



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**INFLUENCIA DE LA PRE-OXIDACIÓN
POR PLASMA EN EL ESTUDIO DE
CORROSIÓN DEL COBRE EN LA
SOLUCIÓN DE NaCl al 3.5% A
DIFERENTES TEMPERATURAS.**

TESIS

Que para obtener el título de:

Maestro en Ingeniería Química Metalúrgica.

Presenta:

Ing. Omar Alejandro González Noriega.

Dirigida por :

Dr. Horacio Martínez Valencia.



CDMX

2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Dr. Campillo Illanes Bernardo Fabián.

VOCAL: Profesor: Dr. Horacio Martínez Valencia.

SECRETARIO: Profesor: Dr. Porcayo Calderón Jesús.

1er. SUPLENTE: Profesor: Dr. Molina Ocampo Arturo.

2° SUPLENTE: Profesor: M. en I. Reyes Chaparro Itzel.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Ciencias Físicas Campus Cuernavaca UNAM.

Facultad de Química, Conjunto "D", departamento de Metalurgia UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Horacio Martínez Valencia.

SUSTENTANTE (S):

Omar Alejandro González Noriega.

AGRADECIMIENTOS:

Agradecimientos:

Hoy quiero darte gracias Dios por permitirme gozar de este bello momento en mi vida rodeado de mis padres, amigos y todas las personas que me aprecian y sin duda están orgullosos por este logro más en mi vida.

A mi mamá (Olga Noriega Granda):

Gracias mamá por estar conmigo todo momento, en los momentos difíciles, en aquellos momentos que me he sentido desmotivado, inseguro, feliz, etc. Me has dado consejos y me has guiado por un buen camino para lograr ser una buena persona y un buen profesional, gracias por tu amor, cariño y comprensión. Hoy logro una meta más de mi vida y me alegra poder compartir este momento contigo. No son suficientes mil palabras para agradecerte todo lo que has hecho por mí, pero de verdad muchas gracias mamá.

A mi papá (Víctor González Zúñiga):

Por darme la dicha y fortuna de ser tu hijo. Por tu apoyo incondicional al compartir conmigo logros y tropiezos, por ser parte de todos los momentos buenos y malos de mi vida. Gracias también, por tus enseñanzas y fomentar valores en mi persona para formarme como persona y profesionista.

A mi hermano (Víctor Manuel González Noriega):

Gracias por brindarme tu apoyo en los momentos en que lo necesite, por creer en mí, por los consejos que me has dado, por tus enseñanzas, aunque a veces no me tengas paciencia, por todo. Gracias hermano.

A mis abuelos y tíos:

Por darme siempre esos sabios consejos en el momento indicado, por estar conmigo en todo momento y por su apoyo incondicional. El día de hoy les dedico este logro y aunque no podamos compartir, uno de los momentos más felices de mi vida sé que estarían felices y orgullosos de mí.

Dr. Horacio Martínez Valencia:

Doctor gracias por brindarme parte de sus conocimientos, por su apoyo en mi formación profesional cuando tuve dudas, algunas desmotivaciones, problemas siempre estuvo para mí dándome palabras de aliento para luchar por mis sueños, para mí usted ha sido un ídolo a seguir. Es una persona con muchos conocimientos que admiro mucho.

Dr. Jesús Porcayo Calderón:

Por la paciencia, el apoyo y los conocimientos brindados durante el desarrollo del presente trabajo. Así como contribuir con el mejoramiento del presente trabajo y dedicarle tiempo a su revisión.

Dr. Bernardo Campillo:

Gracias por el apoyo brindado durante el desarrollo del presente trabajo y compartir una parte de su conocimiento durante mis estudios de maestría.

Índice

Capítulo I. Introducción	1
I.1.- Introducción.....	1
I.2.- Justificación.....	1
I.3.- Objetivos.....	1
I.3.1.- Objetivo general.....	1
I.3.2.- Objetivos específicos	2
I.4.- Hipótesis	2
Capítulo II. Marco teórico	3
II.1- Definición de corrosión.....	3
II.1.1.- Principales formas de corrosión	3
II.1.2.- Corrosión electroquímica	3
II.1.3.- Corrosión química	3
II.1.4.- Consecuencias	4
II.1.4.1.- Costos económicos por la corrosión.....	4
II.1.4.2.- Ejemplos catastróficos de los daños producidos por la corrosión	5
II.1.5.-Clasificación de tipos de corrosión	5
II.1.5.1.- Corrosión Uniforme.....	6
II.1.5.2.- Corrosión Localizada.....	6
II.1.5.2.1.- Corrosión Galvánica	6
II.1.5.2.2.- Corrosión por picadura	6
II.1.5.2.3.- Corrosión en Grietas o Fisuras	7
II.1.5.2.4.- Corrosión microbiológica	7
II.1.5.2.5.- Corrosión bajo esfuerzo.....	7
II.1.5.2.6.- Corrosión por erosión	9
II.1.5.2.7.- Corrosión intergranular.....	10
II.1.5.2.8.- Corrosión transgranular	11
II.1.5.2.9.- Corrosión filiforme	12
II.1.5.3.- Corrosión a altas temperaturas.	12
II.1.6.- Factores que influyen en el proceso de corrosión	13
II.1.6.1.- Acidez de la solución.....	13
II.1.6.2.- Sales disueltas.....	13
II.1.6.3.- Concentración de oxígeno	13

II.1.6.4.- Temperatura.....	14
II.1.6.5- Velocidad de flujo	14
II.1.7.0.- Teorías de pasivación.....	14
II.1.7.1.- Pelicula de pasivacion en el cobre.....	14
II.1.8.- Cobre y aleaciones de cobre.....	14
II.1.8.1.- Propiedades del cobre.....	15
II.1.9.- Método de evaluación de la corrosión por pérdida de peso	21
II.1.10.- Métodos electroquímicos para pruebas de corrosión	22
II.1.10.1.- Polarización lineal o Resistencia a la polarización.....	22
II.1.10.2.- Extrapolación de Tafel.....	23
II.1.10.3.- Polarización potenciodinámica.....	25
II.1.10.4.- Comportamiento activo	26
II.1.10.5.- Comportamiento pasivo.....	26
II.1.10.6.- Curvas de polarización potenciodinámica.....	26
II.1.10.7.- Cinética de la corrosión	27
II.1.10.8.- Faraday	28
II.1.10.9.- Velocidad de corrosión.....	28
II.1.11.0.- Diagrama de Pourbaix	28
II.1.11.1.- Manejo de diagramas de Pourbaix.....	29
II.1.11.2.- Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	30
II.2.- Métodos preventivos	32
II.2.1.-Recubrimientos protectores	32
II.2.2.-Recubrimientos no metálicos.....	32
II.2.3.-Recubrimientos orgánicos de materiales plásticos	32
II.2.4-Recubrimientos metálicos.....	32
II.2.5.-Inmersión en metales fundidos.....	32
II.2.6.- Ecuación de Nerst.....	33
II.3.- Velocidad de difusión (Primera ley de Fick)	33
II.3.1- Factores que afectan la difusión (Temperatura y el coeficiente de difusión).....	34
II.3.2.- Tipos de difusión	35
II.3.3- Tiempo.....	35
II.3.4- Perfil de composición (segunda ley de Fick).....	35

II.4.- Tratamientos termoquímicos.....	37
II.4.1.-Cementación	37
II.4.2.-Nitruración.....	38
II.4.3.-Cianuración o carbonitruración	38
II.4.4.-Sulfinización.....	38
II.5.- Plasma	38
II.5.1.- Constitución de la plasma.....	38
II.5.3.- Plasma atmosférico.....	38
II.5.4.- Plasma de baja presión	39
II.5.5.-Drescripcion genérica de las etapas de descarga.....	39
II.5.5.- Ley de Paschen	40
II.5.6.- Pre-oxidación por plasma	41
II.6.- Caracterización química.....	41
III.6.1.- Microscopia electrónica de barrido (SEM)	41
III.6.2.- Raman.....	42
Capítulo III. Metodología.....	43
III.1.- Material	43
III.2.- Tratamiento de pre-oxidación	43
III.3.- Ensayos electroquímicos.....	45
III.4.- Microscopia electrónica de barrido.....	46
III.5.- Espectroscopia Raman	47
Capítulo IV. Resultados y análisis.....	48
IV.1.- Caracterización de las muestras pre-oxidadas por plasma	48
IV.2- Curvas de Polarización Potenciodinámica.....	50
IV.3-Potencial de circuito abierto (OCP).....	52
IV.4- Resistencia a la Polarización Lineal	54
IV.5- Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	56
IV.6- Análisis morfológico de la superficie del Cu corroída	74
IV.7- Análisis morfológico de la superficie del Cu pre-oxidada corroída.....	76
IV.8- Análisis Raman de las superficies de las muestras corroídas	78
Capítulo V. Conclusiones	82
Bibliografías.....	84

Capítulo I. Introducción

I.1.- Introducción

Desde tiempos muy remotos el hombre ha buscado materiales con buenas propiedades para llevar a cabo la manufactura de artículos para usos específicos. Por lo general madera, piedra o metal.

En el 4 000 a. C. ya se tenían aplicaciones del oro, cobre y hierro, a los cuales se les daba forma a partir de Martillado. Sin embargo, a pesar del descubrimiento de más materiales y aleaciones. El cobre sigue siendo uno de los más utilizados [1].

Las buenas propiedades del cobre lo hacen uno de los materiales metálicos más usados en diversos campos. Debido a que es un buen conductor eléctrico, el cobre es usado para hacer alambres y cables. Otra característica del cobre, es que es un buen conductor de calor, también es usado en intercambiadores de calor. Es aplicado en la electrónica y microelectrónica industrial. El cobre es un material usado para las tuberías de agua de los hogares.

En general la corrosión es un proceso de pérdida de las buenas propiedades de un material, así como pérdidas económicas. Durante los últimos años se han llevado a cabo muchos estudios en busca de disminuir la corrosión del cobre. Un compuesto que ha sido estudiado durante un largo periodo es el benzotriazole y sus derivados, los cuales han demostrado una buena inhibición de la corrosión del cobre, especialmente en soluciones acidas y alcalinas. Por otra parte, se buscan alternativas a partir de inhibidores naturales, ya que estos no son tóxicos, son de fácil obtención, bajo costo y son amigables con el medio ambiente.

Un método simple que puede darnos información básica de la medida de la corrosión, es el método por pérdida de peso. Actualmente es uno de los métodos más utilizados, en el cual se hace la medida del peso del metal antes y después de la exposición a la corrosión en la solución. Adicionalmente existen técnicas más rápidas para el estudio de la corrosión. Estos son el potencial de polarización y la espectroscopía de impedancia electroquímica [2].

I.2.- Justificación

Como se sabe, algunos materiales como aluminio, cobre, etc. se benefician cuando se corroen adquiriendo una capa que puede pasivar la corrosión. Hoy el plasma ha tenido un gran impacto en los avances científicos, por ejemplo, lo que tardaría el cobre para formar una pátina serían 7 años en una atmósfera urbana o marina, mientras que en una natural 100 años. Pero gracias a la aplicación de la pre-oxidación por plasma se puede acelerar el proceso de pre-oxidación manipulando la concentración de la atmósfera.

I.3.- Objetivos

I.3.1.- Objetivo general

Analizar la influencia de la pre-oxidación por plasma en la corrosión de cobre en una solución de NaCl al 3.5% a diferentes temperaturas.

I.3.2.- Objetivos específicos

- Aplicar las técnicas de polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal y espectroscopía de impedancia electroquímica en el estudio del fenómeno de la corrosión del cobre y cobre pre-oxidado por plasma en la solución de NaCl al 3.5% a diferentes temperaturas.
- Determinar cómo influye el tratamiento de pre-oxidación por plasma en los estudios de corrosión de las muestras de cobre a diferentes temperaturas.
- Determinar la morfología por medio de un estudio SEM (por sus siglas en inglés) antes y después del tratamiento de pre-oxidación por plasma. Así como antes y después de las pruebas de electroquímicas.
- Determinar la calidad de la capa de óxido formada en la pre-oxidación por plasma mediante las técnicas de espectroscopía de Raman.

I.4.- Hipótesis

El tratamiento de pre-oxidación con plasma debería formar una capa de óxido protector que reduzca la velocidad de corrosión, ya que el cobre tiene la tendencia a pasivarse, de esa forma un proceso que tardaría años, se podría formar en unas cuantas horas y de forma controlada.

Capítulo II. Marco teórico.

II.1- Definición de corrosión

La corrosión puede definirse como un proceso espontáneo de oxidación, donde ocurren reacciones químicas o electroquímicas en el metal o aleación de acuerdo al medio en el que se encuentre inmerso [3].

La definición más apropiada depende del alcance que se le quiera dar. Puede definirse como:

- Destrucción de un material a causa de su reacción con el medio ambiente;
- Destrucción de los materiales por medios cualesquiera, excepto mecánicos;
- Proceso inverso de la metalurgia extractiva, en virtud del cual los materiales metálicos tienden a volver a su estado combinado, en el cual se encuentran en la naturaleza [3].

II.1.1.- Principales formas de corrosión

- Corrosión electroquímica o corrosión en ambiente húmedo [4].
- Corrosión química o corrosión en seco [4].

II.1.2.- Corrosión electroquímica

Es el resultado de la reacción entre la superficie de un metal y un ion conductor en el ambiente. El metal entra en contacto con el electrolito para el transporte de corriente eléctrica. La corrosión electroquímica ocurre en ambientes húmedos [4].

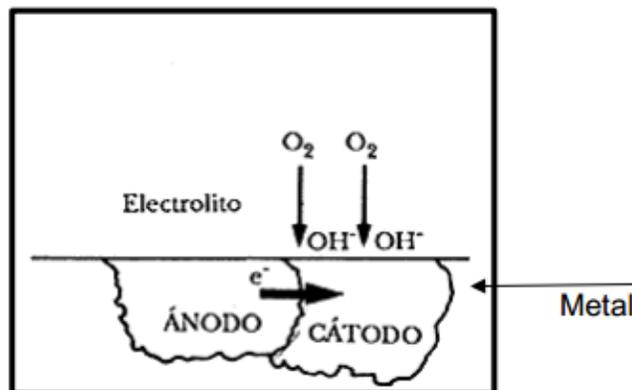


Fig.1 Representación de corrosión húmeda [5].

II.1.3.- Corrosión química

También es posible la corrosión bajo condiciones ambientales secas que sería normalmente a temperaturas elevadas en gases, climas salados o metales líquidos. La corrosión en seco es una reacción química entre un metal y el medio. Aunque el ambiente no es conductor de esta forma de corrosión puede ser considerado como electroquímica por el hecho de que los iones producidos son restringidos sobre la superficie del metal produciendo capas [4].

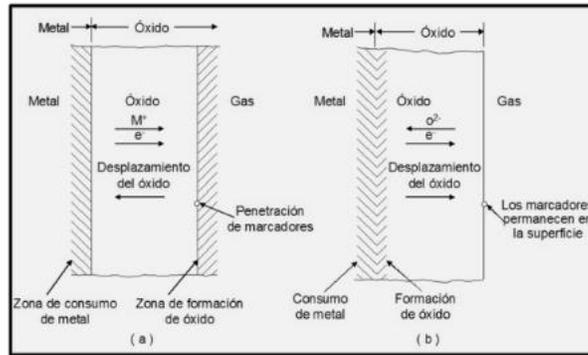


Fig.2 Representación esquemática de la corrosión seca. (a) Difusión de cationes. (b) Difusión de aniones. [5].

II.1.4.- Consecuencias

Reducción de la vida del material, esto provocara la falla prematura y algunas veces causa accidentes [4].

II.1.4.1.- Costos económicos por la corrosión

De acuerdo a los reportes expedidos por la NACE, en Estados Unidos reportaron gastos por corrosión importantes en el 2013, ya que se generó un costo por corrosión de \$276 billones, propiciado por costo directos e indirectos de corrosión que se generan por el diseño, construcción y mantenimiento de estructuras metálicas. Los datos disponibles en la literatura sobre los costos de la corrosión junto con el producto interior bruto en Australia, Canadá, China, la Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas, el Reino Unido, los Estados Unidos de América y Alemania Occidental se dan en la Tabla 1. Estos costos incluyen: la selección de los materiales y tecnologías que ayuden a proteger la integridad del material, así como aplicación, prevención y mantenimientos de las mismas. Actualmente en México no existen cifras precisas sobre el coste que genera la corrosión, pero se toma en cuenta las estimaciones internacionales y que el PIB (Producto Interno Bruto) en el 2012 fue de 9 mil 530 billones de dólares. Datos del fondo monetario internacional, estiman una pérdida por costos de corrosión de 285 y 381 billones de dólares en ese año. [5]

De esta forma se estimó de acuerdo a las cifras anteriores un aumento de \$1.1 trillones para el 2016 [5].

Tabla 1 Costos de la corrosión (\$ Billones de dólares) [5].

País	Costos de corrosión	Ahorro
Reino Unido	3.2 (3% de PIB)	\$0.8 millones
Australia	-	\$2000 millones
China	4% de PIB	-
Estados Unidos de América	160 (4.2% de PIB) 70 (4.2% de PIB)	\$24.0 millones \$4.7 millones
Unión Soviética	6.7 (2% de PIB)	-
Alemania Occidental	6.0 (3% de PIB)	-
Canadá	3.475 (0.52% de PIB)	\$0.233 millones

A la vista de los datos de costes, parece imprescindible la disminución de estos mediante metodologías de protección contra la corrosión. Aunque la eliminación de la corrosión es imposible debido a que se trata de un proceso espontaneo, el control de esta es fundamental para la disminución de los costes que esta ocasiona [5].

II.1.4.2.- Ejemplos catastróficos de los daños producidos por la corrosión

- **Accidentes en Tuberías:** Un ejemplo de los daños de la corrosión, es la explosión de una alcantarilla que mato alrededor de 200 personas en Guadalajara, México en abril de 1992. Los daños fueron 1600 edificios dañados y 1500 personas heridas. El costo de este daño fue de 75 millones de dólares. Esto fue causado por una tubería de transporte de gasolina dañada, lo cual causo que el alcantarillado se contaminara produciendo la explosión.
- **Accidentes Estructurales:** El puente de plata (*Silver Bridge*), fue un puente de suspensión de cadena construido en 1928 en West Virginia, Estados Unidos sobre el Rio Ohio. Se llamó puente de cadena porque en vez de cables utilizaba como sostén una estructura muy similar a la de cadenas de las bicicletas. El 15 de diciembre de 1967, durante la hora pico el puente colapso sin previas advertencias. Como resultado del accidente 37 vehículos cayeron al rio y 47 personas murieron. La causa fue por corrosión bajo tensión [6].

