante este medio, se deben usar otras técnicas electroquímicas que certifiquen la protección anticorrosiva.

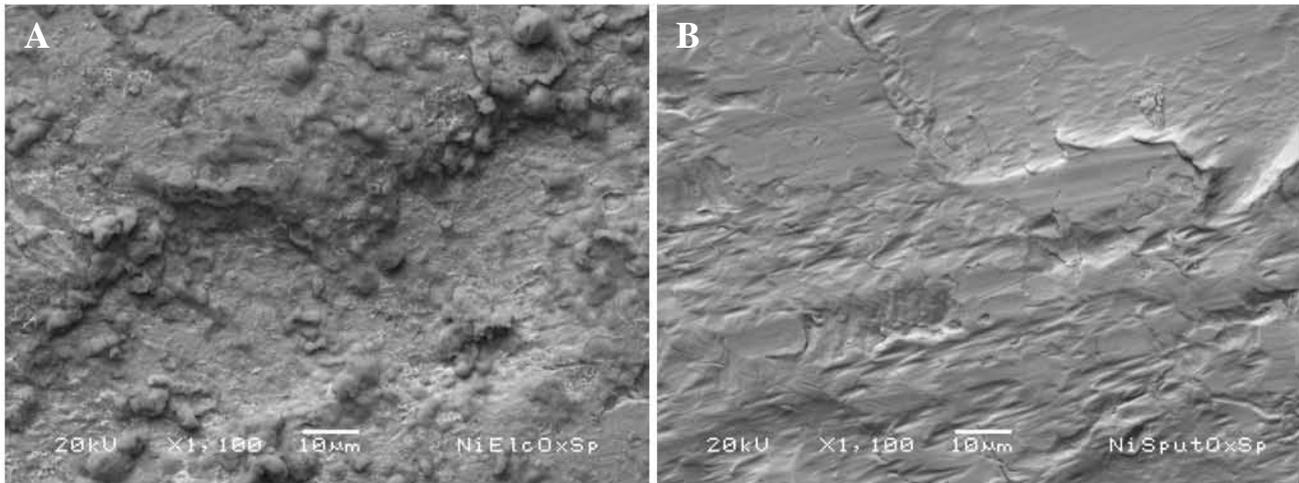


Figura 4.12. Micrográficas de la superficie del depósito oxidado para: A) Acero-Níquel Electrolytico, B) Acero-Níquel Sputtering.

Se observa que el valor del potencial del NiElect metálico y del óxido, es casi el mismo valor. Mostrando que la presencia del óxido en este caso no evidencia una mejora sustancial en el comportamiento anticorrosivo debido a la gran cantidad de defectos superficiales.

La figura 4.12a muestra la superficie de la muestra de níquel oxidado por la técnica de polarización, la cual presenta una corrosión homogénea generalizada en la superficie. Cosa diferente para el depósito por sputtering en donde como metal y como óxido, presentan valores de potencial más nobles con respecto a los que se obtienen electrolyticamente. El NiSputtOx es el que presenta valores más positivos aún con respecto al NiBulk. Esto indica que la oxidación electroquímica del recubrimiento es efectiva y que el recubrimiento resiste el proceso post-oxidación (fig. 4.12b) ya que no se ve en la micrográficas que presente faltantes de recubrimiento, rupturas, suciedades, etc, lo que habla bien de la técnica del recubrimiento.

Sumario

- En esta prueba se observa que el recubrimiento que mejor protege al acero de los cloruros es el depósito por espurreo catódico níquel oxidado (NiSputtOx) al tener el potencial de reposo más noble, indicando que la calidad de la película depositada por esta técnica es superior a los demás tipos de depósitos.

4.3.1.2. H₂O + H₂S saturada, pH=3

Los valores del potencial de reposo de los materiales analizados son mostrados en la figura 4.13 y son obtenidos respecto a un electrodo de platino (vs Pt) y de hidrógeno (vs enh) teniendo: el acero (-500 mV/ -60 mV), NiElect (-471 mV/ -164 mV), NiSputt (-414 mV/ 26 mV), NiElectOx (-400 mV/ 40 mV), NiSputtOx (-381 mV/ -59 mV), NiBulk (-265 mV/ 184 mV), y por último el NiBulkOx (-228 / 212 mV).

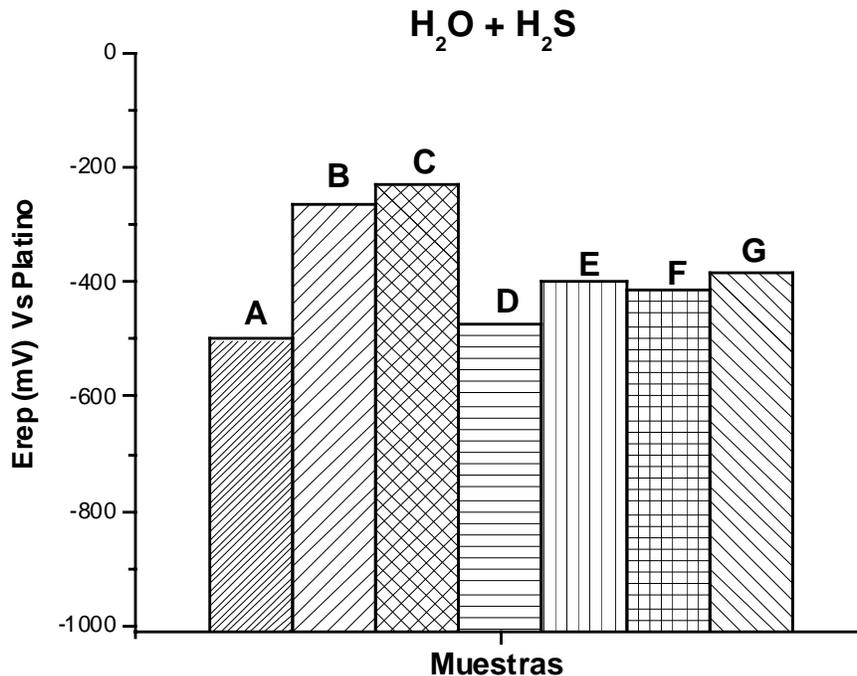


Figura 4.13. Tabulación de los potenciales de reposo (E_{corr}) del: A) Acero, B) NiBulk, C) NiBulkOx, D) NiElect, E) NiElectOx, F) NiSputt, G) NiSputtOx, expuestos en H₂O+H₂S sat.

Nuevamente los depósitos de níquel modifican al acero y vuelve más noble su potencial acercándolo al NiBulk, sin embargo, el cambio en potencial es pobre dado que el azufre es más agresivo que los mismos iones cloruros (fig. 4.13) analizados previamente.

El NiElect nuevamente presenta un valor de potencial menor (más negativo) que el que presenta el NiSputt, y no muy lejano el valor del NiElectOx, lo que indica que el depósito electrolítico no presenta mejoras notables con respecto a los recubrimientos por sputtering. En este medio el valor de potencial más positivo con respecto a los otros depósitos es el que presenta el NiSputtOx, pero en esta ocasión el comportamiento protector es superado por el NiBulk y el NiBulkOx. Aún así el recubrimiento NiSputtOx es el que presenta el mejor valor de potencial con respecto a los otros depósitos. Cuanto más positivo es el valor del potencial de reposo, mejor es la protección anticorrosiva desde el punto de vista termodinámico.

Sumario

- El recubrimiento que mejor protege al acero del medio amargo es el NiSputtOx ya que presenta el valor más positivo del potencial de reposo, mostrando que la calidad de la película (libre de defectos) es mejor que la de los recubrimientos electrolíticos. El ataque por ácido sulfhídrico fue más agresivo y homogéneo que el que presenta la corrosión por cloruros.
- La película de NiSputtOx es un recubrimiento homogéneo, que en la mayoría de la superficie está libre de defectos importantes, incrementando notablemente el valor del potencial de reposo.

4.3.1.3. H₂S sat + NaCl al 3%, pH=3

En la figura 4.14 se muestra el comportamiento en el medio más agresivo de los tres estudiados, debido a la acción conjunta de los cloruros y el azufre. La tendencia de los valores de potencial mostrados en los procesos anteriores es muy semejante para este último caso, donde el valor del mínimo potencial es del acero y del mayor potencial es

del NiBulkOx. Los valores del potencial de reposo son los siguientes, respecto a un electrodo de platino (vs Pt) y de hidrógeno (vs enh), respectivamente: el acero (-628 mV/ -188 mV), NiElect (-382 mV/ 58 mV), NiElectOx (-253 mV/ -187 mV), NiSputt (-555 mV/ -115 mV), NiSputtOx (-415 mV/ 25 mV), NiBulk (-490 mV/ -50 mV), y por último el NiBulkOx (-357 mV/ 83 mV).

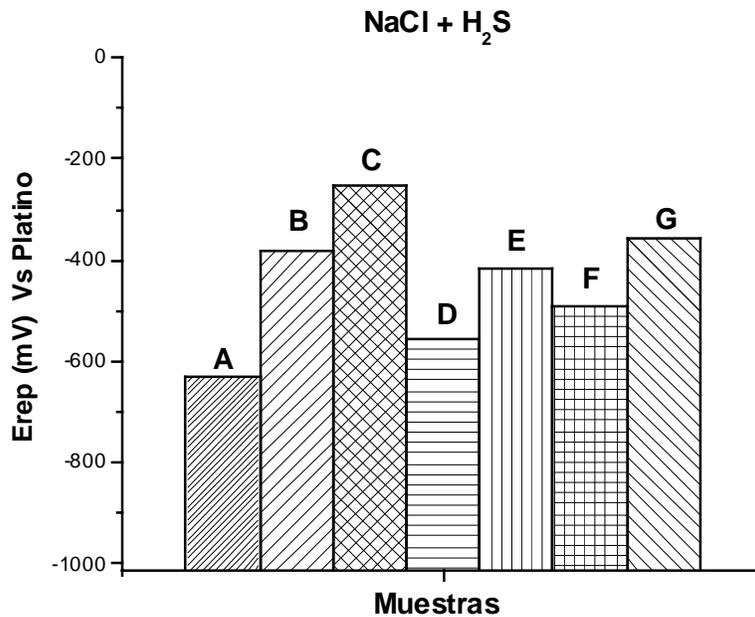


Figura 4.14. Tabulación de los potenciales de reposo (E_{corr}) del: A) Acero, B) NiBulk C) NiBulkOx, D) NiElect, E) NiElectOx, F) NiSputt, G) NiSputtOx, expuestos en $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}$.

La gráfica 4.14 muestra los potenciales de los diferentes recubrimientos de níquel sobre la superficie del acero. Con esta técnica solo se evalúan los recubrimientos de manera cualitativa observando si la película es homogénea o presenta poros dependiendo del valor del potencial mixto que presente, si éste es cercano al acero el recubrimiento falla, pero si éste se aleja del valor del potencial del acero, el recubrimiento sí protege del medio.

El NiElect es el que presenta el valor más activo de potencial de los recubrimientos con 73 mV más positivo que el valor del acero, el NiSputt presenta un valor de potencial 138 mV más positivo que el acero, comportándose como un mejor protector que el recubrimiento NiElect.

El NiSputtOx al ser caracterizado para este medio tan agresivo es el que presenta el mejor valor de potencial con respecto a las otras técnicas de depósito, pero aún 100 mV más negativo que el NiBulkOx, del que es lógico esperar valores nobles, ya que se caracteriza por ser una película pasivante.

Sumario

- La presencia del óxido de níquel (NiO_2) en el recubrimiento incrementa notablemente el valor del potencial de reposo.
- El recubrimiento que mejor protege al acero de un ataque conjunto de cloruros y ácido sulfhídrico es el NiSputtOx, que presenta el mayor valor de potencial de reposo, y lo cual se puede asociar a una mejor calidad del recubrimiento.

4.3.1.4. Comparación de los valores de potencial de reposo en los tres medios

A continuación se presenta la gráfica (fig. 4.14a) en donde se comparan los valores del potencial de reposo de los materiales estudiados expuestos en los tres electrolitos.

Al analizar la figura 4.14a, se observa que los valores más activos para todos los materiales se encuentran en el medio clorurado, mientras que la presencia de ácido sulfhídrico no modifica mucho los valores de potencial de reposo de los metales puros (acero y NiBulk).

El medio en el que se reúnen cloruros y sulfuros no parece inducir grandes cambios en los valores de potencial de reposo para los materiales estudiados.

De hecho, al inicio de esta tesis se consideró que este medio conjuntaría la acción degradante de cloruros y ácido sulfhídrico con base en los datos de la literatura [30, 31, 32, 33, 34, 35, 36], combinando el efecto depolarizante de los cloruros y su respectiva absorción con el ataque del H_2S , sin embargo, los resultados muestran un comportamiento intermedio al encontrado en los dos electrolitos por separado.

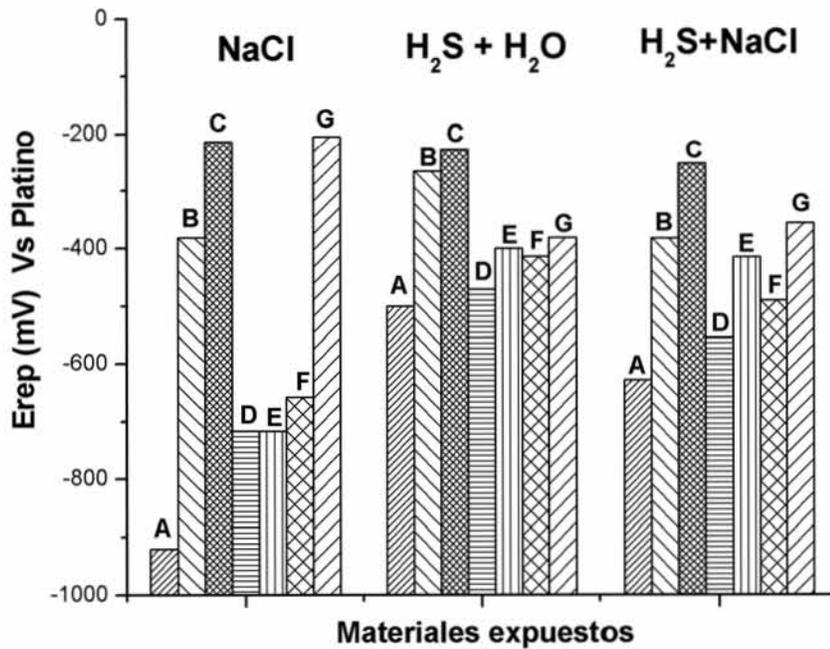


Figura 4.14a. Variación de los valores del potencial de reposo para: A) Acero, B) NiBulk, C) NiBulkOx, D) NiElect, E) NiElectOx, F) NiSputt, G) NiSputtOx en los tres diferentes medios.

Sumario general de la técnica:

- De forma general se observa que por sí solo, el níquel presenta un potencial de reposo más positivo que el acero en los tres medios, y aún cuando el intervalo entre los valores de potencial de reposo no sea tan significativo entre ellos, el níquel puede proteger al acero de la corrosión en estos medios.
- La presencia de un óxido de níquel (NiO_2) acentúa la diferencia del valor de potencial de reposo con respecto al acero para los tres medios agresivos, lo que muestra que la presencia de un óxido estable puede significar una alternativa como barrera a la corrosión y proteger de forma real al acero.
- Los valores de potencial en reposo para los depósitos electrolíticos a estos espesores, en su gran mayoría, y aún en presencia del óxido formado, no brindan mejoras notables con respecto a los depósitos por sputtering, los cuales presentan valores más nobles que los electrolíticos y por ende pueden ser una mejor opción para proteger al acero.

4.3.2. Curvas de Polarización (Cp)

Las curvas de polarización se emplean en este estudio para evaluar los diferentes recubrimientos de níquel, y analizar si estos mismos sirven para prevenir o proteger de los diferentes procesos de corrosión, además para saber de manera directa el potencial de corrosión, la densidad de corriente, zonas de transición y de forma indirecta, la velocidad de corrosión y su resistencia a la polarización.

En todas estas pruebas se utilizó una velocidad de barrido de 60 mV/min, para obtener un comportamiento cercano al estacionario (ver sección 4.2); se empleó sobre las muestras en estudio un sobrepotencial de -500 a 1200 mV.

En los depósitos que presentan la configuración de Ni-NiO₂, el valor de los potenciales que se aplicó fue de -50 mV respecto al potencial de corrosión (E_{corr}) hasta 1200 mV. Esta excepción es debido a que si se aplica una polarización catódica en el óxido formado previamente se podría estar reduciendo durante la prueba electroquímica al mismo óxido, lo cual sería contraproducente para nuestra propuesta. Para todas las mediciones electroquímicas se empleó un electrodo auxiliar y un contra electrodo de alambre de platino.

4.3.2.1. NaCl al 3% en peso, pH=6

En primera instancia se evalúa el daño que sufren los recubrimientos en presencia de cloruros a partir de una solución de NaCl al 3% en peso, pues es conocido que los cloruros son especies químicas capaces de promover la corrosión localizada (picaduras) cuyo mecanismo puede consultarse en la literatura especializada [75].

El comportamiento que exhiben las siguientes gráficas de polarización sugieren una modificación de la superficie férrea a partir de los diferentes depósitos de níquel. Se aprecia que de forma general el valor del potencial de corrosión mostrado por las Cp

presenta un distanciamiento con respecto al potencial del acero, presentando valores de corrosión de los diferentes recubrimientos más positivos ó más nobles que el del acero.

Las Cp de la gráfica 4.15 y 4.16 no muestran de forma clara o contundente la presencia de corrosión por picaduras, dado que no se aprecia con claridad el rompimiento de la película pasiva con la subsecuente acidificación local típica del picado [1]. En algunos casos ni siquiera se puede hablar de pasivación sino de pseudo pasivación, ya que la salida de corriente no disminuye al aumentar la polarización, pero aumenta a una tasa distinta.

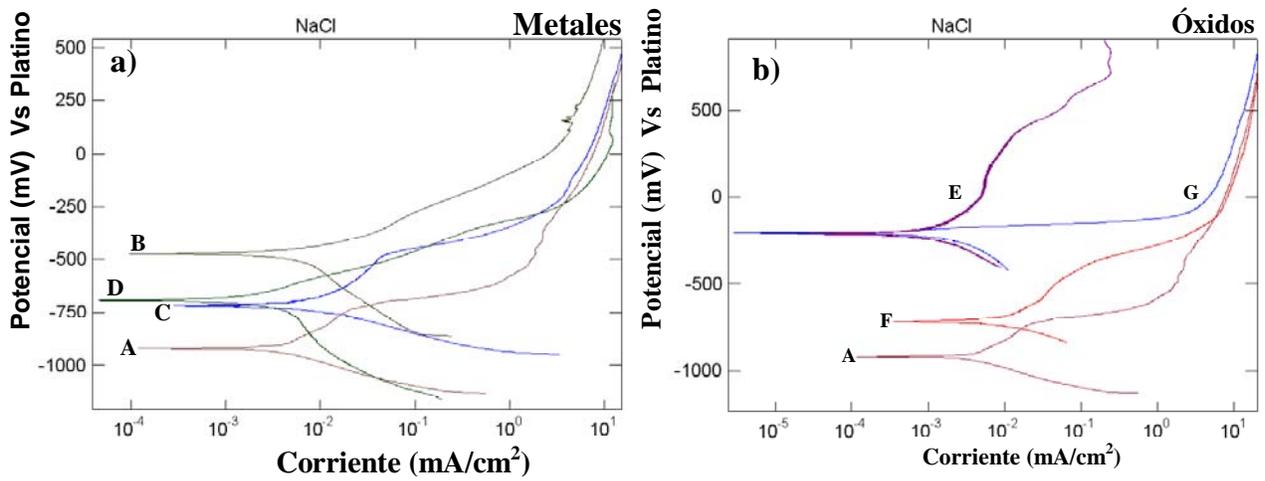


Figura 4.15. Curvas de polarización de los diferentes materiales: A) Acero, B) NiBulk, C) NiElect, D) NiSputt, E) NiBulkOx, F) NiElectOx, G) NiSputtOx, en NaCl al 3%.

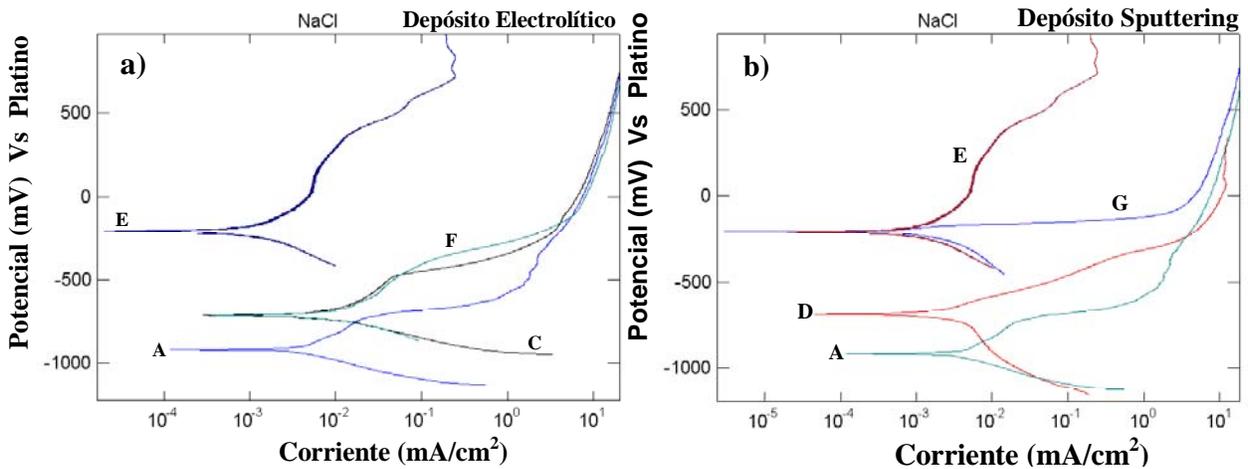


Figura 4.16. Curvas de polarización de los materiales: A) Acero, C) NiElect, D) NiSputt, E) NiBulkOx, F) NiElectOx, G) NiSputtOx, en NaCl al 3%.

Para poder entender mejor lo que sucede en las Cp, se midió la densidad de corriente para cada material con el siguiente criterio: En las Cp presentadas no se observa un comportamiento tafeliano, por lo que se tuvo que definir una pequeña zona la cual se comporta de manera activacional. El primer punto para trazar las rectas de Tafel se coloca incrementando 100 mV respecto al E_{CORR} , el segundo punto es colocado 50 mV a partir del primer punto, el procedimiento es el mismo tanto para la zona catódica como para la zona anódica, lo que permite dibujar dos rectas y obtener la intersección de ambas, definiendo el punto de intersección como la densidad de corriente de corrosión del material en cuestión, (esto se plantea en la sección 2.29). El mismo criterio se aplicó en todas las Cp para obtener el valor de la densidad de corriente de los diferentes materiales en todos los electrolitos.

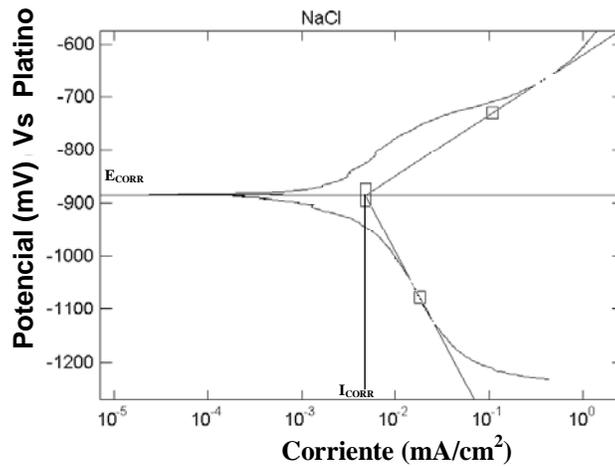


Figura 4.17. Curvas de polarización del acero en NaCl.

De las Cp se realizó la siguiente tabla, la cual intenta mostrar el comportamiento que presentan los materiales de una forma sencilla.

Materiales	Potencial de Corrosión E (mV)	Densidad de Corriente (A/cm^2)
Acero	-885 vs Pt / -481 vs enh	.0048
NiBulk	-381 vs Pt / 23 vs enh	.0069
NiBulkOx	-213 vs Pt / 191 vs enh	.00072
NiElect	-716 vs Pt / -312 vs enh	.008
NiElectOx	-716 vs Pt / -312 vs enh	.009
NiSputt	-658 vs Pt / -254 vs enh	.002
NiSputtOx	-204 vs Pt / 200 vs enh	.001

Tabla 4.7. Presenta el potencial de corrosión y la densidad de corriente de los diferentes materiales expuestos en NaCl 3%.

A partir de aquí se compararan los valores del potencial de corrosión con respecto al electrodo de platino debido a que si colocamos las dos escalas (platino e hidrógeno) la lectura se haría muy extensa, si el lector desea emplear la escala de hidrógeno puede referirse a la tabla 4.7 para ver la correlación de valores.

En la figura 4.15 se observa el valor del potencial del acero (-885 mV, curva A) y el del NiBulk (-381 mV, curva B) entre ellos hay una separación de 504 mV, y en medio de esta separación se ubican los depósitos no oxidados. El NiElect (-716 mV, curva F) vs acero presenta una diferencia en su potencial de corrosión de 205 mV, mostrando que hubo una modificación superficial por la presencia del recubrimiento, indicando que éste pudiese proteger contra la corrosión, ya que presenta un potencial más noble o más positivo que el obtenido con el acero en presencia de los cloruros.

La muestra de NiSputt (-658 mV, curva D) muestra un comportamiento similar al anterior aunque 58 mV más noble que el NiElect (Cp F), por lo que cabría pensar que al volver más noble el potencial, se trata de un recubrimiento de mejor calidad que el recubrimiento electrolítico debido a que se expone un área menor del acero, es decir, hay una mejor cobertura del sustrato con níquel.

La Cp del depósito NiSputt (fig. 4.16b) presenta un desplazamiento hacia la izquierda vs acero en la salida de corriente, los valores en la tabla 4.7 muestran esa disminución que se está presentando y se puede estimar de forma indirecta que el valor de la velocidad de corrosión disminuiría en casi un orden de magnitud. En la figura 4.15a, se presentan salidas de corriente correspondiente al NiSputt inferiores a las encontradas en el NiElect, lo cual evidencia la protección y la continuidad de la película de níquel. El comportamiento que presenta el NiElect muestra que en vez de prevenir favorece el fenómeno de corrosión localizada.

En la siguiente gráfica 4.15B se comparan los comportamientos de los depósitos de níquel con el óxido inducido. El NiElectOx (-716 mV, curva F) muestra el mismo valor que el recubrimiento sin oxidar. Este comportamiento indica que la presencia del óxido

no beneficia al recubrimiento, lo cual resulta ilógico ya que cualquier óxido de níquel debería de ennoblecir el potencial. La única justificación plausible para este desempeño es que el depósito electrolítico presente grandes deficiencias superficiales que desfavorezcan la protección anticorrosiva, como pudo verificarse en la micrografía por MEB (fig. 4.2d), que muestra una película no homogénea con áreas descubiertas de acero, mermando la acción protectora del recubrimiento en presencia del electrolito. Todo esto queda corroborado al analizar la densidad de corriente del NiElectOx (curva F) que muestra un aumento en el valor respecto al acero, lo que deja ver que el depósito electrolítico presenta pobres propiedades protectoras contra la corrosión, para este caso en particular el recubrimiento en vez de prevenir la corrosión la favorece.

La gráfica 4.16 B, compara los comportamientos de las muestras depositadas por espureo catódico. Para el NiSputt (-658 mV, curva D), y el NiSputtOx (-204 mV, curva G), se aprecia una separación entre las C_p de 454 mV. El incremento en la C_p indica que el óxido modifica al potencial de reposo llevándolo a valores más nobles, sugiriendo una posible protección del material frente a los cloruros.

Por otra parte, el caso del NiSputtOx (-204 mV, curva G) resulta nuevamente protector por los motivos previamente discutidos. La evaluación de este óxido muestra el mayor desplazamiento en sentido positivo del potencial de corrosión (512 mV) respecto al acero, lo cual habla claramente de una potencial protección hacia el sustrato.

La curva del NiBulkOx presenta un valor de potencial de reposo de -213 mV (curva E) muy semejante al NiSputtOx (-204 mV, curva G), lo que indica que el recubrimiento no solo fue homogéneo en toda la superficie del acero, sino que además cubrió muy bien todo el sustrato. Analizar solamente el potencial de corrosión puede inducir errores, ya que el comportamiento catódico de ambas curvas es similar, mientras que la rama anódica muestra claras diferencias, donde en el NiBulkOx existe la formación de óxidos meta estables y la liberación de oxígeno al final de la curva anódica. Al analizar la salida de corriente de los recubrimientos oxidados del NiBulkOx y el NiSputtOx se observa que para ambos casos el valor tiende a disminuir, por lo cual se puede deducir que la

velocidad de corrosión también decrecerá, protegiendo al acero de la corrosión en cloruros.

En resumen, las películas depositadas electroquímicamente tal como se muestra en la figura 4.18A, no ofrecen una buena protección vs acero frente a los cloruros; por el contrario, la corrosión parece verse favorecida por la presencia de heterogeneidades en el recubrimiento, por ejemplo por la formación de poros (fig. 4.18b) que pueden dar lugar a pares galvánicos entre el níquel y el acero desnudo expuestos al medio, pero además estos defectos dan lugar a la presencia de picaduras, esto se observa en la figura 4.18 por MEB.

Las micrografías 4.18 exhiben zonas de acero expuestas al medio, las cuales al entrar en contacto con el electrolito rico en cloruros, presentan zonas preferenciales para la corrosión, por lo que aún cuando se tenga una capa del óxido de níquel (NiO_2) superficial sobre el recubrimiento, éste no podrá proteger al acero por la gran cantidad de zonas no recubiertas y expuestas a un ataque directo del electrolito. La presencia de estos defectos promueve la corrosión.

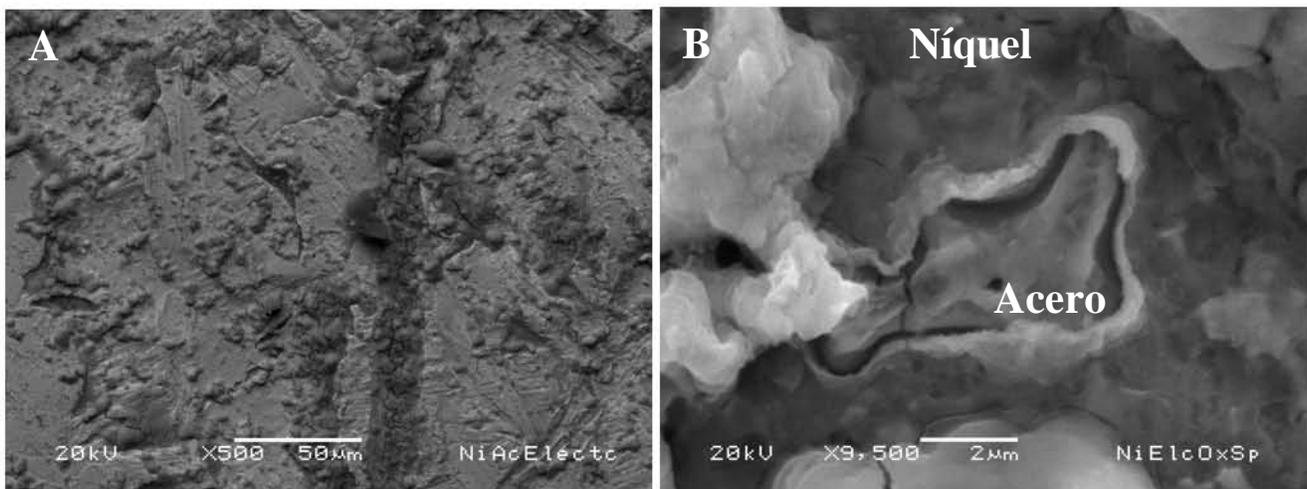


Figura 4.18. Micrografías de la superficie de: a) NiElect, b) NiElectOx.

Sumario

- Se puede observar por la magnitud de los valores de potencial de corrosión y de la densidad de corriente que la presencia de una especie de níquel oxidada en la superficie es positiva, ya que el acero con el recubrimiento presenta una

modificación real superficial que aumenta el comportamiento anticorrosivo en presencia de cloruros, los cuales son capaces de promover la corrosión localizada. Los mecanismos de corrosión localizada por picaduras se han presentado desde hace años en la literatura científica [1, 75, 76, 77].

- No se observa una zona Tafeliana en las Cp, por lo que no es posible calcular la velocidad de corrosión, pero se tiene una idea de manera general del posible valor que pudiese presentar al hacer una extrapolación directa a partir de las pendientes que exhiben las Cp.
- Las Cp correspondientes a los depósitos obtenidos por espurreo catódico (fig. 4.16b) muestran que la oxidación electroquímica de la superficie del níquel no afecta la intercara entre el acero y el primer recubrimiento de níquel.

4.3.2.2. H₂O + H₂S saturado, pH=3

A continuación se muestran las curvas de polarización con H₂S + H₂O y se evalúa el impacto del H₂S en los recubrimientos. Las gráficas son las siguientes:

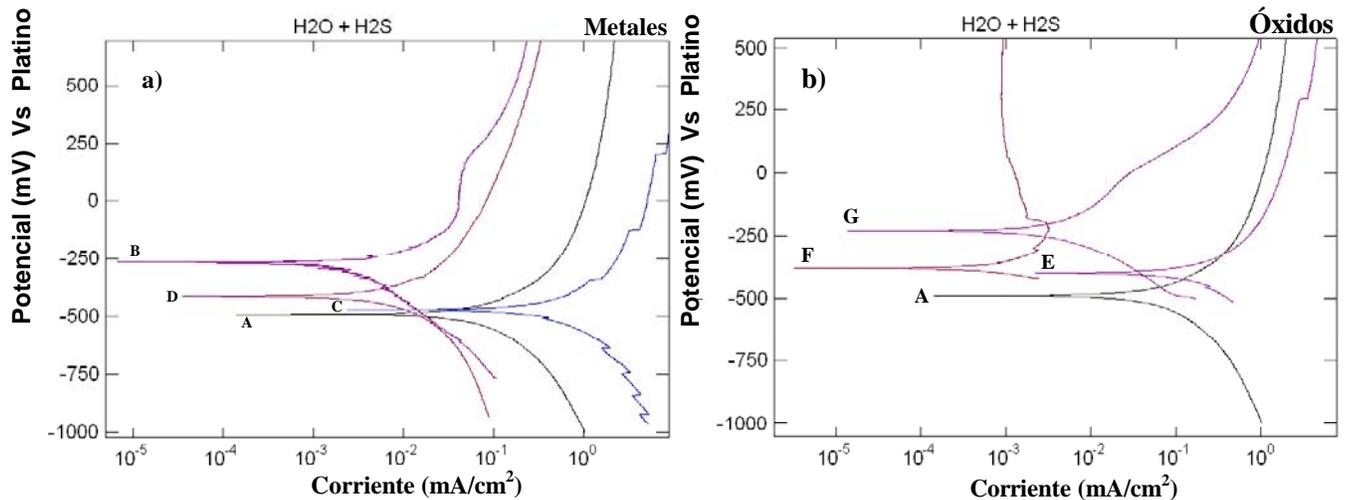


Figura 4.19. Curvas de polarización del: A) Acero, B) NiBulk, C) NiElect, D) NiSputt, E) NiElectOx, F) NiSputtOx y G) NiBulkOx, en H₂S + H₂O.

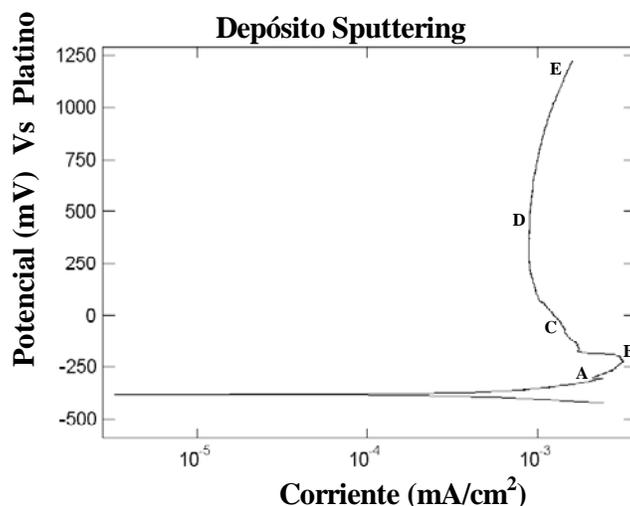


Figura 4.20. Curva de polarización del NiSputtOx en H₂S + H₂O que muestra las diferentes zonas de transición.

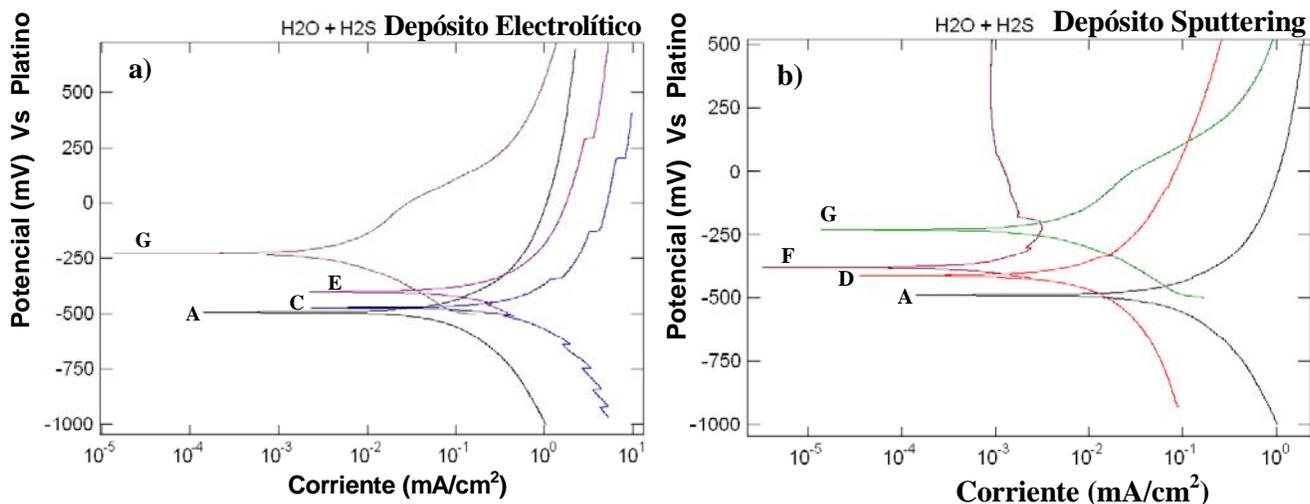


Figura 4.21. Curvas de polarización del: A) Acero, B) NiBulk, C) NiElect, F) NiElectOx, D) NiSputt, F) NiSputtOx, y G) NiBulkOx. expuestas a H₂S + H₂O.

Con el mismo criterio que se obtuvieron los valores del potencial de corrosión y la densidad de corriente a partir de las curvas de polarización para NaCl definidos en la sección 4.5.1 para los diferentes materiales ahora expuestos en H₂S + H₂O, se realizó la siguiente tabla 4.8.

Para esta sección también los valores del potencial de corrosión serán referidos con respecto al electrodo de platino, si el lector desea emplear la escala de hidrógeno puede referirse a la tabla 4.8 para ver la correlación de valores.

Materiales	Potencial de Corrosión E (mV)	Densidad de Corriente (A/cm ²)
Acero	-500 vs Pt / -96 vs enh	.056
NiBulk	-265 vs Pt / 139 vs enh	.006
NiBulkOx	-228 vs Pt / 176 vs enh	.0033
NiElect	-471 vs Pt / -67 vs enh	.31
NiElectOx	-400 vs Pt / 4 vs enh	.14
NiSputt	-414 vs Pt / -10 vs enh	.0051
NiSputtOx	-381 vs Pt / 23 vs enh	.0014

Tabla 4.8. Presenta el potencial de corrosión y la densidad de corriente de los diferentes materiales expuestos en H₂S + H₂O.

En la gráfica 4.19a las Cp aparecen con el siguiente orden: el acero (-500 mV, curva A), NiElect (-471 mV, curva C), NiSputt (-414 mV, curva D), y el NiBulk (-265 mV, curva B). Las Cp de los diferentes depósitos presentan un desplazamiento positivo del valor del potencial de los materiales respecto al acero y la tendencia es a ennobecerse.

Pese a tratarse de un medio agresivo quedaba la duda de si el níquel sería capaz de proteger contra la corrosión y los resultados muestran una diferencia de potencial de corrosión entre el acero (-500 mV, curva A) y el NiBulk (-265 mV, curva B) de 235 mV, con lo que el níquel por sí solo puede proteger al acero en este medio. Esta diferencia de potenciales es mayor en el medio clorurado que en el sulfurado por lo que podría pensarse que el ataque sería mayor en ácido sulfhídrico que en cloruros, pero esto se discute mejor a partir de los resultados de salida de corriente.

La Cp del NiBulk (fig. 4.19a, curva B) muestra varias zonas de transición en su parte anódica, las cuales se pueden describir con la siguiente secuencia: a partir del potencial de reposo se tiene una zona activacional, seguida por una transición activo pasivo debido a la formación de un producto de corrosión de níquel, que no solamente ennoblece el potencial sino que también disminuye la salida de corriente, teniendo el comportamiento de una pseudo pasivación, para terminar la curva con una trans pasivación correspondiente con la evolución del oxígeno.

Existe una separación mínima entre la Cp del acero y el NiElect (fig.4.21a, curva C) de 29 mV a valores más positivos, nuevamente parece evidenciar la heterogeneidad del recubrimiento electrolítico a estos espesores, donde quedan expuestas zonas de acero y

por eso el comportamiento es similar al del sustrato. Además la salida de corriente que presenta el NiElect con respecto al acero es de un orden de magnitud mayor lo que implica un aumento en el ataque por ácido sulfhídrico en las zonas descubiertas. De nuevo el incremento de corriente se debe a la formación de un par galvánico entre el recubrimiento y el acero, con lo que el recubrimiento en vez de proteger al acero promoverá la corrosión.

El recubrimiento de NiSputt (fig. 4.21a, curva D), presenta un mejor comportamiento que el obtenido por el NiElect aunque aun parece insuficiente para considerarlo una buena protección anticorrosiva ya que la diferencia entre los valores de potencial de corrosión no es significativa. Pero al referirse a la salida de corriente se puede observar que se disminuye un orden de magnitud respecto al acero, lo que implica protección.

Los depósitos de óxido de níquel (NiO_2) en presencia de $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ se evalúan en la gráfica 4.19b. Oxidar al recubrimiento de níquel electrolítico resulta de poco beneficio ya que el cambio de potencial es de apenas de 30 mV más positivo. Y con respecto a la salida de corriente, la oxidación es benéfica ya que disminuye el valor en un 50%, pasando de 0.31 a 0.14 ampere/cm², pero aun muy alejado de los valores del acero desnudo, observando que al oxidar el material sí se mejoran las propiedades protectoras pero debido a la gran cantidad de defectos superficiales el recubrimiento oxidado no puede proteger al acero de forma eficiente.

En la curva F de la figura 4.20, se muestra el comportamiento que exhibe el recubrimiento NiSputtOx, con zonas de transición en la parte anódica de la curva, las transiciones que se manifiestan pueden ser debidas a productos de corrosión formados en la superficie del recubrimiento del NiO_2 . Estas pasivaciones son comportamientos no esperados ya que en presencia de ácido sulfhídrico (pH=3) cabe esperar la formación de productos no protectores que sin embargo disminuyen la salida de corriente, tal vez por el volumen de producto más que por su naturaleza aislante. En el ramal anódico se presenta una primera zona activacional (A), seguida de una zona de transición activa-pasiva (B), posteriormente un crecimiento de producto de corrosión (C), para pasar a una zona de

pasivación por el producto de corrosión formado (D) y por último una zona trans-pasiva (E) que relaciona la evolución del oxígeno.

En la gráfica 4.21a se comparan y evalúan el comportamiento que presentan los depósitos electrolíticos, el NiElect. (-471 mV, curva C) y el NiElectOx (-400 mV, curva E) muestran casi el mismo trazado, teniendo prácticamente el mismo valor de salida de corriente, siendo seis veces mayor que el acero, lo que indica que la presencia del óxido en la superficie del recubrimiento no puede proteger las zonas llenas de poros y defectos superficiales.

Los valores de potencial de corrosión y de salida de corriente (fig. 4.21b) para las muestras obtenidas por espurreo catódico en su forma metálica (NiSputt) y en óxido (NiSputtOx) son comparables a los obtenidos en el NiBulk y el NiBulkOx, lo que nos lleva a deducir que los recubrimientos obtenidos por esta técnica son de una calidad superficial semejante al metal puro. Algo que podemos agregar es que el recubrimiento por espurreo catódico tolera una oxidación posterior sin dañar al recubrimiento.

El recubrimiento de NiBulkOx (curva G) presenta un incremento del valor del potencial de corrosión de 37 mV más positivo con respecto al NiBulk, indicando que el producto de corrosión podrá proteger al acero. La salida de corriente para el NiBulkOx es la segunda menor de todas las encontradas en este medio, lo cual debería ser evidencia más que suficiente para garantizar la protección en medio amargo.

Sumario

- El incremento de corriente en el NiElect se debe a la formación de un par galvánico entre el recubrimiento y el acero, por lo que el recubrimiento en vez de proteger al acero promoverá la corrosión, debido a las zonas sin recubrir.
- En contraste, el NiSputt disminuye la salida de corriente en un orden de magnitud con respecto al acero, por lo que se puede decir que está libre de imperfecciones.
- El NiElectOx manifiesta un aumento en la densidad de corriente y por ende se puede decir que el recubrimiento favorece la corrosión del material.

- Si el recubrimiento metálico electrolítico no es homogéneo la oxidación del níquel no podrá proteger al sustrato de la acción del ácido sulfhídrico.
- La ventaja que se observa en los depósitos por espurreo catódico es que presentan valores de densidad de corriente semejantes a los obtenidos por el NiBulkOx, indicando una buena calidad de los recubrimientos obtenidos.

4.3.2.3. NaCl 3% + H₂S saturado, pH=3

El último medio que se planteó se considera el más agresivo de los tres, consta de NaCl al 3% + H₂S, es un electrolito mixto rico en cloruros y ácido sulfhídrico, y con él se evalúa si el recubrimiento es capaz de proteger contra la corrosión de la acción conjunta del medio amargo.

Se hace la aclaración de que los valores de potencial de corrosión reportados en esta sección serán referidos con respecto al electrodo de platino, y si el lector desea emplear la escala de hidrógeno puede referirse a la tabla 4.9 para ver la conversión de los valores.

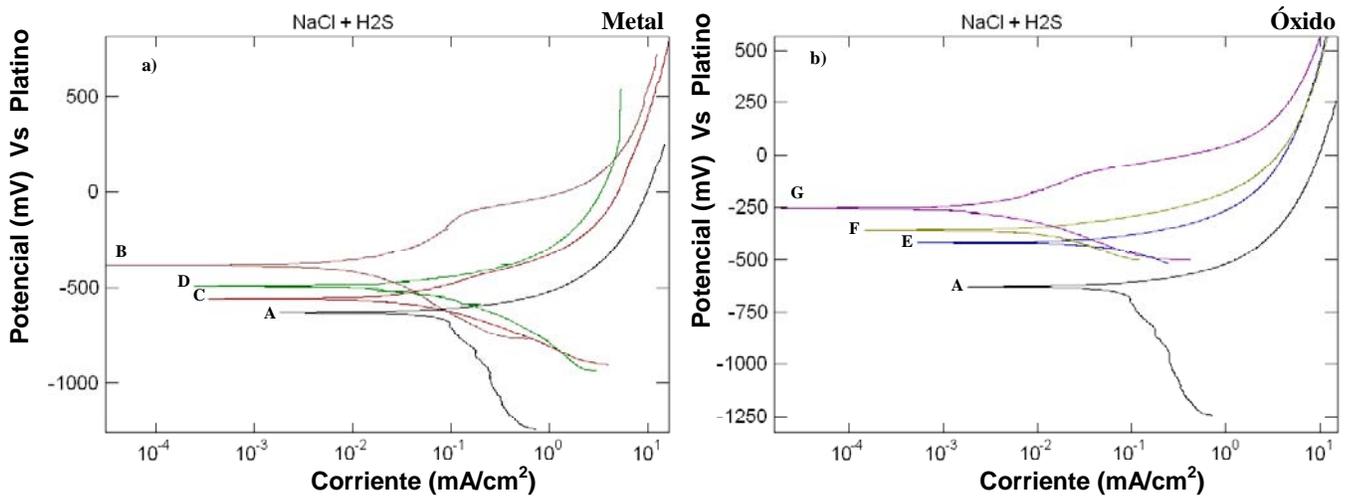


Figura 4.22. Curvas de polarización del : A) Acero, B) NiBulk, C) NiElect, D) NiSputt, E) NiElectOx, F) NiSputtOx, y G) NiBulkOx en NaCl al 3% + H₂S.

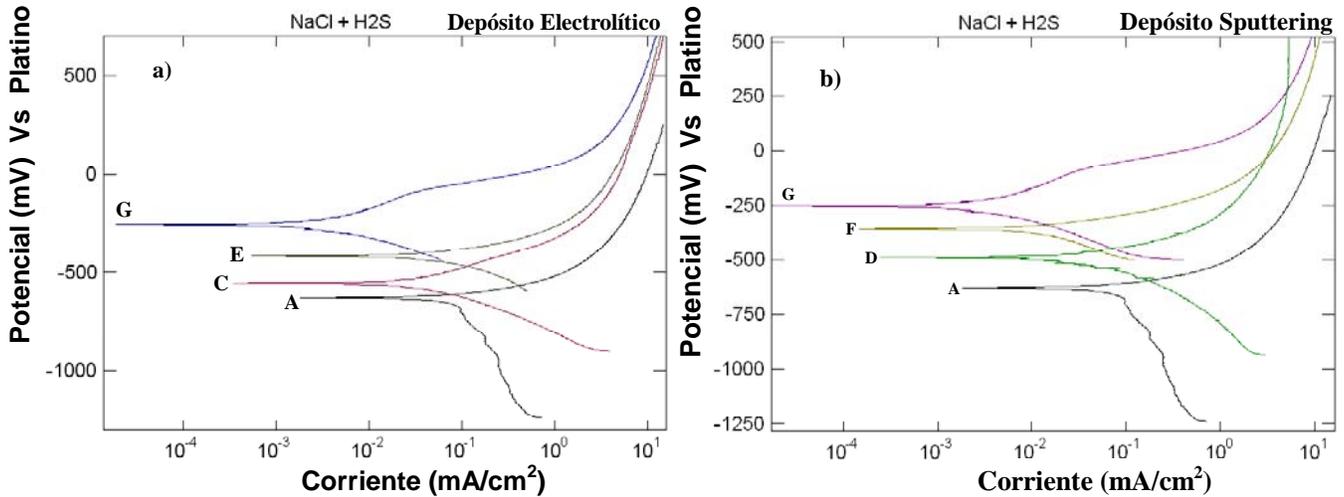


Figura 4.23. Curvas de polarización del: A) Acero, C) NiElect, D) NiSputt, E) NiElectOx, F) NiSputtOx, G) NiBulkOx en NaCl + H₂S al 3%.

A partir de los datos obtenido en las Cp, se realizó la tabla 4.9 para todos los depósitos.

Materiales	Potencial de Corrosión E (mV)	Densidad de Corriente (A/cm ²)
Acero	-628 vs Pt / -224 vs enh	0.08
NiBulk	-382 vs Pt / 22 vs enh	0.009
NiBulkOx	-253 vs Pt / 151 vs enh	0.003
NiElect	-555 vs Pt / -151 vs enh	0.05
NiElectOx	-415 vs Pt / -11 vs enh	0.06
NiSputt	-490 vs Pt / -86 vs enh	0.03
NiSputtOx	-357 vs Pt / 47 vs enh	0.01

Tabla 4.9. Presenta el potencial de corrosión y la densidad de corriente de los diferentes materiales expuestos en H₂S + NaCl.

En la gráfica 4.22a se muestran las Cp del NiBulk (-382 mV, curva B) y del acero (-628 mV, curva A), evidenciando una separación de 246 mV entre sus respectivos valores de potenciales de corrosión, lo que indica que el níquel por sí solo puede proteger al acero en este medio tan agresivo. Se observa que la diferencia de potenciales en este medio es similar a la que se presentó en el medio ácido, pero casi la mitad de la determinada en el medio clorurado, por lo que podría pensarse que el ataque es principalmente por el ácido sulfhídrico y no por los cloruros, pero esto se discutirá mejor a partir de los resultados de salida de corriente.

Al analizar las Cp del acero (curva A) y la del NiElect (-555 mV, curva C) se observa que entre ellas hay una separación de 73 mV, indicando una modificación superficial debida a la presencia del recubrimiento de níquel, el cual protege moderadamente al acero de la corrosión. Si ahora se compara el potencial de corrosión del NiSputt (-490 mV, curva D) respecto al acero, la diferencia entre ellos es de 138 mV, el incremento del potencial se puede acreditar a la calidad del recubrimiento que es más homogéneo y con menor cantidad de defectos superficiales que la obtenida electrolíticamente. En la parte anódica de las Cp C y D, no hay presencia de zonas de transición, solo activación. Por esto la presencia de corrosión por picaduras está descartada.

El valor de la densidad de corriente del NiElect (curva C) en la tabla 4.9 muestra una pequeña disminución (38%) respecto al acero (curva A), lo cual se puede atribuir a que el recubrimiento no es muy homogéneo, y que presenta una gran cantidad de defectos superficiales (poros, rupturas del recubrimiento, etc), protegiendo pobremente al acero. El recubrimiento de NiSputt (curva D) muestra una ligera disminución en su valor de densidad con respecto al obtenido por el NiElect, lo cual se traduce a que el recubrimiento de NiSputt protege mejor al acero (disminuye la salida de corriente del acero en 63%) aún cuando ambos valores son del mismo orden de magnitud.

En la figura 4.22b se analizan los diferentes óxidos de níquel. Se observa que la separación que existe entre la Cp del acero (curva A) y la del NiElectOx (-415 mV, curva E), es de 213 mV más noble. Es evidente que la presencia del óxido en el recubrimiento implica un incremento en el potencial de corrosión, que hará que proteja de la corrosión al acero. El recubrimiento de NiSputtOx (-357 mV, curva F) presenta un incremento en el valor del potencial de corrosión de 271 mV, que es más considerable que el ofrecido por el material electrolítico.

En la figura 4.23a se compara el comportamiento electroquímico de los depósitos electrolíticos del NiElect (-555 mV, curva C) y del NiElectOx (-415 mV, curva E); observando un incremento en el potencial de corrosión de 140 mV más positivos (noble) solo por la presencia del óxido de níquel (NiO_2). Al hacer el análisis de la densidad de

corriente se observa que el NiElect a este espesor protege mejor que el NiElectOx, ciertamente la diferencia entre ambos recubrimientos no es muy significativa, pero existe los suficientes indicios de que el recubrimiento no fue del todo homogéneo y presentó zonas sin recubrir. Pero aún así, ambos recubrimientos protegerán al acero de la corrosión.

La figura 4.23b compara los comportamientos electroquímicos de los depósitos obtenidos por espurreo catódico del NiSputt (-490 mV, curva D) y del NiSputtOx (-357 mV, curva F), donde se incrementa el valor de potencial en 133 mV más positivos, siendo casi el mismo incremento que se dio por la parte electrolítica solo por la formación del óxido. El recubrimiento de NiSputtOx presenta menores valores de densidad de corriente que el del NiSputt y del mismo acero, por lo que se puede afirmar que el recubrimiento oxidado es el que mejor protege al acero de la corrosión.

El NiBulkOx (-253 mV, curva G) presenta una separación de 375 mV respecto al acero, mostrando que por solo oxidar al metal se obtiene un incremento en el valor de potencial de corrosión significativo, siendo este el mayor valor de potencial positivo obtenido, pues está libre de cualquier defecto superficial. Ambos materiales de níquel masivos (NiBulk y NiBulkOx) presentan un decremento en el valor de la densidad de corriente de un orden de magnitud respecto al acero, siendo estos los que presentan las mejores condiciones protectoras contra la corrosión, ya que se disminuye de forma indirecta la velocidad de corrosión. Lo cual nos habla de que si el recubrimiento fuera homogéneo y libre de defectos, sí podría proteger al acero de este medio sin ningún problema.

Sumario

- Se observa que todos los depósitos para este medio presentan un ennoblecimiento de los valores de potencial de corrosión con respecto al acero.
- El valor de potencial de corrosión indica de manera indirecta que la superficie del depósito por sputtering es homogénea (no tiene gran cantidad de defectos superficiales que afecten el valor del potencial de reposo).

- El recubrimiento de níquel depositado mediante la técnica de espurreo catódico, resiste aceptablemente el proceso de formación al oxidación de la especie NiO_2 no afectando la intercara acero / níquel.
- El níquel como metal sí protege al acero al presentar un potencial de reposo más noble.
- Se debe cuidar la calidad del depósito de níquel para obtener un recubrimiento con la menor cantidad de defectos superficiales, y así poder evitar el promover o acelerar el proceso de corrosión del acero.
- Un óxido en presencia de una gran cantidad de poros de un mal recubrimiento promueve la formación de un potencial mixto entre el níquel, el acero y los productos de corrosión que se establecen, perjudicando irreparablemente cualquier acción de protección hacia al acero.

Sumario general

- El depósito NiSputtOx en los tres medios fue el que presentó el mejor comportamiento anticorrosivo, presentando la menor densidad de corriente de salida y el valor de potencial más alto de los recubrimientos.
- Los recubrimientos electrolíticos para este espesor en los tres medios se ven muy limitados por la cantidad de defectos superficiales que presentan, no logrando proteger aceptablemente al acero de la corrosión.
- Los medios más agresivos son los medio amargos ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$) presentando para la especie oxidada la mayor densidad de corriente.

4.3.3. Resistencia a la polarización (R_p)

Aunque la resistencia a la polarización (R_p) no es la técnica más adecuada para determinar velocidad de corrosión cuando el comportamiento electroquímico no es uniforme y existen zonas de pasivación, se ha utilizado en este trabajo para hacer una estimación del fenómeno. Ante la dificultad de determinar la velocidad de corrosión (V_{corr}) y debido a la relación inversa que existe entre la R_p y la densidad de corrosión

(i_{corr}) expresada en la ecuación de Stern Geary, ($R_p \propto \frac{1}{V_{\text{corr}}} \propto \frac{1}{i_{\text{corr}}}$) (reportada en la

sección 2.3.4), se decidió representar a la velocidad de corrosión como el inverso de la R_p . Los valores de R_p fueron obtenidos a partir de las curvas de polarización de la sección 4.5 en la inmediación del potencial de corrosión, las curvas fueron procesadas para obtener las pendientes del proceso anódico y catódico.

Los valores de R_p se reportan a continuación con el fin de poner de manifiesto el comportamiento de los diferentes recubrimientos de níquel utilizados para proteger al acero de la corrosión frente a los diferentes medios que se estudian en este trabajo.

4.3.3.1. NaCl al 3% en peso, pH=6

La figura 4.24 muestra que el comportamiento que tienen los recubrimientos electrolíticos está por debajo del que exhibe el acero, mientras que los obtenidos por *sputtering* se asemejan o superan a los que presenta el níquel puro.

Se puede observar en la figura 4.24 que la muestra NiElectOx no es una protección eficiente sobre el acero, lo que puede ser debido a la gran cantidad de poros presentes en la superficie del recubrimiento para estos espesores a los que se está trabajando.

Las muestras de NiSputt y NiSputtOx presentan un valor de R_p mayor al que presenta el níquel puro. Los depósitos obtenidos por espurreo catódico muestran un incremento de un orden de magnitud en el valor de la R_p con respecto a los obtenidos por la técnica de depósito electroquímico, dando de forma indirecta e inversamente proporcional una aproximación del valor de la velocidad de corrosión.

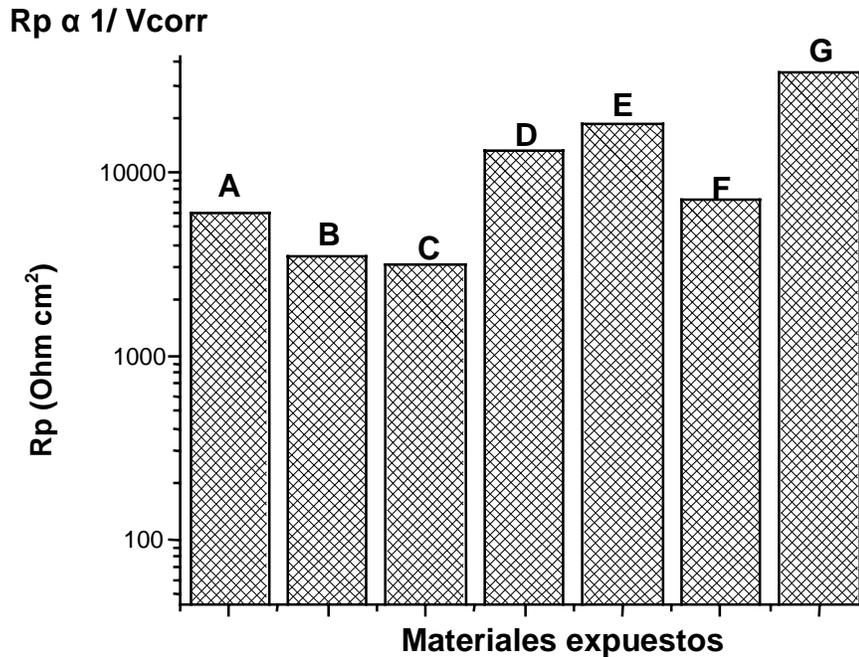


Figura 4.24. Comparación de los valores de Rp para: A) Acero, b) NiElect, c) NiElectOx, d)NiSputt, e)NiSputtOx , f) NiBulk, g) NiBulkOx. en NaCl al 3%.

De forma general se puede mencionar que la presencia de un óxido como barrera, frena o disminuye la interacción de los iones cloruro con respecto al acero, lo cual se debe a la calidad (adhesión, homogeneidad en el llenado del depósito) del recubrimiento.

El depósito por espurreo catódico es la técnica que brinda los mejores resultados anticorrosivos para evitar el efecto de los cloruros en el acero.

4.3.3.2 H₂S+H₂O, pH = 3

La siguiente figura muestra el comportamiento de la Rp para los diferentes recubrimientos de níquel utilizados para proteger al acero de la corrosión frente al medio amargo.

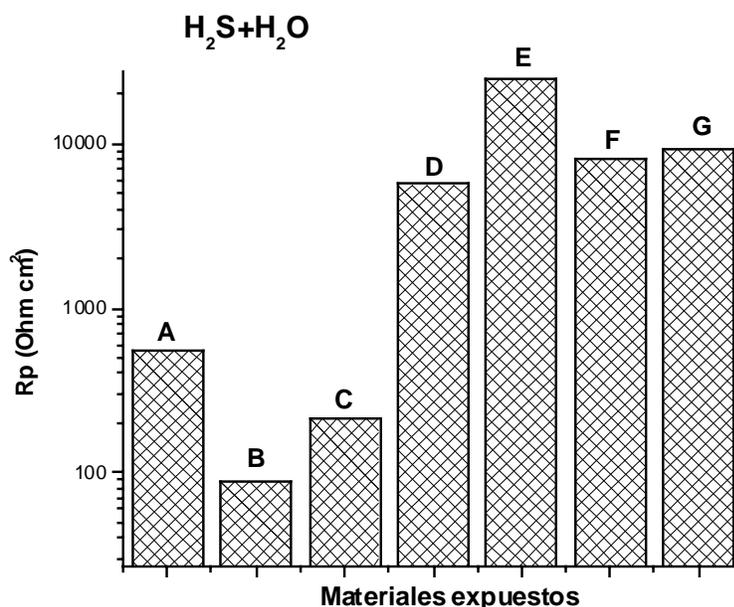


Figura 4.25. Comparación de los valores de Rp para: A) Acero, b) NiElect, c) NiElectOx, d) NiSputt, e) NiSputtOx, f) NiBulk, g) NiBulkOx. en H₂S+H₂O.

Se puede observar que los recubrimientos obtenidos por la vía electroquímica promueven la corrosión al presentar valores de Rp por debajo de los que tiene el acero, indicando que las heterogeneidades que tiene la película son importantes, debido a que permiten la interacción del electrolito con el acero, de tal modo que en vez de que el níquel sea protegido por el acero, el acero se sacrifica por el níquel, aumentando así la velocidad de corrosión en el material.

Se observa un cambio para los recubrimientos por espurreo catódico incrementando el valor de la Rp en un orden de magnitud con respecto al acero, lo que indica que el recubrimiento es muy homogéneo y libre de impurezas, de hecho se asemeja al valor encontrado en el NiBulk.

La presencia de la especie NiO₂ es positiva en la superficie del material, ya que tiende a inhibir la interacción entre el acero/níquel con el electrolito, protegiendo de esta manera al acero. La presencia del NiO₂ incrementa el valor de la Rp en un orden de

magnitud con respecto al acero y en el caso del NiSputtOx el incremento de magnitud del valor es de dos órdenes con respecto al acero.

4.3.3.3. NaCl + H₂S, pH = 3

En la figura 4.26 se muestra el comportamiento de los valores de Rp para los diferentes recubrimientos de níquel frente al medio más agresivo, que es el H₂S+NaCl.

Para este medio se puede observar que los recubrimientos obtenidos por la vía electroquímica no sufren un ataque tan agresivo como el que se observa en el medio amargo sin cloruros, presentando el recubrimiento de níquel electrolítico oxidado una pequeña protección contra la corrosión, la cual se puede apreciar en el valor de Rp para estos depósitos.