II.1.5.-Clasificación de tipos de corrosión

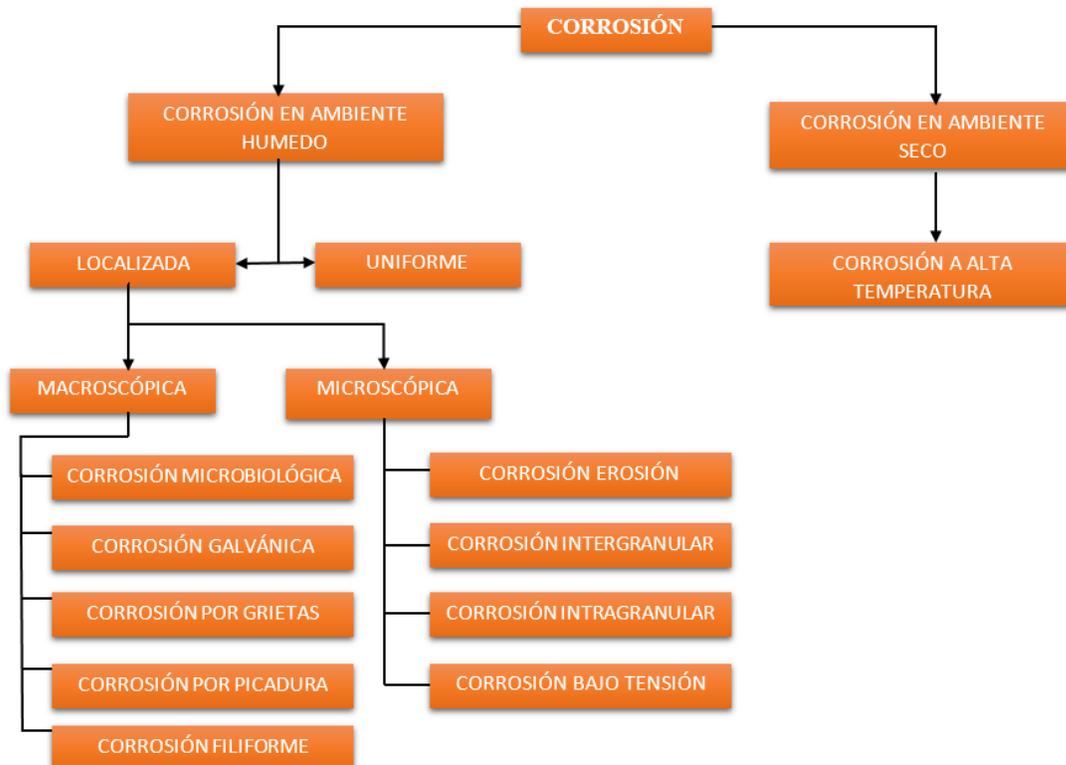


Fig.3 Diagrama de tipos de corrosión [4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14].

II.1.5.1.- Corrosión Uniforme

La corrosión uniforme toma lugar en toda la superficie del metal y esta es causada por la reacción de un ánodo y cátodo que reaccionan uniformemente sobre la superficie. Esta corrosión comúnmente no presenta problemas técnicos ni limita la vida del material [4, 8 y 9].

II.1.5.2.- Corrosión Localizada

Como su nombre lo indica, se trata de ataques puntuales o en ciertas zonas de la superficie del metal dentro de estas podemos clasificarlas en:

II.1.5.2.1.- Corrosión Galvánica

La corrosión galvánica es un proceso electroquímico en el que un metal se corroe preferentemente cuando está en contacto eléctrico con un tipo diferente de metal (más noble) y ambos metales se encuentran inmersos en un electrolito o medio húmedo [4, 8 y 9].

II.1.5.2.2.- Corrosión por picadura

Este tipo de corrosión es una de las más difíciles de detectar y peligrosas dado que no se ve a simple vista cuando se empieza a formar, esta es más fácil de presentarse si el material es poroso, en cambio sí es un metal homogéneo o una superficie pulida será más resistente a la corrosión por picadura.

Los orificios empiezan en aquellos lugares donde se produce un aumento local de las velocidades de corrosión. Inclusiones, otras heterogeneidades estructurales y heterogeneidades en la composición sobre la superficie del metal son lugares comunes donde inicia el agujero. Las diferencias entre las concentraciones de iones y oxígeno crean celdas de concentración que pueden ser el origen de perforaciones.

Se cree que la propagación de un orificio trae consigo la disolución del metal mientras que se mantiene un alto grado de acidez en el fondo del hoyo. Este proceso de propagación en un medio salino oxigenado ha sido mostrado en la Fig. 4 para un metal ferroso [4, 8 y 9].

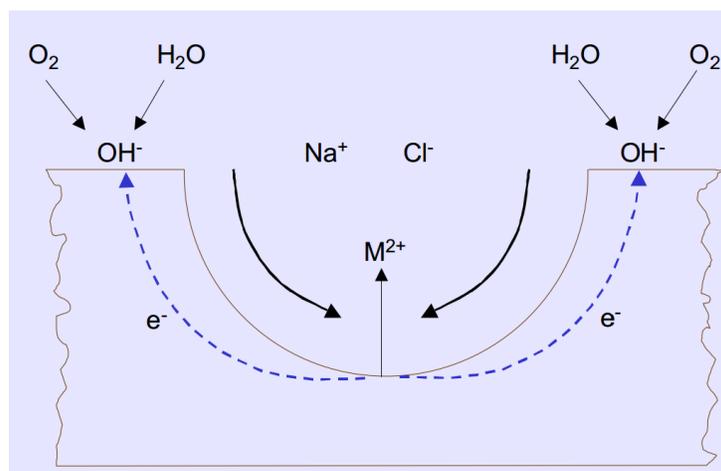


Fig.4 Dibujo esquemático del crecimiento de un agujero en un acero inoxidable sumergido en una solución salina [4].

II.1.5.2.3.- Corrosión en Grietas o Fisuras

La corrosión en grietas o fisuras es una forma común de corrosión en bridas, tuercas, tornillos, etc. Esta se debe a la presencia de ion de cloruro, que es altamente conductor de corrosión en grietas o fisuras. Fig.6 para detalles de la reacción [4, 8 y 9].

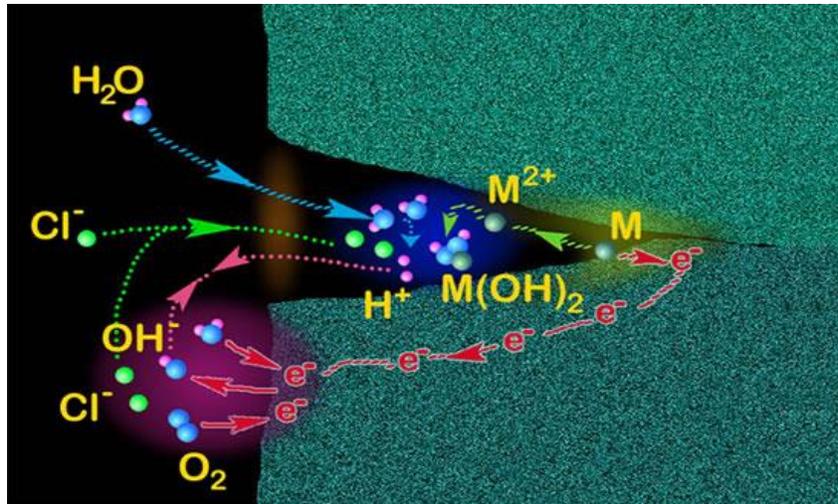


Fig.5 Corrosión por grieta o fisura donde se puede ver la reacción con el ion cloruro [6].

II.1.5.2.4.- Corrosión microbiológica

La corrosión inducida microbiológicamente (MIC), es la corrosión causada o promovida por los microorganismos. Esta corrosión ocurre en los metales y en los materiales no metálicos.

El método para que estos procesos ocurran implica procesos biológicos, donde los organismos pueden producir un flujo de electrones, o modificar el medio ambiente local [10, 11].

Algunas consecuencias de la actividad de este metabolismo, podría ser:

1. Producir un ambiente corrosivo.
2. Crear celdas de concentración electrolítica en la superficie del meta.
3. Modificar la resistencia de las películas superficiales.
4. Tener influencia sobre el índice de reacción anódica o catódica.
5. Modificar la composición ambiental.

II.1.5.2.5.- Corrosión bajo esfuerzo

Es una forma de ataque localizado en el cual se unen dos factores fundamentales, por un lado, se requiere de la presencia de un medio corrosivo específico y por otro es necesario que existan esfuerzos de tensión (stress-corrosion cracking por sus siglas en inglés SCC) de un metal, ya sea aplicados o residuales en el material.

Durante la SCC el ataque que recibe la superficie del metal es generalmente muy pequeño mientras que las grietas aparecen claramente localizadas y se propagan a lo largo de la sección del metal.

En la tabla 2 recoge algunos sistemas de aleaciones-ambientes en los cuales tiene lugar la SCC. No parece haber un modelo general para los ambientes en los que se produce la SCC en las aleaciones [9 y 12].

Tabla 2 Situaciones que pueden originar corrosión bajo tensión en metales y aleaciones [18].

Material	Ambiente
Aleación de aluminio	-Disoluciones de NaCl-H ₂ O ₂ -Disoluciones de NaCl -Agua de mar. -Aire, vapor de agua.
Aleaciones de cobre	-Vapores y disoluciones de amoniaco. -Aminas.
Aleaciones de oro	-Agua, vapor de agua. -Disoluciones de FeCl ₂ -Disoluciones de sales de ácido acético.
Inconel	-Disoluciones de sosa caustica.
Plomo	-Disoluciones de acetato de plomo.
Aleación de magnesio	-Disoluciones de NaCl-K ₂ CrO ₂ -Ambientes rurales y costeros. -Agua destilada.
Monel	-Sosa caustica fundida. -Ácido flourhidrico -Ácido fluosilicico.
Niquel	-Sosa caustica fundida.
Aceros ordinarios	-Disoluciones de NaOH -Disoluciones de NaOH-Na ₂ SiO ₃ -Disoluciones de nitratos de calcio, amonio y sodio. -Mezcla de ácidos (H ₂ SO ₄ -NHO ₂). -Disoluciones de HCN. -Disoluciones acidas de H ₂ S. -Agua de mar. -Aleaciones de Na-Pb fundidas.
Aceros inoxidable	-Disoluciones de ácido-cloruro tales como MgCl ₂ y BaCl ₂ .

	<ul style="list-style-type: none"> - Disoluciones de NaCl-H₂O₂. - Agua de mar. - H₂S - Disoluciones de NaCl-H₂S. - Vapor condensado de aguas cloradas.
Aleaciones de titanio	<ul style="list-style-type: none"> - Ácido nítrico fumante. - Agua de mar. N₂O₄, metanol-HCl.

Los esfuerzos residuales que dan lugar a la SCC pueden ser resultado, por ejemplo, de esfuerzos térmicos introducidos por gradientes desiguales de enfriamiento, de un diseño mecánico defectuoso, de transformaciones de fase durante el tratamiento térmico, durante el trabajo en frío durante la soldadura.

Solo ciertas combinaciones de aleaciones y ambientes son susceptibles de la SCC.

II.1.5.2.6.- Corrosión por erosión o desgaste

Cuando el movimiento del medio corrosivo sobre la superficie metálica incrementa la velocidad de ataque debido a desgaste mecánico, este recibe el nombre de corrosión por erosión. La importancia relativa del desgaste mecánico y la corrosión es a menudo difícil de establecer y varía grandemente de una situación a otra, y el mecanismo de la erosión generalmente se atribuye a la remoción de películas superficiales protectoras, como, por ejemplo: películas de óxido formadas por el aire, o bien, productos adherentes de la corrosión.

La corrosión por erosión generalmente tiene la apariencia de picaduras poco profundas de fondo y el ataque puede presentar también una distribución direccional debido al camino seguido por el agente agresivo cuando se mueve sobre la superficie del metal.

La corrosión por erosión prospera en condiciones de alta velocidad, turbulencia, choque, etc., y frecuentemente se observa en impulsores de bombas, agitadores, codos y cambios de dirección de tuberías. Los líquidos con suspensión conteniendo partículas sólidas duras pueden igualmente causar este tipo de problema.

La corrosión por erosión puede ser evitada por cambios de diseño o por selección de materiales más resistentes. La corrosión por cavitación y desgaste (fretting) son formas especiales de la corrosión por erosión. La primera es causada por la formación y colapso de burbujas de vapor en la superficie del metal. Las altas presiones producidas por este colapso pueden disolver el metal, remover las partículas protectoras, etc.

La corrosión por desgaste (fretting) ocurre cuando las piezas de metal se deslizan una sobre la otra, causando daño mecánico a una o ambas piezas y el deslizamiento es generalmente un resultado de la vibración.

La corrosión juega uno de los siguientes papeles: el calor de la fricción oxida el metal y a continuación el óxido se desgasta, o bien, la remoción mecánica de las partículas protectoras de óxido, o los productos de la corrosión resultantes, dan como resultado la exposición de superficies limpias del metal al medio agresivo, en tal forma que el fenómeno corrosivo se acelera.

La corrosión por deslizamiento se atenúa utilizando materiales de construcción más duros, empleando lubricación o bien incrementando la fricción hasta un punto tal en que el deslizamiento es imposible [7, 9].

II.1.5.2.7.- Corrosión intergranular

Este tipo de corrosión puede considerarse como el ataque localizado en los límites o bordes de grano, sin que exista ataque corrosivo en el resto del material. Una de las causas principales para la ocurrencia de este tipo de corrosión es el fenómeno llamado sensitización, el cual se escribe como susceptibilidad de un material a fallar por corrosión intergranular.

La sensitización genera diferencias físicas y químicas entre los límites de grano y el resto del material, desarrollando micro-pilas de corrosión, en donde el límite de grano o región adyacentes se comportan anódicamente con respecto al resto del material. Fig.8 para ver a detalle este tipo de corrosión [4, 8, 9 y 12].

Factores estructurales que contribuyen a la corrosión intergranular:

- a) Diferencia de orientación cristalográfica de los granos.
- b) Presencia de carburos precipitados al borde de grano.
- c) Presencia de fases diferentes.
- d) Generación de dislocaciones y planos de deslizamientos en aleaciones.

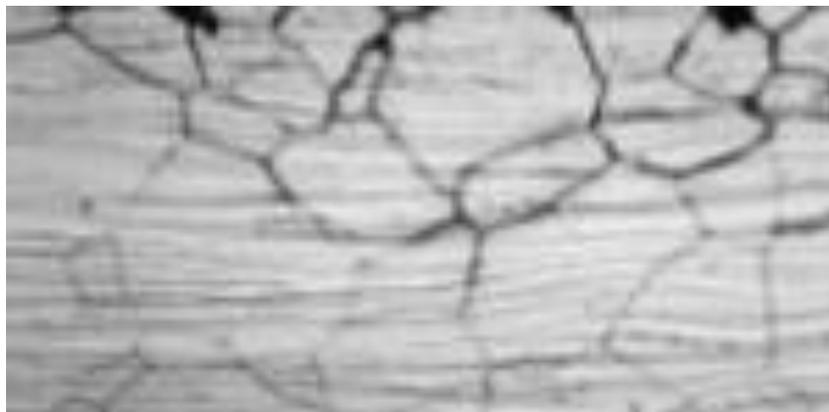


Fig.6 Corrosión intergranular [9].

Uno de los más importantes ejemplos de corrosión intergranular es que tiene lugar en algunos aceros inoxidable austeníticos (18% Cr y 8% Ni) cuando son calentados o enfriados lentamente a través del rango de temperaturas de 500°C - 800°C. En este rango de temperaturas, sensitizado, los carburos de cromo $Cr_{23}C_6$ pueden precipitar en las interfaces del límite de grano, como se muestra en la Fig. 8

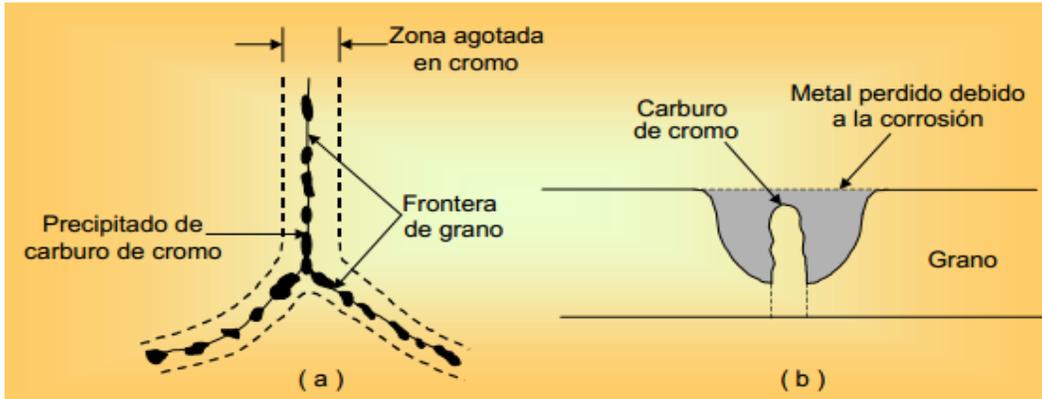


Fig. 7 Representación esquemática de la precipitación del carburo de cromo en la frontera de grano de un acero inoxidable AISI 304 sensibilizado [12].

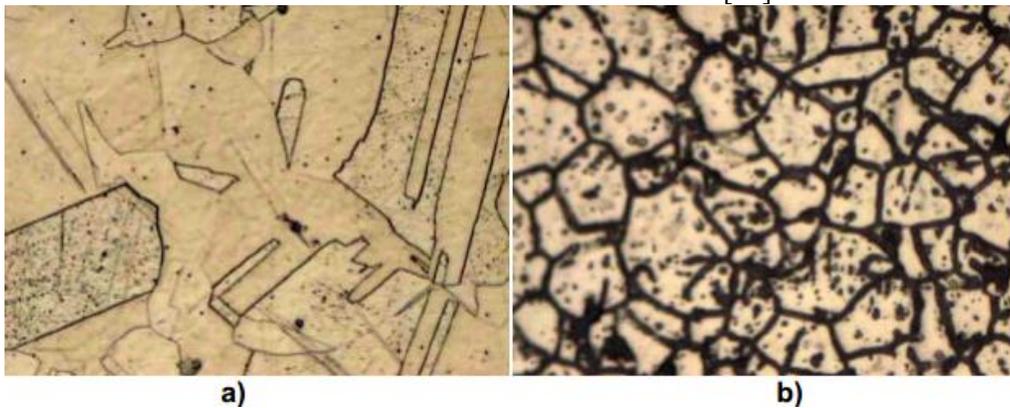


Fig. 8 a) Microestructura del acero inoxidable AISI 304 sin sensibilizar. b) Aspecto de la corrosión intergranular tras la sensibilización del mismo [12].

La corrosión intergranular del acero inoxidable austenítico puede ser controlada con los métodos siguientes:

- 1.- Utilizando un tratamiento de calentamiento a alta temperatura de 500°C - 800°C, siguiendo un tratamiento de enfriamiento con agua, los hidrocarburos de cromo pueden ser redissueltos y volver a la solución sólida.
- 2.- Añadiendo un elemento que pueda combinarse con el carbono del acero para que no pueda formarse el carburo de cromo. Así, se adiciona niobio (Nb) y titanio (Ti) en los tipos de aleaciones 34 y 321 respectivamente, se dice entonces que están en una condición estabilizada.
- 3.- Bajando el contenido de carbono alrededor del 0.03 por 100 de peso o menos para que no puedan precipitar cantidades significativas de carburo de cromo. El acero inoxidable tipo 304L, por ejemplo, tiene su carbono a ese nivel tan bajo [4, 8, 9 y 12].

II.1.5.2.8.- Corrosión transgranular

Es un tipo de corrosión localizada que ocurre a lo largo de grietas o fallas a través de los cristales en metales y aleaciones.

En otras palabras, cuando la fractura o grieta alcanza un nuevo grano, es posible que tenga que encontrar un nuevo camino o plano de átomos para viajar porque es más fácil cambiar la dirección

de la grieta que atravesarla. La corrosión elige el camino de menor resistencia. Dado que la corrosión procede preferentemente dentro del grano, se retiene el material del límite del grano.

En este tipo de corrosión, se elimina un pequeño volumen de metal en trayectorias preferenciales que avanza a través de los granos. A veces se acelera por tensión de tracción. En casos extremos, las grietas atraviesan todo el metal, provocando rotura o perforación. El cloruro es la principal causa de agrietamiento transgranular.

El ataque transgranular tiene un hábito de ramificación muy característico que es fácilmente reconocible en el examen de secciones metalográficas y fractográficas con microscopía electrónica de barrido SEM (por sus siglas en inglés). El agrietamiento por corrosión bajo tensión transgranular ocurre principalmente en el agrietamiento por cloruro de aceros austeníticos [4 y 9].

II.1.5.2.9.- Corrosión filiforme

La corrosión filiforme es un tipo de corrosión localizada que puede afectar a algunos metales pintados (normalmente acero, aluminio y magnesio). Suele ocurrir en piezas expuestas a atmósferas marinas, y da lugar al deterioro del recubrimiento protector y a un ataque en forma de filamentos del metal base [13].

II.1.5.3.- Corrosión a altas temperaturas

Hasta ahora se ha hablado de oxidación de metales en medio acuoso, sin embargo, estos materiales también reaccionan con el aire formando óxidos externos. La alta temperatura de oxidación de los metales es particularmente importante en el diseño de algunos componentes como turbinas de gas, motores y equipamiento de petroquímica.

El grado en que un óxido protege a un metal y por lo tanto no se corroe depende de varios factores, los más importantes son:

1. El porcentaje en volumen del óxido respecto al metal después de la oxidación debe ser próximo a la unidad.
2. La película formada debe tener buena adherencia.
3. El punto de fusión del óxido debe ser alto.
4. La película de óxido debe tener baja presión de vapor.
5. La película formada debe tener un coeficiente de expansión casi igual al del metal.
6. La película formada debe tener plasticidad a altas temperaturas para evitar que se rompa o cuarteo.
7. La película formada debe tener baja conductividad y bajos coeficientes de difusión para iones metálicos y oxígeno.

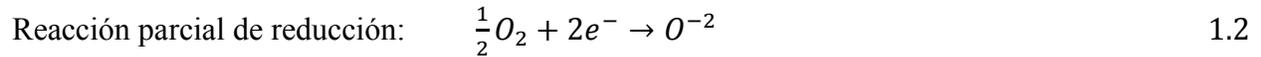
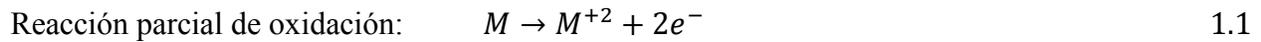
El primer paso es determinar el porcentaje en volumen de óxido respecto al metal tras la oxidación para evaluar si el óxido formado es protector o no. El cálculo de este porcentaje es lo que se conoce como relación de Pilling-Bedworth, P-B, que se expresa como:

$$Relacion P - B = \frac{\text{Volumen oxido producido}}{\text{Volumen de metal consumido}} \quad 1.0$$

Cuando el metal tiene una relación $P - B < 1$, el óxido formado es poroso y poco protector, no protege, como es el caso de los metales alcalinos. Si la relación es mayor de 1, no habrá un esfuerzo

compresivo y el óxido formado tendrá a romperse, como es el caso del Fe, Fe₂O₃, que vale 2.15. Si la relación de P – B es cercana a la unidad, el óxido puede ser protector, pero deberá cumplir con algunos otros de los factores señalados.

Cuando se forma una película de óxido sobre un metal por la acción oxidante del oxígeno, la tendencia más fundamental es la de un proceso electroquímico, como hemos señalado con anterioridad, que la simple combinación química para formar el óxido correspondiente. De manera que las reacciones parciales de oxidación y reducción para la formación de iones disolventes son:



En las primeras etapas de la oxidación, la capa de óxido que se forma es discontinua y empieza con el crecimiento lateral de los primeros núcleos de óxido formado. Después se produce la interconexión entre núcleos y el transporte de masa de los iones en una dirección normal a la superficie [7 y 14].

II.1.6.- Factores que influyen en el proceso de corrosión

Existen muchos factores que influyen en el proceso de corrosión, donde se deben tomar en cuenta tanto las características del material sobre el que incide y el medio que rodea a este. A continuación, se mencionan algunos factores, considerados como los de mayor efecto sobre el proceso de corrosión [15].

II.1.6.1.- Acidez de la solución

El pH de una solución es una propiedad que defina la cantidad de iones de hidrógeno libres en dicha solución. Si el pH es menor a 7 (pH<7) se dice que la solución es ácida. Esto significa que existe una concentración relativamente alta en iones de hidrógeno libres en la solución, los cuales son capaces de recibir electrones para poder estabilizarse [15].

Debido a la capacidad de aceptar electrones, las soluciones acidadas son más corrosivas que las soluciones tanto neutrales (pH=7) como alcalinas (pH>7), ya que permiten que la zona anódica reaccione en mayor proporción, ya que se liberan electrones de tales reacciones.

II.1.6.2.- Sales disueltas

Las sales acidas, al diluirse en la solución electrolítica, disminuyen su pH, acelerando el proceso de corrosión por el defecto de acidez. Algunos ejemplos de las sales ácidas son, el cloruro de aluminio, el cloruro de fierro, el cloruro de amonio.

Por otro lado, las sales alcalinas, incrementa el pH de la solución electrolítica, por lo que en algunos casos funcionan como inhibidores del proceso de corrosión. Ejemplos de estas sales son el fosfato trisodico, tetraborato de sodio, silicato de sodio y el carbonato de sodio [15].

II.1.6.3.- Concentración de oxígeno

La concentración de oxígeno en el medio electrolítico puede acelerar o retardar el proceso de corrosión, dependiendo de la naturaleza del material. Para el caso de materiales ferrosos, al

aumentar la concentración de O₂, aumenta la velocidad de corrosión pues el producto corrosivo no protege al material. Mientras que para materiales pasivables, este los beneficiaría [15].

II.1.6.4.- Temperatura

La velocidad de corrosión tiende a aumentar al incrementar la temperatura debido a que se acelera la difusión del oxígeno en el medio hacia el material afectando, inclusive a través de capas de pasivación, fragilizando a este. Experimentalmente se ha demostrado que un aumento en la temperatura de 2°C, incrementa al doble la tasa de corrosión, aproximadamente. La temperatura, representa el factor más importante en el desarrollo del proceso de corrosión por oxidación [15].

II.1.6.5- Velocidad de flujo

En el sistema de transporte de fluidos, al aumentar la velocidad de flujo del medio por lo general aumenta la tasa de corrosión, debido a que: (1) permite a las sustancias corrosivas alcanzar y atacar zonas aun no afectadas, y (2) evita en cierta medida la formación y/o acumulación de capas resistentes a la corrosión que protejan al material por efecto erosivo [15].

II.1.7.0.- Teorías de pasivación

1. Teoría de la película de óxido. En esta teoría se considera a la película pasiva como una barrera de difusión de los productos de reacción, dicha capa separa al metal de su ambiente lo cual reduce la velocidad de reacción [16].
2. Teoría de adsorción. En esta teoría se considera una película químicamente adsorbida de oxígeno la cual reduce la tasa de disolución anódica. El oxígeno adsorbido disminuye la corriente de intercambio [16].

II.1.7.1.- Película de pasivación en el cobre

Cuando el cobre es expuesto a la atmósfera por periodos de tiempo prolongado, la superficie del cobre comenzara a cambiar de color, este fenómeno es conocido como patina, la cual en realidad son producto de la corrosión, esta forma una capa protectora contra la corrosión. La pátina comienza a formarse adquiriendo un color negro, que gradualmente, se torna color verde. El periodo de tiempo requerido depende de la atmósfera, porque la coloración es dada por los hidróxidos de cobre formados. En una atmósfera marina, los componentes son mixtos, serán hidróxidos y cloruros. En una atmósfera urbana o industrial se formarán hidróxidos y sulfatos. Estos componentes se formarán en aproximadamente siete años. Sin embargo, en atmosferas rurales la tendencia a la formación de la pátina seria de cientos de años [17].

II.1.8.- Cobre y aleaciones de cobre

El consumo mundial de cobre refinado pasó desde 15.185 mil toneladas en el año 2000 a alcanzar las 22.523 mil toneladas en el año 2016, lo que representa un crecimiento anual de 11.6%. Los países con mayor participación en el consumo mundial de cobre refinado son China (48%), Estados Unidos (8%) y Alemania (6%) [18].

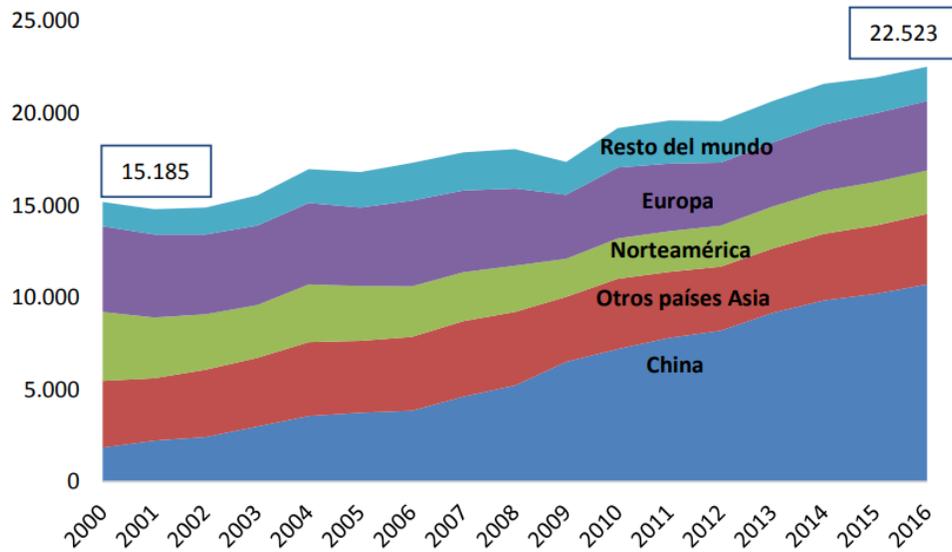


Fig. 9. Consumo mundial de cobre refinado por zona en miles de toneladas [18].

El uso que se le da al cobre depende de la combinación de sus propiedades físicas, químicas y mecánicas. Dichas propiedades lo han transformado en un metal esencial en nuestro diario vivir, presente en un sinnúmero de aplicaciones con distinto grado de sofisticación.

II.1.8.1.- Propiedades del cobre

El cobre tiene buena conductividad eléctrica, térmica, es fácil de unir, es resistente a la corrosión, maleable, dúctil, fácil de aliar con otros metales, reciclable o de uso secundario, antimicrobiano, no magnético, decorativo, etc. [18].

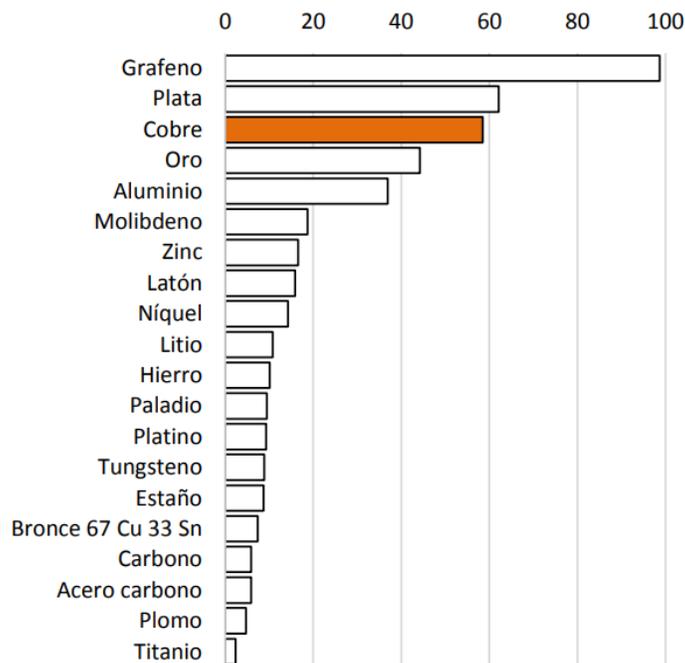


Fig. 10. Conductividad eléctrica (10E6 Siemens/m) [18].

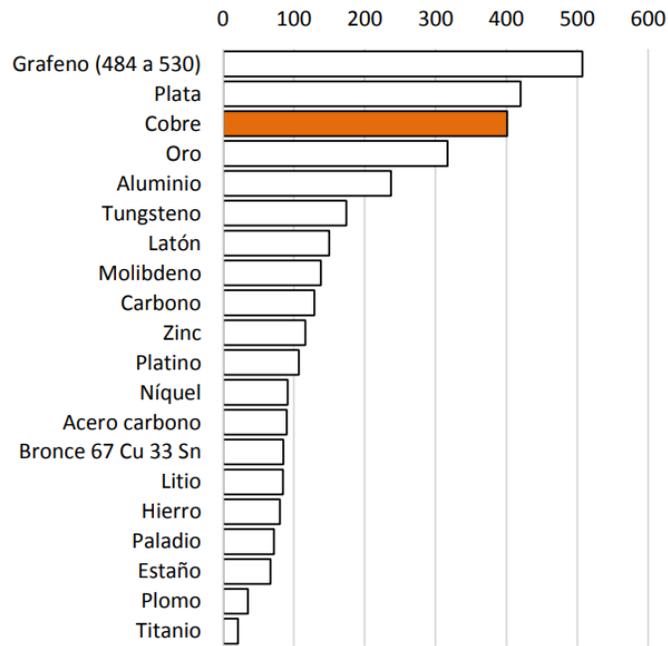


Fig. 11. Conductividad térmica(watt/(m*kelvin)) [18].

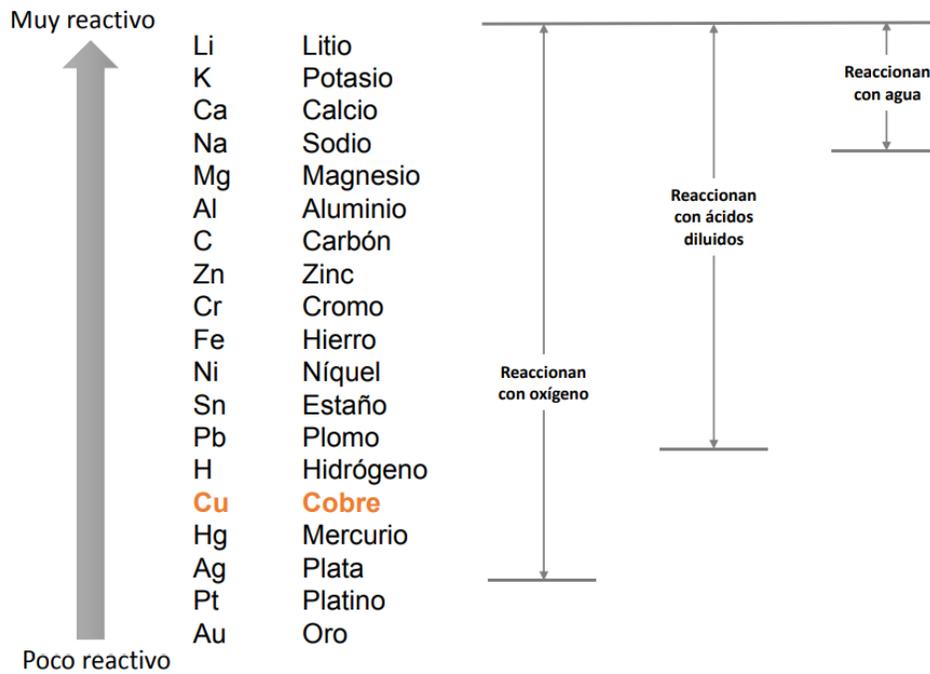


Fig. 12. Serie de actividad de los metales [18].

Tabla 3 Principales propiedades de las aleaciones de cobre [18].

Aleación	Principales propiedades
Latones (cobre con zinc)	<ul style="list-style-type: none"> - Resistencia a la tracción - Maquinabilidad - Ductilidad - Resistencia al desgaste - Dureza - Color - Antimicrobiana - Buena conductividad eléctrica y térmica - Resistencia a la corrosión
Bronce (Cobre con estaño)	<ul style="list-style-type: none"> - Dureza - Rigidez - Alto límite elástico - Resistencia a la corrosión
Gunmetal (cobre con estaño y zinc)	<ul style="list-style-type: none"> - Fácil de fundir - Resistencia a la tracción - Resistencia a la corrosión
Cobre - Níquel	<ul style="list-style-type: none"> - Resistencia a la tracción - Ductilidad - Resistencia a la corrosión - Resistencia al biofouling
Cobre - Plata	<ul style="list-style-type: none"> - Alta dureza - Soporta altas temperaturas (hasta 226°C) - Buena conductividad eléctrica
Cobre - Berilio	<ul style="list-style-type: none"> - Mayor dureza que otras aleaciones - Mayor resistencia a la tracción que otras aleaciones - Buenas conductividades eléctricas y térmicas
Cobre - Aluminio	<ul style="list-style-type: none"> - Incrementa propiedades mecánicas - Resistencia a la corrosión

Cobre - Cromo	- Buena conductividad eléctrica y térmica
Cobre - Cadmio	- Alta resistencia a la tracción - Buena conductividad eléctrica - Mayor resistencia al ablandamiento a temperaturas elevadas

Tabla No.4 Color de aleaciones de cobre comunes [18].

Aleación	Termino común	Composición	Color	
			Natural	Cambio con el paso del tiempo
C11000/C12500	Cobre	99,9% Cobre 0,02% Fosforo	Rojo anaranjado	Marrón rojizo a Gris verdoso patinado
C22000	Bronce Comercial	90% Cobre 10% Zinc	Oro rojo	Marrón a gris-verde patinado en seis años
C23000	Latón rojo	85% Cobre 15% Zinc	Amarillo rojizo	Marrón chocolate a gris-verde patinado
C26000	Cartucho de laton	70% Cobre 30% Zinc	Amarillo	Amarillento, Gris-Verde
C28000	Metal Muntz	60% Cobre 40% Zinc	Amarillo rojizo	Rojo-Marrón a Gris-Marrón.
C38500	Bronce arquitectónico.	57% Cobre 3% Plomo 40% Zinc	Amarillo rojizo	Marrón rojizo a marrón oscuro.
C65500	Bronce Silicio	97% Cobre 3% Silicio	Oro viejo rojizo	Marrón rojizo a gris-marrón finamente moteado.