El comportamiento que presenta la Rp de los diferentes recubrimientos en este medio es casi ideal, ya que el incremento de la Rp es una función directa de la calidad y la pureza del material. Los resultados obtenidos para los diferentes depósitos muestran un orden lógico con respecto a la calidad de los recubrimientos, presentándose de la siguiente manera: el acero, NiElect y NiElectOx, NiSputt y NiSputtOx, y por último el metal puro NiBulk y NiBulkOx.

Se observa que la presencia del NiO₂ en las diferentes presentaciones tiende a incrementar el valor de la Rp. Los depósitos que tienen los mejores valores de Rp son los obtenidos por espurreo catódico llegando a incrementarse un orden la magnitud con respecto al acero y en el caso del metal Ni y NiO₂ bulk el incremento es de dos órdenes con respecto al acero.

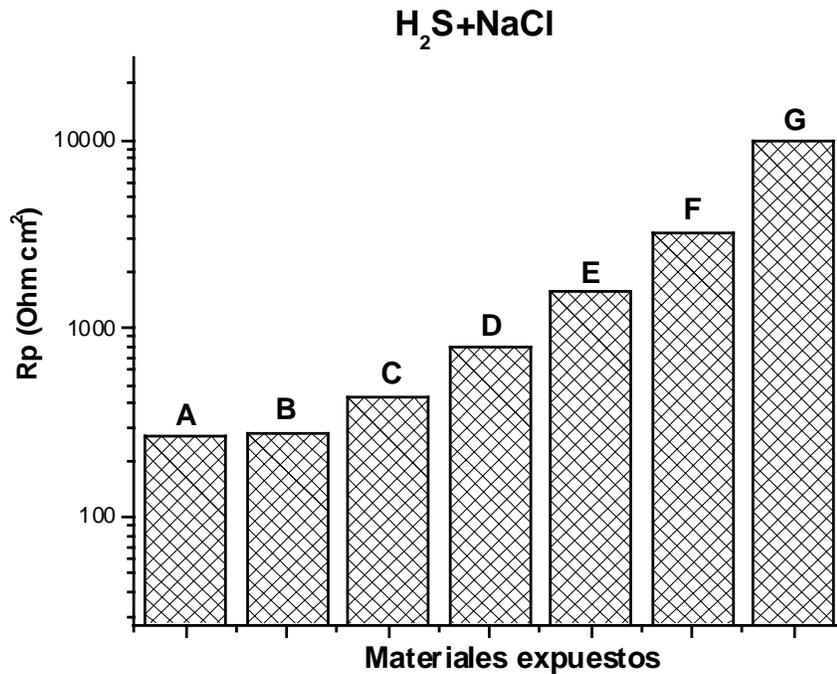


Figura 4.26. Comparación de los valores de Rp para: A) Acero, b) NiElect, c) NiElectOx, d)NiSputt, e)NiSputtOx , f) NiBulk, g) NiBulkOx. en H₂S+NaCl.

Sumario general

- El valor más alto de Rp se encuentra en presencia de cloruros, independientemente del material del cual se trate, lo que equivaldría a decir que la velocidad de corrosión más baja se encuentra en presencia de cloruros, sin embargo hay que recordar que cuando se presenta ataque localizado, esta técnica no es la más adecuada para evaluarlo.
- El níquel electroquímico en su forma metálica y oxidada, sólo es capaz de proteger al acero en contacto con el medio NaCl +H₂S, en los demás medios la protección que brindan estos materiales es pobre.
- Los depósitos por espurreo catódico son los que presentan los mejores comportamientos anticorrosivos en los tres medios.
- La presencia del óxido de níquel en la superficie del recubrimiento en los tres medios siempre es positiva para la protección de la corrosión.

4.3.3.4. Comparación de los valores de resistencia a la polarización en los tres medios

A continuación se presentan la gráfica (fig. 4.26a) de la resistencia a la polarización y se comparan con los tres electrolitos.

Se analiza la figura 4.26a, se observa que los valores más altos de R_p se encuentran en el medio clorado, los valores de R_p menores se presentan en el medio rico en sulfhídrico, teniendo como valores intermedios a los materiales expuestos al medio combinado, lo cual coincide con el comportamiento del potencial para este último medio. La conclusión que se podría obtener a simple vista es que la velocidad de corrosión en cloruros es más baja que en los demás medios, pero no hay que olvidar que dada la adsorción de cloruros en la superficie metálica las posibilidades de presencia de corrosión localizada son altas y esta técnica no es la más adecuada para evaluar este ataque, sirviendo solamente como indicativo de la susceptibilidad a sufrir ataque corrosivo.

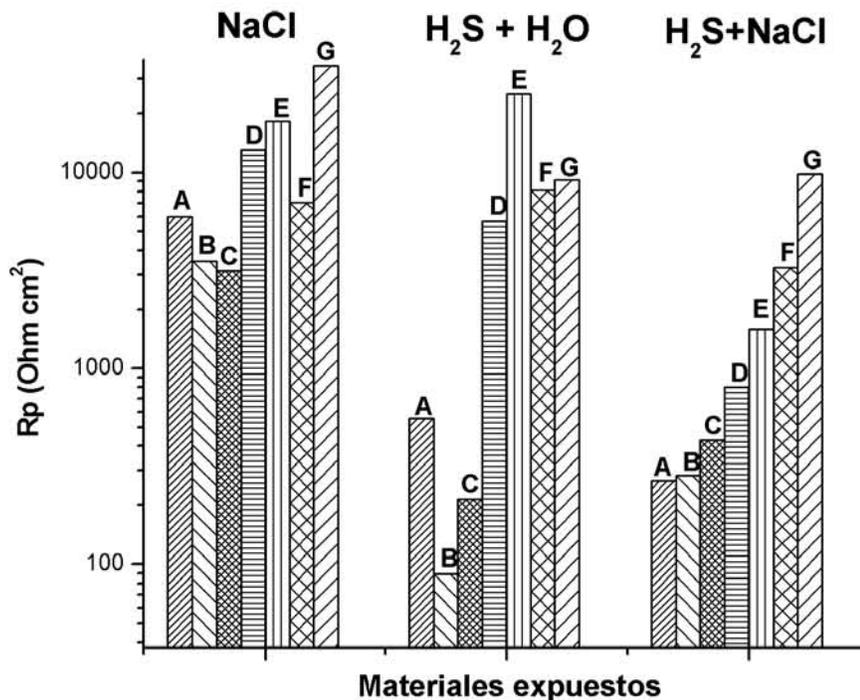


Figura 4.26a. Variación de los valores de la resistencia a la polarización para: A) Acero, b) NiElect, c) NiElectOx, d)NiSputt ,e)NiSputtOx , f) NiBulk, g) NiBulkOx, en los tres diferentes medios.

Es importante señalar que el análisis basado solamente en el potencial de reposo puede llevar a errores, ya que se trata de una magnitud termodinámica y no aporta información sobre el proceso, mientras que la R_p aporta mayor de información a pesar de no ser la técnica más adecuada para esta evaluación.

4.3.4. Técnica de Polarización Cíclica

Los resultados serán graficados de la siguiente manera, presentándose como: “Potencial vs log Corriente”. El estudio se realizó para los tres electrolitos que se han considerado con anterioridad.

Se realizó para todas las muestras un solo ciclo de polarización cíclica, con una velocidad de barrido de 60 mV/min, esta velocidad es la misma que se utilizó para la prueba de curva de polarización tomando el mismo criterio que se discutió en la sección 4.5. Los sobre potenciales inicial y final que se aplican son -500 a 1200 mV (respectivamente) para todas las muestras. Todos los valores de potencial que son reportados a continuación están medidos con respecto al electrodo de platino.

4.3.4.1. NaCl al 3% en peso, pH = 6

A continuación se muestran las curvas de polarización cíclicas en cloruros, evaluando el comportamiento electroquímico de los materiales.

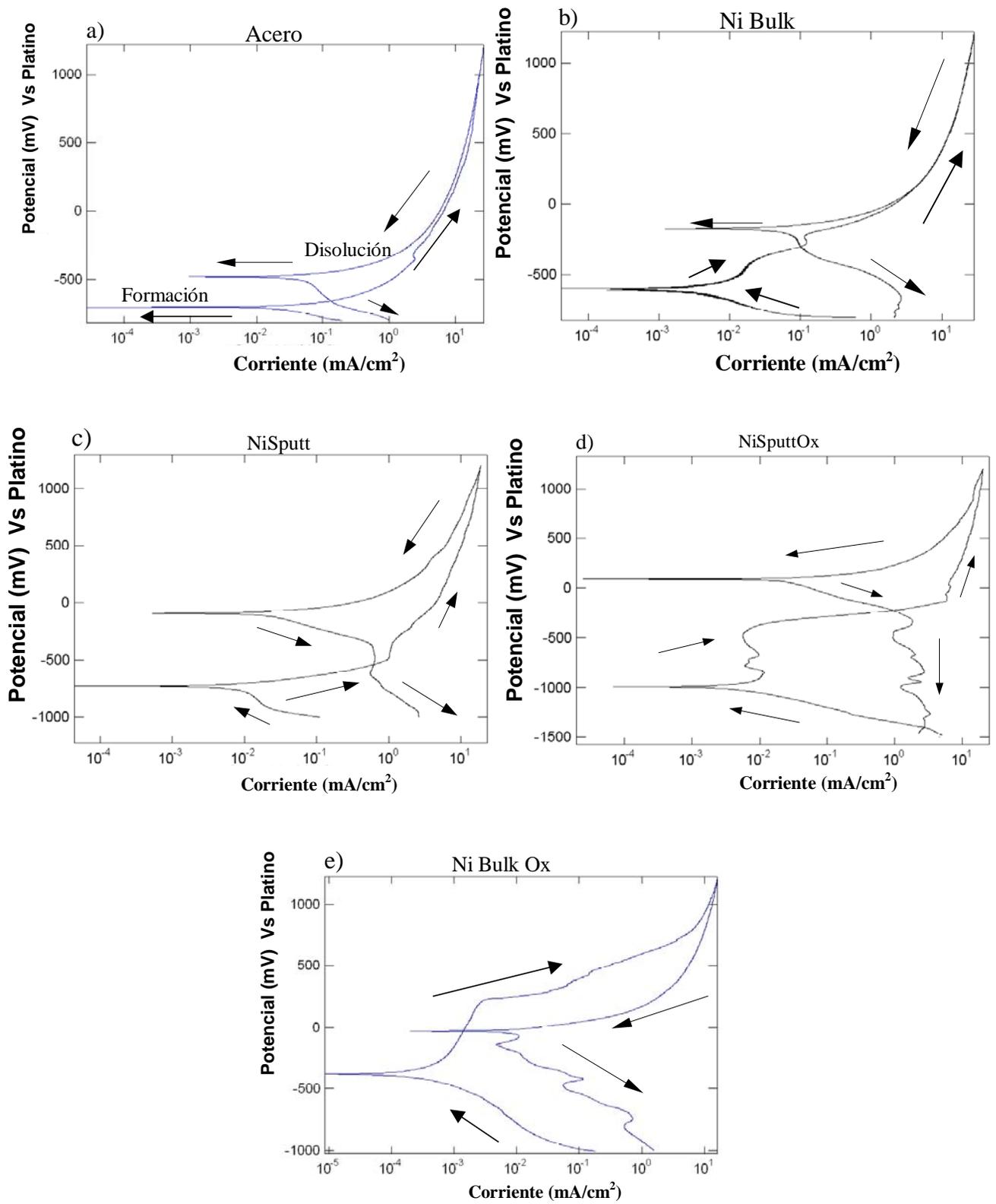


Figura 4.27. Curvas de polarización cíclica del a) Acero, b) NiBulk, c) NiSputt, d) NiSputtOx, y el e) NiBulkOx en NaCl al 3%.

En la gráfica 4.27a se muestra el comportamiento del acero en la etapa de **formación** (conocida como ramal anódico) de algún producto de oxidación a un valor de potencial de -353 mV, la siguiente zona que aparece es el desprendimiento del oxígeno. Posteriormente en la línea en la etapa de **disolución** (conocida como ramal catódico), cruza por la zona de pasivación de la primera etapa (formación), la cual indica que el producto formado es pasivante. Además se observa que el comportamiento de la Cpc no es reversible, al no coincidir el valor de los potenciales de corrosión de las etapas de inicio (formación) y final (disolución), habiendo una diferencia entre ellas de 221 mV.

La gráfica 4.27b muestra la curva de polarización del níquel bulk. En la etapa de formación de la curva del ramal anódico se muestra un potencial primario de pasivación [54], iniciando en un potencial de -617 mV y finalizando en -175 mV. Para este caso la diferencia de potenciales no es tan grande, lo que indica que el producto que se formó en la superficie se puede disolver. Posteriormente se llega a la zona de desprendimiento del oxígeno, y a la etapa de disolución de la curva, la línea de retorno no cruza por la curva de ida, sino que se regresa con un decremento en la densidad de corriente, indicando que el material formado no conduce fácilmente la corriente, por lo que la interacción entre la nueva superficie con los electrones o iones del electrolito disminuye, comportándose como un aislante, de hecho la zona de pasivación en la primera etapa (etapa de formación), no se ve que se reduzca durante la etapa de disolución, por lo que el producto que se formó no se pudo disolver. Comparando los potenciales de inicio (formación) y el final (disolución) de cada etapa, no presentan el mismo valor de potencial, y la diferencia entre ellas es de 82 mV, por lo que el material inicial después de haberse realizado las pruebas electroquímicas fue modificado superficialmente, y las reacciones químicas que se involucran no son reversibles. También se observa que la línea de disolución tiene un decremento en la densidad de corriente, indicando de manera solo visual que habrá una disminución en la velocidad de corrosión por la presencia de ese producto formado.

La gráfica 4.27c es la curva de polarización del acero níquel depositado por sputtering, en la etapa del ramal anódico se presenta la formación de al menos un producto de oxidación. El óxido formado se encuentra situado a un valor de potencial que va desde -

488 mV hasta -215 mV, posteriormente se tiene un segundo producto formado entre los valores de -215 mV a -100 mV, y se termina con una zona de desprendimiento del oxígeno. La etapa de disolución de la curva presenta densidades de corriente menores a las que se presenta en el proceso de formación, este decremento en la corriente indica que el producto de oxidación que se forma es estable, y que no se le da el tiempo o las condiciones requeridas para que se pueda disolver nuevamente. Al comparar los potenciales de reposo para cada proceso electroquímico se tiene que el valor que presenta de formación es de -729 mV y el de disolución es de -92 mV, teniendo una diferencia del valor del potencial entre ellos de 637 mV, lo cual posiblemente se deba a la presencia de un producto de oxidación lo bastante estable que no se disuelve de manera reversible.

La gráfica 4.27d del NiSputtOx en la etapa del ramal anódico se presenta la formación de varios producto de oxidación. El primer óxido formado se encuentra situado a un valor de potencial que va desde -846 mV hasta -744 mV, el segundo producto de oxidación formado se encuentra entre los valores comprendidos entre -744 mV y -673 mV, el tercer producto está ubicado entre -673 mV y -127 mV, el cuarto producto está entre -127 mV y -90 mV, el quinto producto se encuentra entre -90 mV y 10 mV, el sexto se ubica entre 10 mV y 288 mV, y termina con una zona de desprendimiento de oxígeno. Los seis óxidos que se formaron no son únicamente del níquel, sino que también aparecen productos de oxidación (el análisis se realiza en el anexo 3) durante el proceso de disolución. Como se presenta en la muestra de Acero-Níquel, la etapa de disolución de la CPC muestra densidades de corriente menores a las que se obtienen durante el proceso de formación, el decremento en la corriente indica que el producto de oxidación que se forma es estable y que no tiene el tiempo para que se pueda disolver nuevamente. Al comparar los potenciales de reposo para cada proceso electroquímico se observa que el valor de formación es de -993 mV y el de disolución de 87 mV, teniendo una diferencia entre ellos de 1080 mV, indicando que la presencia de uno o varios productos de oxidación son lo bastante estables para no disolverse.

La gráfica 4.27e del NiBulkOx en la etapa del ramal anódico de la Cp presenta la formación de un producto de oxidación. El producto que se formó no define de manera

visible su comienzo, solo su final, el cual se encuentra situado a un valor de potencial de 223 mV, donde cambia la pendiente drásticamente y culminando con el desprendimiento de oxígeno. En la etapa de disolución (regreso) se presentan densidades de corriente mayores a las que se obtienen en el proceso de formación, el incremento en la corriente indica que el producto de oxidación presenta una mayor área superficial que interactúa con el electrolito, permitiendo liberar o conducir una mayor cantidad de corriente al material.

El potencial de reposo cruza por la zona pasiva del ramal anódico, indicando que el producto de corrosión es también pasivante, en el ramal catódico de la curva de disolución se observa la presencia de la reducción de los óxidos que se formaron, los cuales se presentan al primer óxido situado a un valor de potencial que va desde -77 mV hasta -210 mV, el segundo producto de oxidación formado se encuentra entre los valores comprendidos entre -210 mV y -367 mV, el tercer producto está ubicado entre -367 mV y -419 mV, el cuarto producto está entre -419 mV y -743 mV, el quinto producto se localiza entre -743 mV y -986 mV.

Comparando los potenciales de reposo para cada proceso electroquímico se presenta un valor de formación de -379 mV y el de disolución de -31 mV, teniendo una diferencia entre ellos de 348 mV, lo cual se debe a la presencia de uno o varios productos de oxidación lo bastante estables que no se disolvieron por completo, característico de un proceso no reversible.

4.3.4.2. Cp cíclica en H₂O + H₂S saturado

Posteriormente se caracterizó los diferentes recubrimientos de níquel pero ahora empleando como electrolito al H₂O + H₂S saturado (pH=3) en las condiciones planteadas con anterioridad.

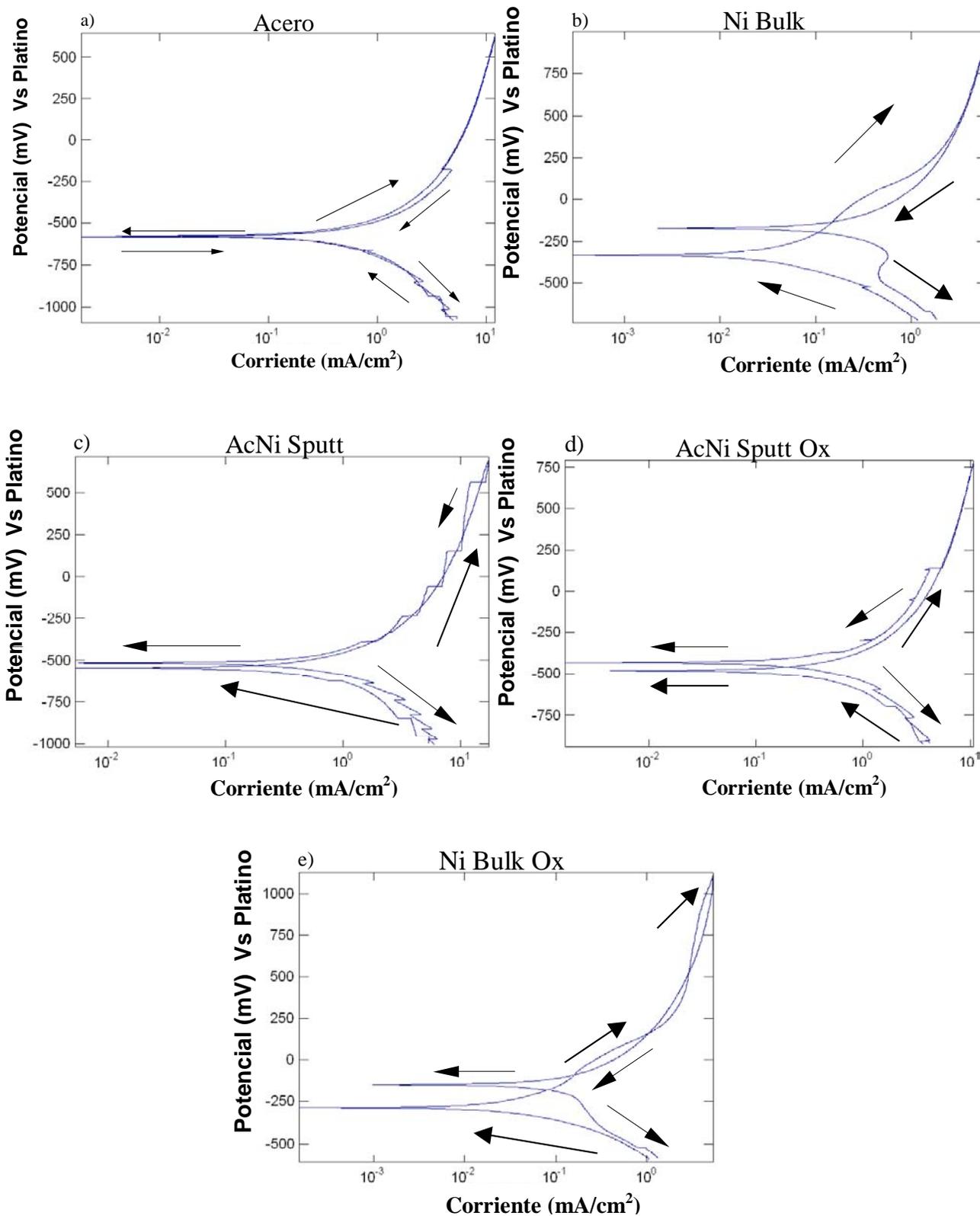


Figura 4.28. Curvas de polarización cíclica del a) Acero, b) NiBulk, c) NiSputt, d) NiSputtOx y el e) NiBulkOx en $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{Sat})}$.

La gráfica 4.28a muestra la curva del acero en la etapa de formación (ida), el ramal anódico presenta una zona de desprendimiento del oxígeno, y no hay presencia de productos de corrosión o de oxidación. En la etapa de disolución (regreso) ramal catódico, la curva se empalma con la línea de formación, indicando que el producto que se forma en este electrolito se reduce con la misma facilidad con que se forma, al comparar los valores de los potenciales de inicio (-575 mV, formación) y el final (-579 mV, reducción) se comprueba que la diferencia entre los valores de potencial es de 4 mV, prácticamente es el mismo potencial, con lo que se concluye que el material inicial no fue modificando electroquímicamente en su superficie, y que las reacciones químicas que se presentan en este proceso son reversibles.

En la curva del NiBulk mostrada en la gráfica 4.28b su ramal anódico presenta la formación de al menos un producto de oxidación, manifestado una pequeña cresta durante el proceso de formación y termina con la zona de desprendimiento de oxígeno. Para la etapa de disolución, la línea de la Cp cruza por la zona de pasivación en la etapa de formación, indicando que el producto formado es pasivante. Además de que en la línea de regreso se presentan densidades de corriente mayores a las del proceso de formación, este incremento en la corriente muestra que el material conduce más por tener mayor área en la superficie, donde el producto de oxidación que se forma expone mayor cantidad de material al electrolito.

Para la etapa de disolución, la línea de la curva de polarización exhibe de manera contundente la reducción del producto de oxidación mencionado en el ramal anódico. Este producto se encuentra definido entre los valores de potencial que van desde -337 mV hasta -665 mV.

Al comparar los potenciales de reposo en el proceso electroquímico se tiene que el valor de formación es de -334 mV y el de disolución de -171 mV, la diferencia de los potenciales es de 163 mV, proponiendo que la diferencia que hay entre ellos se deberá a la presencia de un producto de oxidación lo bastante estable, el cual no se disuelve completamente, siendo no reversible.

La gráfica 4.28c muestra en la etapa de formación de la Cp del NiSputt en su ramal anódico, no presenta ningún indicio de formación de productos de oxidación, el proceso termina con desprendimiento de oxígeno. En la etapa de disolución, la Cp presenta un valor de potencial de formación de -545 mV y de disolución es de -513 mV, teniendo una diferencia entre ellos de 32 mV; la diferencia entre ellos es mínima y se puede considerar que la superficie del recubrimiento no sufre una modificación de manera sustancial. La gráfica muestra que es un proceso completamente reversible. Haciendo la comparación con el acero, la diferencia entre ambos materiales es un incremento en el potencial de tan solo 34 mV, una diferencia pobre pero que existe.

La gráfica 4.28d del NiSputtOx muestra que la Cp expresa un proceso activacional en todo momento, en la etapa de formación (ida) de la Cp para su ramal anódico se presenta la formación de un producto de oxidación de manera poco visible y el proceso se termina con el desprendimiento de oxígeno. El producto de oxidación no es fácil de identificar por presentar la muestra una oxidación anterior al de la Cpc, el producto de oxidación solo se puede apreciar en la curva de disolución (regreso).

En el proceso de disolución (regreso) no se presenta una alteración significativa entre la densidades de corriente que se presentan durante ambos procesos (formación y disolución). El valor de potencial de formación es de -482 mV y el de disolución es de -432 mV, teniendo entre ellos una diferencia de 50 mV, indicando que el producto de oxidación formado no es el mismo del que se reduce, siendo éste un proceso no reversible.

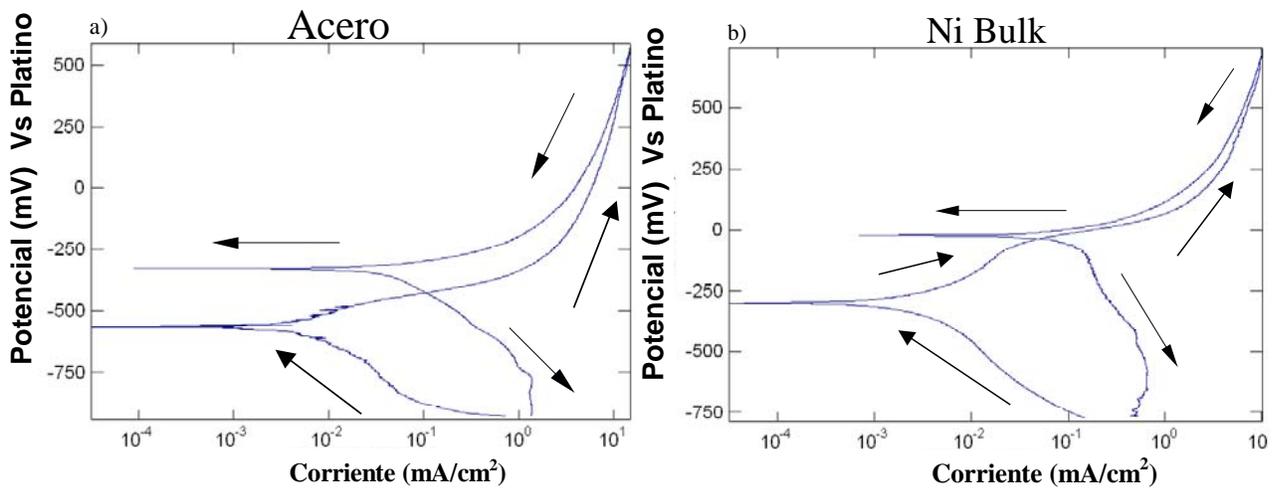
En la gráfica 4.28e, de la etapa de formación de la Cp del NiBulkOx en su ramal anódico, se presenta al menos un producto de oxidación, el comportamiento mostrado es casi idéntico al del NiBulk, solo aparece una pequeña cresta durante el ramal anódico, después el proceso termina con desprendimiento de oxígeno. En la etapa de disolución la línea de la Cp cruza por la zona de pasivación en la etapa formación en dos ocasiones, indicando que el producto formado se pasiva, y luego se activa, para que al final se

vuelva a pasivar, teniendo un producto de oxidación pasivante al final del proceso electroquímico.

Para la Cp de disolución se presentan densidades de corriente menores a las del proceso de formación, este decremento en la corriente indica que el material conduce más por tener mayor área en la superficie, pues el producto de oxidación que se forma expone mayor cantidad de material al electrolito. Al comparar los potenciales de reposo para cada proceso electroquímico el valor de formación que presenta es de -146 mV y el de disolución es de -286 mV, la diferencia entre los potenciales es de 140 mV, lo cual se puede deber a la presencia de un producto de oxidación estable que no se disuelve de manera completa, cosa que no se aprecia en los recubrimientos por sputtering.

4.3.4.3. NaCl + H₂S saturado, pH = 3

Posteriormente se empleó NaCl 3% en peso, con H₂S saturado (pH=3) en las condiciones planteadas, se piensa que éste electrolito es el más agresivo por la presencia de los cloruros y del azufre en el mismo medio.



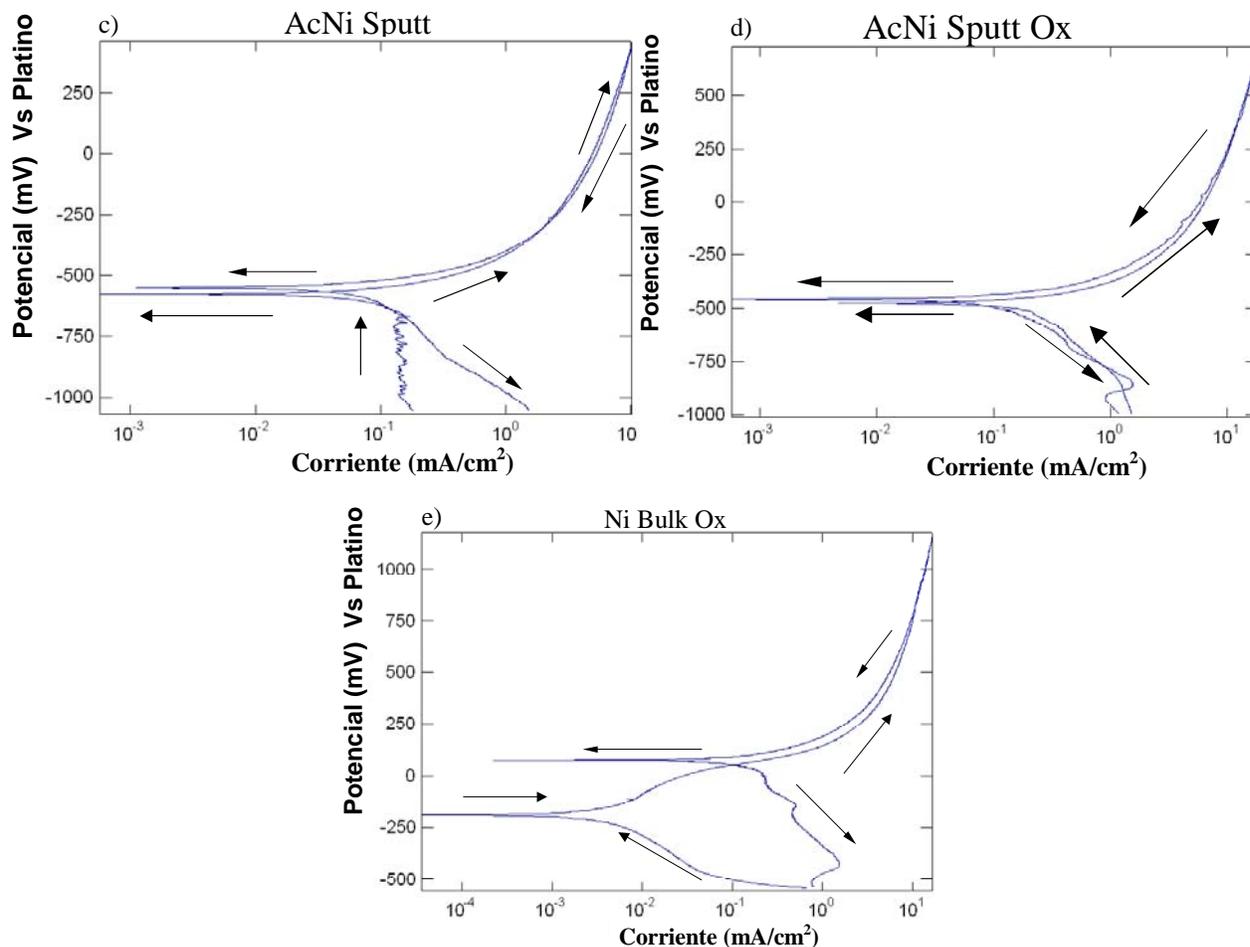


Figura 4.29. Curvas de polarización cíclica del a) Acero, b) NiBulk, c) NiSputt, d) NiSputtOx y el e) NiBulkOx en $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{Sat})}$.

La curva del acero mostrada en la gráfica 4.29a para la etapa de formación (ida) de la Cp, en el ramal catódico se presentan pequeñas variaciones en los valores de potencial al acercarse al potencial de corrosión, estas señales indican que hay un efecto de rompimiento de una película pasivante, el cual puede ser observado por el efecto de los cloruros presentes en el medio, exhibiendo un efecto clásico de rompimiento de una película pasivante o un producto de corrosión no permeable presente en la superficie de la muestra. Para la parte anódica se presenta una zona de rompimiento de una película oxidada con la misma magnitud a la que se redujo primeramente. Ahora en la etapa de disolución (regreso), la curva atraviesa por la parte de pasivación, obteniendo un producto más positivo por el efecto que se describe de que el óxido obtenido no se redissuelve del todo y conforme se va alejando de la línea de formación, el producto que se

forma de este electrolito no se reduce con la misma facilidad con que se forma, al comparar los valores del potencial de inicio (-565 mV, formación) y el final (-328 mV, reducción), presentando entre ellos una diferencia de 238 mV, indicando la presencia de un producto de oxidación estable, que no se disuelve durante el regreso de la curva de disolución, concluyendo que las reacciones químicas que se involucran en este proceso son irreversibles.

La gráfica 4.29b del NiBulk, compara los dos potenciales de corrosión para cada proceso electroquímico presentes en la curva de polarización cíclica, el valor del potencial de formación es de -300 mV y el de disolución de -22 mV, la diferencia entre estos es de 278 mV, el incremento pudiera ser debido a la presencia de un producto de oxidación lo bastante estable que no se disuelve de manera completa y no es reversible.

La formación de esta especie se observa en la curva de polarización del ramal anódico presentando un cambio de pendiente en la cresta con un valor de potencial de -50 mV, e indica la formación de del producto de oxidación, y termina con el desprendimiento de oxígeno. Para la etapa de disolución (regreso) la C_p cruza a la C_p anterior durante el nuevo proceso de reducción por la parte pasivante, indicando la presencia de un producto pasivo.

La curva de regreso presenta densidades de corriente mayores a las que se observan en el proceso de formación, éste incremento en la corriente muestra que el material tenderá a conducir mayor numero de electrones, lo cual puede ser posible al presentar una mayor área de superficie de contacto, pues el producto de oxidación que se forma expone una mayor cantidad de material hacia el electrolito, aún cuando el potencial que se tiene sea positivo. Para la etapa de disolución en el ramal anódico la línea de la C_p exhibe una reducción de por lo menos dos productos de oxidación que se forman, y que no se había mencionado con anterioridad apareciendo éstos a valores de potencial de -111 mV y el otro en -411 mV. Indicando que el proceso de oxidación fue muy rápido, no permitiendo que los demás productos de oxidación en la superficie no se disolvieran.

La gráfica 4.29c del NiSputt en la etapa formación de su ramal catódico presenta un proceso de rompimiento de película pasivante, la cual se observa que no es muy compacta pues al final esta cede presentando el potencial de corrosión con un valor de -575 mV, y termina con el desprendimiento de oxígeno.

En la etapa de disolución, la Cp cruza por la zona de pasivación en su ramal anódico, pero no hay un cambio muy notorio en el valor del potencial de corrosión el cual es de -550 mV, presentando una diferencia entre ellos de 25 mV, lo que indica que el producto u óxido que se formó no es muy estable ya que se vuelve a re-disolver al pasarse nuevamente a la zona activacional. Las densidades de corriente que se presentan en los procesos de formación y de disolución para el proceso electroquímico son casi las mismas, no presentando gran alteración superficial.

La gráfica 4.29d del NiSputtOx en la etapa de formación del ramal anódico no muestra claramente la formación de un producto de oxidación y finaliza el proceso con el desprendimiento de oxígeno. En la etapa de disolución de la Cp, la línea cruza por la zona de pasivación en la etapa de formación, indicando que el producto u óxido que se formó es pasivante, pero no estable ya que se vuelve a re-disolver.

La diferencia entre los potenciales de corrosión en la etapa de disolución, presenta un valor de potencial de -475 mV y el de disolución es de -455 mV, se puede considerar que el recubrimiento al ser oxidado sufre una modificación superficial dentro del rango que se espera que brinda el níquel, aumentando el valor del potencial a valores más positivos, para este caso 20 mV. Observando que el óxido formado sobre la superficie se disuelve casi en toda su totalidad. Por otro lado la densidad de corriente que se presenta en el proceso de formación y de disolución es el mismo y no presenta modificaciones superficiales importantes.

En la gráfica 4.29e el NiBulkOx se obtiene el valor del potencial de formación que es de -190 mV y el de disolución es de 73 mV, la diferencia entre ellos es de 117 mV, se cree que es debida a la presencia de un producto de oxidación lo bastante estable el cual no se

llega a disolver de manera completa, siendo un proceso no reversible. Esto no se aprecia en los recubrimientos por sputtering donde el producto de oxidación es reversible en su totalidad.

La curva del níquel masivo oxidado (NiO_2) de la etapa de formación (ida) en el ramal anódico presenta la presencia de un producto de oxidación, el cual no se define claramente en la gráfica, solo aparece una pequeña cresta la cual se ubica a un valor de 35 mV, después el proceso termina con el desprendimiento de oxígeno. Para la etapa de disolución (regreso), la línea de la curva de polarización cruza por la zona de pasivación de la primera etapa (formación) en varias ocasiones, indicando que el producto formado es pasivante.

En la línea de regreso se presentan densidades de corriente mayores a las que se presenta en el proceso de formación, el incremento puede indicar que el material va a poder conducir más carga y por ende la velocidad de corrosión aumentara. También en la etapa de disolución se exhiben de manera más contundente diversas reducciones al menos de tres productos de oxidación que no se apreciaron en la curva de formación.

Sumario general

- Se observa que en los tres medios el óxido de níquel masivo forma productos de corrosión estables que no se reducen fácilmente, y el potencial de corrosión del material (en el ramal catódico) tiende a valores más positivos, modificando al material para poder proteger de la corrosión al acero.

4.3.5. Técnica de Impedancia Electroquímica

Los resultados que se obtuvieron por espectroscopía de impedancia, se reportan a continuación como diagramas de Nyquist, Bode y ángulo de fase. Las condiciones en las que se trabajó fueron: una frecuencia inicial de 30000 Hz y una final de 0.01 Hz, con amplitud de señal de 10 mV RMS y 60 lecturas por prueba. Aunque las pruebas se

realizaron hasta 10 mHz, solamente se reportan hasta 100 mHz, ya que por limitaciones técnicas no hay certidumbre en la última década de frecuencia. Las pruebas se realizaron con los tres electrolitos. Todas las pruebas realizadas emplearon electrodos de platino como auxiliar y referencia.

4.3.5.1. NaCl al 3% en peso, pH = 6

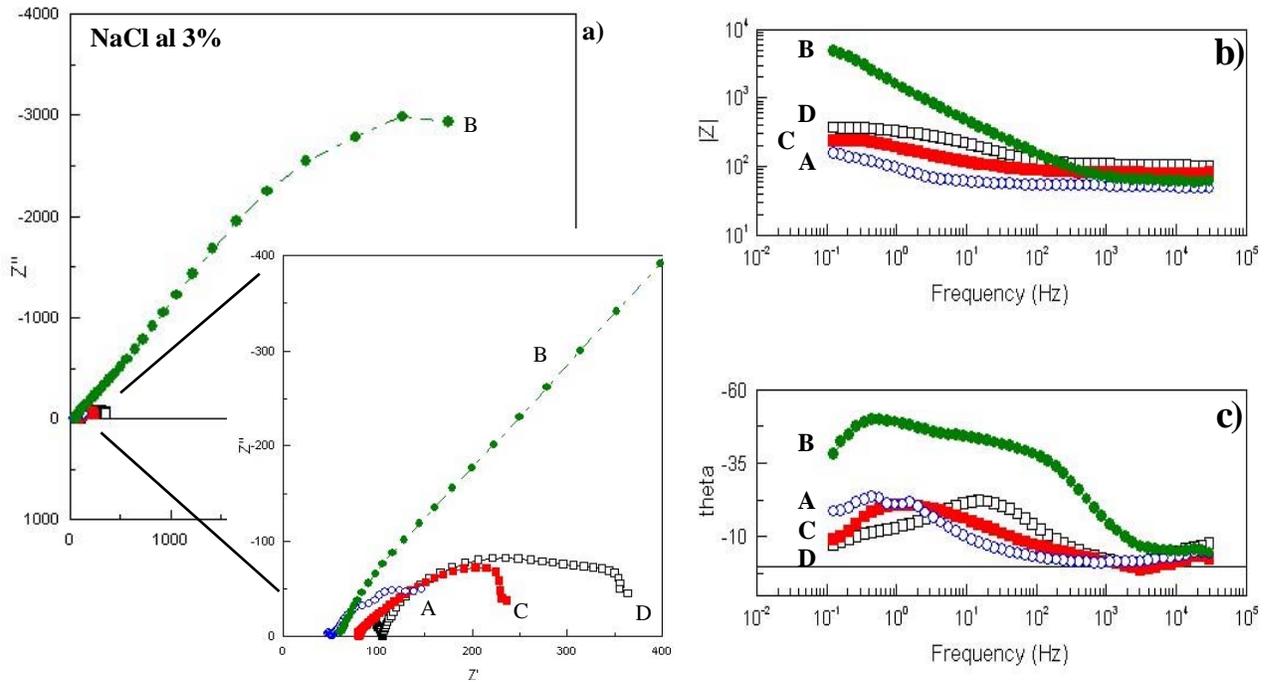


Figura 4.30. Diagramas de: a) Nyquist, b) Bode y c) ángulo de fase en NaCl al 3%, con los diferentes materiales: A) Acero, B) NiBulk, C) NiElect, D) NiSputt.

En la figura 4.30a se muestra el comportamiento correspondiente al NiBulk, su curva es resistiva- capacitiva, mientras que para el resto de los recubrimientos de Ni y el acero se presenta un comportamiento similar pero de menor magnitud en la resistencia de transferencia de carga que presentan en ese medio. De los recubrimientos el mejor es el NiSputt, aunque los valores de impedancia no se encuentran muy por arriba de los del níquel electrolítico.

En el diagrama de Bode (4.30b) se muestra que a bajas frecuencias el mayor valor en el módulo de impedancia es el Ni Bulk seguido del Ni Sputtering, lo que indica que el recubrimiento por espurreo catódico presenta la mejor opción de protección con respecto

al recubrimiento electrolítico. Sin embargo, el módulo de la impedancia indica que aún dista casi un orden de magnitud el NiBulk con respecto a los demás materiales.

En el diagrama de ángulo de fase (4.30c) el NiBulk presenta varias etapas del mecanismo de corrosión durante el proceso electroquímico, lo que indica que los recubrimientos podrán presentar al menos uno de los comportamientos del NiBulk. Es importante mencionar que el recubrimiento que se asemeja al ángulo de fase del acero es el níquel electrolítico, indicando que existen importantes deficiencias en el recubrimiento.

En la figura 4.31a el diagrama de Nyquist muestra el comportamiento de los óxidos metálicos de los recubrimientos de níquel, donde el NiBulkOx presenta claramente una constante de tiempo en frecuencias intermedias, asociado con la presencia del óxido de níquel. En baja frecuencia pareciera presentarse el inicio de un segundo semicírculo con base en el ángulo de fase (fig. 4.31c), sin embargo en el diagrama de módulo de impedancia (fig. 4.31b) no se nota cambio en la pendiente (el NiBulkOx presenta un orden de magnitud por arriba de los recubrimientos de níquel oxidados en baja frecuencia). En el diagrama de Nyquist este cambio en el ángulo de fase se refleja en una inflexión en baja frecuencia que parece indicar el inicio de un proceso difusional, pero hay muy pocos puntos para poder llegar a esta conclusión.

Con respecto al resto de los resultados, los recubrimientos oxidados (fig. 4.31) ofrecen una mejor protección por sí solos ya que sus impedancias aumentaron casi un orden de magnitud comparadas con el acero. Los máximos en la curva de ángulo de fase se presentan para los recubrimientos oxidados de níquel en frecuencias muy cercanas a la del NiBulkOx, lo que sugiere que se trata del mismo proceso electroquímico del metal masivo. El diagrama de ángulo de fase del acero muestra más de una constante de tiempo aunque no se definen claramente por el valor tan bajo que llegan alcanzar. En cualquier caso, la constante de tiempo que se define mejor para el acero ocurre alrededor de 1Hz y solo en el NiElectOx parece haber evidencia de que el acero participa en el proceso electroquímico, resultado de los defectos superficiales que presenta. En el diagrama del

NiSp_{tt}Ox no hay contribución de alguna constante de tiempo cercana a dicha frecuencia, lo que sería evidencia contundente de que el acero está protegido.

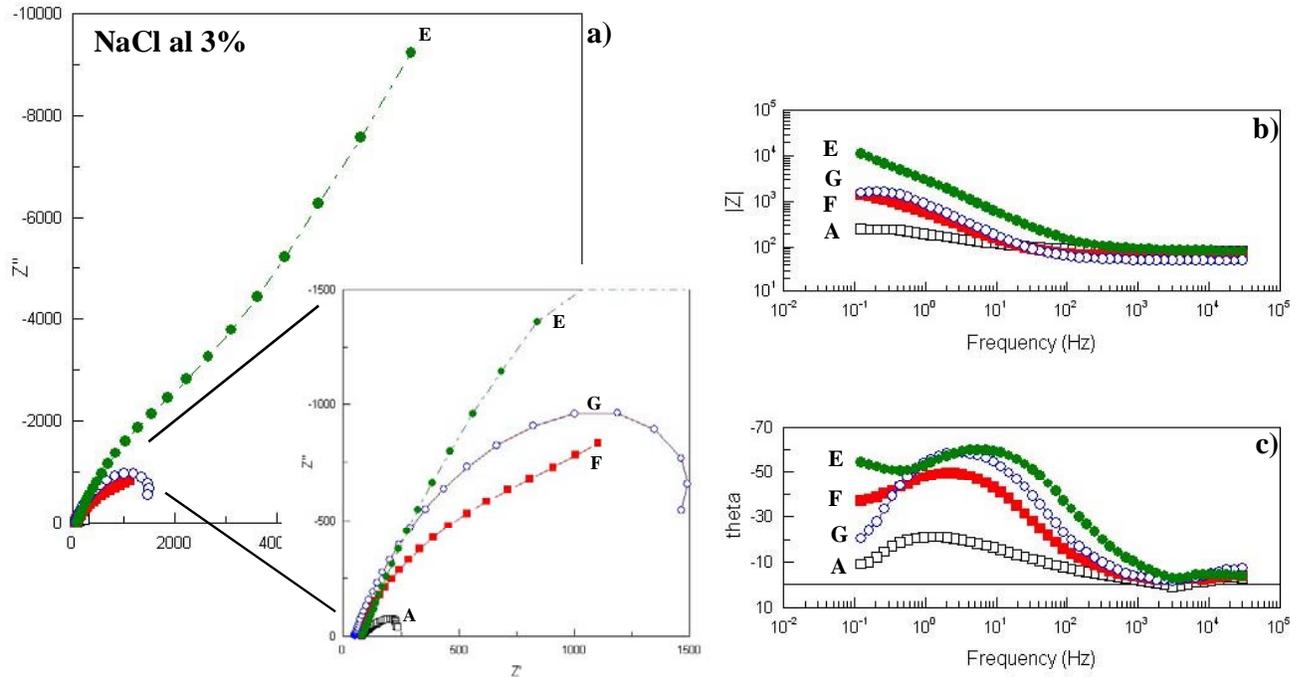


Figura 4.31. Diagramas de a) Nyquist, b y c) Bode y ángulo de fase con los diferentes materiales: A) Acero, E) NiBulkOx, F) NiElectOx, G) NiSp_{tt}Ox en NaCl al 3%.

Cabe mencionar que la resistencia del electrolito (R_s) en el experimento varía de forma importante para cada material, y aún cuando el electrolito se cambie en cada prueba, los cambios persisten, requiriendo un análisis más específico para este comportamiento, por lo que no se puede dar una explicación exacta a este fenómeno, una posible explicación de este efecto se puede atribuir a fenómenos superficiales entre el recubrimiento y el electrolito, en donde la porosidad o mal depósito del recubrimiento puede favorecer zonas de microcrevice o hendiduras, dentro de la cavidad presentan una concentración del electrolito diferente a la del mismo seno de la solución, presentando una diferencia de resistividad

4.3.5.2. H_2S+H_2O , pH = 3

En la figura 4.32a del diagrama de Nyquist se observan en todos los materiales comportamientos prácticamente resistivos, en la mayoría de las gráficas no se presenta un punto inicial (valor) único de origen, indicando que la resistencia del electrolito varió durante el proceso, lo interesante es que para los recubrimientos de níquel se mantuvo constante y para los materiales puros (acero y Ni bulk) presentó un cambio en el valor de origen de la resistividad del electrolito.

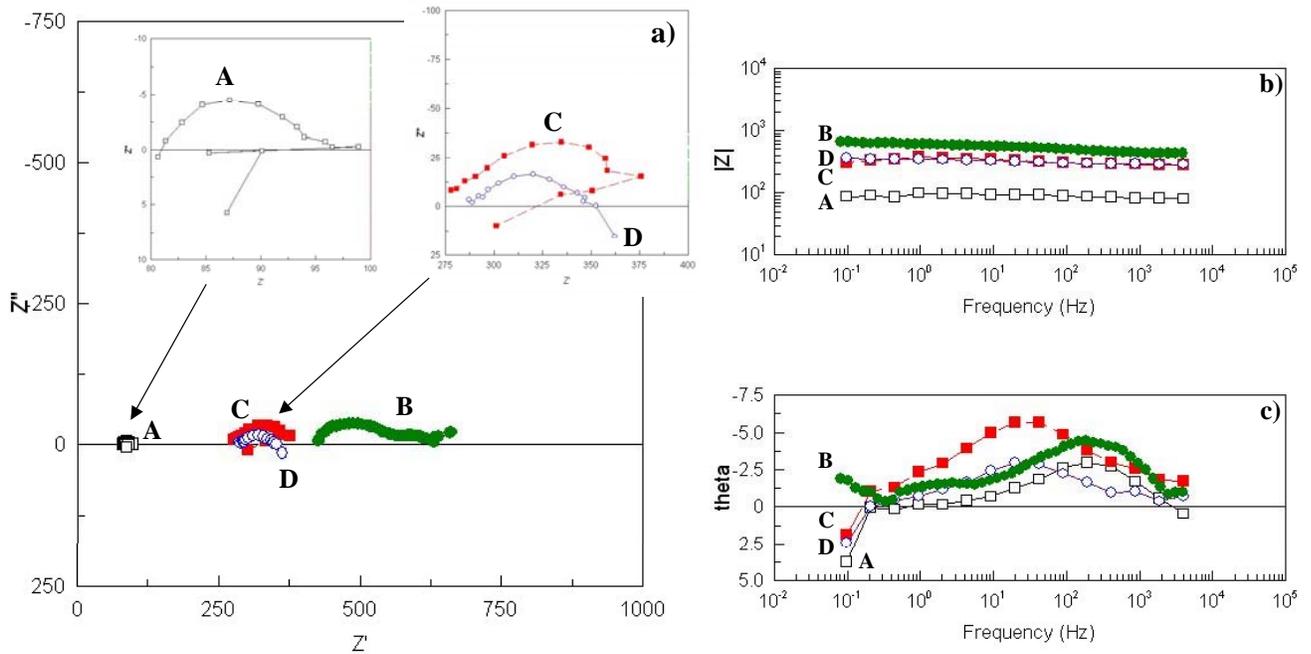


Figura 4.32. Diagramas de: a) Nyquist, b y c) Bode y ángulo de fase con los diferentes materiales: A) Acero, B) NiBulk, C) NiElect, D) NiSputt en H_2S+H_2O .

Pese a lo antes dicho, se puede observar que en el diagrama de módulo de impedancia (fig. 4.32b), éste aumenta en todos los materiales casi un orden de magnitud con respecto al acero. No se llega a observar ningún cambio de pendiente durante el barrido de frecuencias, permitiendo definir un mecanismo resistivo al ser sólo una línea recta desde altas a bajas frecuencias. En todo el intervalo de frecuencias el NiBulk es el que presenta el mayor valor del módulo de impedancia del recubrimiento seguido por el NiSputt y el NiElect en cuanto a la resistencia se refiere, finalizando con el acero.

En el diagrama de ángulo de fase (fig. 4.32c), los valores son todos muy pequeños cercanos a cero lo cual corrobora el comportamiento resistivo que se menciono al analizar la figura 4.32b.

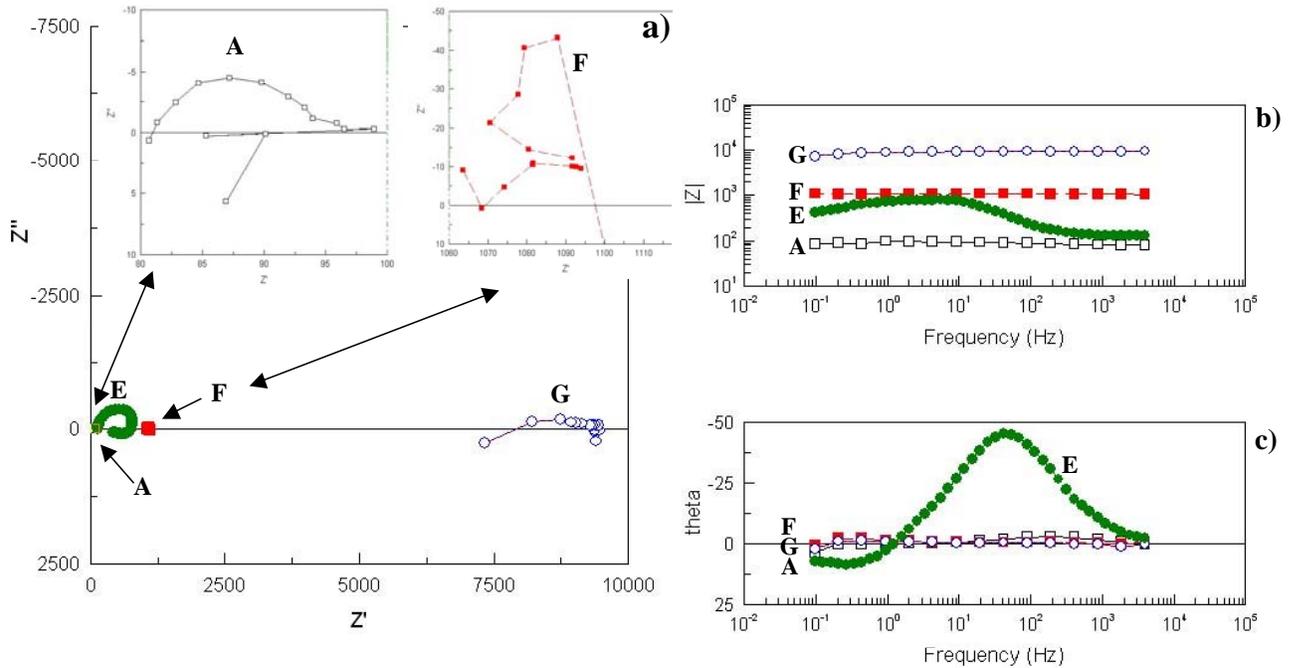


Figura 4.33. Diagramas de a) Nyquist, b) y c) Bode y ángulo de fase con los diferentes materiales: A) Acero, E) NiBulkOx, F) NiElectOx, G) NiSputtOx en H_2S+H_2O .

En la figura 4.33a el diagrama de Nyquist muestra el comportamiento de los recubrimientos de óxidos de níquel. Nuevamente los valores de resistencia del electrolito varían para cada electrodo, sin que sea posible aportar explicación al respecto. Sin embargo, sea en la representación de Nyquist o en Bode (fig. 4.33b) y de ángulo de fase (fig. 4.33c), los recubrimientos oxidados de níquel muestran comportamiento puramente resistivo, es decir, mesetas en el diagrama del módulo de impedancia y ángulos cercanos a cero en el diagrama correspondiente.

El único material que presenta divergencias de este comportamiento es el NiBulkOx, en donde se pueden apreciar dos componentes: una capacitiva en alta y media frecuencia y una inductiva en baja [78]. La parte capacitiva podría asociarse a la doble capa del

electrodo, mientras que la adsorción podría atribuirse a la interacción de los iones sulfuro sobre la superficie del níquel oxidado.

4.3.5.3. NaCl+H₂S, pH = 3

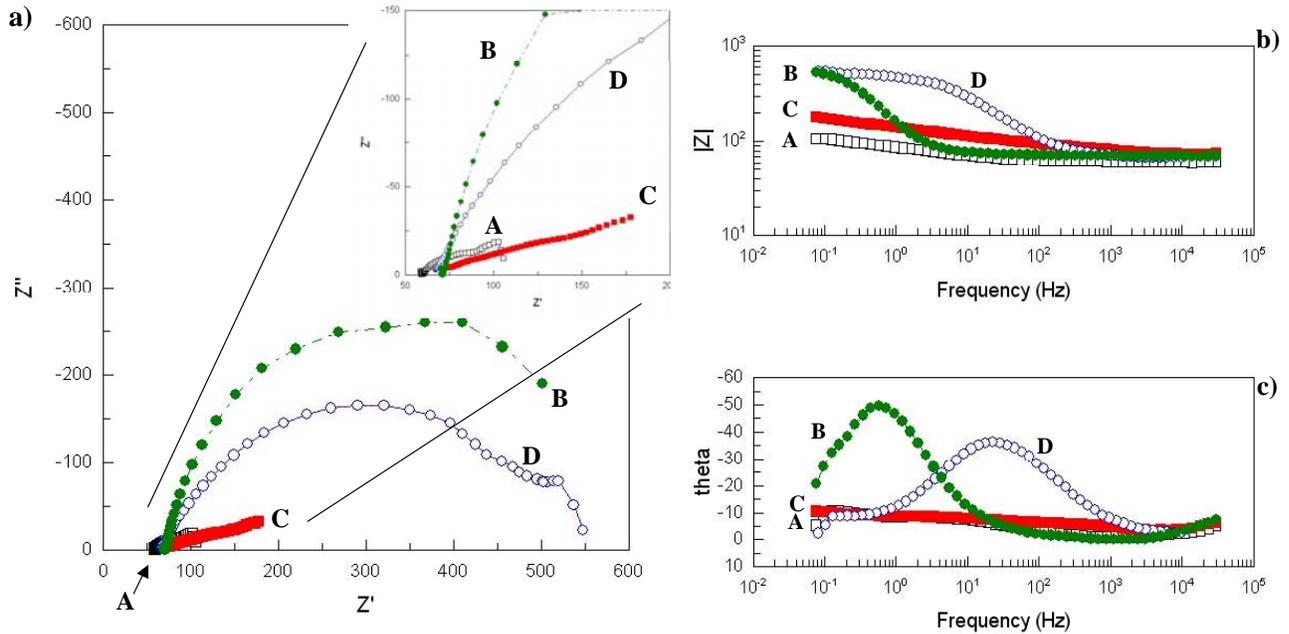


Figura 4.34. Diagramas de: a) Nyquist, b) Bode y c) ángulo de fase con los diferentes materiales: A) Acero, B) NiBulk, C) NiElect, D) NiSputt en NaCl+H₂S.

En el diagrama de Nyquist 4.34a se observan los diferentes comportamientos de las curvas correspondiente a todos los materiales. En este caso, la resistencia del electrolito no varía, tal vez debido a la presencia de los cloruros que promueven la corrosión pero que permanecen en solución debido a la hidrólisis de los productos, con lo que la conductividad del medio se mantiene prácticamente constante.

El NiSputt y el NiBulk presentan semi círculos correspondientes a constantes de tiempo R-C, sin embargo al analizar la figura 4.34c se observa que estas constantes de tiempo aparecen a valores de frecuencia distintos y en consecuencia los fenómenos que representan son distintos también. Este mismo comportamiento se observa además en la figura 4.34b donde las pendientes asociadas a las constantes de tiempo ocurren a

frecuencias distintas (100 y 1 Hz para el NiSputt y el NiBulk, respectivamente). Ya no sorprende que los comportamientos del acero y del NiElect sean similares, porque analizando cualquiera de las tres representaciones de la impedancia que se han mostrado en esta tesis parece haber indicios de que el fenómeno electroquímico es el mismo y está controlado por difusión a través de los productos de corrosión del acero, nuevamente esto es evidencia de que el NiElect presenta graves deficiencias que exhiben al sustrato de acero.

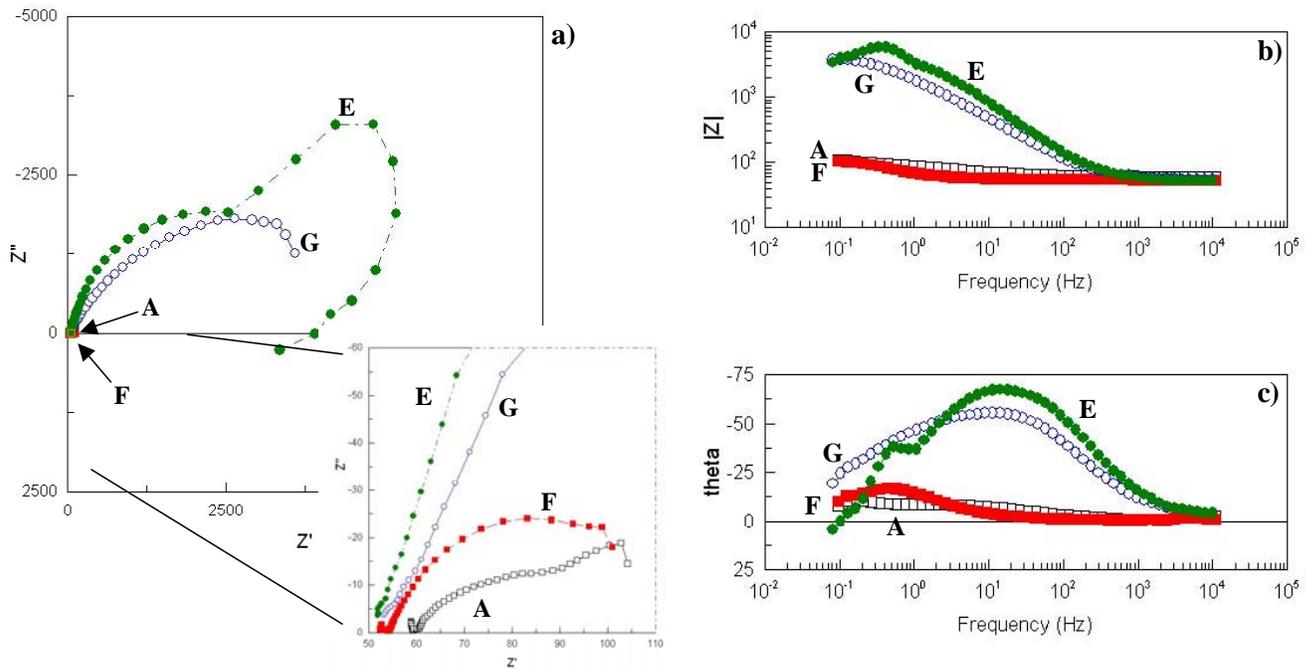


Figura 4.35. Diagramas de a) Nyquist, b) Bode y ángulo de fase con los diferentes materiales: A) Acero, E) NiBulkOx, F) NiElectOx, G) NiSputtOx en NaCl+H₂S.

En la figura del diagrama de Nyquist (4.35a) se muestra a los recubrimientos de óxido de níquel. Los valores de resistencia del electrolito son constantes, por las mismas razones discutidas al analizar la sección anterior.

El NiBulkOx y el NiSputtOx presentan comportamientos prácticamente iguales: semi círculos casi perfectos en el diagrama de Nyquist, mesetas y pendientes rectilíneas en la figura 4.35b, y máximos en el ángulo de fase en la figura 4.35c. Los máximos en el ángulo de fase coinciden en los mismos valores de frecuencia, las pendientes en la figura

4.35b son iguales y los semicírculos en Nyquist están casi sobrepuestos, lo cual es evidencia de que los fenómenos electroquímicos que ocurren son los mismos y esto sólo puede ser posible si el recubrimiento por NiSputtOx es una superficie homogénea que se comporta como níquel masivo.

El NiBulkOx muestra un comportamiento anómalo en baja frecuencia, en donde hay cinco puntos del diagrama de Nyquist que muestran tendencia difusiva, pero son muy pocos para poder afirmar esto. Más aún cuando los últimos ocho puntos resultan en una disminución de la impedancia total, fenómeno que puede asociarse a dos causas: a) la curva de impedancia se realizó en condiciones no estacionarias, y b) hay adsorción de especies en la película oxidada. Respecto a esta segunda hipótesis hay evidencia de este fenómeno al haber trabajado con ácido sulfhídrico en ausencia de cloruros, pero para avalar la primera hipótesis puede asegurarse que los cloruros se adsorben sobre la superficie oxidada rompiendo el óxido, con lo cual el potencial de corrosión varía y se estaría trabajando en condiciones no estacionarias. En cualquiera de los dos caso la información con que se cuenta es insuficiente para concluir.

Sumario general

- Se puede observar que en los gráficos de los tres electrolitos la presencia de los óxidos brinda una protección anticorrosiva mejor que la que ofrecen los depósitos metálicos, especialmente el correspondiente a la técnica vía sputtering, ya que es posible hacer un recubrimiento que presente valores del módulo de la impedancia cercanos o iguales al valor del níquel metálico.

4.3.6. Análisis del módulo de impedancia

Los resultados de impedancia que se obtuvieron con el equipo GillAC están representados en los diagramas de Nyquist (variación de las componentes capacitivas e inductivas, cuando las componentes resistivas se modifican) y Bode (variación del módulo del vector de la impedancia, $|Z|$ en función de la frecuencia). Los diagramas se

han discutido en el apartado anterior, y en este inciso se realiza un análisis alternativo para poder obtener más información de la técnica electroquímica de caracterización.