C74500	Plata níquel	65% Cobre 25% Zinc 10% Níquel	Plata cálido	Gris-Marrón a gris verde finamente moteado
C79600	Plata níquel aplomado	45% Cobre 42% Zinc 10% Níquel 2% Manganeso 1% Plomo	Plata cálido	Gris-Marrón a gris verde finamente moteado

Tabla 5 Usos del cobre [18].

Área	Aplicación
Construcción de edificios	<ul style="list-style-type: none"> - Alambres y cables para el cableado eléctrico. - Plomería, calefacción, gas y tubería de riego contra incendios. - Aire acondicionado y refrigeración. - Arquitectura (ej. Techos de cobre, canaletas, recubrimientos de muros, perfiles, etc.).
Productos eléctricos y electrónicos	<ul style="list-style-type: none"> - Distribución eléctrica. - Telecomunicaciones (ej. Uso de fibra óptica, HDSL (High Digital Subscriber Line), ADSL (Asymmetrical Digital Subscriber Lines), xDSL (x Digital Subscriber Line)). - Negocios electrónicos. - Dispositivos para iluminación y cableado
Maquinaria industrial y equipos	<ul style="list-style-type: none"> - Equipo en planta. - Válvulas industriales y fitting. - Instrumentos no eléctricos. - Vehículos fuera de la carretera (OTR). - Intercambiadores de calor.

Equipo de transporte	<ul style="list-style-type: none"> - Automóvil. - Camiones y autobuses. - Ferrocarril. - Aeronaves y aeroespacial.
Aplicaciones marinas	- Componentes de sistemas expuestos al agua de mar (ej. Plataformas petroleras, plantas de salinización, transporte naval y comercial).
Cuidado de la salud	- Cobre antimicrobiano (ej. implementos clínicos).
Agricultura	<ul style="list-style-type: none"> - Tratamientos para suelos y nutrientes. - Desinfectante.
Arte y diseño	<ul style="list-style-type: none"> - Creaciones artísticas. - Diseño de interior (ej. Lámparas, electrodomésticos, radiadores, ollas, sartenes, camas, sillas, mesas, joyas, etc.)
Energías renovables	<ul style="list-style-type: none"> - Calefacción solar. - Energía eólica (estator y rotor del generador, cableado, bobinas y puestas a tierra). - Energía solar (celdas solares fotovoltaicas, cableado, puesta a tierra, inversor y transformadores).
Consumo y productos generales	<ul style="list-style-type: none"> - Electrodomésticos (línea blanca). - Aplicaciones IT (ej. Teléfonos celulares). - Tarjetas de circuitos impresos. - Armas. - Instrumentos musicales. - Electronica de consumo (ej. Micrichips y aplicaciones como semi conductor). -Sujetadores y Cierres. - Acuñación de Monedas. Utensilios de cocina.

II.1.9.- Método de evaluación de la corrosión por pérdida de peso

El método más simple y más antiguo para estimar la corrosión, es el método por pérdida de peso. El proceso consta del pesado de la muestra del metal o aleación antes de llevar a cabo el proceso de corrosión y posteriormente se vuelve a realizar el pesado de la pieza después del proceso de corrosión con un intervalo de tiempo razonable. El material debe ser limpiado para remover los productos de la corrosión [17].

La pérdida de peso es convertida en tasa de corrosión CR (por sus siglas en inglés Corrosión Rate) o pérdida de metal ML (por sus siglas en inglés Metal Loss) como se muestra a continuación:

$$CR = \frac{\text{Pérdida de peso (g)} * K}{\text{Densidad de la aliacon} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) * \text{Area expuesta (cm}^2\text{)} * \text{Tiempo expuesto (hr)}} \quad 1.3$$

$$ML = \frac{\text{Pérdida de peso (g)} * K}{\text{Densidad de la aliacon} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) * \text{Area expuesta (cm}^2\text{)}} \quad 1.4$$

La constante puede expresarse en varias unidades:

Tabla 6 Unidades de la tasa de corrosión, K-factor y área. [19]

Tasa de corrosión (CR)	Unidades del Área	K-Factor
Mils/year(mpy)	in ²	5.31x10 ⁵
Mils/year(mpy)	cm ²	3.45x10 ⁶
Milimeters/year(mmy)	mm ²	8.75x10 ⁴

Tabla 7 Unidades de la pérdida del metal, K-factor y área. [19]

Tasa de corrosión (CR)	Unidades del Área	K-Factor
Mils	in ²	61.02
Mils	cm ²	393.7
Milimeters	mm ²	10.0

La técnica no requiere equipos o procedimientos complejos. A pesar de ser una de las técnicas más antiguas, sigue siendo una de las más utilizadas, ya que también es aplicable a todos los entornos corrosivos y proporciona información sobre las formas de corrosión. Para este método se deben tener en cuenta las normas NACE RP-0775, ASTM G-1 Y G-4 para llevar a cabo de forma correcta el estudio de corrosión [19].

II.1.10.- Métodos electroquímicos para pruebas de corrosión

Los procesos electroquímicos comprenden el flujo de electrones entre áreas anódicas y catódicas, la velocidad de este flujo corresponde a las velocidades de las reacciones de oxidación y de reducción que ocurren sobre las superficies metálicas.

Las técnicas electroquímicas, pueden ser usadas para evaluar el fenómeno de la corrosión y determinar las velocidades de reacción, estas técnicas, ofrecen la posibilidad de realizar investigaciones en campo y en el laboratorio. Las pruebas electroquímicas de corrosión ofrecen distintas ventajas sobre la técnica de pérdida de peso y la prueba de observación visual, porque la cinética de la corrosión puede ser cuantitativamente estudiada. Con las técnicas electroquímicas se pueden estudiar los siguientes tipos de corrosión: a) Uniforme, b) Picadura, c) Galvánica, d) Bajo esfuerzo y e) Hendiduras. A continuación, se describen los principios fundamentales de tres técnicas electroquímicas: polarización lineal o Resistencia a la polarización, extrapolación de Tafel y polarización potenciodinámica [4, 9, 16, 17 y 21].

II.1.10.1.- Polarización lineal o Resistencia a la polarización

Las medidas de resistencia a la polarización son una forma rápida para medir la velocidad de corrosión uniforme. La técnica de polarización lineal usa los más pequeños intervalos de potencial (con respecto al potencial de corrosión) aplicados a una muestra de metal. Las medidas de polarización lineal inician aproximadamente en -20 mV, con respecto al E_{corr} y terminan en $+20$ mV con respecto al E_{corr} por esta razón la prueba de polarización lineal es no destructiva.

La pendiente de una línea es el cambio en sus valores en Y (eje vertical) dividido por el cambio en sus valores en X (eje horizontal). Por lo tanto, la pendiente para una curva de polarización lineal es el cambio en el potencial dividido por el correspondiente cambio en la densidad de corriente. Esta relación es escrita matemáticamente como:

$$Pendiente = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad 1.5$$

La pendiente de esta ecuación tiene unidades de resistencia en $\text{ohms}\cdot\text{cm}^2$ y es llamada resistencia a la polarización denotada por el símbolo R_p , entonces:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad 1.6$$

La densidad de corriente está dada por i , y la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , está relacionada con la resistencia a la polarización por medio de la expresión matemática descrita por Stern-Geary [39]:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad 1.7$$

Donde i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión en A/cm^2 ; R_p es la resistencia a la corrosión en $\text{ohms}\cdot\text{cm}^2$; β_a y β_c son las pendientes de Tafel en V/década o mV/década de densidad de corriente.

La Fig.13 es una gráfica de polarización ($E - E_{corr}$) contra la densidad de corriente i , de la cual la resistencia a la polarización R_p tiene que ser determinada como la pendiente de la curva en el potencial de corrosión E_{corr} [40]. Es difícil obtener una gráfica lineal para metales o aleaciones que tienen extremadamente bajas velocidades de corrosión [4, 9, 16, 17 y 21].

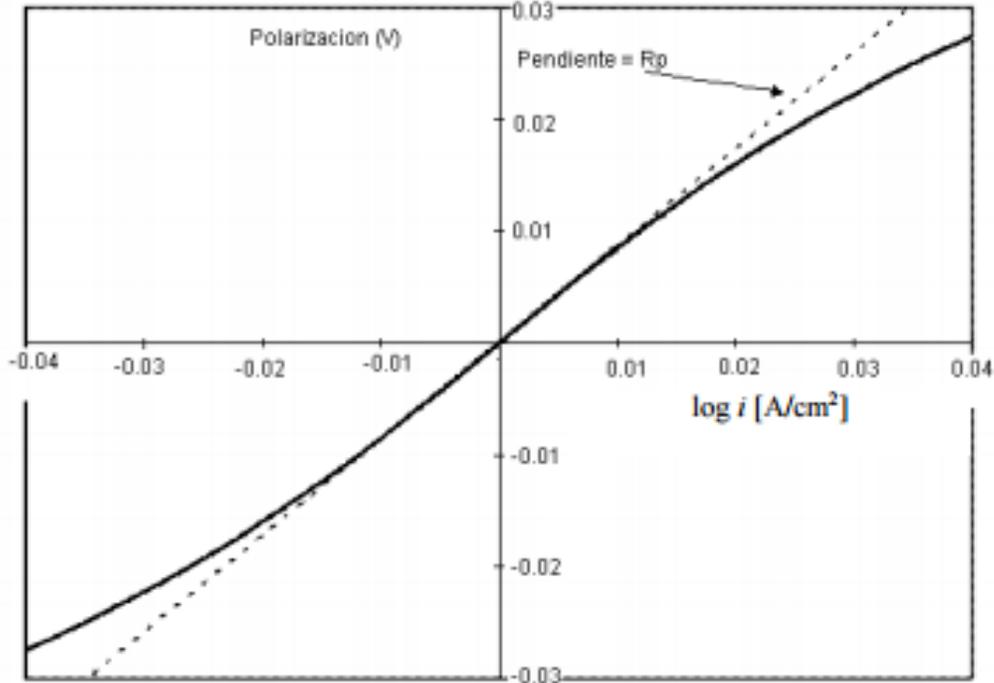


Fig.13 Grafica de polarización lineal [4].

II.1.10.2.- Extrapolación de Tafel

La técnica de extrapolación de Tafel, proporciona otra forma de determinar la velocidad de corrosión de una muestra metálica, de igual forma se puede expresar en unidades de velocidad de penetración o en unidades de velocidad de pérdida de masa. Con las gráficas de Tafel, se puede determinar qué tipo de cinética controla la velocidad de la reacción electroquímica (control por activación o control por difusión). La técnica de extrapolación de Tafel se aplica en un intervalo de -250 mV a $+250$ mV alrededor del E_{corr} .

La Fig. 14 muestra la estructura y las partes principales que componen una gráfica de Tafel. La dirección positiva del potencial del electrodo de trabajo, indica una condición de oxidación progresiva en dicho electrodo (curva de polarización anódica). La dirección positiva es también llamada dirección noble, porque los potenciales de corrosión de los metales más nobles, tal como el oro, son más positivos que los metales base no pasivos. La dirección negativa del potencial del electrodo de trabajo, a menudo llamada la dirección activa, está asociada con la reducción (curva de polarización catódica) y consecuentemente con los potenciales de corrosión de metales activos, tales como el magnesio [4, 9, 16, 17 y 21].

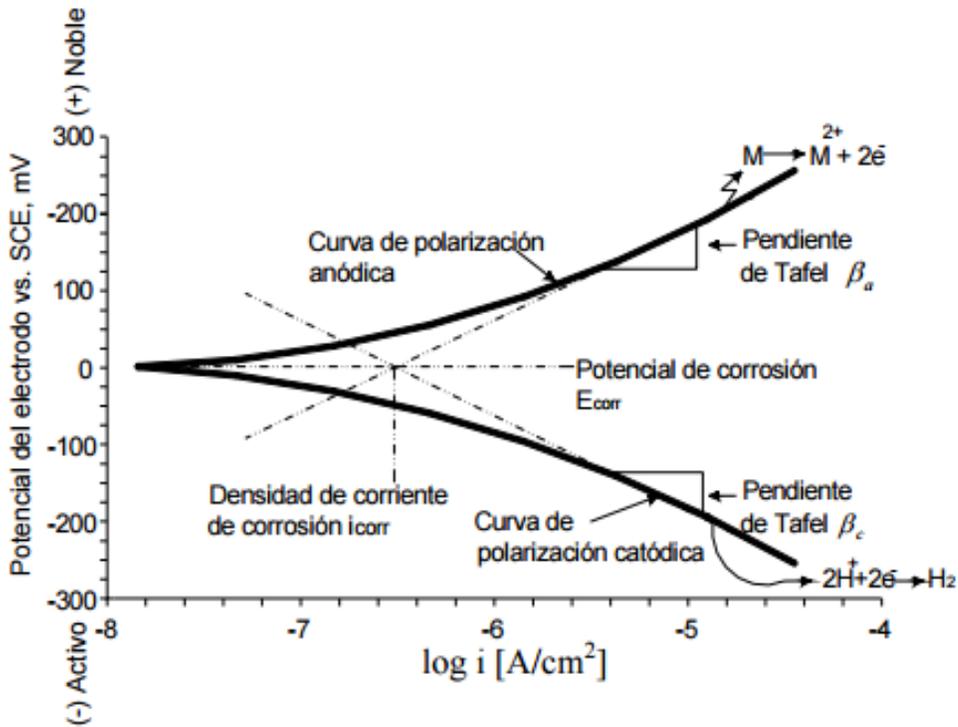


Fig.14. Gráfica de Tafel y su estructura [21].

Es recomendable que, en el eje de los potenciales, se indique el electrodo de referencia utilizado contra el cual se midieron los potenciales. Cuando el potencial es graficado contra el logaritmo de la densidad de corriente, sólo los valores absolutos de la densidad de corriente pueden ser graficados.

La fig.14 también muestra las pendientes de Tafel β_a y β_c , éstas tienen unidades de Volts (V) por década, donde una década es un orden de magnitud de densidad de corriente. La Fig.15 ilustra como estimar la pendiente catódica de Tafel (β_c). En este ejemplo la pendiente catódica de Tafel (β_c) es:

$$\beta_c = \frac{(0.125 \text{Volts})}{(1 \text{ década})} = 0.125 \frac{\text{Volts}}{\text{década}} = 125 \frac{\text{mV}}{\text{década}} \quad 1.8$$

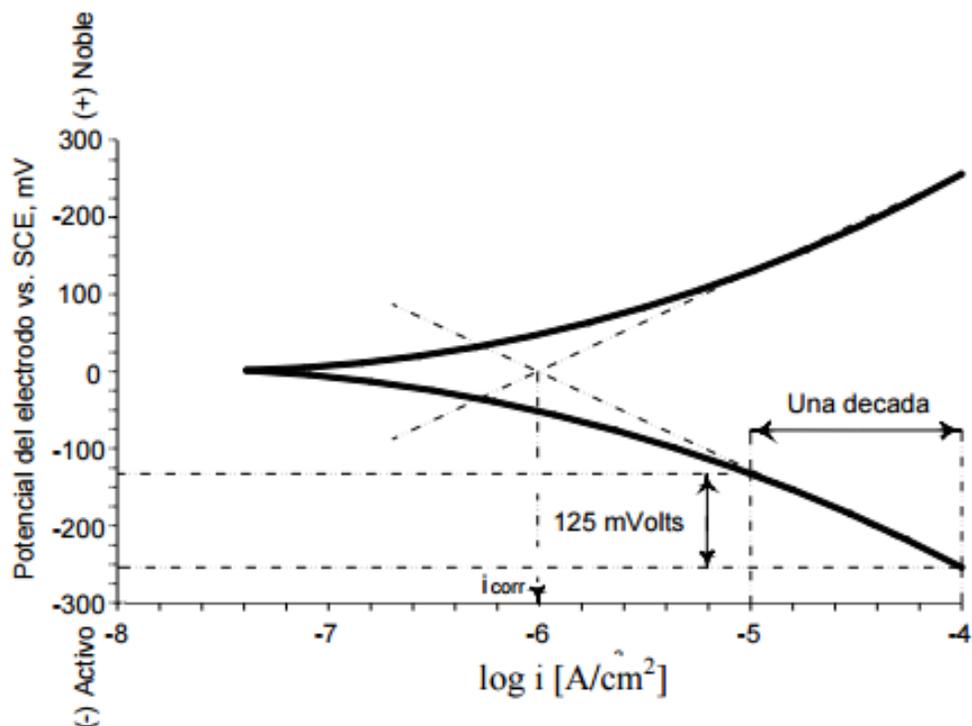


Fig.15. Determinación de las pendientes de Tafel con la gráfica de Tafel [21].

Los valores de las pendientes de Tafel pueden ser usadas en los datos de polarización lineal cuando se desea mayor precisión en las velocidades de corrosión.

La densidad de corriente de corrosión es leída directamente desde una gráfica de Tafel sin la necesidad de calcular las pendientes de Tafel o usar la ecuación de Stern-Geary. Las fig.14 y 15 muestran la extrapolación de las partes lineales de las curvas de polarización (anódica y catódica) para obtener la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) [4, 9, 16, 17 y 21].

II.1.10.3.- Polarización potenciodinámica

La cantidad de información obtenida de las medidas de corrosión electroquímica se incrementa, cuando el intervalo de potencial de polarización es más amplio.

La técnica de polarización potenciodinámica, proporciona información acerca de la cinética de la corrosión y de la tendencia del electrodo de trabajo a pasivarse. Con esta técnica electroquímica, se obtiene información que no puede ser obtenida por la técnica de polarización lineal o por la técnica de extrapolación de Tafel. Además, esta técnica permite el estudio de la corrosión uniforme y de la corrosión localizada.

El rango de potencial de esta técnica es amplio, iniciando en la zona catódica en -250 mV pasando por el E_{corr} y finalizando en la zona anódica en 1600 mV aproximadamente. Las curvas de polarización potenciodinámica, tienen una curva de polarización catódica, que es similar a la curva de polarización catódica de las gráficas de Tafel y también tienen una curva de polarización anódica, pero ésta, se extiende sobre un ancho intervalo de potencial y es a menudo mucho más compleja que las curvas de polarización anódica de las gráficas de Tafel [4, 9, 16, 17 y 21].

II.1.10.4.- Comportamiento activo

Este comportamiento, es comúnmente observado cuando un metal produce cantidades visibles de corrosión después de una breve exposición en un electrolito. La corrosión visible, es típicamente una capa de óxido o hidróxido porosa, que se adhiere débilmente al metal y no proporciona buena protección contra la corrosión. La corrosión uniforme y la corrosión por picadura generalmente ocurren juntas cuando un metal muestra un comportamiento activo [21].