El diagrama de Bode (módulo de la impedancia $|Z|$) representaría el comportamiento del recubrimiento en contacto con el electrolito y de forma global el desempeño del recubrimiento junto con el acero para bajas frecuencias (10^{-1} Hertz). Los valores del módulo de impedancia a esta frecuencia, no pueden ser usados para definir de forma directa la R_p , pero no cabe duda de que el recíproco de este valor podría indicar de manera general que la magnitud del ataque en el recubrimiento expuesto al medio, siendo ésta solo una aproximación. Se puede relacionar la magnitud de los valores obtenidos por impedancia a baja frecuencia con los obtenidos por R_p , y al final de cada caso, se presentan tendencias semejantes.

4.3.6.1. NaCl al 3% en peso, pH = 6

El gráfico 4.36 describe la variación del módulo de impedancia vs frecuencia, en cloruro de sodio como electrolito.

En la figura 4.36 se aprecia que el níquel puro presenta un valor muy alto del módulo en presencia de los cloruros para esta frecuencia, corroborando nuevamente que el empleo de este metal es posible para disminuir el ataque corrosivo sobre el acero. Cuando se establece una película de óxido sobre el níquel puro, el aumento en el módulo de impedancia es notable, pasando de alrededor de 4500 a 15000 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, en otras palabras, el óxido protege a la superficie sobre la que se encuentra. Si se aplica una película de níquel homogénea sobre el acero cabría esperar protección anticorrosiva eficiente.

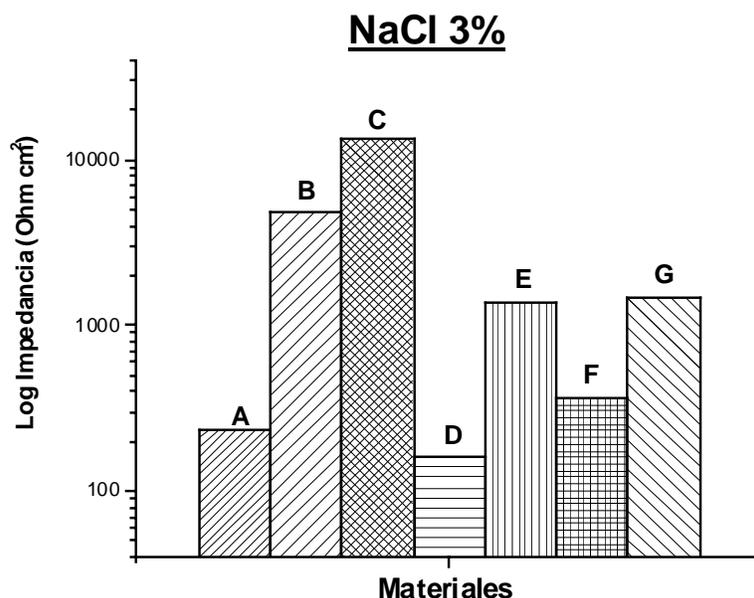


Figura 4.36. Variación de los valores del módulo de impedancia para: A) Acero, B) NiBulk, C) NiBulkOx, D) NiElect, E) NiElectOx, F) NiSputt, G) NiSputtOx en NaCl al 3%, a una frecuencia de 10^{-1} Hz.

El NiElect presenta el valor del módulo de impedancia más bajo de todos los materiales analizados, aún comparándolo con el mismo acero al carbón. Este comportamiento es semejante al que se obtuvo por R_p , lo cual indica que el recubrimiento es deficiente al espesor evaluado, por la gran cantidad de defectos que presenta y que favorecen la acción de la corrosión. La presencia de la película de óxido en el NiElect es benéfica ya que aumenta el módulo de la impedancia de 200 a casi 2000 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, sin embargo, aún no puede considerarse protector por encontrarse por debajo del valor del níquel bulk.

Los recubrimientos NiSputt muestran mejoras en el valor del módulo al ser comparados con el acero y el NiElect, pero apenas un poco por arriba del acero. Oxidar estos recubrimientos resulta en buen desempeño del sistema anticorrosivo, pero de nuevo no se alcanza la protección ofrecida por el NiBulk, de donde puede concluirse que aún siendo estos recubrimientos ligeramente superiores que los electrolíticos, aún deberán mejorarse para que se puedan emplear en sistemas clorurados.

4.3.6.2. H₂O + H₂S saturado, pH = 3

A continuación se presenta la gráfica del módulo de impedancia vs frecuencia, frente al ácido sulfhídrico saturado como electrolito.

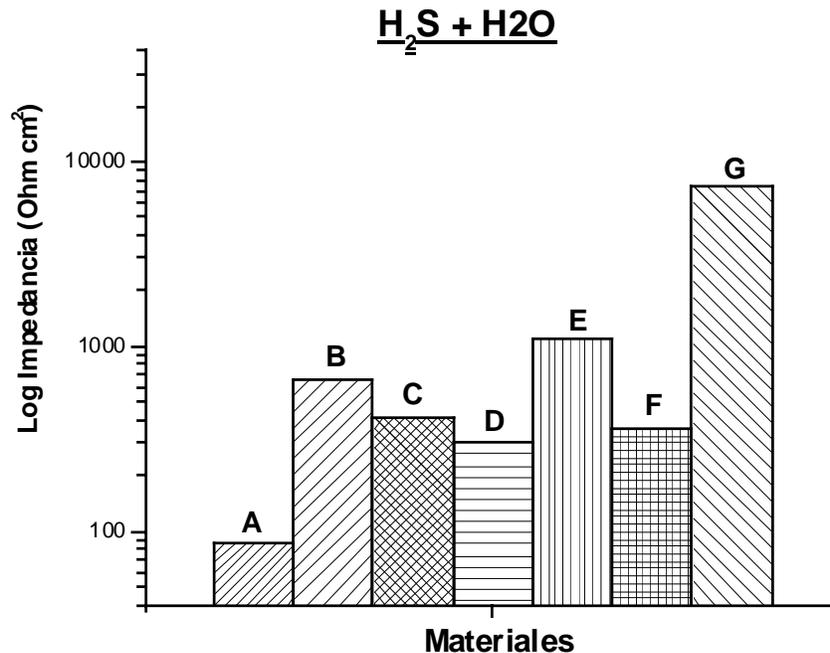


Figura 4.37. Variación de los valores del módulo de impedancia para: A) Acero, B) NiBulk, C) NiBulkOx, D) NiElect, E) NiElectOx, F) NiSputt, G) NiSputtOx en H₂S+H₂O sat, a una frecuencia de 10⁻¹ Hz.

En la figura 4.37 el acero presenta un valor de módulo de impedancia más bajo de todos los materiales analizados para este medio a una frecuencia de 10⁻¹ Hz, por lo que es atacado severamente.

El NiBulk presenta un orden de magnitud mayor que el acero por lo que seguramente presentaría menor velocidad de corrosión que éste. En este caso en particular la presencia del óxido sobre el NiBulk no incrementó el módulo de la impedancia, sino que lo disminuyó mínimamente.

El NiElect presenta un incremento de un orden de magnitud respecto al acero, lo que muestra que el recubrimiento electrolítico para este medio protege más el ataque de los

sulfuros que al de los cloruros. El depósito de níquel electroquímico tanto en metal como en óxido, presenta valores de impedancia por arriba del mismo acero, El NiElectOx presenta impedancia mayor que el mismo NiBulk, mostrando homogeneidad en la superficie e indicando que el metal protege lo suficiente al acero.

Los recubrimientos obtenidos por espurreo catódico presentan para ambos depósitos (NiSputt y NiSputtOx) un valor del módulo de impedancia más grande que el que se reporta respecto al acero. El valor entre el NiSputt y el NiElect es muy parecido pero aún el que presenta el mayor valor es el NiSputt.

Se puede notar que el valor del módulo de impedancia del recubrimiento por sputtering (NiSputt y NiSputtOx) es de dos órdenes de magnitud mayor con respecto al acero, mostrando mediante esta técnica que al alterar la superficie con una película de óxido de níquel (NiO_2), las propiedades protectoras mejoran visiblemente; además se puede asumir buena calidad en el recubrimiento, ya que resiste sin ningún problema al tratamiento posterior de la oxidación superficial y a la acción del electrolito (ácido sulfhídrico), aún cuando el espesor de níquel que presenta el recubrimiento es de solamente 1300 nm.

4.3.6.3. NaCl + H₂S saturado, pH = 3

El siguiente gráfico muestra la variación del módulo de impedancia vs frecuencia, determinado en un medio amargo con cloruros.

La figura 4.38 muestra una anomalía en el caso del acero. En este sustrato se presentó la formación de un producto negro sobre la superficie, que elevó el valor de impedancia incluso por arriba del NiBulk. No es que esta película sea pasivante, pero sin duda aísla ligeramente al acero y esto lleva a una disminución de la velocidad de corrosión esperada.

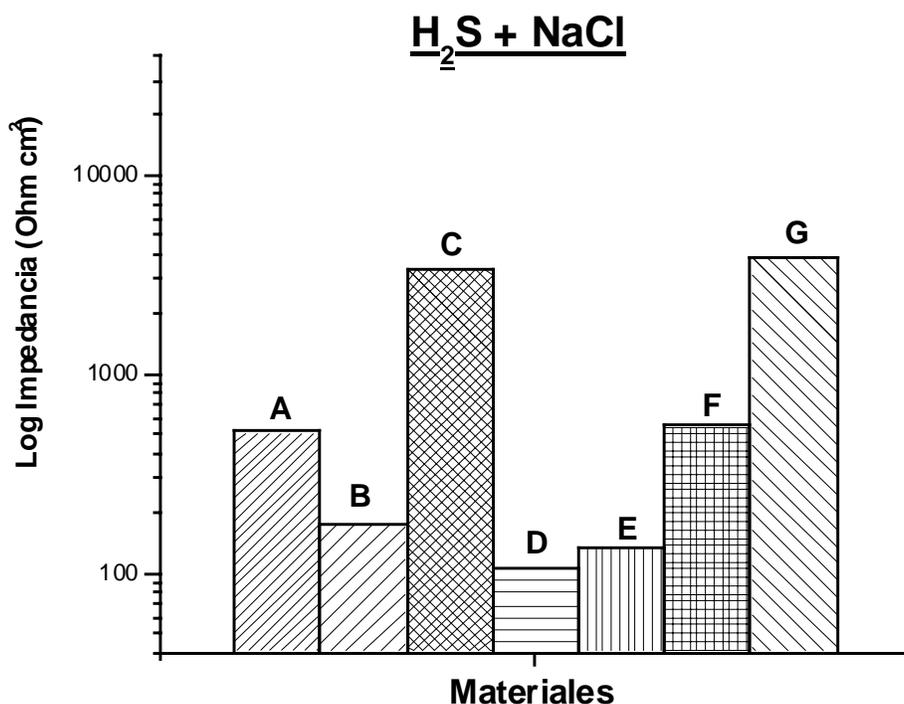


Figura 4.38. Variación de los valores del módulo de impedancia para: A) Acero, B) NiBulk, C) NiBulkOx, D) NiElect, E) NiElectOx, F) NiSputt, G) NiSputtOx en H₂S+NaCl, a una frecuencia de 10⁻¹ Hz.

Dada esta circunstancia solamente se presentan tres opciones como posibles protecciones ante un medio tan singular: a) NiBulkOx, que muestra casi un orden de magnitud más alto que el acero; b) NiSputt, pero éste apenas se encuentra por arriba del acero por lo que cabría esperar que el recubrimiento proteja muy poco frente al medio agresivo; y c) NiSputtOx, donde la presencia del óxido es indispensable para conseguir un desempeño anticorrosivo similar al del NiBulkOx.

4.3.6.4. Comparación de los valores de impedancia en los tres medios

A continuación se presentan la gráfica (fig. 4.39) del módulo de impedancia vs frecuencia y se comparan los tres electrolitos a la frecuencia de 10⁻¹ Hz.

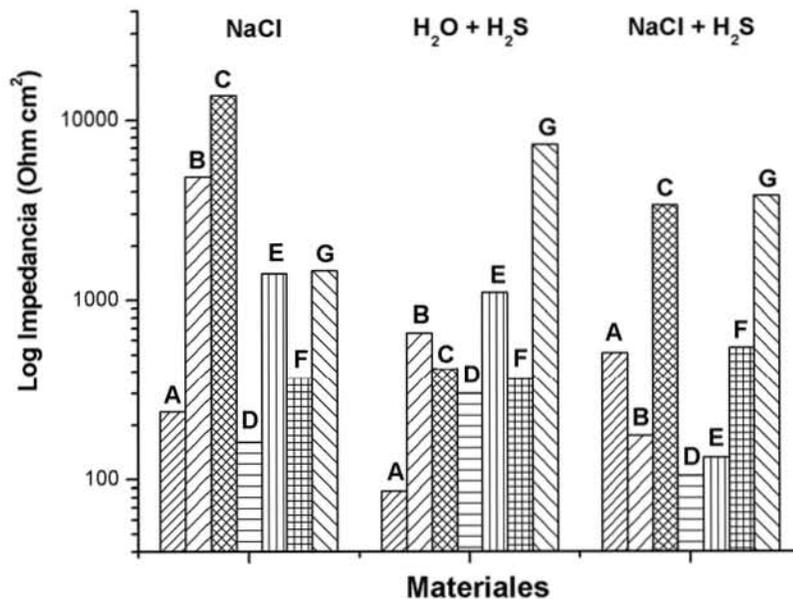


Figura 4.39. Variación de los valores del módulo de impedancia para: A) Acero, B) NiBulk, C) NiBulkOx, D) NiElect, E) NiElectOx, F) NiSputt, G) NiSputtOx en los tres diferentes medios, a una frecuencia de 10^{-1} Hz.

El acero presenta el valor más bajo del módulo de impedancia en el medio $H_2O + H_2S$, por lo que se puede considerar el ataque más agresivo y la velocidad de corrosión más alta, mientras que el módulo menor se presenta en el medio $NaCl + H_2S$. Este resultado parece corroborar la selección de materiales que se realiza actualmente en la industria petrolera, donde se prefieren los aceros al carbón X-52, X-60 o X-65, más por su resistencia mecánica que por su resistencia anticorrosiva y sobre todo por su precio.

El NiBulk presenta alta velocidad de corrosión en $H_2S + NaCl$, indicando un ataque muy agresivo en este medio. En contra posición, en presencia de cloruros el comportamiento que muestra es todo lo contrario y se ve menos afectado, sin presentar corrosión por picaduras, lo cual corrobora lo obtenido por curvas de polarización. El NiBulkOx (NiO_2) exhibe un comportamiento muy favorable con respecto al acero para todos los medios, presentando siempre valores más altos que éste, y en el caso de los cloruros, es el material que presenta el mayor valor del módulo de impedancia con respecto a los demás recubrimientos, en otras palabras la menor velocidad de corrosión.

El recubrimiento de NiElect presenta un comportamiento similar en los tres medios exhibiendo el valor más bajo del módulo de impedancia con respecto a los demás depósitos, se observa que la presencia de los cloruros disminuye la acción protectora y acelera el deterioro del recubrimiento, mientras que el electrolito rico en azufre no lo ataca tan agresivamente presentando el valor más grande del módulo para este tipo de muestra. La acción conjunta de azufre y cloruros ataca severamente al recubrimiento presentando el valor de impedancia menor de todos los medios.

La formación del NiElectOx mejora siempre las propiedades protectoras, pero presenta la menor protección de todas las muestras estudiadas en el medio de $\text{H}_2\text{S}+\text{NaCl}$, donde la impedancia es menor que la que presenta el mismo acero, por lo que el óxido no presenta mejoras sustentables para el sistema. El mejor comportamiento que presenta este recubrimiento es frente a los medios de NaCl y $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{S}$, donde aumenta un orden de magnitud el valor del módulo de impedancia respecto al acero.

El valor del módulo de impedancia del NiSputt es superior al del acero en todos los medios, por lo que se puede suponer que la homogeneidad del níquel en el recubrimiento es buena. Se observa además que el electrolito más agresivo para este depósito es el $\text{H}_2\text{S}+\text{NaCl}$, seguido del cloruro, y el menos agresivo es el $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{S}$, siendo en este medio donde el valor del módulo de impedancia es mayor un orden con respecto a los otros depósitos. La mayor impedancia obtenida en los recubrimientos en cualquiera de los medios la presenta el NiSputtOx (sin contar al níquel masivo), lo que evidencia que la uniformidad del recubrimiento de níquel protege de la corrosión al acero.

Sumario

- La presencia del óxido NiO_2 en el sistema de protección del acero al carbón en los tres diferentes medios es benéfica, ya que incrementa el módulo de impedancia, y de manera indirecta se puede asumir que la resistencia a la polarización también se ve favorecida al presentar un incremento en su valor.
- La técnica de depósito que favorece el mejor comportamiento anticorrosivo es el espurreo catódico, aún cuando el recubrimiento de níquel es de apenas 1300 nm.

4.4. Productos de corrosión

Los resultados de la caracterización se encuentran en el anexo 3.

La caracterización de productos de corrosión dentro del trabajo doctoral no se estableció como una parte primordial, pero de forma general se realizó mediante la técnica de microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía (EDS), con un equipo Noran Advantage 2.3.

En los análisis realizados de acuerdo a la proporción atómica en las muestras se presentan posibles especies formadas:

- En cloruros serían:

NiO, Ni₂O₃, Ni₃O₄, NiO₂, FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeCl₂ y NiCl₂.

- En H₂O+H₂S serían:

NiO, Ni₂O₃, Ni₃O₄, NiO₂, FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, NiS, FeS y FeS₂.

- En NaCl+H₂S serían:

NiO, Ni₂O₃, Ni₃O₄, NiO₂, FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeCl₂, NiCl₂, NiS, FeS y FeS₂.

Cabe mencionar que las especies que se encontraron son aproximaciones que tiene la base de datos del equipo y pueden diferir de las especies que se reportan en la literatura. La corroboración de las especies se intentó con un equipo de difracción de rayos X (DR-X) Siemens 4500, pero debido a la poca cantidad de muestra esta técnica fue insuficiente, es por esto que se recomienda para futuros trabajos analizar la muestra por DR-X de haz rasante o por TEM.

4.5. Planeación del costo por cada recubrimiento obtenido

Dado que se plantea el uso de la técnica de Espurreo Catódico o Magnetron Sputtering como una técnica alternativa para el depósito de metales para la obtención de barreras protectoras contra la corrosión, se ha considerado pertinente realizar un análisis somero desde el punto de vista económico, buscando el costo total de cada depósito realizado en esta tesis.

El costo del blanco (“target”) de níquel 99.99% de pureza es de 1045 pesos (95 dls, proporcionado por Angstrom), con medidas de 2 in de diámetro x 0.025 in de espesor.

El volumen del target es:

$$\text{Área del blanco: } A = \pi \times r^2 = 3.1416 \times (6.35)^2 = 126.67 \text{ cm}^2$$

$$\text{Volumen del blanco} = 126.67 \times 0.0635 = 8.04 \text{ cm}^3$$

El volumen del depósito del níquel para un espesor de 1300nm

$$1\text{nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ metros, } 1300 \text{ nm} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

y un área de depósito:

$$A = L \times L = 2 \times 2 = 4 \text{ cm}^2$$

$$\text{Volumen del depósito} = 1.3 \times 10^{-4} \times 4 = 5.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$$

Se pueden realizar 1.54×10^4 depósitos con el target que se tiene si la eficiencia del depósito fuera de 100%. El costo del recubrimiento de níquel sería de 0.068 pesos / depósito. Por otra parte, se conoce que la eficiencia en la técnica de espurreo catódico en un laboratorio es del 10 al 15%, por lo que considerando una eficiencia del 10% para fines prácticos, se tendrían 1540 depósitos posibles. El costo por depósito es de 1.47 pesos para un espesor de 1300 nm con una eficiencia del 10%, pero aún falta comentar que se puede depositar al menos 3 muestras al mismo tiempo o una superficie de 4.5 cm de forma radial.

El costo del cilindro de gas argón de 60 kg es de 460 pesos (INFRA).

El volumen de la cámara de depósito es: 37.2 cm de diámetro y 22.8 cm de profundidad.

$$\text{Área de la cámara: } A = \pi \times r^2 = 3.1416 \times (18.2)^2 = 1086.86 \text{ cm}^2$$

El volumen de la cámara se define: área x altura de la cámara.

$$\text{Así: } 1086.86 \text{ cm}^2 \times 22.8 \text{ cm} = 24780 \text{ cm}^3$$

$$1 \text{ litro} = 1000 \text{ cm}^3$$

El volumen de la cámara es 24.78 litros.

La presión de vacío a la que llega la cámara antes de llenarla es de 5×10^{-5} Torr y la presión de depósito o de trabajo es de 5×10^{-1} Torr y una presión del flujo de gas de 30 psi.

$$\text{El vol. de gas desplazado (litros) } X = 4.95 \times 10^{-4} \text{ litros.} = \text{kg}$$

$$\text{Por 15 min que dura el proceso } X = 7.4 \times 10^{-3} \text{ litros.} = \text{kg}$$

$$\text{Volumen del cilindro es } 8.5 \text{ m}^3 = 8500 \text{ litros}$$

El costo por depósito sería:

$$60 \text{ kg} \quad \rightarrow \quad 460 \text{ pesos}$$

$$7.4 \times 10^{-3} \text{ kg} \quad \rightarrow \quad X$$

$$\mathbf{X = 5.69 \times 10^{-2} \text{ pesos lo que se gasta en gas para un depósito.}}$$

La corriente usada es de 66 watts durante 15 min, el costo de la luz es 0.92 centavos x 1 kW/hora. Se tiene que el proceso dura 15 min x 66 watts se tiene = 990 watts /15 min x 4 = 3960 W/hora.

$$\left(\frac{0.92 \text{ centavos}}{X} \right) = \left(\frac{1000 \text{ W/hora}}{3960 \text{ W/hora}} \right) = 3.868 \text{ pesos}$$

Por una hora el gasto energético es 3.868 pesos y en 15 min se tiene que:

$$\frac{3.868 \text{ pesos}}{4 \text{ partes}} = \mathbf{0.96 \text{ centavos por recubrimiento.}}$$

Con respecto a la acetona, el precio es de 400 pesos el litro y sólo se emplea 10 ml para limpieza. Por lo que

$$1000 \text{ ml} \quad \rightarrow \quad 400 \text{ pesos}$$

$$10 \text{ ml} \quad \rightarrow \quad X$$

$$\mathbf{X = 4 \text{ pesos lo que se gasta en acetona para un depósito.}}$$

Sumando los costos en cada depósito se gasta:

Acetona	4 pesos
Gas Argón	5.69×10^{-2} pesos
Electricidad	0.96 pesos
Material del target de níquel	<u>1.47 pesos</u>
Total	6.4 pesos

Lo que se gasta en total para obtener un depósito de níquel utilizando el espurreo catódico es :

\$ 6.4 pesos / depósito.

En la industria, la técnica por espurreo catódico presenta una eficiencia del 85 al 90%, debido a que en la industrial el blanco sólo se consume el 10% y se cambia por uno nuevo, por lo que la eficiencia en la industria es del 90%, con lo que se tendrían 13860 depósitos posibles. El costo por depósito sería de 0.075 pesos para un espesor de 1300 nm.

Los demás costos serían los mismos calculados con anterioridad, teniendo:

Acetona	4 pesos
Gas Argón	5.69×10^{-2} pesos
Electricidad	0.96 pesos
Material del target de níquel	0.075 pesos
Total	5.09 pesos

Lo que se gasta en total para obtener un depósito de níquel utilizando el espurreo catódico es :

\$ 5.09 pesos.

En comparación con la técnica electroquímica, el costo para los depósitos por el baño de Watt es el siguiente:

Material y costo utilizado.

Sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	\$1900 pesos	500gr.
Cloruro de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	\$2743 pesos	500gr.
Ácido bórico (HBO_3)	\$332 pesos	500gr.
Teniendo un costo inicial de	Total	\$ 4975 pesos.

Cotización N. 0262, brindada por Proveedor Científico S.A de C.V. 3 Mayo 2006

El cálculo siguiente se realiza para un litro de disolución de níquel:

Sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	340 gr/l.	\$1292 pesos
Cloruro de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	60gr/l.	\$329 pesos
Ácido bórico (HBO_3)	45gr/l.	\$29.8 pesos
Teniendo un costo inicial de	Total	\$ 1650 pesos.

Se calcula la composición porcentual de níquel para cada compuesto teniendo:

P.M. $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Ni = 58.7 gr, S = 32, O = 16, H = 1

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 58.7 + 32 + (16 \times 4) + (18 \times 6) = 262.7 \text{ gr}$

El porcentaje de níquel en $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ es : $\% \text{ Ni} = \frac{58.7}{262.7} \times 100 = 22.3$

De los 340 gr/l de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tenemos de Ni:

gr de Ni = %Ni en sulfato x 340 gr/l = $0.223 \times 340 \text{ gr/l} = 75.97 \text{ gr de Ni}$

Lo mismo se hace para el $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de lo cual se obtiene:

Gramos de Ni en $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 14.64 \text{ gr de Ni}$

El ácido bórico no se toma en cuenta porque no tiene níquel, de lo cual la cantidad de níquel en la solución es:

NiSO₄ 6H₂O 75.97 gr de Ni

NiCl₂ 6H₂O 14.64 gr de Ni

Total 90.61 gr de Ni con un costo de \$ 1650 pesos.

Como es el mismo espesor (1300 nm) y las mismas dimensiones que las calculadas en la técnica anterior tenemos que:

$$\text{Volumen del depósito} = 1.3 \times 10^{-4} \times 4 = 5.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$$

$$\text{Densidad del níquel} = 8.9 \text{ gr/cm}^3$$

$$\begin{aligned} \text{Cantidad de níquel en un espesor de 1300 nm es} &= 5.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \times 8.9 \text{ gr/cm}^3 \\ &= 0.0046 \text{ gr de níquel} \end{aligned}$$

Lo que nos lleva a que se pueden obtener = 19697 depósitos de níquel al 100%, pero por la técnica electroquímica la eficiencia posible es de un 75% antes de que se presenten picos de corriente que afecten severamente a los depósitos, por lo que se tomará la misma aproximación como el valor máximo posible a depositar.

Por lo que se tienen 14772 depósitos posibles con una eficiencia del 75%, ahora el costo por depósito será: 1650 pesos / 14772 depósitos = 0.1 pesos / depósitos.

La corriente usada es calculada tomando en cuenta que el voltaje no fue medido directa en nuestro experimento debido a que no se pensaba en hacer este cálculo por lo que se consultó la literatura de donde se reporta la utilización de 9 volts para el depósito[84].

Si la corriente que se aplicó fue $I = 0.08 \text{ A}$ y 90 segundos, el precio por kW / hora sería para 0.028 kW/hora, y el costo de la luz es 0.92 centavos x 1 kW/hora. El costo por depósito es de 0.025 centavos por depósito.

Los demás costos serían los mismos que los calculados con anterioridad, teniendo ahora:

Acetona	4 pesos
Electricidad	0.025 pesos
Material de níquel	0.1 pesos
Total	4.125 pesos

**Lo que se gasta en total para obtener un depósito de níquel por el baño de Watt es :
\$ 4.12 pesos.**

Siendo casi 1 peso más económico depositar el níquel electroquímicamente que usando el espurreo catódico, pero las ventajas anticorrosivas son mayores cuando el recubrimiento se obtiene por sputtering. Por lo que el invertir 1 peso más en cada depósito significará en un futuro próximo el poder ahorrar una cantidad de dinero importante en la protección de las estructuras y el equipo metálico expuesto a la corrosión, mediante un buen proceso protector sobre el acero en medio amargo.

Conclusiones

Conclusiones

1.- A partir de los resultados obtenidos por MEB y por las diferentes técnicas electroquímicas realizadas, se manifiesta que el recubrimiento de níquel obtenido por la técnica de espurreo catódico permite una distribución superficial homogénea del depósito, ya que la técnica asistida por un plasma permite que los átomos del níquel a depositar se adentren en cualquier vestigio o ranura del material, depositándose sobre las complejas geometrías de la superficie del acero, siendo esta una ventaja inicial con respecto a los depósitos electroquímicos que están limitados por la densidad del electrolito, suciedades, burbujas, etc, para poder llegar a toda la superficie del acero.

2.- Los recubrimientos de níquel a espesores de 1300 nm depositados por ambas técnicas (espurreo catódico y electroquímico) no soportan la acción de cloruros, pues rompen fácilmente la película protectora para estos espesores. Pero al desarrollar un óxido superior de níquel (NiO_2) sobre la superficie del mismo depósito de níquel se tiene un nuevo arreglo de capas, el cual presenta mejoras sustanciales para la prevención de la corrosión. El nuevo óxido formado, presenta una alta capacidad protectora debida a la presencia del NiO_2 que se emplea a nivel industrial incluso en electrodos para desprendimiento de gas, sirviendo como una barrera inerte frente al medio.

El depósito de níquel obtenido por espurreo catódico es el que permite ser oxidado hasta llegar a formar la especie NiO_2 , sin que disminuya o se vean afectadas sus propiedades superficiales como son adhesión, homogeneidad, textura, etc., debido a que la unión entre la película y el acero es fuerte, presentando de forma global un mejor comportamiento anticorrosivo que el obtenido electroquímicamente.

3.- Los resultados en impedancia (módulo de impedancia) son coherentes con los obtenidos en las curvas de polarización, (E_{corr} y R_p), observando un claro comportamiento anticorrosivo que tiende a mejorar en presencia del óxido de níquel para los depósitos por espurreo catódico, debido a las bondades superficiales que la técnica de depósito brinda al recubrimiento.

4.- La presencia del óxido de níquel parece una buena opción como barrera protectora anticorrosiva, debido a que no permite un libre intercambio de electrones entre la superficie del metal y el electrolito, con lo que se disminuye el efecto de corrosión. Ya que el óxido formado presenta un enlace covalente el cual retiene con mayor fuerza a los electrones de conducción en su enlace no permitiendo que estos interaccionen con tanta facilidad, al contrario de lo que presenta el níquel con su enlace metálico y por ende, los electrones en su última capa son más fácil de compartir. Es por esto que el óxido de níquel puede llegar a inhibir el intercambio de sus electrones con el electrolito. Lo que corrobora los diferentes resultados obtenidos en las curvas de polarización, en la gráfica de R_p , EIS y en la del módulo de impedancia, presentando altos valores de resistencia a la polarización y de ennoblecimiento del recubrimiento respecto al acero.

5.- Los resultados presentados en este trabajo doctoral muestran su originalidad al ser cotejados con los trabajos anteriores reportados en la tabla A del capítulo del estado de arte, dado que no se había estudiado el comportamiento anticorrosivo de recubrimientos de níquel obtenidos mediante la técnica de espurreo catódico en medio amargo, el cual presenta un mejor comportamiento anticorrosivo comparado con el recubrimiento electrolítico, ya que al analizar los valores obtenidos por la caracterización electroquímica (por ejemplo el potencial de reposo del NiBulkOx (NiO_2) se incrementó con respecto al acero cuatro veces su valor inicial en presencia de cloruros y tres veces en presencia del medio amargo) se muestra una clara protección ante la corrosión del acero 1018.

6.- El NiO_2 no se había estudiado anteriormente (tabla A) como parte de un sistema anticorrosivo ante la presencia de NaCl , $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{S}$ ni $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{S}$, mostrando la originalidad de este trabajo, el cual además presenta un buen comportamiento inhibitor en los tres medios disminuyendo la velocidad de corrosión y protegiendo al acero 1018.

7.- Se observa que los recubrimientos de níquel obtenidos por espurreo catódico (NiSputt y Ni SputtOx) frente al medio amargo $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{S}$ (descrito en la literatura como el más agresivo), muestran valores obtenidos en la caracterización electroquímica que no son

pequeños (por ejemplo 3000 ohm cm^2 , en el módulo de impedancia), lo que indica que el ataque a estos materiales no es severo. Se observa que el recubrimiento protege al acero 1018 en estos medios, cosa contraria a lo que presentan los recubrimientos electroquímicos.

8.- El tipo de corrosión que se presenta en el acero al ser expuesto en cloruros es una corrosión mixta, se presenta una corrosión localizada y homogénea, su evaluación fue óptica. En un medio rico de sulfuros, el tipo de corrosión que se presenta es una corrosión homogénea principalmente y en el electrolito mixto (medio amargo) la corrosión también es mixta, localizada y homogénea, ya sea para el níquel obtenido por sputtering como para el electrolítico. Siendo lo relevante que los depósitos por espurreo catódico y con el óxido (NiO_2) presentan una mejor opción para la protección del acero, lo cual se corrobora con las técnicas electroquímicas presentadas en este trabajo (E_{rep} , C_p , R_p , C_{pc} , EIS,). Esto puede ser posible por la forma en que crece el recubrimiento, como es por apilamiento atómico, la superficie no presenta gran cantidad de defectos, por lo que la protección anticorrosiva hacia el acero es mejor.

Las anteriores conclusiones confirman de manera concreta y satisfactoriamente, cada una de las hipótesis planteadas en este trabajo doctoral.

Bibliografía

Bibliografía

Bibliografía

- [1]. A.S.M. Handbook Corrosion, 9 th. edition 1992, Vol 13, American Society of Metals. International Committee. USA.
- [2]. Sanders D.M. & A. Anders, Surf. Coat. Technol. 133-134 (2000) 78-90.
- [3]. Ordine, C.A. Achete, O.R.Mattos, I.C.P. Margarit, S.S. Camargo Jr., T. Hirsch, Surf. Coat. Technol. 133-134 (2000) 583-588.
- [4]. Morita R., K. Azuma, S. Inoue, Surf. Coat. Technol. 136 (2001) 207-210
- [5]. Franco C.V., L.C. Fontana, Corros. Sci. 40,1,(1998) 103-112.
- [6]. Oliveira J. C., A. Cavaleiro, Corros. Sci. 42 (2000) 1881-1895.
- [7]. Seok J.W., N.M.Jadeed, R.Y. Lin, Surf. Coat. Technol. 138 (2001)14-22.
- [8]. Mehmood M., E. Akiyama, H. Habazaki, Corros. Sci. 41 (1999) 1871-1890.
- [9]. El-Moneim A.A., E. Akiyama, Corros. Sci. 40-9 (1998) 1491-1512.
- [10]. Vacandio F., Y. Massiani, M. Eyraud, Surf. Coat. Technol. 137 (2001)284-292.
- [11]. Czerwinski F. & J.A. Szpunar, Corros. Sci. 41(1999) 729-740
- [12]. Park H. & J.A. Szpunar, Corros. Sci. 40-4, 5 (1998) 525-545
- [13]. Keijzer M., K. Hemmes, J. of Appl. Electrochem. 30, (2000) 1421-1431.
- [14]. Seah K.H.W., R. Thampuran & S.H. Teoh, Corros. Sci. 40-4,5 (1998) 547-556.
- [15]. Bhattarai J., E. Akiyama, Corros. Sci. 40-1 (1998)19-42.
- [16]. Cavaleiro, C. Louro, F. Montemor, Surf. Coat. Technol. 131 (2000) 441-447
- [17]. Flis J., J. Mankowski, T. Zakroczymski, Corros. Sci. 41 (1999) 1257-1272
- [18]. Mankowski J. & J. Flis, Corros. Sci. 35-1,4 (1993) 111-116
- [19]. Abdusalam M. I. & H. W. Pickering, Corros. Sci. 41 (1999) 351-352.
- [20]. Cheng X., H. Ma, Corros. Sci. 42 (2000) 299-311
- [21]. He J.L., K.C. Chen, Surf. Coat. Technol. 135 (2001) 158-165.
- [22]. Zywitzki O., H. Sahm, Surf. Coat. Technol. 133-134 (2000) 555-560.
- [23]. Akiyama X.Y. E., H. Habazaki, Corros. Sci. 41 (1999) 1095-1118.
- [24]. Flis J., J. Mankowski, T. Zakroczymski, Corros. Sci. 42 (2000) 113-327.
- [25]. Cheng X., H. Ma, L. Niu, Corros. Sci. 41 (1999) 773-788.
- [26]. Albarran J.L., L. Martinez. H.F. Lopez, Corros. Sci. 41 (1999) 1037-1049.
- [27]. Laitinen T., Corros. Sci. 42 (2000) 421-441.
- [28]. Cheng X.L., H.Y. Ma, S.H. Chen, Corros. Sci. 41 (1999) 321-333.
- [29]. Greeff A.P., C.W. Louw, J.J. Terblans, H.C. Swart, Corros. Sci. 42 (2000) 991-1004.
- [30]. Ramanarayanan, T.A.,Smith, S.N., "Corrosion of iron in gases environments and in gas saturated aqueous environments "Corrosion Sc., Vol. 46, No.1, pp66-74, 1990.S
- [31]. Schimtt G. Bruckhoff, Inhibition of Low and High Alloy Steels in the system Brine/Elemental Sulfur/H₂S Corrosion/ 89, Paper 620, April 1989.
- [32]. Reyes Barragan Jose Luis, "Cinética catódica y de corrosión de acero al carbón en medios amargos", Tesis de maestría, Fac de Química. Mex. DF. 2002.
- [33]. Uglig H.H., R.W. Revie, Effect of sodium chloride concentration on corrosion of iron in saturated solutions room temperature, Corrosion and corrosion control, J. Wiley, New York, 1985, pag 106.
- [34]. Charrach, J.S., "Corrosion and Scaling behavior in dead sea basin saline waters"; Corrosion Reviews, Vol 9, Nos, 3-4, 1990.
- [35]. Whitman W., R. Russel, "Effect of pH on corrosion in saturated water room temperature", Ind. Eng. Chem., Vol 16, 1924, pag 885.
- [36]. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 'Hydrogen Sulfide', Chemical and physical information, CAS# 7783-06-4, Atlanta, USA, Junio 1999, Fecha de consulta 4/10/2003, pp 105-107.
- [37]. Crolet J-L, M.R. Bonis, Corrosion 56, 2 (2000) 167.
- [38]. Hausler R. H., L. A. Goeller, R. P. Zimmerman, Corrosion 28, 1, (1972) 7.
- [39]. Taylor P., American Mineralogist 65 (1980) 1026-1030.
- [40]. Wikjord A.G., Rummery T.E., Doer F.E., Corrosion Science 20 (1980) p 651.
- [41]. Bard J., L.R.Faulkner, Electrochemical methods, John Wiley & Sons, 2001, pp 368
- [42]. Sardisco, B.J, Pitts, E.R., "Corrosion of iron in an H₂S-CO₂-H₂O system"; Nace, Vol.21, No.8, 1965.

- [43]. Crolet J-L, Maisonneuve G., "Construction of a universal scale of severity for hydrogen cracking" Corrosion 2000, Paper No 00127, 2000.
- [44]. Jones, D.A, Principles and prevention of corrosion, 2nd Edition, Prentice-Hall, USA, 1996, pp 1-108, 146-150, 368-370.
- [45]. Brewer, S. "Solving problems in analytical chemistry", John Willey & Sons, USA, 1987; pp 111-234.
- [46]. Cottis, R.A. Electrochemical measurements, UMIST, Dirección electrónica: <http://www.umist.ac.uk/CPC/>.
- [47]. Scully, J.C, "Fundamentals of Corrosion", 2 ed, N.Y., USA; 3rd Edition Pergamon, Oxford 1975.
- [48]. ASTM; "Standard terminology relating to corrosion and corrosion testing"; Designation: G 15-93.
- [49]. Vassos, E, "Electroquímica analítica"; Libro Ed. Limusa, México, 1998. pag 60.
- [50]. Meas, Y., Ávila, J., "Tres métodos para evaluar la corrosión", Rev. Ing. Hidráulica en México; Enero-Abril 1991, pg 21-35.
- [51]. Genescá, J., Ávila, J., Más allá del herrumbre, Ed. Fondo de cultura económica, 1986, pp30.
- [52]. Sherir, L.I., "Corrosion control", Vol. 2; Libro; Corrosion/L.I. Shreir, USA; 1976.
- [53]. EG&G Princeton Applied Research Note Corr. 1;"Basics of corrosion measurements".
- [54]. Scully J.C., 'Fundamentals of Corrosion', 2ed. NY., USA, 3rd Edition, Pergamon Oxford; pag 40-72;1975.
- [55]. Avner S.H., 'Introduccion a la Metalurgia Física', 2da Ed. 1979; Mc Graw Hill, pag 563-625.
- [56]. Hladky K., Callow L.M., Corrosion Rates from impedance Measurements; An introduction. Corrosion 15(1980). Vol 15, No 1, pag 20-25.
- [57]. Glass G.K., A.M. Hassanein & N.R. Buenfeld, "Obtaining Impedance Information on the Steel-Concrete Interface", Corrosion, Vol 54, No. 11, Nace International 1988.
- [58]. Macdonald D.D., Application of electrochemical impedance Spectroscopy in Electrochemistry and corrosion science. Pp516-525(1991).
- [59]. Murria J.N., and H.P. Hack "Testing Organic Architectural Coating in ASTM Synthetic Seawater Immersion Conditions Using EIS.", Corrosion 1992, Vol. 48, No.8.
- [60]. Randles J.E.B., Discuss Faraday Soc., 1, 11, (1947).
- [61]. Misho, R.H.; Murad, W.A. Phisica Status Solidi A (1988), 109, 101.
- [62]. Morgan, J.S, Bryden W.A., J. Mater. Res., Vol 5, No. 11, Nov 1990.
- [63]. Stuart, R.V. Vaccum Technology Thin Films, and Sputtering Academic Press, Inc. London (1983).
- [64]. Westwood, W.D. Handbook of Plasma Processing Technology Edit S.M. Rossnagel.(1990).
- [65]. Olivia, P., Leonardi J. J. Power Sources 1982, 8, pp 229.
- [66]. Estrada W, Andersson A, Granqvist C.G, J.Appl. Phys 64 (7), Oct 1988 pp 3678
- [67]. Granqvist CG Springer Proc. In Phys. (1992), 62, 237.
- [68]. Lampert C.M.; Solar Energy Mater. 11 (1984)pp1-27.
- [69]. Chopra, K.L.; Thin Film Phenomena McGraw-Hill, New York, (1969).
- [70]. Granqvist CG, Appl. Phys. A 57 (1993) 3.
- [71]. Yacaman, M.J. Reyes G.J. Microscopia Electrónica CONACYT Fondo de Cultura Mex. (1995).
- [72]. Norden, H., Tholen, A. Electron Microscopy & Microanalysis, Compendium Chalmers University of Technology, Sweden, (1987).
- [73]. Cullity, B.D., Elements of X-Ray Diffraction. Addison Wesley Publishing Company Inc. (1976).
- [74]. Seah K.H.W., Thampuran R. & S.H. Teoh, Corros. Sci., 40-4,5 (1998) 547-556.
- [75]. Uruchurtu J., L. J. Dawson, Corros., 43-1,1 (1987) 19-25.
- [76]. Rusling, J.F., Suib S.L. Adv. Mater. (1994), 6(12) 922.
- [77]. Gromoboy T.S de, L.L. Shreir, Electrochimica Acta, 1996, Vol 11, pp 895-904
- [78]. Perdomo J., Song I. Corros. Sci. 42 (2000) 1389-1415
- [79]. Houyi M, Xiaoliang C, Journal of electrochem, 451(1998)11-17
- [80]. Cortes R., Froment M., Corrosion Science 31(1990) 121-127.
- [81]. Kouwe E.T., Electrochimica acta Vol 38, No. 14 (1993) 2097-2097.
- [82]. Francisco Javier Rodríguez Gómez, "Resistencia a la polarización." en "Técnicas electroquímicas para el control de la corrosión", J. Genescá (Editor), Programa Universitario de Ciencias de Materiales, UNAM, 2002.
- [83]. ASTM G 59-91. "Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements".
- [84]. Metals Handbook Desk Edition, 8 th. edition 1995, Howard Boyer, American Society of Metals. International Committee. USA. 29-17

Logros obtenidos con este trabajo (Artículos, Congresos y Divulgación)

Artículos

1. C. R. Magaña, Rodríguez Gómez, Dwight A, M. E. Ángeles
“Estudio del comportamiento de películas delgadas de Ni y óxido de Ni obtenidas por espurreo catódico frente a un medio amargo”.
Revista Mexicana de Física. 51(6) 596-599, 2005.
2. C. R. Magaña, Rodríguez Gómez, Dwight A, M. E. Ángeles
Comportamiento de películas delgadas de Ni y óxido de Ni en NaCl al 3%.
Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) 2005 En correcciones.
3. C. Magaña-Zavala, F. J. Rodríguez-Gómez, M. E. Angeles, D.R. Acosta.
Nickel thin films obtained by different techniques for the prevention of corrosion in sour media. Corrosion Engineering, Science and Technology. Enviado 2005
4. C. R. Magaña, F.J. Rodríguez Gómez, Dwight A., M. E. Angeles, R. Ávila-Godoy
“NICKEL THIN FILMS OBTAINED BY DIFFERENT TECHNIQUES FOR THE PREVENTION OF CORROSION IN H₂S ELECTROLYTE”
Thin Solid Film. En comunicación 2005.

Congresos

- 1) C. R. Magaña-Zavala, F. J. Rodríguez-Gómez, D. R. Acosta.
“Electron microscopy and electrochemical studies of nickel thin films for corrosion prevention in H₂S electrolyte.”
8vo Congreso Interamericano de microscopia electrónica.
25 al 30 de Septiembre, 2005. Habana, Cuba.
- 2) C. R. Magaña-Zavala, F. J. Rodríguez-Gómez, D. R. Acosta.
"Different deposits of nickel thin films for the prevention of corrosion in chloride and sulphide media"
III Congreso Peruano Latinoamericana de Materiales.
Arequipa, Perú, 24 de Sep al 30 de Nov del 2004
- 3) C. R. Magaña-Zavala, F. J. Rodríguez-Gómez, D. R. Acosta.
"On the Behavior of Nickel Thin Films Obtained by Different Techniques for the Prevention of Corrosion in H₂S Electrolyte”.
206th Meeting of The Electrochemical Society.
Honolulu, Hawai, 3- 8 de Octubre, 2004.
- 4) C. R. Magaña-Zavala, F. J. Rodríguez-Gómez, D. R. Acosta.
“Uso de recubrimientos de níquel y óxidos de níquel para protección de aceros en medios amargos“. XVI Congreso de la Sociedad Ibero-Americana de Electroquímica. San José, Costa Rica, 9-14 de febrero de 2004.

- 5) C. R. Magaña-Zavala, F. J. Rodríguez-Gómez, D. R. Acosta.
"Estudio del comportamiento de películas delgadas de ni y óxido de ni obtenidas por espurreo catódico frente a un medio amargo".
XVI SIMPOSIO LATINOAMERICANO DE FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO.
Mérida Venezuela, 2-5 Diciembre 2003.
- 6) Magaña Z. C. Dwight A., Rodríguez Gómez, F. J., Genescá, J.
"Estudio del comportamiento de películas delgadas de Ni y óxido de Ni obtenidas por espurreo catódico frente a un medio amargo".
XVI Simposio latinoamericano de Física del estado sólido.
Mérida, Venezuela. 24-28 de Noviembre 2003.
- 7) Magaña Z. C. Dwight A., Rodríguez Gómez, F. J., Genescá, J.
"Comportamiento de películas delgadas de Ni obtenidas por diferentes técnicas para la prevención de corrosión en medio amargo".
VIII Ibero-American Congress of Corrosion and Protection.
LATINCORR-2003, Pag 211-216.
Santiago de Chile, Chile, 20-24 Octubre 2003.
- 8) Magaña Z. C., Acosta, D.R., Rodríguez G. F., Genescá J.
"Comportamiento de películas delgadas de Ni obtenidas por diferentes técnicas para la prevención de corrosión en medio amargo" XVI Simposio latinoamericano de física del estado sólido. Universidad de los Andes.
Mérida, Venezuela 2-5 /12 /2002.

Anexos

Anexos

Anexo 1

MECANISMOS DE CORROSIÓN EN MEDIO AMARGO

Los agentes que promueven la corrosión en el medio amargo provienen del mismo medio petroquímico, entre los cuales pudieran ser los cloruros y los sulfuros. Éstos generan las dos reacciones químicas más importantes que se presentan durante el proceso de corrosión.

Efecto de los cloruros en el proceso de corrosión

Cuando los cloruros están presentes en el medio, se presentan procesos agresivos y es común que se pueda desencadenar algún tipo de corrosión localizada en el acero, donde la presencia de cloruros podría dar lugar a una posible despasivación en la superficie del metal y el electrolito. Existen otros iones despasivantes como son los sulfuros o sulfatos, menos agresivos que los cloruros.

El efecto de los cloruros con respecto al acero a través de la película delgada metálica puede ocurrir por varias razones, entre las cuales se puede mencionar: por defectos en el recubrimiento, por un depósito no homogéneo en toda la superficie, o por algún defecto o daño posterior al mismo recubrimiento.

Se ha reportado en diferentes trabajos [1] que la influencia que presenta la concentración del cloruro de sodio (NaCl) disuelto en agua a temperatura ambiente, repercute directamente en la velocidad de corrosión.

En la figura 1 se muestra la influencia de la concentración de NaCl en agua contra la velocidad de corrosión a temperatura ambiente, se observa que el valor máximo de concentración de NaCl es de 3% va disminuyendo paulatinamente, pudiendo ser causado por la cantidad de oxígeno disuelto presente en el electrolito, el cual disminuye al aumentar la concentración de NaCl [2].

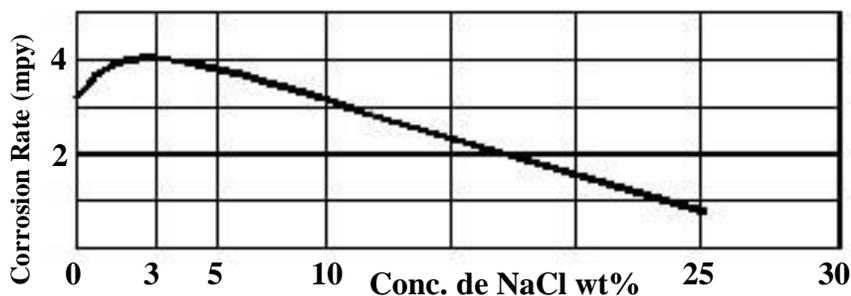


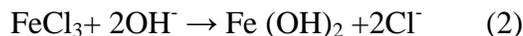
Figura 1. La gráfica muestra la influencia de la concentración de NaCl en agua contra la velocidad de corrosión, a temperatura ambiente.

Mecanismos de ataque de los cloruros

Cuando los cloruros llegan a la superficie metálica rompiendo la película delgada protectora, los iones pueden destruir la pasividad natural del acero provocando así la corrosión de éste. Aún se discute el mecanismo por el cual estos iones destruyen la pasividad, sin embargo, se han propuesto varias teorías, entre ellas, “la formación de un compuesto soluble de hierro” a partir de los cloruros libres.



Que se difunden hacia otra zona alejada del ánodo, donde el pH y la concentración de oxígeno disuelto son altos. En consecuencia, el compuesto se disocia precipitando el hidróxido de hierro y liberando los iones cloruro:



Debido a que los cloruros no se agotan en este proceso y la corrosión no se detiene por la alta concentración de hierro en la vecindad del acero, el proceso puede continuar por sí sólo, los iones hierro migran desde el acero y reaccionan con el oxígeno para formar óxidos o hidróxidos. Por lo tanto, en vez de que la corrosión se propague a lo largo del acero, continua en las zonas anódicas, desarrollándose en forma de picaduras profundas,

esto se puede observar en la figura 2, donde los iones de OH^- y Cl^- disueltos en la solución forman productos de corrosión en la superficie del metal, principalmente el cloruros de hierro, posteriormente el cloruro de hierro se recombina con el resto de la solución para formar hidróxido de hierro como producto final.

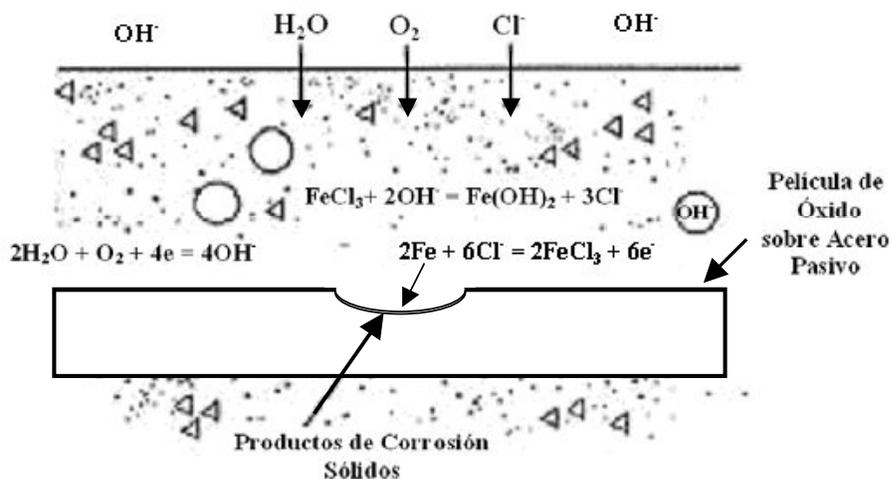


Figura 2. Mecanismos de corrosión por picaduras debido al ataque por cloruros.

En general estas teorías sugieren que sólo los cloruros libres, es decir, los disueltos en la solución del poro, participan en el proceso de corrosión. Sin embargo, es probable que los cloruros que se han unido a algún compuesto de hidratación en el seno de la solución, rompan ese enlace y regresen a la solución de manera activa.

Efecto de los sulfuros por ácido sulfhídrico (H_2S) en el proceso de corrosión

Dado que en la industria petroquímica se utilizan estructuras y tuberías de acero, es ahí donde se presenta con mayor frecuencia los fenómenos de corrosión, debido en gran parte a los diferentes ambientes al que se encuentran expuestos los materiales metálicos utilizados.

Dentro de las condiciones ambientales que revisten mayor importancia se tiene al transporte de hidrocarburos, los cuales llevan mezclados una variedad de gases disueltos,

tales como el ácido sulfhídrico (H_2S), los cloruros [3], el oxígeno y el dióxido de carbono, entre otros, con lo que aumenta drásticamente la corrosión.

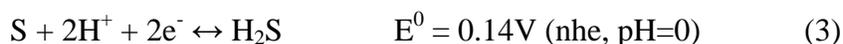
El ácido sulfhídrico (H_2S) es un gas que al combinarse con el agua forma una solución ácida corrosiva (comúnmente llamado medio amargo). En estas soluciones, el pH disminuye a medida que la concentración de H_2S aumenta.

La capacidad que tiene el H_2S de corroer a los aceros al carbón y de baja aleación, depende de la presión, temperatura y del pH. El efecto que muestra es debido a que a medida de que éste disminuye en la solución, la velocidad de corrosión aumenta [4, 5].

Propiedades físico-químicas del H_2S

El H_2S es un compuesto de azufre e hidrógeno cuya fórmula química es H_2S , su peso molecular es 34.08 gr/mol, es un gas incoloro, con mal olor, inflamable y muy soluble en H_2O . Se origina durante la descomposición de las albúminas en el estado de putrefacción. Mellor en 1930 [6] realizó un estudio sobre el H_2S en soluciones acuosas, en donde menciona que éste es soluble en soluciones acuosas ácidas y básicas. El agua pura lo disuelve a 4.65 volúmenes de gas a 0°C , y a 2.61 volúmenes a 20°C .

El potencial Redox estándar del H_2S a 25°C es:



También se encontró que en condiciones ácidas, el H_2S se comporta de manera estable y entra en el modelo de la composición de aguas minerales sulfurosas [7].

En trabajos recientes [8] se ha estudiado el efecto que presenta la influencia del pH con respecto a la velocidad de corrosión del hierro con agua aereada a temperatura ambiente, como se muestra en la figura 3. En el gráfico muestra la variación de la velocidad de

corrosión con los cambios que ocurren en la reacción de reducción catódica. En un intervalo de valores de pH de 4 a 10, siendo la velocidad de corrosión independiente del pH [9] y sólo dependiente de la rapidez con que el oxígeno se difunde en la superficie del metal, por tanto, la corrosión se mantiene constante formándose óxidos de depósito sobre la superficie del metal o aleación.

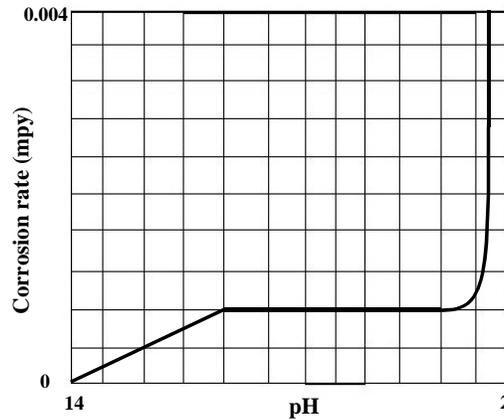


Figura 3. La gráfica muestra la relación entre el pH y la velocidad de corrosión del hierro en agua aereada a temperatura ambiente.

En la gráfica se observa que en la región ácida, $\text{pH} < 4$, la película de óxido ferroso se disuelve, y el hierro entra en contacto directo con el medio ácido; aumentando la velocidad de corrosión en el material y por consiguiente la evolución del hidrógeno y la despolarización de la reducción de oxígeno. Mientras que para valores de $\text{pH} > 10$, el hierro comienza a pasivarse en presencia de soluciones alcalinas y oxígeno disuelto, por lo tanto; a estas condiciones la velocidad de corrosión disminuye.

Hausler y colaboradores en 1972 [10] encontraron que la velocidad de corrosión de un acero disminuye a medida que el pH aumenta, indicando que la corrosión del acero es directamente dependiente del pH de la solución. Además, proponen mecanismos basados en la conductividad de la película de productos de corrosión (sulfuros ferrosos). Así cuando las reacciones se llevan a cabo en la superficie del metal, la película es conductora iónica. Mientras que, cuando las reacciones de despolarización del protón se llevan a cabo en la superficie de la película, ésta se comporta como conductora

electrónica. Estos mecanismos se representan esquemáticamente en la figura 4. Para ambos procesos superficiales el producto de corrosión que se forma es el FeS.

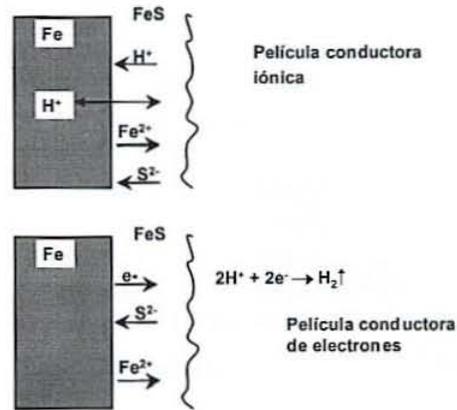
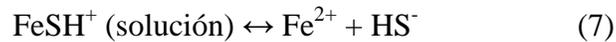


Figura 4. Esquema de las reacciones de corrosión propuestas por Hausler.

En 1979, Param y colaboradores [11] proponen un mecanismo de disolución del sulfuro de hierro (FeS Cúbico) llamada Mackinawita (FeS_{1-x} Tetragonal), la cual se convierte en una fuente de iones Fe²⁺:

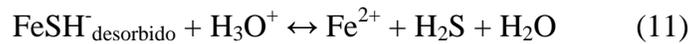
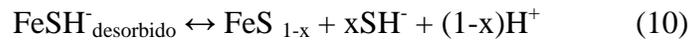
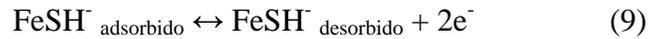


La mackinawita que se forma en la superficie del metal reacciona con los iones H⁺ para formar el complejo FeSH⁺, el cual se adsorbe sobre la superficie de la película de los productos de corrosión constituida por la mackinawita, posteriormente el complejo FeSH⁺ se desprende de la película de productos de corrosión hacia el seno de la solución, la cual, al final libera los iones de Fe²⁺ con lo que se forma la pirita (FeS₂ Cúbico).

En 1980, Shoesmith [12] reporta la formación electroquímica de azufre elemental: Pirrotita (Fe_{1-x}S Hexagonal) y Troilita (FeS Hexagonal) sobre un electrodo de acero inmerso en una solución que contenía H_2S disuelto en función del tiempo, del pH y la cantidad de corriente aplicada.

Proponiendo así que la corrosión del acero en un medio acuoso contiene H_2S , propiciado por reacciones secuenciales de quimisorción y descarga anódica.

La especie FeSH^+ (adsorbida) puede ser incorporada directamente a la película mackinawita para su crecimiento, o bien, para convertirse en una fuente de iones Fe^{2+} .



De tal manera que la formación de mackinawita se describe en términos de un mecanismo del estado sólido, mediante el cual se transforma a la especie en diferentes fases tales como sulfuro de hierro cúbico y troilita.

Con este mecanismo se propone un segundo mecanismo, el cual a partir del sulfuro de hierro (FeS) se produce la formación de la mackinawita (FeS_{1-x}), como se muestra en el siguiente esquema:

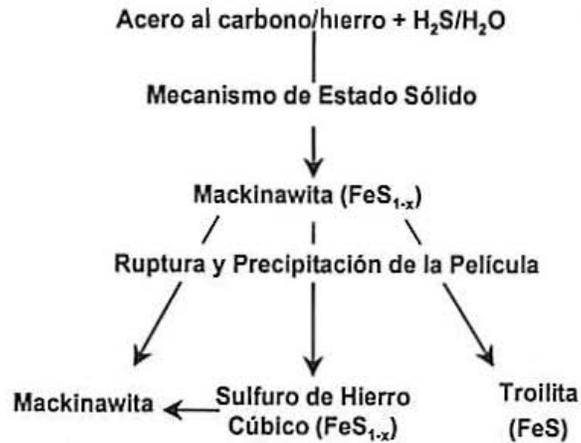


Figura 5. Esquema de la formación de la mackinawita en un acero propuesto por Shoemith en un medio acuoso rico en H_2S disuelto.

Wikjord, Rummery, Doer y Owen [13] en 1980 proponen que bajo condiciones anaeróbicas los productos de corrosión de un acero al carbono en un medio rico en H_2S disuelto, presentan la siguiente secuencia de formación:

Mackinawita (FeS_{1-x} Tetragonal) \rightarrow Sulfuro de hierro (FeS Cúbico) \rightarrow Troilita (FeS Hexagonal) \rightarrow Pirrotita ($Fe_{1-x}S$ Hexagonal) \rightarrow Pirita (FeS_2 Cúbico).

Todas las fases excepto la mackinawita (fig. 5), aparecen con una estructura cristalina característica, además de que la formación secuencial de las diferentes fases está influenciada de forma directa con la temperatura, acelerando el proceso a altas temperaturas.

En la práctica, los productos de corrosión debidos a los sulfuros pueden tomar varias formas moleculares que dependen del pH, la presión parcial del H_2S y del potencial de oxidación del ambiente [14].

El efecto que tiene la temperatura es complejo y se puede resumir de la siguiente manera:

- El efecto global de la corrosión se acelera a altas temperaturas.

- Los cambios de temperatura pueden afectar la solubilidad de los productos de corrosión y alterar el equilibrio.
- A altas temperaturas se puede modificar el valor de pH, afectando la forma y distribución de los productos de corrosión.

En forma general, se ha llegado a la conclusión que la corrosión en un medio acuoso requiere que el hierro se oxide, mientras que otra especie en solución se reduzca. De esta manera, los iones de hierro (Fe^{2+}) y el H_2 son los productos primarios de la corrosión. Por lo tanto, se puede deducir que en la corrosión del acero al carbón en medios acuosos que contienen H_2S disuelto se desarrollan las siguientes reacciones:

En el ánodo:



Cátodo:



Donde la reacción general está dada por:



La reacción catódica está representada por la electro-disociación de las moléculas del H_2S disuelto, en lugar de los protones H^+ .

Los iones ferrosos se generan mediante la disolución del metal formando las diferentes fases meta-estables del sulfuro de hierro, las cuales se ubican preferentemente en la interfase metal-electrolito, y posteriormente migran al seno de la solución.

Las fases meta-estables se transforman mediante la re-disolución del FeS formando inicialmente la troilita y pirrotita, hasta obtener la fase estable de pirita. En el esquema de la figura 6, se muestra la formación de la película de FeS , según este modelo el

comportamiento anódico en la muestra estudiada será la zona en que se presenta la corrosión localizada preferentemente.

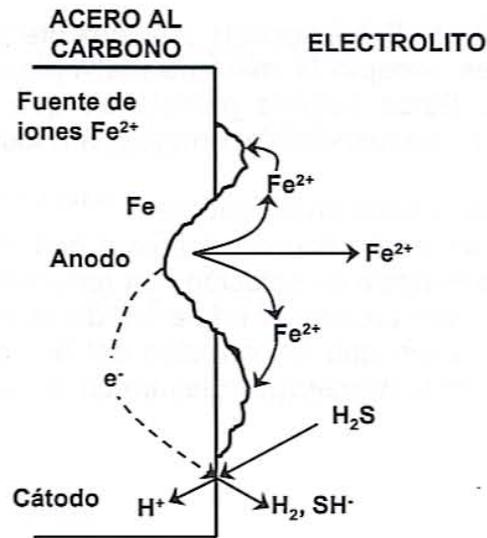


Figura 6. Esquema de la formación de la película de FeS en un acero propuesto por Wikjord en un medio de H₂S disuelto.

En 1980 Morris [15] realizó un estudio electroquímico de la corrosión de un acero al carbón en un medio amargo, consistiendo en la caracterización electroquímica a partir de la medición de los potenciales de corrosión y las curvas de polarización a diferentes valores de pH.

Se puede concluir lo siguiente:

- a) El potencial de corrosión del acero es más negativo, esto se debe al efecto que presenta el potencial del hierro por el cambio en la concentración del H₂S y del cambio del potencial reversible del hierro (E_{rev}), de acuerdo a la siguiente expresión:

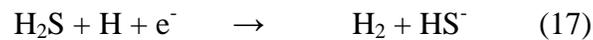
$$E_{rev,Fe} = -0.39 - 0.06pH - 0.03\log P_{H_2S} \quad (15)$$

Donde $P_{\text{H}_2\text{S}}$ es la presión parcial del H_2S , en la ecuación de Nernst [16] en función del pH con respecto al potencial de corrosión de hierro.