II.1.10.5.- Comportamiento pasivo

El comportamiento pasivo, ocurre cuando una delgada película protectora (pasiva) se forma sobre la superficie del metal. Cuando una película pasiva se forma sobre la superficie del metal, la corrosión no ocurre o la velocidad de corrosión es tan baja que no reduce significativamente la vida útil del metal. La estructura exacta de una película pasiva es desconocida al igual que el mecanismo de reacción para la formación de dicha película [21].

II.1.10.6.- Curvas de polarización potenciodinámica

La Fig. 16 contiene un ejemplo de curva de polarización potenciodinámica. Comparando esta figura con la gráfica de Tafel de la Fig.15, se puede observar que varias cantidades adicionales aparecen en la curva de polarización anódica de la Fig. 16 y que son descritas a continuación:

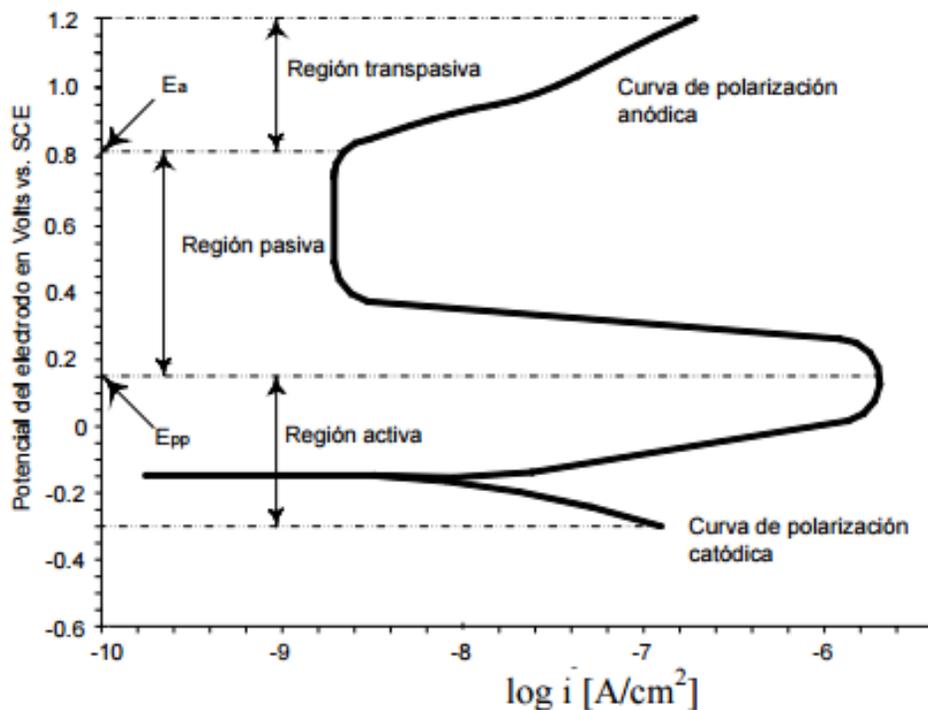


Fig.16. Curva de polarización potenciodinámica para un material que muestra un comportamiento pasivo [21].

a) El potencial de pasivación primario, E_{pp} , es el potencial en el cual la densidad de corriente comienza a disminuir o llega a ser constante sobre un rango finito de potencial, dicha corriente es llamada densidad de corriente de pasivación primaria, i_{pp} .

b) El potencial de agotamiento, E_a , es el potencial donde la corriente se incrementa con el incremento de potencial.

c) La región pasiva es la porción de la curva entre E_{pp} y E_a .

d) La porción de la curva de polarización potenciodinámica, donde los potenciales son menores que el E_{pp} (más negativos) es llamada región activa de la curva.

e) La porción de la curva donde los potenciales son mayores que el E_a es llamada región transpasiva de la curva.

Cantidades como E_{pp} , E_a y el ancho de la región pasiva, pueden ser usadas para caracterizar el comportamiento de la corrosión y evaluar cómo una película pasiva protege un metal de la corrosión. La corrosión uniforme y algunas veces la corrosión por picadura ocurren en la región activa; muy poca corrosión o ningún tipo de corrosión, ocurre en la región pasiva y la corrosión por picadura puede ocurrir en la región transpasiva. El comportamiento de la corrosión para una curva dada está determinado por: la forma de la curva, la presencia o ausencia del E_{pp} y del E_a y la presencia o ausencia de una región pasiva [4, 9, 16, 17 y 21].

II.1.10.7.- Cinética de la corrosión

La corrosión es termodinámicamente posible en la mayoría de ambientes, pero también afortunadamente algunas aleaciones se corroen lentamente en algunos ambientes. Así que es de primordial importancia saber que tan rápida es la corrosión. Las nuevas tecnologías nos exigen mayor temperatura, presión, velocidad, etc. [16].

La corrosión en sistemas acuosos es gobernada principalmente por las reacciones electroquímicas. La expresión típica de la velocidad de corrosión es la siguiente:

$$\frac{mm}{año} = 87.6 \frac{W}{DAT} \quad 1.9$$

Donde W es la pérdida de peso en mg, D es la densidad en g/cm^3 , A es el área en cm^2 y T es el tiempo de exposición en horas.

1 mm/año=1000 $\mu m/año$ =114 nm/hora=31,7 pm/s

Tabla 8 Resistencia relativa a la corrosión [16].

Resistencia relativa a la corrosión	mm/año	nm/hr
Sobresaliente	<0.02	<2
Muy buena	0.02-0.1	2-10
Buena	0.1-0.5	10-50
Regular	0.5-1	50-150
Mala	1-5	150-500
Inaceptable	>5	>500

Basada en aleaciones de hierro y níquel. Para aleaciones más caras, velocidades mayores que 0,1-0,5 mm/año son excesivas. Velocidades de corrosión mayores que 5 mm/año son a veces aceptables para materiales baratos con sección gruesa [13].

Muchas veces conviene relacionar la velocidad de corrosión con la intensidad de corrosión. Basándonos en la ley de Faraday:

$$\text{Velocidad de penetración por corrosión} = k \frac{aj}{nD} \quad 2.0$$

Donde “a” es el peso atómico del metal, “j” es la densidad de corriente en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, “n” es el número de electrones perdidos y D es la densidad en g/cm^3 . K depende de las unidades y es igual a 3,27 si la velocidad se expresa en $\mu\text{m}/\text{año}$ [16].

II.1.10.8.- Faraday

A principios de 1800, Michael Faraday realizó excelentes estudios experimentales cuantitativos de las reacciones electroquímicas. Él fue capaz de demostrar que las reacciones electroquímicas siguen todas las reacciones estequiometrias químicas normales y además siguen ciertas reglas estequiometrias relacionadas con la carga. Estas reglas adicionales ahora se conocen como leyes de Faraday. Estas son aplicadas para la corrosión y en diversos estudios [16].

II.1.10.9.- Velocidad de corrosión

En la electroquímica la velocidad de corrosión viene expresada por la ecuación de la ley de Faraday.

$$I_{corr}t = \frac{nFw}{M} \quad 2.1$$

Donde I_{corr} es expresada en amperes, t en segundos, n es el número de coulombs (C) que se requieren para convertir 1 mol de metal corroído. F es la constante de Faraday (96480 C/mol), M es el peso molecular del metal en gramos y w es la masa corroída del metal en gramos.

La velocidad de reacción a la corrosión depende de varios factores como: la concentración y suministro de reactivos [16].

II.1.11.0.- Diagrama de Pourbaix

El Profesor Marcel Pourbaix fue el pionero en la construcción y presentación del diagrama. Es de especial interés porque puede decir en qué condiciones termodinámicas es imposible que se presente la corrosión o que tan rápida o lenta será la corrosión dadas las condiciones del pH [3].

Si el metal en su forma elemental es la fase termodinámicamente estable, esto indicará condiciones de inmunidad. La corrosión ocurrirá si un catión soluble del metal es la fase termodinámicamente estable. Si un anión complejo soluble del catión en medio alcalino es la fase termodinámicamente estable, lo que ocurre en el caso de metales anfóteros, como, por ejemplo, hierro, aluminio, cinc, etc., esto indicará condiciones de corrosión alcalina. La pasivación ocurrirá si un compuesto sólido del metal es la fase termodinámicamente estable, como, por ejemplo, óxido, hidróxido o hidruros. Esta es la razón por la cual habitualmente en los estudios de corrosión los diagramas de Pourbaix aparecen de forma simplificada mostrando las regiones descritas y sin precisar cuáles son las especies estables en cada condición [4, 9 y 16].

II.1.11.1.- Manejo de diagramas de Pourbaix

Los diagramas de pH – potencial proporcionan información importante, que es útil en varias áreas:

- Química general.
- Química analítica
- Corrosión.
- Electrodeposición.
- Geología.

Estas líneas de equisolubilidad se muestran en los diagramas pH – potencial y representan el dominio de corrosión posible y no posible. En el dominio de no corrosión posible se distinguen dos regiones:

- ✓ En una región, la forma sólida estable es el metal mismo (inmunidad o protección catódica).
- ✓ En la otra región, la forma sólida estable no es el metal, pero si un óxido, un hidróxido, un hidruro o una sal (pasivación). El metal tiende a recubrirse del compuesto, que puede ser según el caso.
- Formación de una película no porosa que no permite el contacto directo del metal con la solución (protección perfecta).
- Formación sobre el metal de un depósito poroso que sustrae parcialmente el metal en contacto con la solución (protección imperfecta). Por lo tanto, la pasivación no implica necesariamente la ausencia de corrosión.

La experiencia muestra que la película de óxido es en general, perfectamente protectora para numerosos metales, entre los cuales están el Al, Cr, Fe y Sn [4, 9 y 16].

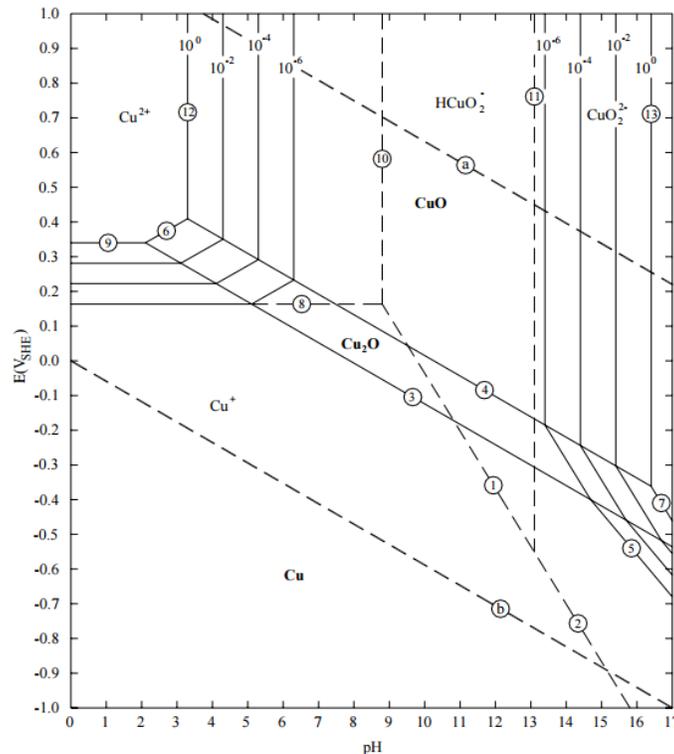


Fig.17. Diagrama de Pourbaix para el sistema cobre-agua a 25 °C [17].

II.1.11.2.- Espectroscopia de impedancia electroquímica

La técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es una valiosa herramienta para la evaluación de la cinética de corrosión y los fenómenos interfaciales en un metal cuando este está en contacto en un medio electrolítico. Se basa en la aplicación de una onda sinusoidal de potencial de pequeña amplitud que produce una perturbación en la superficie de un (ET), esta perturbación, genera una corriente sinusoidal que puede estar desfasada con respecto a la señal aplicada y tener diferente amplitud. Midiendo la diferencia de fase y amplitud entre el estímulo aplicado y la respuesta, equivale a medir el valor de la impedancia. Por lo que la impedancia (Z) es la relación entre el voltaje aplicado, dividido por la corriente (I), que representa una oposición al flujo de electrones en un circuito de corriente alterna (CA), debido a la presencia de resistores, capacitores e inductores. Con esta técnica se puede simular la doble capa electroquímica mediante circuitos eléctricos equivalentes.

La suma de la impedancia de todos los elementos presentes en esta interfase representa la impedancia total.

Para realizar las evaluaciones de impedancia se utilizó el mismo ET, que se empleó en las técnicas de corriente alterna. Para obtener los datos electroquímicos se trabajó a circuito abierto con una onda sinusoidal de 10 mV y un rango de frecuencias 10 KHz a 100mHz. Mediante los diagramas de Nyquist, se pudo ajustar el semicírculo obtenido a un circuito eléctrico equivalente de la celda de corrosión. Los diagramas de Nyquist son representaciones de la celda de corrosión en estudio, en el eje de las abscisas, representa la parte real de la impedancia del electrodo, mientras que el eje de las ordenadas representa la parte imaginaria de la impedancia.

A partir de este diagrama se obtiene valores de la Resistencia de la disolución (R_s) que es el límite a alta frecuencia de la impedancia real. Entonces la suma de la (R_s) y (R_{tc}) será igual al límite de la Z' a bajas frecuencias. La capacitancia del sistema (C_{dl}) se le atribuye a la doble capa electroquímica, que tiene la habilidad de almacenar carga eléctrica. Esta propiedad se encuentra en función de la diferencia de potencial existente entre las capas del capacitor y la carga eléctrica almacenada. Un circuito compuesto por una resistencia R , en que se aplica un voltaje que varía sinusoidalmente, $E=E_0 \text{ sen } (\omega t)$, cumple la ley de ohm, por lo que la corriente que fluye sobre la resistencia viene dada por la siguiente ecuación.

$$I = \frac{E}{R} = \frac{E_0}{R} \text{ sen } \omega t \quad 2.2$$

Se considera que I que circula por el capacitor se expresa $I = \frac{dq}{dt}$ donde t : es el tiempo, sustituyendo en la ecuación 2.2 se obtiene la ecuación 2.3:

$$I = C_{dl} \frac{dE}{dt} = C \frac{d(E_0 \text{ sen } \omega t)}{dt} \quad 2.3$$

Considerando la ecuación de voltaje sinusoidal: $E_0 \text{ sen } \omega t$ se obtiene:

$$I = \omega E_o \cos \omega t \quad 2.4$$

La ecuación 2.4 puede ser representada por una reactancia capacitiva X_c , que tendría las dimensiones de una resistencia tomando en cuenta que $\cos \omega t = \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})$ de tal manera que se obtendría la siguiente ecuación:

$$I = \frac{E_o}{X_c} \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad 2.5$$

Entonces la ecuación 2.4 tiene una forma similar a la ecuación de Ohm, reemplazando R por X_c y considerando un ángulo de fase diferente de cero o igual a $\frac{\pi}{2}$.

En la figura 18. Se muestran los componentes reales e imaginarios de la impedancia total, de una combinación en paralelo de una resistencia y un capacitor. En este caso la respuesta se caracteriza por un semicírculo. A bajas frecuencias es meramente resistivo debido a la reactancia del capacitor es muy grande.

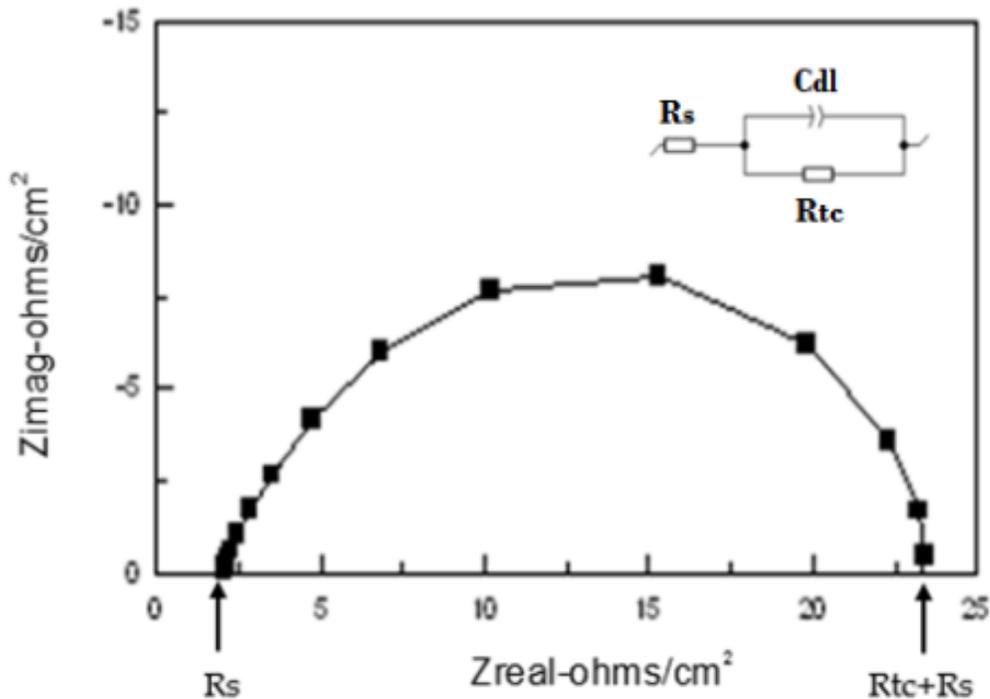


Fig.18. Componentes real (Z') e imaginaria (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en paralelo resistencia (R_{tc}) – capacitancia (C_{dl}) considerando la solución R_s , a diferentes frecuencias. Indicando con las flechas de las direcciones de la frecuencia [3, 4, 9, 16, 17 y 22].

II.2.- Métodos preventivos

Los métodos preventivos tienen el objetivo que la corrosión no se produzca o que los valores de velocidad de corrosión sean lo más bajos posible. Generalmente se da antes de exponer el metal al medio corrosivo [3, 4, 9, 16, 17 y 22].

II.2.1.-Recubrimientos protectores

Son sustancias que se utilizan para aislar el metal del medio agresivo como se describe a continuación. [3, 4, 9, 16, 17 y 22].

II.2.2.-Recubrimientos no metálicos

Se incluyen pinturas, barnices, lacas, resinas naturales o sintéticas. Gracias, ceras, aceites, empleados durante el almacenamiento o transporte de los materiales metálicos ya manufacturados y que proporcionan una protección temporal [3, 4, 9, 16, 17 y 22].

II.2.3.-Recubrimientos orgánicos de materiales plásticos

Esmaltes vitrificados resistentes a la intemperie, calor y a los ácidos [3, 4, 9, 16, 17 y 22].

II.2.4.-Recubrimientos metálicos

Pueden lograrse recubrimientos metálicos mediante la electrodeposición de metales como níquel, zinc, cobre, cadmio, estaño, cromo, etc. [3, 4, 9, 16, 17 y 22].

II.2.5.-Inmersión en metales fundidos

Aplicación de zinc (galvanizado en caliente), aluminio (aluminizado) y otros metales tales como cromo, molibdeno.