- b) La densidad de corriente de intercambio dentro del proceso anódico no es afectada por el H_2S .
- c) La densidad de corriente de corrosión presenta una dependencia directa con la concentración del H_2S .

En 1986 Ugundele y White [17] utilizaron diagramas termodinámicos de potencial-pH para el sistema de acero- H_2S a diferentes temperaturas (0° a 100°C) y a diferentes presiones parciales (0 a 42 MPa). Con estos estudios se establecieron las siguientes reacciones:

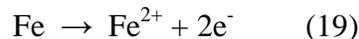
La reacción catódica se desarrolla a partir de dos reacciones separadas como son:



Finalmente la reacción queda expresada de la siguiente manera:



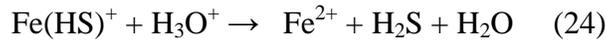
Después de la adsorción del H_2S en la superficie del metal, el ácido es reducido a hidrógeno atómico y a ión bisulfuro, produciendo la reacción anódica:





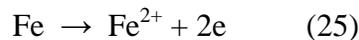
En 1993 Al-Hajji y Reda [18] realizaron mediciones de potenciales de corrosión y curvas de polarización a diferentes aceros con diferentes concentraciones de aleaciones, haciendo un seguimiento del comportamiento corrosivo de dichos aceros en presencia del medio H₂S disuelto a temperatura ambiente.

Estos autores parten de los mecanismos planteados por Lofa [19] para proponer las siguientes reacciones:

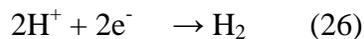


Vedage [20] en 1993 describe la corrosión del acero en una solución de NaCl al 3% y H₂S disuelto a temperaturas de 22° a 95°C, además emplearon condiciones de flujo no controladas por el empleo de un agitador mecánico. La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) [21] se utilizó para caracterizar las muestras en los diferentes procesos de corrosión; el primero fue la transferencia de carga a altas frecuencias y el segundo fue la difusión a través de la película de productos de corrosión en bajas frecuencias. Los mecanismos de las reacciones son:

Para el ánodo:



Para el cátodo:



Quedando que la oxidación del hierro representa la parte anódica o la disolución del metal y la reducción del protón la define la parte catódica.

Recientemente los investigadores Ma y Cheng [22] realizaron estudios en diferentes metales, tales como el hierro, níquel y cobre, inmersos en soluciones que contienen H_2S disuelto en la solución y/o sulfuro de hidrógeno. La caracterización electroquímica la hicieron con EIE, y propusieron un modelo de reacciones donde el complejo $\text{Fe}(\text{HS})^+$ se convierte en una fuente de iones hierro.

H_2S y el fenómeno de corrosión

El sulfuro de hidrógeno o ácido sulfhídrico (H_2S) ha sido asociado al deterioro que causa la corrosión, el cual origina el agrietamiento bajo esfuerzos por sulfuros (Sulfide Stress Cracking, SCC), agrietamiento bajo esfuerzos por hidrógeno (Hydrogen Induced Cracking, HIC) y ampollamiento entre otros fenómenos de corrosión en los aceros usados en la industria petroquímica [23].

El ácido sulfhídrico (H_2S) es muy soluble en agua y cuando se disuelve se comporta como un ácido débil. El ataque corrosivo a un metal o aleación es debido a la presencia del gas disuelto de H_2S en solución, también conocido como gas ácido.

En la figura 7 se muestran los mecanismos del proceso de corrosión de un acero al carbón en una solución de H_2S . En ella se muestran las diferentes especies de aniones en las cuales se descompone el H_2S , los cuales atacarán la superficie del material de diferente manera, según la especie presente. También señala cómo se afecta el hierro y muestra la formación de una interfase de FeS , la cual crece conforme el electrolito interacciona con el hierro.

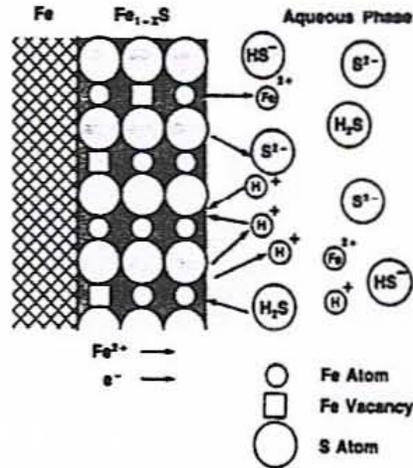


Figura 7. Mecanismos presentes en el proceso de corrosión de un acero al carbón en H_2S .

El sulfuro de hierro (FeS) se adhiere a la superficie del acero como un polvo negro que tiende a causar una aceleración local de la corrosión, porque el sulfuro de hierro se comporta catódicamente con respecto al acero.

Como resultado de este tipo de corrosión se presenta una picadura profunda, y los protones H^+ generados en las diferentes reacciones dan el carácter ácido a la solución resultante [24, 25].

Química del H_2S en soluciones acuosas

A la fecha se han realizado estudios del H_2S_{gas} disuelto en solución acuosa, y aún se discuten los diferentes efectos que puede aportar la variación del pH y de la concentración en el fenómeno de corrosión. Con el fin de entender algunos de los procesos de corrosión que se presentan cuando el acero es expuesto a una solución acuosa rica en H_2S , se enuncian algunos de los posibles equilibrios químicos presentes en el agua y a temperatura de $25^\circ C$.

De las reacciones químicas propuestas que involucran al H_2S_{gas} [26] cuando está en contacto con el agua se tiene:

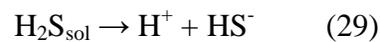
a) El $\text{H}_2\text{S}_{\text{gas}}$ se disuelve y permanece en solución ($\text{H}_2\text{S}_{\text{solución}}$) de acuerdo a:



La constante de solubilidad (K_s) asociada a esta reacción es:

$$K_s = \frac{\text{H}_2\text{S}_{\text{sol}}}{P_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (28)$$

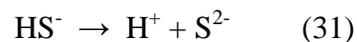
b) El $\text{H}_2\text{S}_{\text{gas}}$ en solución sufre una primera disociación formando el ión bisulfuro de la siguiente manera:



Con una constante de acidez K_{a1} :

$$K_{a1} = \frac{|\text{H}^+||\text{HS}^-|}{|\text{H}_2\text{S}_{\text{sol}}|} = 1.15 \times 10^{-7} \quad (30)$$

c) La subsecuente disociación de bisulfuro HS^- al ión sulfuro es:



Su constante de acidez es K_{a2}

$$K_{a2} = \frac{|\text{H}^+||\text{S}^{2-}|}{|\text{HS}^-|} = 10^{-15} \quad (32)$$

d) La disociación del agua es:



Su constante de hidrolización es K_w

$$K_w = \frac{|\text{H}^+||\text{OH}^-|}{|\text{H}_2\text{O}|} = 1.019 \times 10^{-14} \quad (34)$$

Estos equilibrios permiten calcular las concentraciones esperadas para cada una de las especies, pudiéndose obtener gráficas como las que se muestran en la fig. 8.

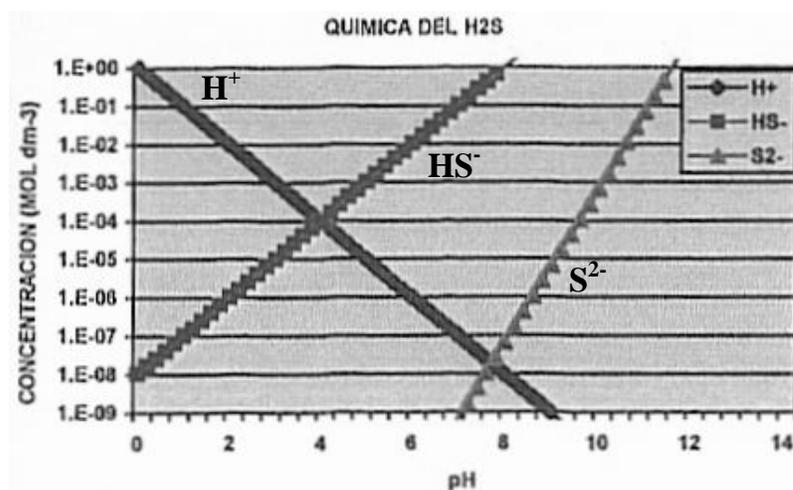


Figura 8. Muestra la variación de las diferentes concentraciones de los iones en estudio, en función del pH a temperatura de 25°C y 1 bar.

La química del H₂S en soluciones acuosas es compleja, dada a la estabilidad de las diferentes especies que se involucran, a la variación del pH y al potencial redox de la solución. La mejor manera de describir el equilibrio del sistema H₂S - H₂O, es con un diagrama de potencial vs pH, como se observa en la figura 9.

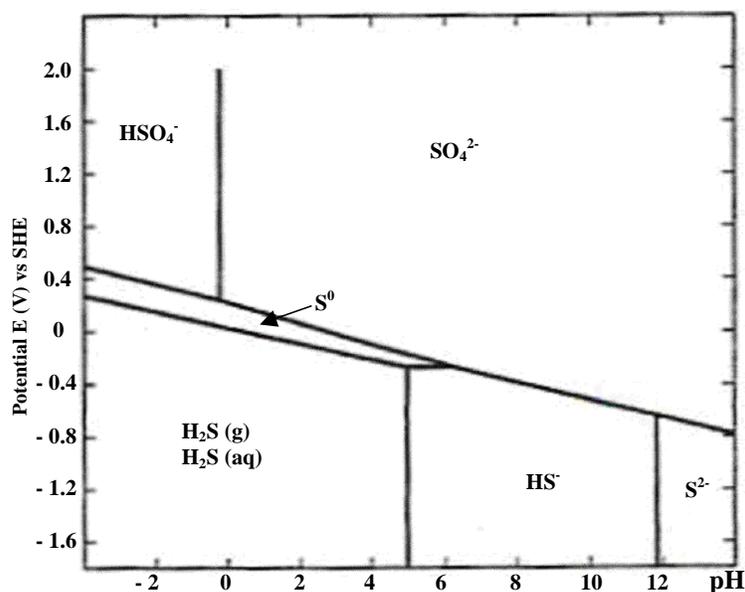


Figura 9. Diagrama de Pourbaix del equilibrio H₂S - H₂O, a temperatura ambiente.

En este diagrama de Pourbaix se observan los diferentes sulfuros en su forma estable, los cuales se pueden relacionar de acuerdo al pH de la solución y su potencial electroquímico.

Productos de corrosión formados en un acero expuesto a soluciones que contienen H₂S disuelto

Meyer [27, 1958] sintetizó un sulfuro de hierro no reportado hasta la fecha, éste lo consiguió mediante la exposición de una solución de cloruro de sodio al 5% la cual contenía H₂S disuelto, bajo condiciones anaeróbicas y un pH de 4 a 8. A través de difracción de r-X se determinó que él cristaliza en la estructura Fe₉S₈. Prange [28] lo llamó Kansita, debido a que ésta se encontró en el crudo de aceite de los pozos petroleros ubicados en Kansas. Posteriormente, Milton [29] en 1966, le cambió el nombre a mackinawita.

Berner [30] en 1962 se constituyó en uno de los principales investigadores que estudiaron y caracterizaron a los productos de corrosión del acero en medios amargos. El encontró una nueva fase de sulfuro (Sulfuro de hierro tetragonal), el cual lo consideró como el primer producto de corrosión del acero/hierro en medios ricos que contengan H_2S disuelto.

Berner comparó los patrones de difracción de rayos X del sulfuro de hierro tetragonal y de la Kansita, y observó que eran idénticos, concluyendo que el producto de corrosión del acero/hierro en medios acuosos con H_2S disuelto es el sulfuro de hierro tetragonal.

En 1963 Berner se enfocó al estudio de las bacterias sulfato-reductoras (BSR) en la corrosión del acero, y encontró que las BSR producían H_2S como metabolismo principal en el proceso de corrosión. En estudios posteriores logró sintetizar otras fases del sulfuro de hierro como son: kansita (tetragonal), pirita, marcasita, sulfuro elemental, sulfuro de hierro cúbico y pirrotita. Proponiendo que la formación de las diferentes fases de sulfuros de hierro depende de varios factores entre los cuales están el pH, la temperatura, la presencia de agentes oxidantes y el tipo de acero que se está corroyendo.

Sutsuo Takeno [31] en 1970 logró sintetizar las siguientes fases: mackinawita, troilita, pirrotita, grieguita y sulfuro de hierro meta-estable, a partir de la corrosión de un acero en medios acuosos con H_2S disuelto, a una temperatura de $50^\circ C$ y presión atmosférica, variando el pH.

Rinaldo de Médicis [32] realizó el mismo estudio en ausencia de oxígeno, utilizando sulfuro de hierro tetragonal (mackinawita- FeS_{1-x}) como producto inicial de corrosión. Encontrando una nueva fase; el sulfuro de hierro cúbico. Esta nueva fase es meta-estable y presenta una estructura similar a la esfarelita (ZnS -cúbico).

Tewary [33] en 1976 realizó estudios utilizando un electrodo de disco rotatorio (EDR) inmerso en una solución rica en H_2S disuelto a temperatura ambiente con una presión de

0.1 MPa, variando el pH y la velocidad de rotación. En esta investigación Tewary concluyó lo siguiente:

- La mackinawita es la fase principal formada para el proceso de corrosión del acero en medios que contienen H₂S disuelto.
- Las fases producidas a partir de la mackinawita siguen la siguiente secuencia:
 1. Sulfuro de hierro cúbico.
 2. Troilita.
 3. Pirrotita.
 4. Grieguita.
 5. Piritita.
 6. Marcasita.
- La mackinawita es la fase más soluble y la formación de las posteriores fases depende de la velocidad de disolución del sulfuro de hierro.

Taylor [34] en 1980 concluyó que la mackinawita se forma a partir de la siguiente serie de reacciones:



Jayalakshmi [35] y Hemmingsen [36] en 1987 utilizaron la técnica de voltametría cíclica y la medición del potencial del electrodo como implementación para el estudio de la corrosión en acero por el mismo medio, y sus conclusiones son similares a las anteriores, donde toman a la mackinawita como el primer producto que se forma en la corrosión del material.

Mecanismos de corrosión de acero al carbón en medios que contienen H_2S disuelto

Muchos de los equilibrios de algunas reacciones que se presenta en el sistema $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$, son calculados a partir de los diagramas de Pourbaix (fig. 10), donde se describen las diferentes zonas de estabilidad y corrosión.

Se analizarán las especies que se encuentran en los diagrama de Pourbaix en equilibrio para un sistema $\text{Fe}-\text{Cl}-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$, mostrando las posibles especies que se pueden presentar durante el proceso de corrosión en el medio amargo. En el que se involucran diferentes especies iónicas y productos sólidos de corrosión tales como: FeS (Pirotita), FeS_2 (Pirita) principalmente.

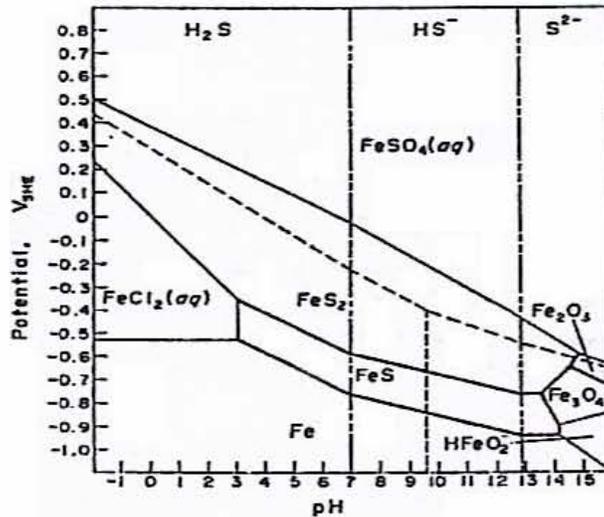


Figura 10. Diagrama de Pourbaix del equilibrio $\text{Fe}-\text{Cl}-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$, a temperatura ambiente.

El diagrama de la figura 10 muestra la estabilidad del H_2S disuelto en agua, y los diferentes equilibrios de las especies iónicas del H_2S , HS^- , S^{2-} , para cada valor del pH en donde se puede formar diversos productos de corrosión, que se depositarán sobre la superficie del metal a una temperatura de 25°C ; los cuales han sido discutidos anteriormente.

Bibliografía

- [1] Uglig H.H., R.W. Revie, Effect of sodium chloride concentration on corrosion of iron in saturated solutions, room temperature, Corrosion and corrosion control, John Wiley, New York, 1985, pag 106.
- [2] Charrach, J.S., "Corrosion and Scaling behavior in dead sea basin saline waters"; Corrosion Reviews, Vol 9, Nos, 3-4, 1990.
- [3] Ramanarayanan, T.A., Smith, S.N., "Corrosion of iron in gases environments and in gas saturated aqueous environments "Corrosion Sc., Vol. 46, No.1, pp66-74, 1990.
- [4] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 'Hydrogen Sulfide', Chemical and physical information, CAS# 7783-06-4, Atlanta, USA, Junio 1999, Fecha de consulta 4/10/2003, pp 105-107, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp114.html>
- [5] Crolet J-L, M.R. Bonis, Corrosion 56, 2 (2000) 167.
- [6] W.Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, Longmans, London, 1930, Vol 10, pp 114.
- [7] Carroll John J. "A discussion of the effect of pH on the solubility of Hydrogen Sulfide" Dirección electrónica <http://www.agt.net/public/jcarroll/ION.HTM>
- [8] Reyes Barragan Jose Luis, "Cinética catódica y de corrosión de acero al carbón en medios amargos", Tesis de maestría, Fac de Química. Mex. DF. 2002
- [9] W. Whitman, R. Russel, "Effect of pH on corrosion in saturated water room temperature", Ind. Eng. Chem., Vol 16, 1924, pag 885.
- [10] Hausler R. H., L. A. Goeller, R. P. Zimmerman, Corrosion 28, 1, (1972) 7.
- [11] Param H.Tewari, Allan B. Campbell, Can. J. Chem. 57(1979) pp188.
- [12] D.W. Shoesmith, T.E. Rumery, M.G. Bailey, J. Electrochem. Soc. (1980) pp27.
- [13] A.G.Wikjord, T.E.Rumery, F.E.Doer, D.G. Owen, Corr. Sci. 20(1980) pp651
- [14] Schmitt G. Bruckhoff, Inhibition of Low and High Alloy Steels in the system Brine/Elemental Sulfur/H₂S Corrosion/ 89, Paper 620, April 1989.
- [15] Morris D.R., L.P. Sampaleanu, D.N. Veysey, J.Electrochem. Soc. 127, 6(1980)pp1228.
- [16] Vassos B. H., G. W. Ewing, Electroquímica analítica, Ed Limusa, Mex 1998, pag 22.
- [17] Ugundele G.I., W.E. White, Corrosion, 42,7(1986)pp398.
- [18] Al-Hajji J.N., M.R. Reda, Corrosion 42, 7(1993)pp363.
- [19] Lofa Z.A., Zashchelite Metallov 6, 5(1970)pp491.
- [20] Vedage H., T.A. Ramanarayanan, J.D.Mumford, S.N. Smith, Corrosion 49, 2(1993)pp114.
- [21] Bard A. J., L.R.Faulkner, Electrochemical methods, John Wiley & Sons, 2001, pp 368
- [22] H. Ma, X. Cheng, S. Chen, Corrosion., 54,8 (1998)pp631.
- [23] Schmitt, G.Bruckhoff, W. "Inhibition of low and high alloy steels in the system brine/elemental sulfur/H₂S", Corrosion/89, Paper 620, April 1989.
- [24] Sardisco, B.J, Pitts, E.R., "Corrosion of iron in an H₂S-CO₂-H₂O system"; Nace, Vol.21, No.8, August 1965.
- [25] Hydrogen Sulfide; Dirección electrónica: <http://www.webbook.nist.gov/>
- [26] Scott, P.E., "Electrochemical studies of the hydrogen sulfide corrosion mechanism" NACE, Tulsa, Okla., October 7-9, 1953.
- [27] Meyer F.H., O.L. Riggs, R.L. Mc Glasson, Corrosion, 14 (1958) pp69.
- [28] Prange F.A., Corrosion, 6, Jan (1950) pp26.
- [29] Milton C., Corrosion, 22 (1966) pp191.
- [30] Berner R.A., Science, 137 (1962) pp669.
- [31] Takeno S., H. Zoka, T. Niihara, The American Mineralogist, 55 (1970) pp1639.
- [32] De Medicis R., Science, 170 (1970) pp1191.
- [33] Tewary P.H., A.B. Campbell, J. of Phys. Chem., 80, 17 (1976) pp1844.
- [34] Taylor P., American Mineralogist, 65 (1980) pp1026.
- [35] Jayalakshmiy M., V.S. Muralidharan, Corrosion, 48, 11 (1992) pp918.
- [36] Hemmingsen T., H. Vangdal, Corrosion, 48, 6 (1992) pp475.

Anexo 2

Cálculos para determinar la corriente que requiere un espesor de 1300 nm, en el proceso de baño de Watt

La densidad del níquel (δ_{Ni}) es:

$$\delta_{Ni} = 8.9 \left(\frac{g}{cm^3} \right)$$

El espesor a depositar es de:

$$\text{Espesor} = 1300 \text{ nm} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ cm.}$$

El área que está en contacto con el electrolito es un círculo con un radio de 0.5 cm, por lo que tendrá las siguientes dimensiones:

$$\text{Área} = 2 \pi r^2 = 2 \pi (0.5)^2 = 1.5708 \text{ cm}^2$$

Se plantea que el volumen del material que es depositado es de:

$$\text{Volumen} = \text{Espesor} \times \text{Área} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ cm} \times 1.5708 \text{ cm}^2$$

$$\text{Volumen} = 2.04 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$$

A partir de leyes de Faraday, se define el peso depositado con la siguiente ecuación:

$$W(g) = e Q = e I t$$

donde **W(g)** es el peso del material.

e es el numero de equivalentes.

Q es la carga aplicada al sistema.

I es la corriente aplicada al sistema.

t es el tiempo.

$$W(g) = 8.9 \left(\frac{g}{cm^3} \right) \times (\text{Volumen}) = 8.9 \left(\frac{g}{cm^3} \right) \times (2.04 \times 10^{-4} \text{ cm}^3) = 1.81 \times 10^{-3} \text{ g}$$

De la ecuación se despeja el tiempo requerido para depositar la cantidad de níquel con la corriente que se definió, con la siguiente ecuación:

$$t = \frac{W(g)}{e I}$$

Si se plantea depositar con 0.1 ampere el tiempo de depósito deberá ser:

$$t = \frac{W(g)}{e I} = \frac{1.81 \times 10^{-3}}{(3.04 \times 10^{-4})(0.1)} = \frac{1.81 \times 10^{-3}}{3.04 \times 10^{-5}} = 59.53 \text{ s}$$

Si se controla el tiempo de depósito a 90 segundos, para tener mayor control sobre el proceso electroquímico, la corriente que se deberá aplicar será:

$$I = \frac{W(g)}{e t} = \frac{1.81 \times 10^{-3}}{(3.04 \times 10^{-4})(90)} = \frac{1.81 \times 10^{-3}}{2.73 \times 10^{-2}} = 0.06 \text{ Ampere}$$

- Cálculos para conocer los diferentes espesores de cada óxido presentes en la muestra a partir de la gráfica de cinéticas elaboradas en su modalidad de Reducción y Oxidación.

A partir de leyes de Faraday se tiene que:

$$Q = I t$$

$$W (g) = e Q = e I t$$

La expresión del equivalente está definida como:

$$e = \left(\frac{PM}{\#e \times F} \right) = \left(\frac{PM}{2 \times 96500} \right) = \left(\frac{\left(\frac{g}{mol} \right)}{\left(\frac{eq}{mol} \right) \left(\frac{c}{eq} \right)} \right) = \left(\frac{\left(\frac{g}{mol} \right)}{\left(\frac{eq}{mol} \right) \left(\frac{A S}{eq} \right)} \right) = 3.04 \times 10^{-4} \frac{g}{C}$$

Para encontrar la cantidad de material que se deposita se tiene la siguiente expresión:

$$W (g) = e I t = (3.04 \times 10^{-4}) I t$$

Su análisis dimensional:

$$W (g) = e I t = \left(\frac{PM}{\#e \times F} \right) I t = \left(\frac{PM}{2 \times 96500} \right) I t = \left(\frac{\left(\frac{g}{mol} \right)}{\left(\frac{eq}{mol} \right) \left(\frac{A S}{eq} \right)} \right) (A)(S) = \left(\frac{\left(\frac{g}{mol} \right)}{\left(\frac{eq}{mol} \right) \left(\frac{A S}{eq} \right)} \right) (A)(S)$$

Ahora se calcula el espesor a partir de la cantidad de materia que se depósito teniendo:

$$\text{Volumen} = \text{Área (cm}^2\text{)} \times \text{Espesor (cm)} = \text{cm}^3$$

$$\text{Densidad } (\delta) = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$\text{Volumen} = \frac{\text{masa}}{\text{Densidad } (\delta)}$$

$$\text{Área} \times \text{Espesor} = \frac{\text{masa}}{\text{Densidad } (\delta)}$$

El radio del área que está expuesta al electrolito es de $r = 0.5 \text{ cm}$.

$$\text{Área} = 2 \pi r^2 = 2 \pi (0.5)^2 = 1.5708 \text{ cm}^2$$

La densidad del níquel es:

$$\text{Densidad del Níquel} = \delta_{\text{Ni}} = 8.9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$\text{Espesor} = \frac{\text{masa}}{\text{Densidad } (\delta) \times \text{Área}} = \frac{\text{masa}}{8.9 \times 1.5708} = \frac{(\text{g})}{\left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)(\text{cm}^2)} = \text{cm}$$

Recordando que:

$$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-7} \text{ cm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

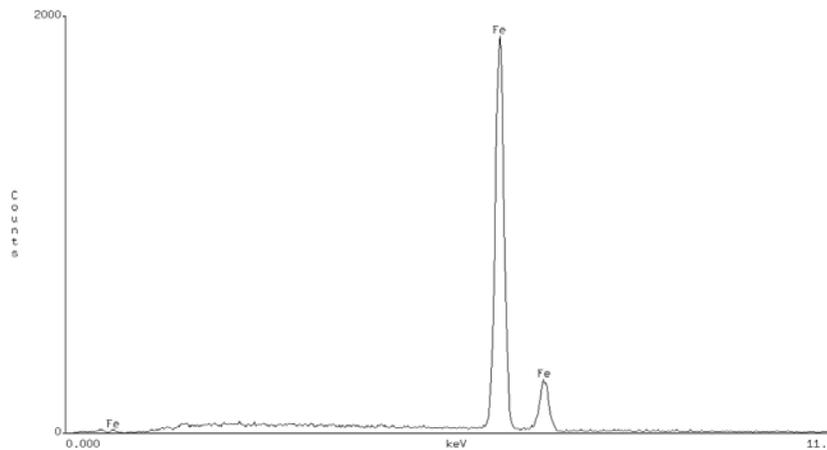
Anexo 3

Caracterización por EDS de las superficies de las muestras

Se realizaron análisis elementales del tipo cualitativo y cuantitativo para conocer la calidad de los depósitos que se obtenían a los espesores que se fijaron.

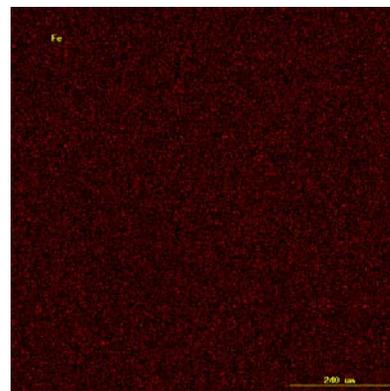
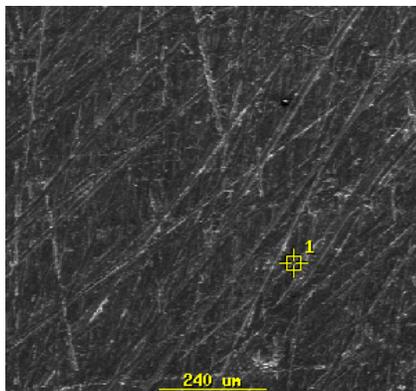
Para los siguientes materiales:

Figura 1 Acero 1018



Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % (1-Sigma)	Err., +/-	Compound Formula	Compound Wt %	No. of Cations
Fe-K	0.6508	1.075	40.00	69.94		0.64	Fe2O3	100.00	16.000
O -K	---	1.534	60.00	30.06	S	---	---	---	---
Total			100.00	100.00				100.00	16.000

Tablas de porcentajes atómicos y proporción atómica del análisis por EDS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy, Espectroscopia de energía dispersa de Rayos X) del Acero 1018.



Mapeo químico del acero 1018.

Para hacer la simulación de las posibles especies presentes por el análisis EDS se normalizan los porcentajes atómicos, dividiendo % atómico de los elementos encontrados entre el porcentaje atómico de menor valor del %, obteniendo así la estequiometría de los compuestos presentes en la muestra.

$$\text{Fe/Fe} = 40/40 = 1$$

$$\text{O/Fe} = 60/40 = 1.5$$

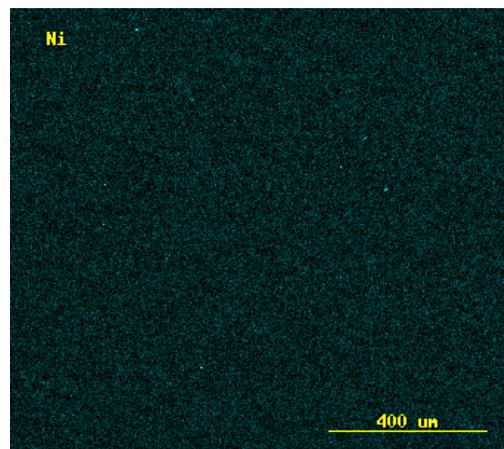
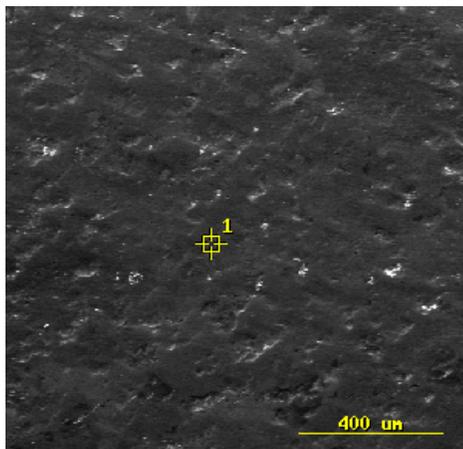
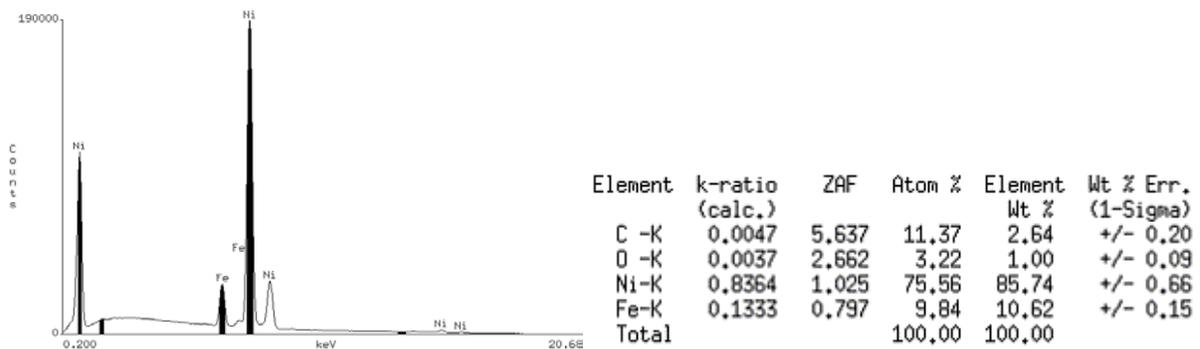
Obteniendo la siguiente tabla:

Elemento	% atómico	Proporción atómica
Fe	40	1
O	60	1.5

Tabla 1. Proporción atómica para cada elemento encontrado por EDS.

De acuerdo a las mediciones por EDS la composición química puede corresponder a: FeO y con mayor preferencia Fe₂O₃.

Figura 2 Níquel Electroquímico



Mapeo químico del níquel electrolítico.

Elemento	% atómico	Proporción atómica
C	11.37	3.53
O	3.22	1
Ni	75.56	23.46
Fe	9.84	3.05

La posible composición del producto de corrosión pudiesen ser: FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Ni, NiO, Ni₃O₄.

Figura 3 Níquel Sputtering

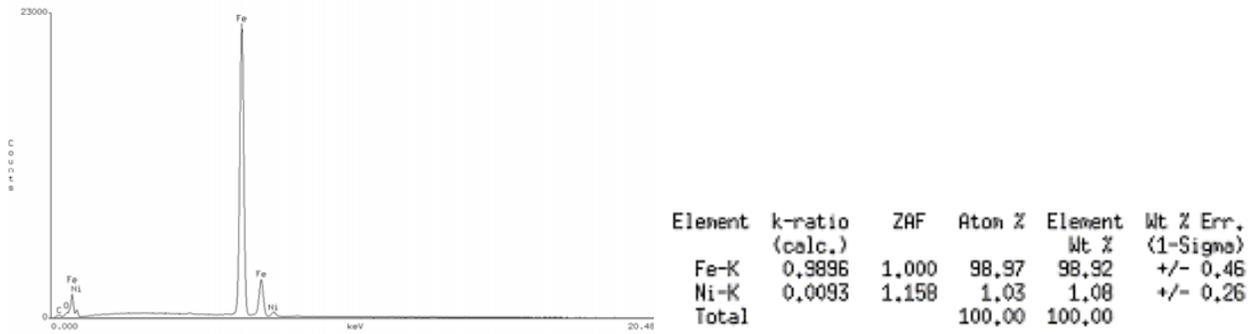
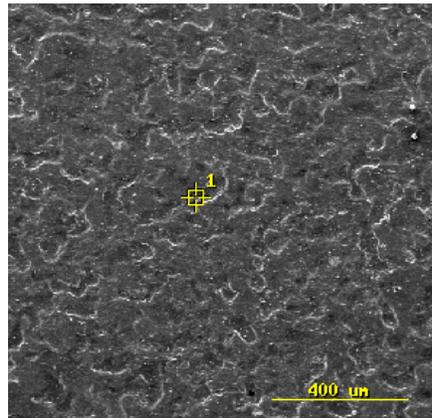
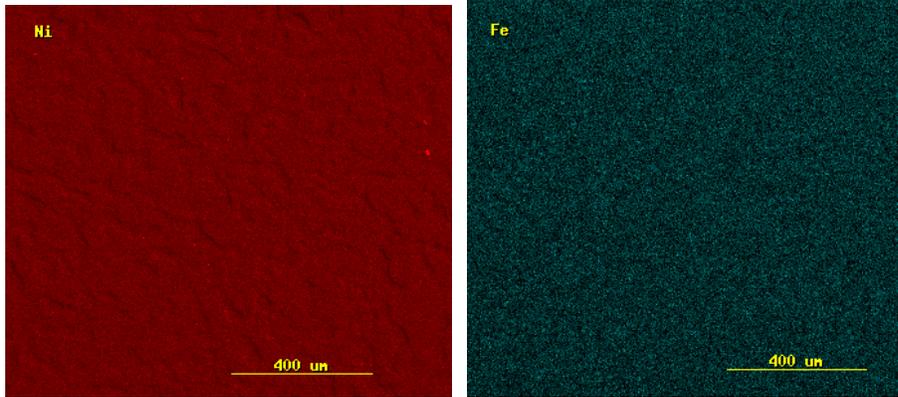


Tabla de proporciones atómicas de Níquel Sputtering, de acuerdo al análisis realizado por EDS.





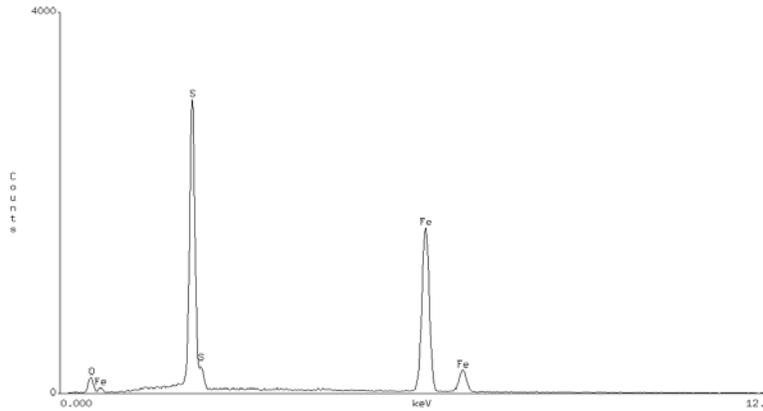
Micrografías de la superficie y mapeos químicos del Acero-Níquel Sputtering,.

Elemento	% atómico	Proporción atómica
Fe	98.97	96.08
Ni	1.03	1

Las posibles especies pudiesen ser: Fe, Ni.

Posibles productos de corrosión :

Acero en H₂O+H₂S



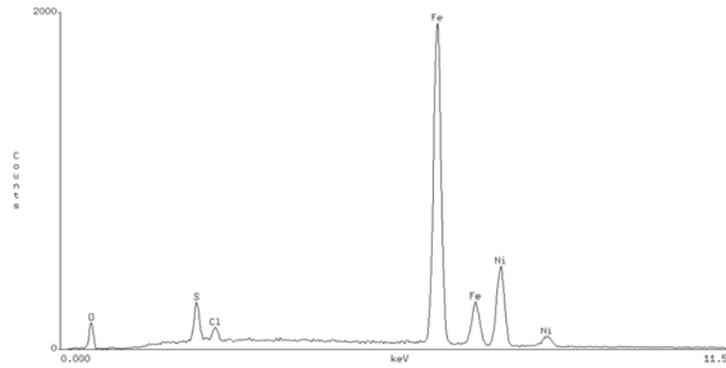
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	Compound Formula	Compound Wt %
O -K	0.0262	3.213	20.57	8.42	+/- 0.30	SO3	44.43
S -K	0.2448	1.208	36.05	29.58	+/- 0.22	Fe2O3	55.57
Fe-K	0.5755	1.077	43.39	62.00	+/- 0.61	---	---
Total			100.00	100.00			100.00

Tabla de análisis químico para los productos de corrosión por EDS.

Elemento	%atómico	Proporción atómica
S	14.02	1
Fe	17.57	1.25
O	68.41	4.88

Posible composición: FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeS, FeS₂,

CpNiElect NaCl + H₂S



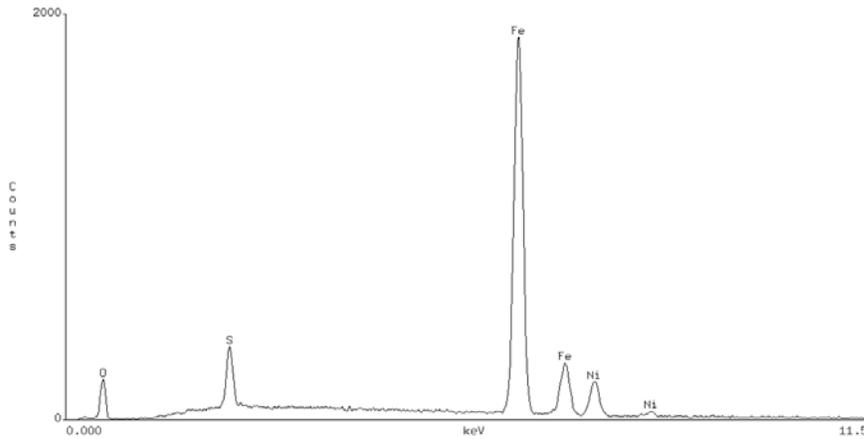
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations	Compound Formula	Compound Wt %
O -K	0.0230	2.054	14.62	4.73	+/- 0.14	---		
S -K	0.0193	1.326	3.94	2.56	+/- 0.10	6.472	SO3	4.50
Cl-K	0.0074	1.252	1.28	0.92	+/- 0.10	2.108	Cl	0.66
Fe-K	0.6653	0.985	58.01	65.51	+/- 0.63	95.195	Fe2O3	70.21
Ni-K	0.2414	1.089	22.14	26.28	+/- 0.65	36.329	NiO	24.54
Total			100.00	100.00		140.104	---	---
								100.00

Tabla de análisis químico para los productos de corrosión por EDS.

Elemento	%atómico	Proporción atómica
S	1.81	3
Cl	0.60	1
Fe	28.35	47.25
Ni	10.63	17.8
O	58.60	97.66

Composición química posible: FeS, FeS₂, NiS, NiCl₂, FeCl, óxidos de níquel y de hierro (FeO, Fe₂O₃, Ni₃O₄, NiO₂).

Cp NiSputt H₂O + H₂S



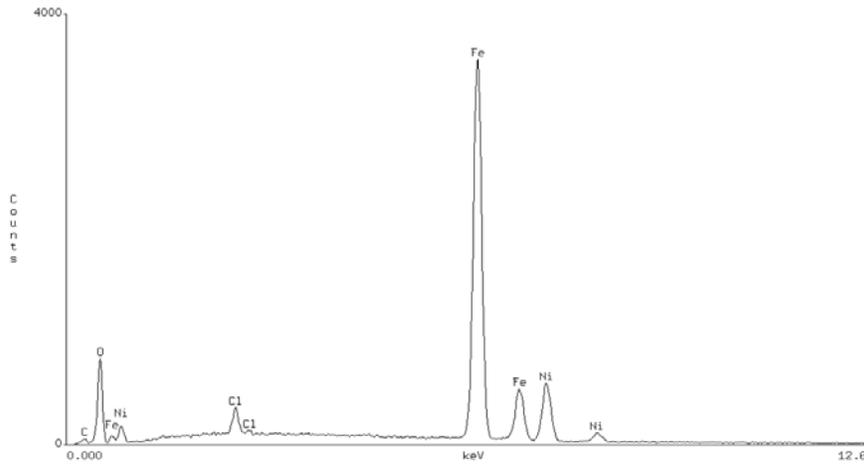
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations	Compound Formula	Compound Wt %
O -K	0.0346	1.989	20.08	6.88	+/- 0.17	---	SO3	7.01
S -K	0.0308	1.300	5.83	4.00	+/- 0.12	6.970	Fe2O3	83.03
Fe-K	0.7740	1.012	65.51	78.34	+/- 0.74	78.299	NiO	9.96
Ni-K	0.0970	1.111	8.57	10.78	+/- 0.59	10.247	---	---
Total			100.00	100.00		95.516		100.00

Tabla de análisis químico para los productos de corrosión por EDS.

Elemento	%atómico	Proporción atómica
O	20.08	3.44
S	5.83	1
Fe	65.51	11.23
Ni	8.57	1.46

Composición química: Fe^o, FeS, FeS₂, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, NiO, NiS.

Cp NiSputOx NaCl



Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	Compound Formula	Compound Wt %
C -K	0.0052	4.470	7.74	2.32	+/- 0.21	---	---
O -K	0.0623	1.985	31.00	12.36	+/- 0.20	Fe2O3	81.83
Cl-K	0.0107	1.228	1.48	1.31	+/- 0.04	NiO	17.09
Fe-K	0.6670	1.018	48.77	67.90	+/- 0.47	---	---
Ni-K	0.1444	1.115	11.00	16.11	+/- 0.41	---	---
Total			100.00	100.00			100.00

Tabla de análisis químico para los productos de corrosión por EDS.

Elemento	%atómico	Proporción atómica
Cl	1	1
Fe	33.60	33.60
Ni	7.50	7.50
O	57.90	57.90

La composición química que se presume podría estar presente es la siguiente: FeCl, óxidos de níquel (Ni, Ni(OH)₂, NiO, NiO₂, Ni₃O₄) y óxidos de hierro (Fe, FeO, Fe₂O₃).

Anexo 4

Norma para obtener la Resistencia a la polarización

La resistencia a la polarización es una técnica que mide la oposición que presenta un material a ser polarizado y globaliza todas las contribuciones resistivas, la cual deriva a una ecuación relacionando la pendiente de la curva de polarización en la cercanía del potencial de corrosión con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel. La R_p es el resultado de una aproximación de bajo campo y por este motivo, se debe aplicar solamente cuando exista control activacional o por transferencia de carga. Es importante que se debe realizar primero de manera obligatoria la extrapolación de Tafel para determinar las pendientes y a continuación determinar la R_p .

El estudio experimental de Resistencia a la polarización está descrito por la

Los pasos a seguir de acuerdo con la norma son los siguientes:

- Usar un puente salino que acerque el electrodo de referencia a 2 o 3 mm de la superficie del electrodo de trabajo.
- Registrar el potencial de corrosión después de 15 minutos.
- Aplicar un potencial 30 mV más negativo que el potencial registrado.
- Un minuto después de que se aplique el potencial, se inicia un barrido en dirección anódica a una velocidad de 10 mV/min, registrando el potencial y la corriente continuamente.
- El barrido termina cuando se alcanza un valor de 30 mV más positivo que el potencial de corrosión.
- Graficar la curva de polarización
- Determinar gráficamente la resistencia a la polarización, R_p , como la tangente a la curva en el origen de la gráfica ($\Delta E = 0$).

La perturbación puede realizarse en potencial registrando la respuesta en corriente. La curva de polarización lineal puede obtenerse de manera potencioestática aplicando escalones equipotenciales y esperando a que se alcance el estado estacionario antes de registrar la respuesta en corriente. La función de transferencia entre estímulo y respuesta es la R_p .

[82] Francisco Javier Rodríguez Gómez, “Resistencia a la polarización.” en “Técnicas electroquímicas para el control de la corrosión”, J. Genescá (Editor), Programa Universitario de Ciencias de Materiales, UNAM, 2002.

[83] ASTM G 59-91. “Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements”.

Anexo 5

Propuesta de circuitos eléctricos equivalentes para los diferentes sistemas

La simulación de los procesos electroquímicos se realiza mediante el empleo de circuitos equivalentes, tratando de ejemplificar los diferentes mecanismos presentes del material recubierto expuesto al electrolito. Para éste trabajo se limitara a exponer los diferentes posibles procesos y sólo plantear su circuito equivalente. No se realizará ningún calculo debido a que no es el objetivo del trabajo solo se presenta de forma complementaria.

Es necesario hacer la aclaración de la nomenclatura utilizada para esta sección de acuerdo al programa Zview versión 2.7, el cual se empleó para la construcción de los diferentes circuitos eléctricos equivalentes, tomando a la resistencia del electrolito como R1, y a los diferentes condensadores como C_n , siendo n el elemento que describe al sistema que se presenta.

Material desnudo expuesto de forma directa al electrolito

En el caso de una superficie de cualquier material o solo del acero desnudo expuesta de forma directa al electrolito se puede plantear el siguiente modelo (Circuito eléctrico equivalente):

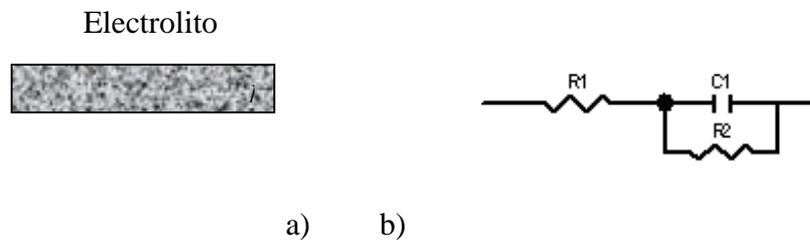


Figura1. Esquema de la interacción entre el a) metal-electrolito, b) el circuito equivalente que describe el proceso.

El sistema presenta una primera resistencia R_1 la cual se asocia al electrolito y se define como la oposición que el electrolito presenta debido a la cantidad de iones que contiene, otra manera en que se escribe es R_s .

La siguiente región que se analiza es la que se centra entre la interfase del metal y el electrolito, en donde se presenta una doble capa electroquímica con su capacitancia (C_1 , C_{dc}) y una resistencia a la transferencia de carga (R_2 , R_{tc}).

Material recubierto con una capa impermeable expuesto de forma directa al electrolito

Un segundo caso es plantear una superficie recubierta totalmente o con la presencia de un óxido que sea completamente homogéneo, compacto, libre de poros y defectos y además de que no es permeable, en este caso acero, se considera de esta manera un depósito ideal aquel que aísla completamente a la superficie y puede hacerse una analogía con el caso uno en donde solo hay una intercara metal-electrolito.

Como ejemplo de estos dos casos se puede tener para la figura 2a, al acero oxidado, al NiSputt, al NiElect, y para la figura 2b, se podrá representar a la muestra con los recubrimientos del NiElectOx y el NiSputtOx depositado sobre la superficie del acero.

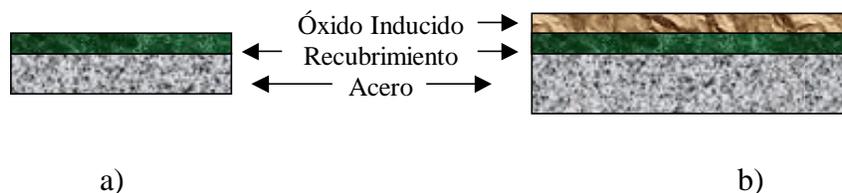


Figura 2. Muestra de manera ideal recubrimientos libres de defectos en las diferentes simulaciones para el desarrollo de circuitos equivalentes.

Las condiciones para este circuito equivalente se pueden plantear de la siguiente manera:

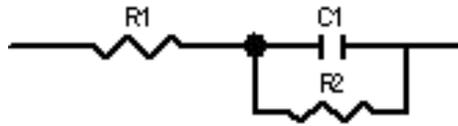


Figura 3. Diagrama del circuito equivalente que simula una superficie libre de poros y el electrolito.

Inicialmente se tendría una resistencia $R1$ del electrolito (R_s), posteriormente una doble capa que se establece con una capacitancia ($C1$, C_{dc}) y una resistencia a la transferencia de carga ($R2$, R_{tc}), ambos elementos eléctricos simularán el intercambio iónico que se desarrolla entre la interfase del recubrimiento y el electrolito, no permitiendo la interacción entre el acero y el electrolito, no habiendo presencia de corrosión.

Sí la película es compacta se plantea el siguiente diagrama equivalente:

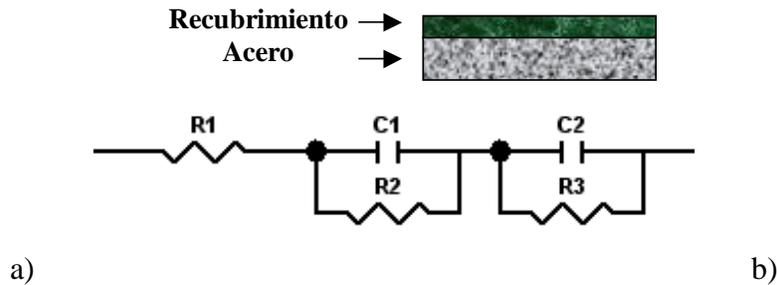


Figura 4. Esquema a) del recubrimiento y b) su diagrama de circuito equivalente simulando una superficie compacta.

Si la penetración del electrolito dentro de la capa formada sobre la superficie no es instantánea y es por etapas, se puede manejar como un sistema en serie, con lo cual se puede suponer que el sistema presenta una resistencia del electrolito ($R1$, R_s), seguido de una capacitancia de la doble capa del óxido de hierro ($C1$, C_{dc}) y una resistencia a la transferencia de carga del óxido de Fe ($R2$, R_{tc}), describiendo el proceso de corrosión entre el hierro y el electrolito. Y solo después de que el electrolito atraviese al óxido poroso permeable, se tomará en cuenta la interacción entre la interfase del hierro y el

electrolito diluido, haciéndose presente una doble capa electroquímica con su capacitancia (C_2 , C_{dc}) y una resistencia (R_3 , R_{tc}) a la transferencia de carga del hierro.

Material recubierto con una capa con micro poros expuesto de forma directa al electrolito

Si la película o el producto de oxidación no fuese compacta y presentara micro poros o micro defectos, se simula una penetración del electrolito controlada por el tamaño del poro o del defecto del recubrimiento hacia la superficie del acero, la opción para simular este sistema es la siguiente:

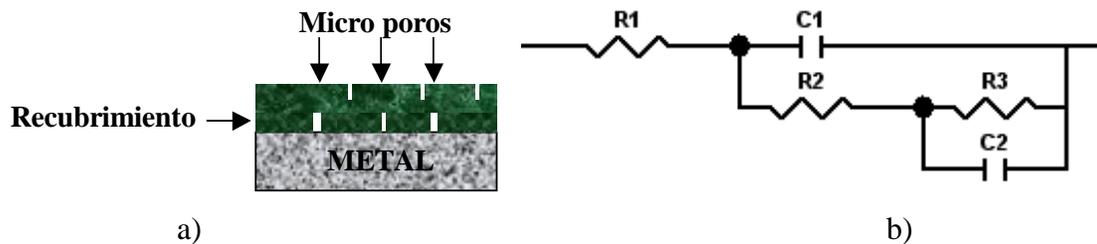


Figura 5. Esquema del a) recubrimiento y b) su diagrama de circuito equivalente simulando un recubrimiento no compacto, con micro poros en la superficie que expone el acero al electrolito.

El sistema presenta una resistencia del electrolito (R_1 , R_s), seguido de una capacitancia del recubrimiento (C_1 , C_{dc}) seguida de una resistencia de poro del recubrimiento en la superficie (R_2 , R_{tc}), la cual describiría el proceso entre el recubrimiento que sea depositado o de la formación de un producto de oxidación poroso. De manera simultánea y tomando en cuenta que por la presencia de los poros el electrolito pasa a través del recubrimiento superficial sin ninguna oposición, aportando al sistema una nueva consideración. Se establece la formación de la doble capa electroquímica entre el hierro y el electrolito diluido (por el paso a través del óxido poroso), teniendo así una capacitancia (C_2 , C_{dc}) y una resistencia (R_3 , R_{tc}) a la transferencia de carga del acero con respecto al electrolito.

Material recubierto con una capa con macro poros expuesto de forma directa al electrolito

Se considera que el recubrimiento sobre el acero presenta macro poros o macro defectos superficiales, y se considera instantánea la penetración del electrolito hacia el metal. La opción para simular este sistema es la siguiente:

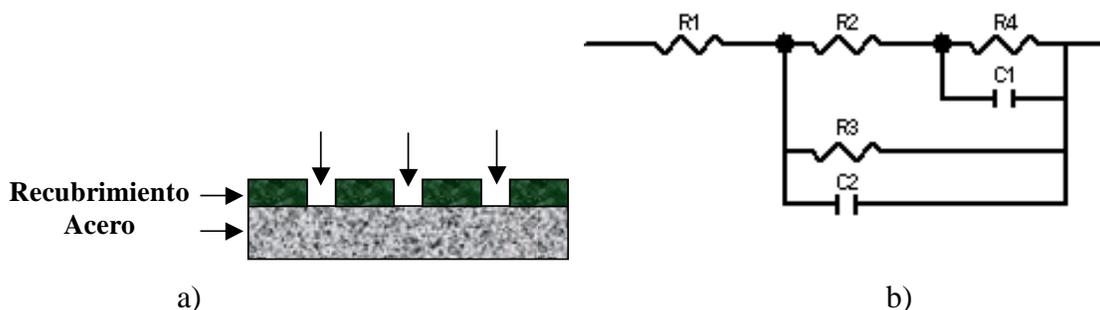


Figura 6. Esquema del a) recubrimiento y b) su diagrama de circuito equivalente simulando un recubrimiento con poros o defectos en la superficie que expone el acero al electrolito.

El sistema presenta una resistencia del electrolito (R_1 , R_s), seguido de una resistencia de poro del recubrimiento de níquel (R_2 , R_{tc}), y al fondo se establece una doble capa entre la intercara del níquel y la superficie acero, presentando una capacitancia (C_1 , C_{dc}) con su respectiva resistencia a la transferencia de carga (R_4 , R_{tc}) entre el níquel metálico y la superficie del acero. Al mismo tiempo dentro del poro se establece la formación de una doble capa electroquímica debida al proceso de corrosión entre el electrolito y el acero desnudo, con lo que se considera una capacitancia (C_2 , C_{dc}) y una resistencia (R_3 , R_{tc}), de la doble capa electroquímica entre la interfase acero-electrolito.

Material recubierto con una doble capa con macro poros expuesto de forma directa al electrolito

Otra opción en el arreglo eléctrico sería la consideración de una doble capa entre el NiO_2 y el níquel, y que el recubrimiento no sea permeable, dejando como única opción para la

formación del óxido de hierro poros o defectos en el recubrimiento y solo a través de ellos es por donde la penetración del electrolito hacia el metal se realiza, presentándose la corrosión. La propuesta para simular este sistema es la siguiente:

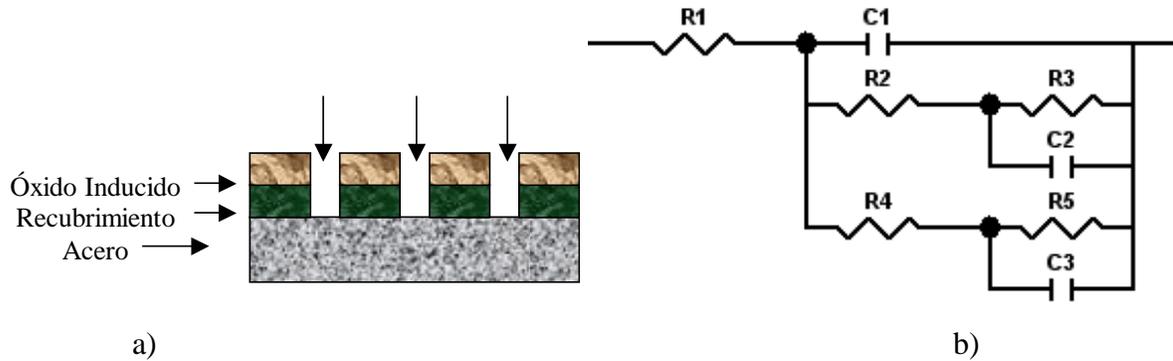


Figura 7. Esquema de los recubrimientos de óxido de níquel y níquel sobre el acero y la presencia de poros o defectos en la película que expone al acero y la propuesta del b) diagrama del circuito equivalente que simula el proceso.

El sistema presenta una resistencia del electrolito (R_1 , R_s), se sigue con una capacitancia del óxido de níquel que presenta la superficie (C_1 , C_{dc}) con su respectiva resistencia de poro a la transferencia de carga del óxido de níquel sobre la superficie (R_2 , R_{po}), la siguiente interacción que existe entre la intercara que se forma entre el óxido de níquel y el níquel metálico, presentando una capacitancia de la doble capa del níquel (C_2 , C_{dc}) y una resistencia a la transferencia de carga del níquel (R_3 , R_{tc}). Por otro lado y de manera simultánea se tiene la presencia de una resistencia de poro del recubrimiento del níquel (R_4 , R_{tc}), que es la única que se opone al paso del electrolito por el paso del poro, que al llega al contacto con el acero se establece la presencia de una doble capa electroquímica entre el acero y el electrolito, con sus respectiva capacitancia (C_3 , C_{dc}) y su resistencia (R_5 , R_{tc}) de la doble capa al fondo del poro.

Material recubierto con dos capas permeables con macro poros en donde se tiene un producto de corrosión y es expuesto al electrolito

Considerando ahora que en la superficie de la película de óxido de níquel se presentan poros muy grandes y permiten la formación de un producto de óxido de hierro dentro del poro, entre el arreglo protector que consta de la película de NiO_2 , y la película metálica del níquel, todo esto sobre el acero. Se asume que las películas no son compactas, permitiendo la penetración del electrolito hacia el acero. La opción para simular este sistema complejo es la siguiente:

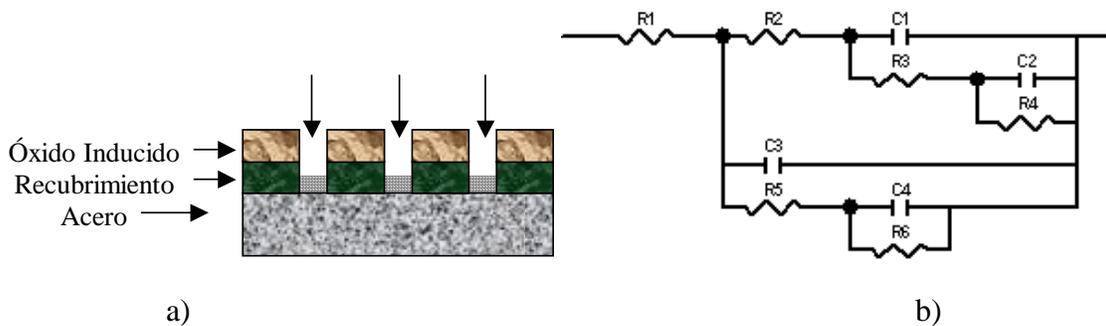


Figura 8. Esquema de a) los recubrimientos de óxido de níquel y níquel sobre el acero y la presencia de poros o defectos en la película que expone al acero y b) el diagrama del circuito equivalente que simula el proceso.

El sistema presenta una resistencia del electrolito (R_1 , R_s), con una resistencia del óxido de níquel (R_2 , R_{tC}), sigue la interacción que se tiene entre la intercara del óxido de níquel y el níquel metálico, presentando una capacitancia del níquel- NiO_2 (C_1 , C_{dC}) con su respectiva resistencia de poro a la transferencia de carga del óxido de níquel sobre la superficie (R_3 , R_{tC}), la siguiente interacción que existe entre la intercara de la doble capa entre el níquel metálico y el acero con la capacitancia de transferencia de carga (C_2 , C_{dC}) y una resistencia a la transferencia de carga del níquel-acero (R_4 , R_{tC}). Por otro lado y de manera en paralelo a lo anterior se presenta un defecto o poro grande en el recubrimiento de níquel, el cual por su tamaño no representa ser considerado como un elemento

resistivo, pero si permite el paso libre del electrolito al acero, formando un óxido de hierro, tomándolo en cuenta como una resistencia (R_5 , R_{tc}) en el circuito equivalente por el producto de formación del óxido de hierro y su correspondiente capacitancia (C_3 , C_{dc}).

Asumiendo que el electrolito pasa a través del producto de oxidación se establece la presencia de una doble capa electroquímica entre el acero y el FeO, con sus respectiva capacitancia (C_4 , C_{dc}) y su resistencia (R_6 , R_{tc}) referentes a la doble capa del fondo del poro.

Como se puede observar la complejidad para la planeación del circuito equivalente es directamente proporcional a la cantidad de variables que se puedan considerar.

Material recubierto con dos capas con macro poros en donde se tiene un producto de corrosión permeable y es expuesto al electrolito

Como último caso se plantea el siguiente arreglo protector: una película de NiO_2 sobre un recubrimiento de níquel metálico, el cual presenta poros permeables y que es a través de estos poros la única forma en que el electrolito podrá penetrar hacia el acero, formando antes un óxido de hierro. La simulación del sistema es la siguiente:

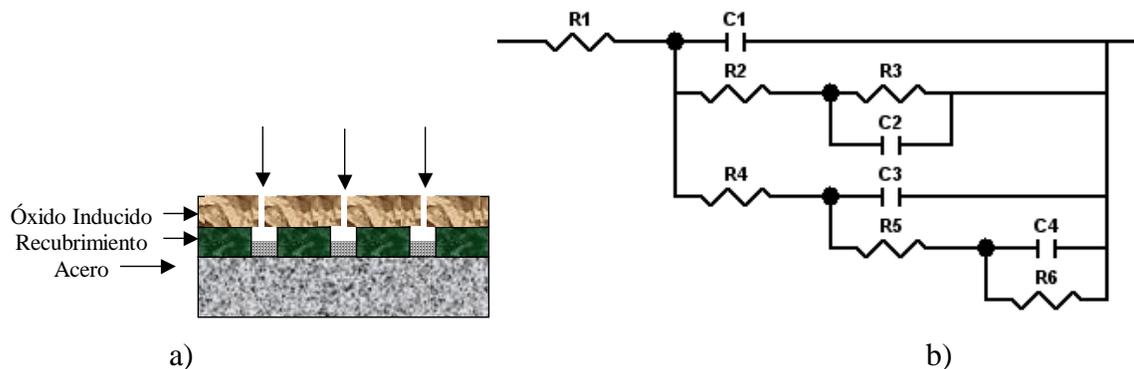


Figura 9. Esquema de los recubrimientos del a) óxido de níquel y níquel sobre el acero y la presencia de poros o defectos en la película que expone al acero y la propuesta del b) diagrama del circuito equivalente que simula el proceso.

El sistema presenta una resistencia del electrolito (R_1, R_s), con una resistencia de poro del óxido de níquel (R_2, R_{tc}), y su correspondiente capacitancia (C_1, C_{dc}) asociada a la transferencia de carga del NiO_2 , continuando con el establecimiento de una doble cara entre el óxido de níquel y el níquel metálico, presentando una capacitancia del níquel- NiO_2 (C_2, C_{dc}) y su resistencia de la doble capa (R_3, R_{tc}) con respecto a la intercara mencionada, de forma paralela se presenta la resistencia que opone el recubrimiento de Ni del poro (R_4, R_{po}), seguida de la interacción que existe entre el óxido de hierro formado en la superficie del acero, presentando resistencia del poro del producto de formación del óxido de hierro (R_5, R_{tc}), y su correspondiente capacitancia (C_3, C_{dc}), asumiendo que el electrolito pasa a través del producto de oxidación el cual es permeable, se establece una doble capa electroquímica entre el acero y el FeO, con sus respectiva capacitancia (C_4, C_{dc}) y su resistencia (R_6, R_{tc}) con respecto a la doble capa del fondo del poro.