Para llevar a cabo los procedimientos anteriores, se debe considerar el estado de la superficie por proteger, la selección del procedimiento involucra: un tratamiento mecánico de limpieza adecuado, desde el granillado, chorreado de arena, pasando por una limpieza química o electroquímica como los baños de ácidos, con corriente eléctrica o sin ella.

La selección del recubrimiento está en función de las dimensiones de los objetos y de la extensión de la superficie que se quiere recubrir.

Tanto la naturaleza como el espesor del metal están en función de muchos parámetros entre los cuales uno de los más importantes es el precio. Asimismo, es muy importante conocer con la mayor precisión posible el medio ambiente al cual va a estar sometida la pieza. En lo que concierne a los medios naturales, debe conocerse si es posible, si se trata de una atmósfera exterior (y en este caso es de mucha ayuda conocer el tipo de atmósfera: rural, urbana, industrial, marina, etc. o interior (climatizada, con calefacción, etc.).

Para los entornos diferentes a los naturales, es preciso conocer la mayor información posible sobre la composición química del medio, impurezas, eventuales, estado físico y temperatura.

Los procedimientos de aplicación son de suma importancia en cuanto a la eficiencia de la protección contra la corrosión, pues tanto el espesor, porosidad, como la naturaleza misma de las

capas obtenidas son función del procedimiento de aplicación inmersión, esparado, electrolisis, plácado [3, 4, 9, 14, 16 y 17].

II.2.6.- Ecuación de Nerst

La ecuación de Nerst se utiliza para calcular el potencial de reducción de un electrodo fuera de las condiciones estándar (concentración 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 298°K o 25°C). [3, 4, 9, 14, 16 y 17]

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad 2.6$$

Donde:

E= Potencial corregido del electrodo.

E^o= Potencial estándar de la celda.

n= Numero de electrones.

R= Constante de los gases 8.314 J mol⁻¹ K⁻¹.

T= Temperatura absoluta en Kelvin.

F= Constante de Faraday 96485 C mol⁻¹.

Q= El coeficiente de reacción correspondiente.

Tabla 9 Electrodo de referencia [23].

Tipo de electrodo	Reacción electroquímica	Potencial a 25°C V vs ENH
Calomelanos Hg/Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻	Hg ₂ Cl ₂ +2e ⁻ ↔ 2Hg+2Cl ⁻	E=0.26-0.059 log[Cl ⁻] KCL sat E=0.244V Coeficiente temperatura: - 0.65 mV/°C
Mercurio/sulfato mercurioso Hg/Hg ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻	Hg ₂ SO ₄ +2e ⁻ ↔ 2Hg+ SO ₄ ²⁻	E=0.6151-0.295 log[SO ₄ ²⁻] K ₂ SO ₄ sat E=0.710V
Plata/cloruro de plata Ag/AgCl, Cl ⁻	AgCl+e ⁻ ↔ Ag+Cl ⁻	E=0.224-0.0591 log[Cl ⁻] coeficiente temperatura: -0.6 mV/°C 0.1 M KCl E=0.288 V 1 M KCl E=0.222 V Agua de mar E=0.250 V
Cobre/sulfuro de cobre Cu/CuSO ₄ , Cu ²⁺	Cu ²⁺ +2e ⁻ ↔ Cu	E=0.340+0.0295 log[Cu ²⁺] CuSO ₄ sat E=0.318 V coeficiente temperatura: - 0.9 mV/°C
Zinc/agua de mar	Zn ²⁺ +2e ⁻ ↔ Zn	E= -0.8 V

II.3.- Velocidad de difusión (Primera ley de Fick)

Adolf Eugen Fick (1829-1901) fue el primer científico en proveer una descripción cuantitativa del proceso de difusión.

La velocidad a la que los átomos, iones, partículas u otras especies se difunden en un material pueden medirse por medio del flujo J. Aquí se trata principalmente con la difusión de los iones o

átomos. El flujo J se define como el número de átomos que pasan a través del plano de unidad de área por unidad de tiempo. La primera ley de Fick explica el flujo neto de los átomos.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad 2.7$$

Dónde: J es el flujo, D es la difusividad o coeficiente de difusión en cm^2/s , y dc/dx es el gradiente de concentración $\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}}$. Dependiendo de la situación, la concentración puede expresarse como porcentaje atómico (%A), porcentaje en peso (%Pe), porcentaje molar (%Mol), fracción atómica o fracción molar. Las unidades del gradiente de concentración y el flujo también cambiarán de manera acorde. El signo negativo en la ecuación indica que el flujo de especies que se está difundiendo es de concentraciones mayores a menores, por lo que si el término $\frac{dc}{dx}$ es negativo, J será positivo [24].

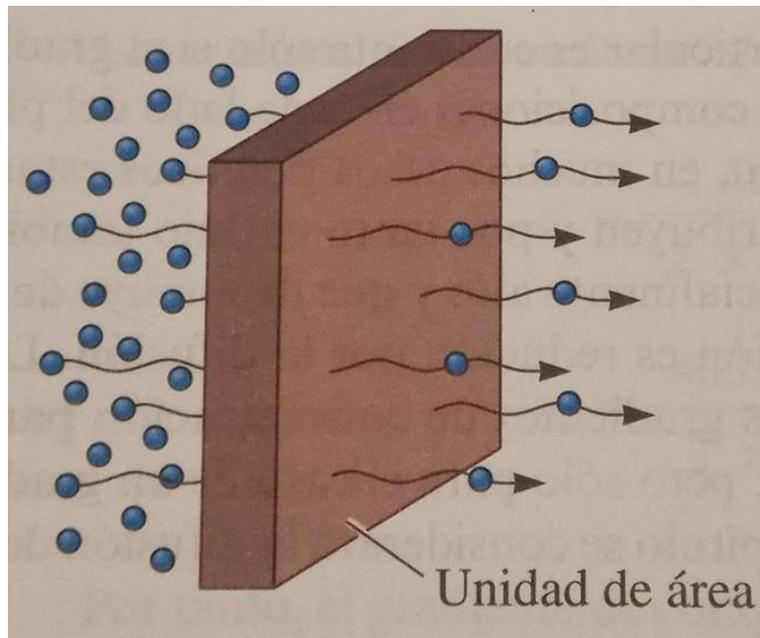


Fig.19. Difusión de átomos que pasan a través de un plano de unidad de área por unidad de tiempo [24].

II.3.1- Factores que afectan la difusión (Temperatura y el coeficiente de difusión)

La cinética de la difusión depende en gran medida de la temperatura. El coeficiente de la difusión D se relaciona con la temperatura por medio de la ecuación de tipo Arrhenius.

$$D = D_0 \left(\frac{-Q}{RT} \right) \quad 2.8$$

Donde Q es la energía de activación (en unidades de cal/mol) para la difusión de la especie bajo consideración (por ejemplo, Al en Si), R es la constante de los gases ($1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$) y T es la temperatura absoluta (K). D_0 es una constante para un sistema de difusión dado y es igual al valor del coeficiente de difusión a $1/T=0$ o $T=\infty$.

Cuando la temperatura de un material aumenta, el coeficiente de difusión D se incrementa (de acuerdo con la ecuación 2.7) y por tanto también aumenta el flujo de átomos. A temperaturas más

altas, la energía térmica suministrada a los átomos que se están difundiendo permiten que los átomos superen la barrera de la energía de activación y se muevan con mayor facilidad a nuevos sitios [24].

II.3.2.- Tipos de difusión

- Difusión por volumen: Los átomos se mueven a través del cristal de un sitio regular o intersticial a otro. Debido a los átomos circundantes, la energía de activación es grande y la velocidad de la difusión es relativamente lenta.
- Los átomos también pueden difundirse a lo largo de los límites, con facilidad por difusión por límite de grano debido a que el empaquetamiento atómico es desordenado y menos denso en los límites de grano.
- Difusión por superficie es aún más fácil debido a que hay menos restricciones en los átomos que se difunden en la superficie [24].

II.3.3- Tiempo

La difusión requiere de tiempo. Las unidades para el flujo son $\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$. Si debe difundirse un gran número de átomos para producir una estructura uniforme, se requieren tiempos largos, aun a altas temperaturas. Los tiempos para los tratamientos térmicos pueden reducirse utilizando temperaturas mayores o haciendo las distancias para la difusión (relacionadas con Δx) lo más pequeño posibles [24].

II.3.4- Perfil de composición (segunda ley de Fick)

La segunda ley de Fick, la cual describe la difusión dinámica, o desde un estado no estacionario de átomos es la ecuación diferencial:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad 2.9$$

Si se supone que el coeficiente de difusión (D) no es una función de la localización x ni de la concentración (c) de la especie que se está difundiendo, se puede escribir una versión simplificada de la segunda ley de Fick como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad 3.0$$

La solución para esta ecuación depende de las condiciones limitantes para una situación en particular. Una solución es:

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad 3.1$$

Donde c_s es una concentración constante de los átomos que se están difundiendo en la superficie del material c_0 es la concentración uniforme inicial de los átomos que se están difundiendo en el material y c_x es la concentración del átomo que se está difundiendo en la localización x debajo de la superficie después de un tiempo t . En la Fig. 21 se ilustran estas concentraciones. En estas ecuaciones se ha supuesto básicamente un modelo unidimensional (es decir, se supone que los átomos u otras especies que se están difundiendo solo se están moviendo en la dirección x). La función “erf” es la función de error y puede evaluarse a partir de la Tabla No.4 de la Fig. 22 [24].

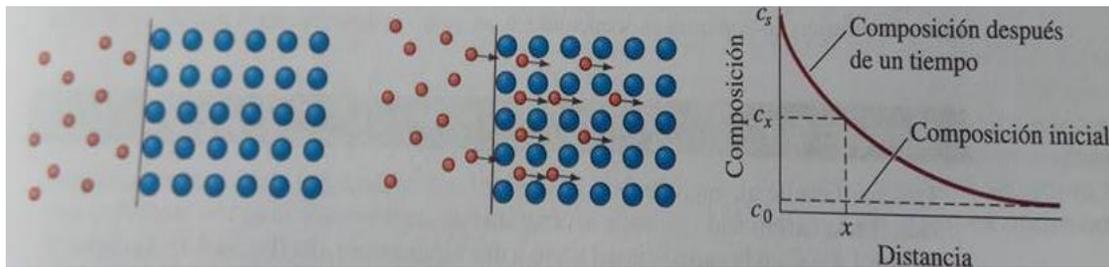


Fig.20. Difusión de los átomos en la superficie de un material que ilustra el uso de la segunda ley de Fick. [24]

Tabla 10 Valores de la función error para la segunda ley de Fick. [24]

Argumento de la función error $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	Valores de la función error $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$
0	0
0.10	0.1125
0.20	0.2227
0.30	0.3286
0.40	0.4284
0.50	0.5205
0.60	0.6039
0.70	0.6778
0.80	0.7421
0.90	0.7969
1.00	0.8427
1.50	0.9661
2.00	0.9953

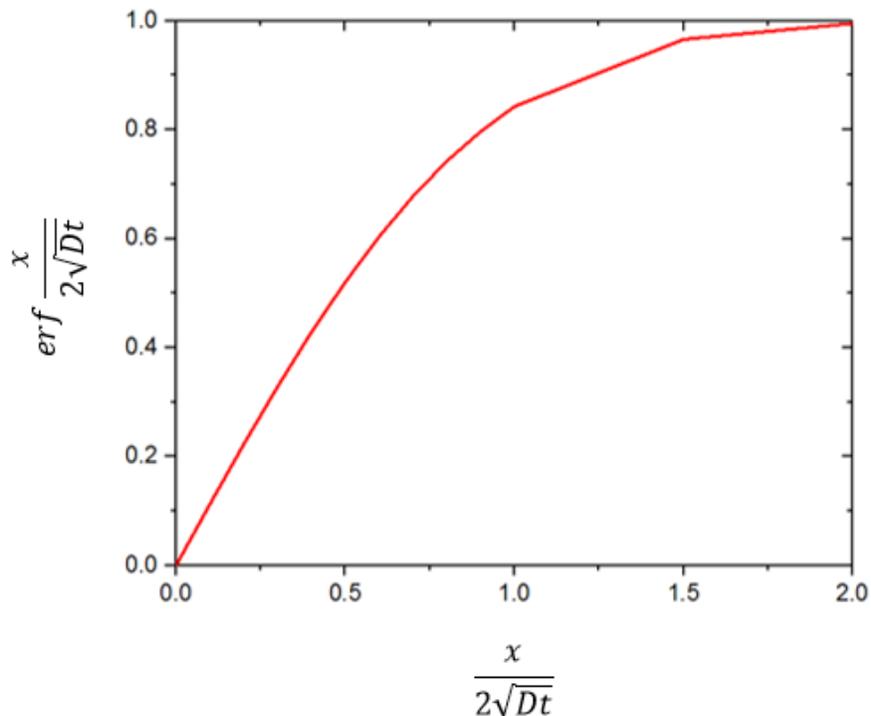


Fig.21. Grafica que muestra el argumento y el valor de la función de error encontrada en la segunda ley de Fick. [24]

La definición matemática de la función error es la siguiente:

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi_0}} \int_0^x \exp(-y^2) dy \quad 3.2$$

En la ecuación 3.0 se conoce a y como el argumento de la función error. También se define una función de error complementaria como

$$\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x) \quad 3.3$$

Esta función se utiliza en ciertas formas de solución de la segunda ley de Fick. Dependiendo de las condiciones limitantes, hay distintas soluciones (es decir, diferentes ecuaciones) describen las soluciones para la segunda ley de Fick [24].

II.4.- Tratamientos termoquímicos

Son tratamientos que varían la composición química de la superficie del material mediante la adición de otros elementos y con el aporte de calor, con objeto de mejorar sus propiedades superficiales [14, 25 y 27].

II.4.1.-Cementación

Consiste en aumentar la cantidad de carbono de la capa superficial mediante difusión. Se introduce la pieza en un medio carburante a temperatura elevada y una vez que se incrementó su contenido de carbono se somete la pieza a diferentes tratamientos térmicos para mejorar su tenacidad y dureza

superficial. En aceros de bajo contenido en carbono para obtener resistencia al desgaste y los golpes (gran dureza superficial pero que conserven gran tenacidad) por ejemplo ejes y levas [14, 25 y 27].

II.4.2.-Nitruración

Se somete a la pieza a una corriente de amoníaco a temperaturas inferiores a la de cementación, por lo que no suele ser necesario un tratamiento térmico posterior. El nitrógeno aportado no se difunde en la red, sino que suele formar nitruros con los elementos químicos del acero aleado, aumentando notablemente la dureza superficial del material tratado. Se aplica en piezas sometidas a gran desgaste y resistencia a la fatiga, así como a la corrosión, ejemplo pistones, cigüeñales, etc. [14, 25 y 27].

II.4.3.-Cianuración o carbonitruración

Es una mezcla de cementación y nitruración, incrementando la cantidad de carbono y nitrógeno en la superficie de la pieza a tratar. Por lo general se aplica en aceros con medio y alto contenido de carbono, para mejorar su resistencia y dureza superficial [14, 25 y 27].

II.4.4.-Sulfinitización

Consisten en añadir una pequeña capa superficial a la pieza de azufre, nitrógeno y carbono (estos dos últimos en menor cantidad), al introducir la pieza a tratar en un baño con sales de los anteriores elementos. Se suelen utilizar para mejorar la resistencia al desgaste, al favorecer la lubricación y reducir el rozamiento. (Partes de herramientas sometidas a rozamiento) [14, 25 y 27].

II.5.- Plasma

Es un gas ionizado.

II.5.1.- Constitución de la plasma

- Iones positivos ρ_p .
- Iones negativos ρ_I .
- Electrones ρ_e .
- Neutrones (átomos y/o moléculas) ρ_N .
- Radicales.
- Luz (fotones).

II.5.3.- Plasma atmosférico

Ventajas:

- Tiempos cortos de tratamiento ~ 1 hrs.
- Corriente de 50 mA.
- Voltaje de 20 kV.

Desventajas:

- No es posible manipular los gases de la atmosfera de trabajo.

II.5.4.- Plasma de baja presión

Ventajas:

- Material conductor.
- Tiempo de tratamiento ~ 7 hrs.
- Gases del tratamiento.
- Voltaje ~ 400V
- Corriente ~ 50 mA.
- Sistema de vacío.

Desventajas:

- Tiempos de tratamiento prolongados.
- Fuente de poder muy grande y costosa.

II.5.5.- Descripción genérica de las etapas de descarga

La descarga Glow es una descarga eléctrica autosostenida que se produce en un gas sometido a baja presión y alta tensión a partir de una dada diferencia de potencial entre los electrodos.

Esta diferencia de potencial genera un campo eléctrico que acelera los electrones que, a su vez, ionizan las moléculas del gas. La descarga pasa por distintas etapas: descarga oscura, Glow normal, Glow anormal y arco. La Fig.22 muestra la relación entre el voltaje y la intensidad que caracteriza las etapas de descarga. La relación entre la tensión y la corriente en las distintas etapas de descarga. En la primera, la descarga oscura, el voltaje aumenta en función del aumento de la corriente hasta el punto “de ruptura”, a partir del cual un material no conductor comienza a conducir. En la etapa previa a la instancia de ruptura, los electrones aún no fueron excitados lo suficiente y no se visualiza luz. Sin embargo, a partir de la descarga Glow, puede verse emisión de luz. El grado de ionización en esta etapa (definido como el cociente entre la densidad de partículas ionizadas y la densidad total) es del orden de 10^{-8} a 10^{-5} . Por último, la etapa de arco se caracteriza por tener corrientes elevadas ($i > 1$ A) y voltajes bajos (decenas de voltios) [26, 27, 28 y 29].

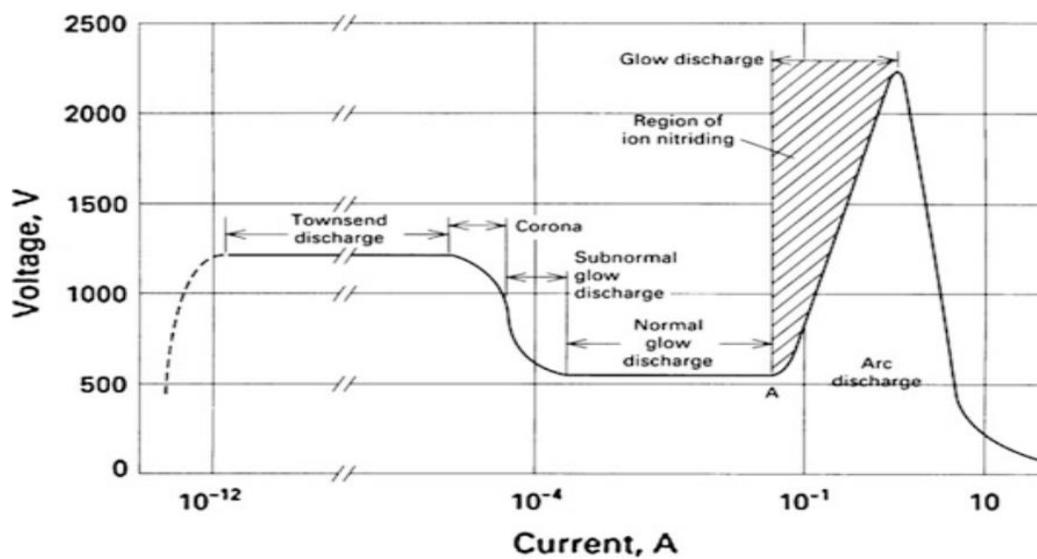


Fig.22. Relación entre la tensión y la corriente en las distintas etapas de descarga. [27]

II.5.5.- Ley de Paschen

Criterios de ruptura: Ley de Paschen La transición de un gas neutro a un gas ionizado bajo un campo eléctrico, es un proceso complejo. Numerosos procesos de ionización se llevan a cabo dentro del gas. Además, la naturaleza del gas y otros factores como la forma de los electrodos y la magnitud del campo eléctrico, condicionan la ionización. Un gas, que tiene cierta densidad de partículas (presión), comenzara a ionizarse cuando el voltaje aplicado entre los electrodos, sea mayor o igual al voltaje crítico, o, voltaje de rompimiento. En 1889, F. Paschen describió este fenómeno, publicando unas curvas de la función, V_p (pd), que se conoce como Ley de paschen. Las curvas de Paschen describen el voltaje de rompimiento del medio gaseoso como función del parámetro variable pd, el producto de la presión por la distancia entre los electrodos. Típicamente la función del voltaje de rompimiento es una curva suave con un mínimo a un valor específico pd, como se muestra en la figura 2.5. Para que el rompimiento ocurra, dos criterios deben ser satisfechos: inicialmente debe haber algún electrón o electrones libres que induzcan la ionización al interactuar con las partículas neutras presentes entre un par de electrodos. Estos electrones pueden producir, en las condiciones adecuadas una amplificación en la concentración de iones y electrones presentes en el gas, debido a un efecto cascada, es decir, estos electrones dan lugar a una progenie nueva de electrones producidos por ionización por impacto electrónico. Estos nuevos electrones, a su vez, pueden generar otra generación de electrones, y así sucesivamente. Esta amplificación es regulada por la pérdida de iones y electrones por difusión y movimiento a la deriva (drift) entre el espacio de los electrodos. Cuando se sobrepasa el voltaje de rompimiento, se establece una corriente auto sostenida. Esta corriente fluye a través del plasma y su magnitud está determinada únicamente por el circuito externo. Una vez que se ha iniciado la corriente auto sostenida, esta es en principio, independiente de cualquier fuente de ionización externa [26, 27, 28 y 29].

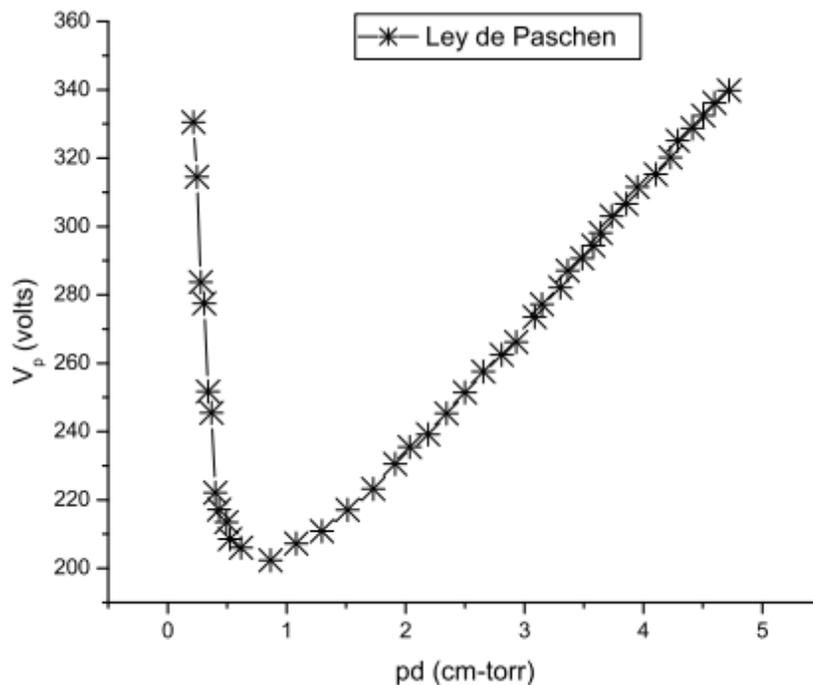


Fig.23. Grafico representativo de la ley de Paschen V vs pd . [28]

II.5.6.- Pre-oxidación por plasma

Se trata de un tratamiento térmico realizado a temperaturas relativamente bajas (500 – 570°C), que proporciona oxígeno en la superficie del material y su difusión hacia el interior, consiguiéndose que el material se corroa. Se aplica normalmente en piezas de materiales a los cuales les beneficia la corrosión, para formar una capa pasiva [17].

II.6.- Caracterización química

III.6.1.- Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (por sus siglas en inglés), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores científicos y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (3 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

La preparación de las muestras es relativamente sencilla las principales características son: muestra sólida, conductora. Caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. De lo contrario, las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío.

Las aplicaciones del equipo son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense.

Ofrece estudios de morfología y análisis elemental (cualitativo y semicuantitativo) por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) a superficies de muestras sólidas y determinación de espesores de recubrimientos, identificación de contaminantes en dispositivos electrónicos, metales, cerámicos, por SEM.

- Análisis morfológico superficial mediante imagen de electrones secundarios (SE) y análisis de composición y topografía mediante imagen de electrones retrodispersados (BSE).
- Análisis morfológico y químico de: a) materiales conductores en modo alto vacío, b) materiales no conductores en modo bajo vacío y c) modo de transmisión (STEM).
- Media y alta resolución hasta 500,000 X de magnificación y 1 nm de resolución.
- Análisis elemental por EDS (se pueden identificar elementos desde 1% wt, desde el carbono hasta einstenio).
- Determinación de tamaño de partícula.
- Determinación de espesores de recubrimientos (en la mayoría de los casos las muestras requieren un corte transversal, ser pulidas y químicamente atacadas).
- Análisis de falla de materiales en general.

- Determinación elemental de contaminantes en materiales sólidos (cerámicos, metálicos, polímeros, dispositivos electrónicos, recubrimientos, etc.).
- Mapas de Rayos-X en imagen de electrones secundarios o retrodispersados, los cuales permiten conocer la distribución de elementos presentes.
- Determinación de textura en materiales cristalinos (se requiere conocer la cristalografía del material a analizar y una preparación especial).
- Estudio de interfase en materiales, valoración del deterioro de materiales.
- Comparación morfológica y de composición química de materias primas, materiales, productos finales, etc [30, 31, 32 y 33].

III.6.2.- Espectroscopia Raman

Es una técnica fotonica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. Este análisis se basa en el examen de luz dispersada por un material al incidir sobre el un haz de luz monocromático (radiación laser 785 nm típicamente).

Es una valiosa técnica de caracterización de materiales que posee las siguientes ventajas sobre otras técnicas:

- El análisis se realiza directamente sobre la muestra, sin tratamientos previos e insitu.
- Es una técnica no destructiva.
- Se pueden analizar diferentes fases (de tamaño monocromático) en un material.
- Al ser efecto Raman poco sensible a las moléculas de agua se pueden caracterizar muestras altamente hidratadas.

Campo de aplicación:

El equipo puede identificar moléculas y caracterización estructural no destructiva de materiales. La espectroscopia de Raman es aplicable a todo tipo de muestras, tanto en sólidas, como líquidas y gases.

Es efectiva en el rango de $250-2900\text{ cm}^{-1}$ al medir el desplazamiento de longitud de onda de la luz dispersada respecto al incidente (desplazamiento Raman). Esta técnica es muy atractiva dado que puede utilizarse fácilmente sin la necesidad de entrar en contacto con el material, a través de diversos materiales contenedores como vidrios y plásticos, Su principal desventaja es que algunas muestras representan fluorescencia, lo que enmascara la señal Raman y dificulta las mediciones [34 y 35].

Capítulo III. Metodología

III.1.- Material

El material utilizado en este trabajo fue Cu, el cual fue cortado en cilindros de 1 cm de diámetro y 1 cm de longitud. Las muestras fueron desbastadas con lijas de carburo de silicio desde grano 80 hasta 2000. Después se procedió con un pulido con alúmina hasta dejar la superficie a espejo, posteriormente las muestras fueron lavadas con acetona y almacenadas en un desecador para su posterior uso. Fig.24.



Fig.24. Piezas de cobre lijadas con lija de grano 2000 y pulidas a espejo.

III.2.- Tratamiento de pre-oxidación

El equipo utilizado se muestra en la Fig.25. La cámara de descarga es de vidrio y la base es de aluminio. La fuente de poder tiene una capacidad de corriente alterna de 360 volts y 0.3 amperes. La bomba mecánica de vacío es Leibold (Trivac modelo D10) con una capacidad de bombeo de 6 dm³ por segundo y alcanza una presión de vacío de 1x10⁻³ torr. El medidor de vacío Pirani MKS (modelo 945), tiene un intervalo de medida de 1x10⁻³ torr a presión atmosférica. Las variables eléctricas fueron medidas con un multímetro Agilent (modelo 344401A), con capacidad de 0-700 V y 1 A. La presión fue controlada mediante un flujómetro Matheson, mediante una válvula de aguja.

Para la realización de los experimentos existieron parámetros importantes que dentro del sistema experimental pudieron variar, como fueron: la presión con la que se admiten los gases para hacer la descarga, el voltaje al que se realizó la descarga y la separación de los electrodos. Corriente 2.6x10⁻⁶ A, potencial 338V y temperatura de 550 °C. La distancia entre los electrodos fue de 4 mm. Fig.25.

Para la admisión de los gases se hizo una concentración la cual consistió en 100% O₂ a una presión de 3.0 Torr. La manera en que se realizó el experimento fue la siguiente:

- Se hizo una limpieza con acetona a la cámara para asegurar que las descargas que se hicieran fueran de la mezcla que se deseaba, y no tener el sistema contaminado con impurezas que pudieran ser de aire o agua, entre otras. También se verificó que la cámara de vacío cerrara bien, de no ser

así se cambiaban los empaques de plástico y se coloca gel de vacío para asegurar el sellado de la cámara.

- Se colocó el material al cual se les realizó el tratamiento por plasma entre los electrodos.
- Se puso en marcha el sistema de vacío, primero se encendió la bomba mecánica, con la cual alcanza un vacío del orden de 10^{-3} Torr aproximadamente. Esto se podía hacer por un tiempo indefinido, es decir, el tiempo que fuera necesario para hacer limpieza, por ejemplo, si se abrió la cámara porque se movieron los electrodos o estaban sucios y había que acomodarlos y limpiarlos, entonces al cerrar el sistema y poner en funcionamiento el sistema de vacío, la bomba se podía dejar trabajando un día completo, por dar un ejemplo. Una vez que hizo vacío, la bomba mecánica sigue encendida y se continuaba con la admisión de los gases.
- Posteriormente, se realizó la admisión de los gases, ésta se inició abriendo la válvula de regulación que se encuentra en los tanques, una vez abiertas estas válvulas, se procedió a meter la mezcla de los gases en el reactor con ayuda de un flujómetro, el cual tiene dos entradas y una salida de gas, que conecta para obtener la mezcla con la que se realizó el experimento, hasta llegar a una presión dada para la descarga. Este procedimiento se hizo a flujo de gas constante, esto significa que la bomba mecánica estuvo en funcionamiento todo el tiempo en el que se realizó el experimento y está evacuando el gas introducido en el reactor.
- Una vez que las condiciones de presión y de la concentración fueron establecidas, el paso que siguió fue aplicarles voltaje a los electrodos para que se obtuviera la descarga luminiscente, esto se logró con ayuda de la fuente de alimentación de voltaje. Al encender la fuente tuvimos que cerciorarnos de que las perillas de control de voltaje y corriente estuvieran en las medidas mínimas, para no causar algún daño a este aparato. Después de esto, se encendió el botón de alto voltaje, y se fijó primero la corriente que se deseaba suministrar a los electrodos, mediante el control del voltaje. Así poco a poco se pudo observar, como empieza la ionización de los gases y se observaba un resplandor entre los electrodos, y en los medidores se observaba la variación del voltaje y la corriente que consume la descarga.
- Dadas estas variables bien establecidas, se cuidó que los parámetros fueran contantes, en el caso de que la presión aumentara, se encendería la bomba de vacío para que la presión disminuya, en el caso del voltaje si llegara a subir, se debía mover manualmente la perilla para ajustarlo. El fin de esto es para que esté en condiciones controladas y los resultados fueran válidos.
- Se realizó una bitácora del estado de la cámara: estado del equipo al inicio, durante la prueba, estado al final de la prueba, condiciones en las que se trabajaron, recolección de los datos cada 30 minutos para ver el estado de las variables, así como las modificaciones que tuviera.

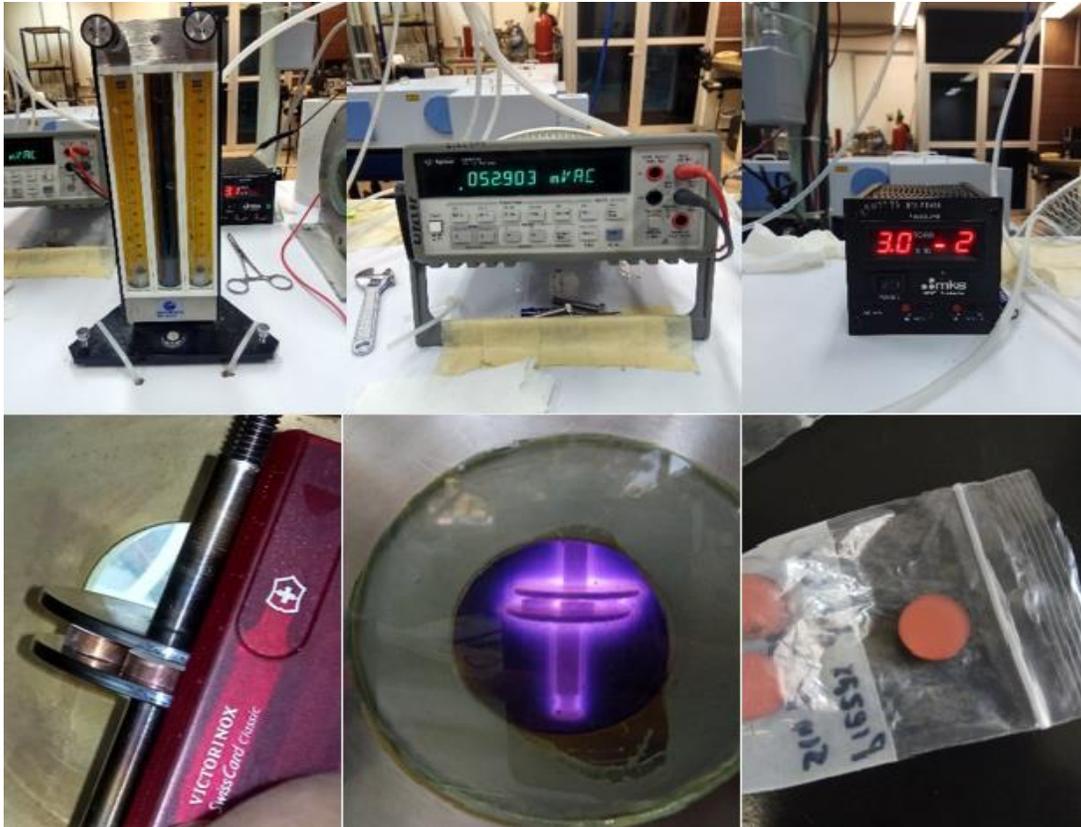


Fig.25 Equipo utilizado para realizar la pre-oxidación por plasma al cobre.

III.3.- Ensayos electroquímicos

Como medio corrosivo se empleó una solución de NaCl al 3.5% (por ciento en peso), la cual fue preparada usando agua bidestilada. El volumen de electrolito empleado para los ensayos fue de 100 ml y las temperaturas de ensayo fueron de 20, 40 y 60 °C.

Las técnicas electroquímicas empleadas fueron, curvas de polarización potenciodinámica, potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés), resistencia a la polarización lineal (LPR por sus siglas en inglés) e impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés). Para los ensayos se empleó una celda electroquímica de tres electrodos, a saber, un electrodo de trabajo (muestras con y sin tratamiento de pre-oxidación), un electrodo de referencia de calomel saturado (HgCl_2/Hg) y un electrodo auxiliar de grafito.

Las curvas de polarización potenciodinámica fueron realizadas polarizando el electrodo de trabajo desde -300 mV hasta 1,000 mV respecto a su potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Las mediciones de potencial de circuito abierto se realizaron a intervalos de una hora durante todo el ensayo. Las mediciones de resistencia a la polarización lineal se realizaron polarizando el electrodo de trabajo ± 10 mV a una velocidad de barrido de 10 mV/min, las mediciones se realizaron a intervalos de una hora durante todo el ensayo. Las mediciones de impedancia electroquímica se realizaron aplicando corriente alterna con una amplitud de ± 10 mV en un intervalo de frecuencias de 100 kHz a 0.01 Hz.

Tabla 11 Condiciones a las cuales se realizó la pre-oxidación y pruebas electroquímicas.

Material	Tratamiento por plasma	Concentración de gases (plasma)	Temperatura (pruebas electroquímicas)
Cu	✗	-	25°C
Cu	✗	-	40°C
Cu	✗	-	60°C
Cu	✓	100% O ₂	25°C
Cu	✓	100% O ₂	40°C
Cu	✓	100% O ₂	60°C



Fig.26 Pruebas electroquímicas realizadas con el equipo de Gamry Interface 1000

III.4.- Microscopía electrónica de barrido

Se utilizó SEM para la evaluación de la morfología de la superficie del cobre pre-oxidado por plasma, así como la corrosión después de aplicar las técnicas electroquímicas. Ya que como se sabe cada tipo de corrosión tiene una huella característica la cual es distinguible gracias a estas técnicas de caracterización. Fig.27.



Fig.27 Uso de microscopio electrónico de barrido para el análisis de las muestras de cobre.

III.5.- Espectroscopía Raman

Se realizó espectroscopía Raman a las muestras de cobre después del tratamiento de pre-oxidación, para determinar la correcta formación de los óxidos cuproso (Cu_2O) y cúprico (CuO). De igual forma se ejecutó espectroscopía Raman para las muestras después de las pruebas electroquímicas del material base y material pre-oxidado, para evaluar si hubo un incremento o una disolución en la capa de óxido pre-formado por plasma.



Fig.28 Equipo de espectroscopía Raman.

Capítulo IV. Resultados y análisis

IV.1.- Caracterización de las muestras pre-oxidadas por plasma

La fig.29 muestra el aspecto de la superficie del Cu después del tratamiento de pre-oxidación por plasma. De las micrografías, a bajas magnificaciones es posible observar la formación de una capa continua de óxido de cobre, sin embargo, a 300X (fig. 29 b) y 1000X (fig. 29 c) se aprecia la presencia de irregularidades superficiales tales como porosidad y formación filiforme del óxido superficial. A mayores aumentos (5000X) se aprecia una apariencia “esponjosa” del óxido, esto sugiere la presencia de microporosidad.

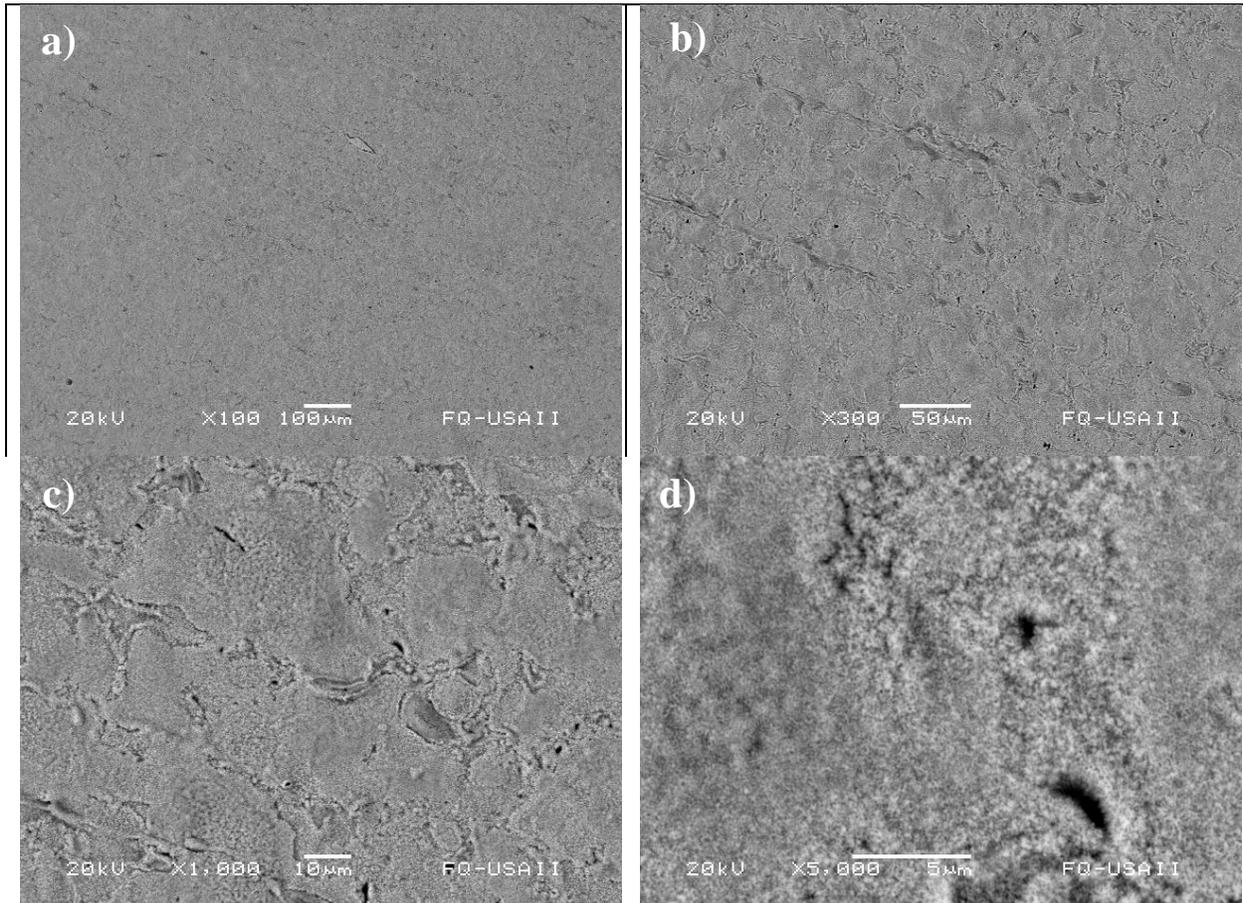


Fig.29 Aspectos morfológicos de la superficie del Cu después del tratamiento por plasma. (a)X100, (b)X300, (c)X1000, (d)X5000.

Tanto el cobre puro como el cobre pre-oxidado por plasma fueron caracterizados por espectroscopía Raman. La fig.30 muestra las imágenes ópticas de las zonas de ambos materiales donde de obtuvieron los respectivos espectros Raman.

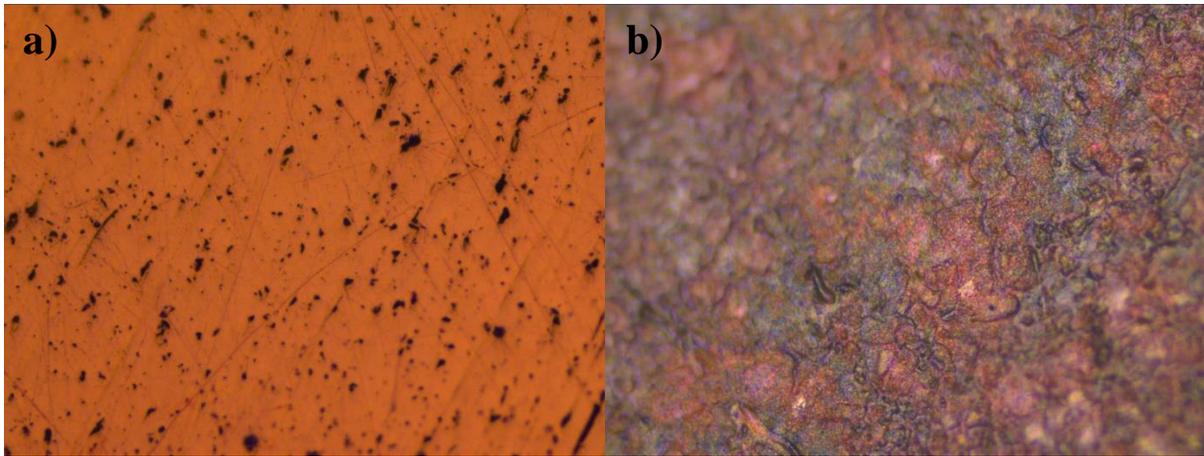


Fig.30 Morfología del cobre (a) y cobre pre-oxidado por plasma (b) con la lente objetiva de 20 X del equipo de espectroscopia Raman.

En la fig.31 se muestran los espectros Raman del cobre (Cu) y cobre pre-oxidado (Cu PO). En el caso del material base se visualizó levemente un pico de la posible formación de óxido cuproso Cu_2O (109 cm^{-1}) que pudo haberse formado durante el traslado o uso para los análisis elementales. Ya que como sabemos el cobre al estar en contacto con el oxígeno, el primer óxido que se forma es el óxido cuproso Cu_2O . En el caso de material base pre-oxidado por plasma podemos visualizar claramente los picos de los óxidos formados después del proceso termoquímico dando lugar al óxido cuproso Cu_2O (109 cm^{-1} , 150 cm^{-1} y 520 cm^{-1}) y óxido cúprico CuO (625 cm^{-1}).

Después de analizar detalladamente la comparativa de los espectros podemos visualizar como el tratamiento de pre-oxidación se logró exitosamente formando los óxidos respectivos.

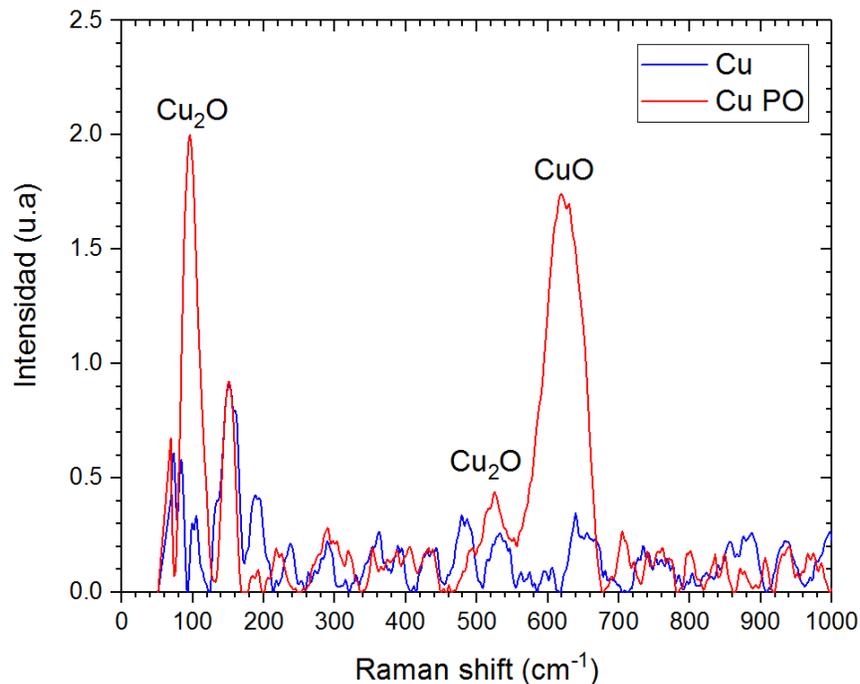


Fig.31 Espectro Raman del cobre y cobre pre-oxidado por plasma.

IV.2- Curvas de Polarización Potenciodinámica

En la fig.32 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica del cobre evaluadas en una solución de NaCl al 3.5% (por ciento en peso) a diferentes temperaturas. Se observa que, al incrementar la temperatura de la solución, los valores de E_{corr} se desplazan a valores más activos, no obstante, a 40 y 60 °C se obtuvieron valores muy similares. A partir de la rama anódica, a todas las temperaturas, se puede apreciar un comportamiento activo hasta 200-300 mV arriba del potencial de corrosión, y un comportamiento pseudo-pasivo a potenciales más positivos. Por otro lado, a 20 °C, la rama catódica muestra un comportamiento de activación por transferencia de carga en el rango de potencial evaluado, y a temperaturas mayores se observan una rama catódica por activación de transferencia de carga más corta y a potenciales más negativos se detecta la presencia de una corriente límite debido a limitaciones por transferencia de masa. Lo anterior puede estar asociado a un agotamiento de oxígeno disuelto disponible sobre la superficie del electrodo, ya que es conocido que la solubilidad de los gases disminuye con el incremento de la temperatura.

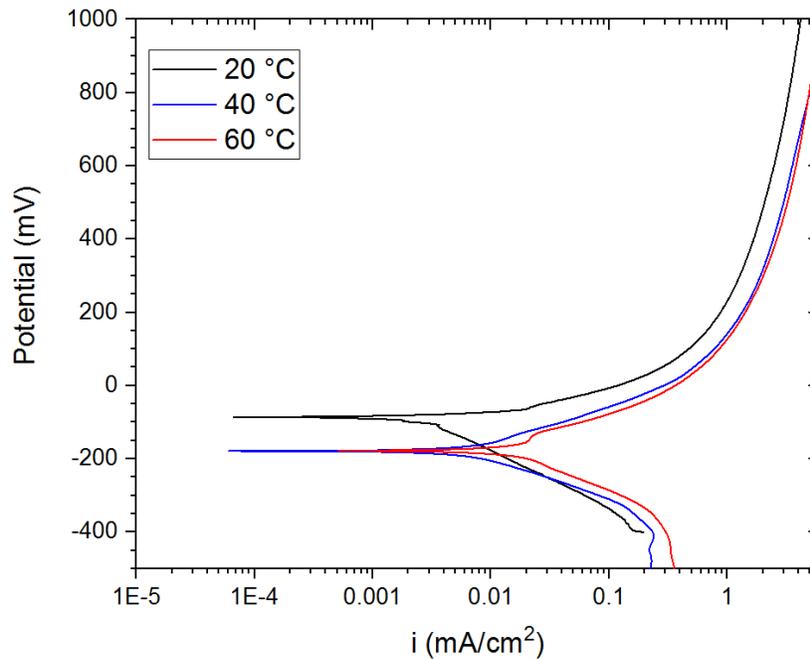


Fig.32 Curvas de polarización del cobre evaluadas en una solución de NaCl al 3.5% a diferentes temperaturas.

En la tabla 12 se reportan los parámetros electroquímicos obtenidos. En general se aprecia que la velocidad de corrosión (I_{corr}) incrementa con el incremento de la temperatura. De igual forma, los valores de la pendiente anódica incrementan al incrementar la temperatura, y los valores de la pendiente catódica muestran un comportamiento similar excepto a 40 °C. Ambos comportamientos pueden asociarse a la concentración de oxígeno disuelto, siendo que a menor temperatura la disponibilidad de oxígeno disuelto es mayor y por ello los procesos anódicos y catódicos son más activos [37,53,54,55,56].

Tabla 12 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización del Cu.

Temperatura (°C)	E_{corr} (mV)	β_a (mV/Dec)	β_c (mV/Dec)	I_{corr} (mA/cm ²)
20 °C	-86	39	165	0.0030
40 °C	-177	120	137	0.0101
60 °C	-179	207	184	0.028

En la fig.33 se aprecian las curvas de polarización del cobre, con tratamiento de pre-oxidación por plasma, evaluado en una solución de NaCl al 3.5% a diferentes temperaturas. En todos los casos se observa que los potenciales de corrosión se ubican alrededor de 120-150 mV. No se observaron desplazamientos notorios como aquellos que mostraron el cobre sin tratamiento. A 20 °C, la rama anódica muestra un cambio en su pendiente a potenciales arriba de 50mV de su potencial de corrosión, para exhibir un comportamiento más activo. Esto puede ser debió a una pérdida de la capacidad protectora del óxido preformado. A mayores temperaturas el comportamiento anódico observado muestra un proceso de disolución activo. A potenciales más positivos también se observa el desarrollo de una región pseudo-pasiva a densidades de corriente menores que las observadas en las curvas de polarización del cobre sin tratamiento. Por otro lado, las ramas catódicas exhiben un comportamiento muy similar a todas las temperaturas y es evidente la ausencia de una corriente limite como aquella observada en el cobre sin tratamiento a 40 y 60 °C. Esto puede estar asociado a una menor velocidad de corrosión del cobre.

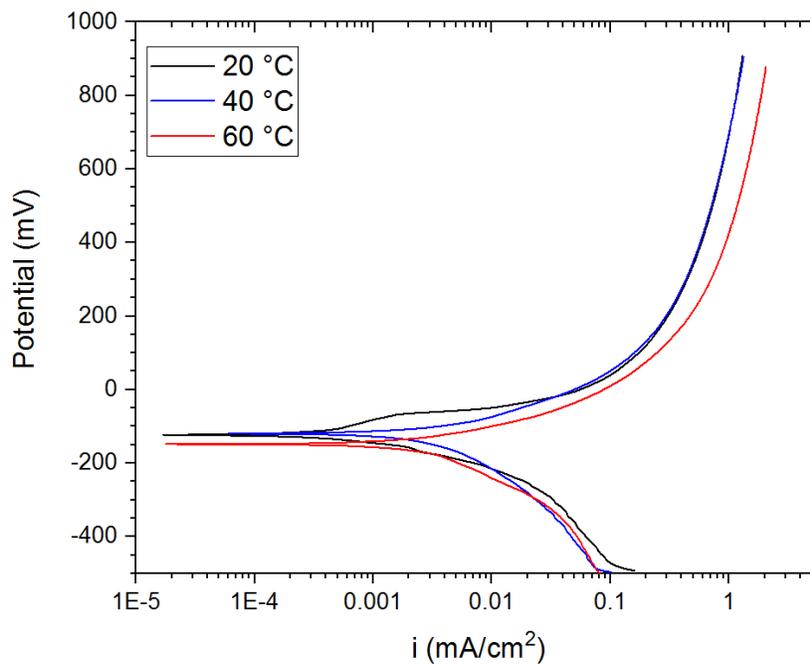


Fig.33 Curvas de polarización del cobre con tratamiento de pre-oxidación por plasma, evaluadas en una solución de NaCl al 3.5% a diferentes temperaturas.

En la tabla 13 se muestran los parámetros electroquímicos obtenidos de las regiones de Tafel de las curvas de polarización. Los valores de I_{corr} determinados muestran una reducción en la velocidad de corrosión del cobre pre-oxidado aproximadamente en un orden de magnitud, y una disminución en la pendiente anódica al incrementar la temperatura.

Tabla 13 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización del Cu con tratamiento de pre-oxidación.

Temperatura (°C)	E _{corr} (mV)	β_a (mV/Dec)	β_c (mV/Dec)	I_{corr} (mA/cm ²)
20 °C	-123	71	57	0.00039
40 °C	-119	120	287	0.00518
60 °C	-148	97	195	0.00367

IV.3-Potencial de circuito abierto (OCP)

En la fig.34 se observa la evolución en función del tiempo del potencial de circuito abierto para el cobre evaluado en una solución de NaCl al 3.5% a diferentes temperaturas. De acuerdo con la figura, a 20 °C los valores de OCP tienden a incrementa rápidamente en las primeras 3 horas de inmersión, y posteriormente se mantiene un incremento constante en estos valores hasta el final del ensayo, esta tendencia puede ser debido al desarrollo y crecimiento de un de óxido protector sobre la superficie del cobre. Por otro lado, a 40 °C los valores de OCP también muestran un gran incremento hacia valores más positivos conforme pasa el tiempo, hasta las 9 horas de inmersión, a tiempos mayores los valores de OCP muestran un comportamiento cuasi-estacionario para posteriormente observar una disminución de estos valores. Al igual que los observado que a 20 y 40 °C, a 60 °C se observa un rápido incremento en los valores de OCP desde el inicio del ensayo hasta las 5 horas de inmersión y posteriormente estos valores tienden a disminuir constantemente hasta el final del ensayo, esto sugiere que el óxido desarrollado es incapaz de pasivar la superficie del cobre debido posiblemente a la presencia de defectos superficiales.

Es interesante observar que todas las curvas muestran una pendiente similar al inicio del ensayo, esto sugiere que la velocidad inicial de formación del óxido protector es similar. Sin embargo, tanto el tiempo necesario en alcanzar el punto máximo como el comportamiento posterior, indican diferentes características protectoras de los óxidos desarrollados. Por un lado a 20 °C se observó el menor tiempo en alcanzar el primer máximo y posteriormente los valores de OCP incrementaron constantemente, esto sugiere la formación rápida de un óxido protector y un posterior incremento en su capacidad protectora, por otro lado a 40 °C el tiempo requerido en alcanzar el máximo fue el triple que el observado a 20 °C, y el comportamiento posterior sugiere la formación de un óxido con defectos superficiales que permitieron la difusión del electrolito hacia el sustrato, y finalmente a 60 °C el tiempo requerido en alcanzar el primer máximo fue del doble que el observado a 20 °C, y el comportamiento posterior sugiere el desarrollo de un óxido que no presenta características protectoras posiblemente por la presencia de mayor cantidad de defectos superficiales. No obstante que a 40 °C se obtuvieron los valores de OCP más nobles la capacidad protectora del óxido desarrollado dependerá de la integridad de la capa formada (porosidad, fisuras) [55].

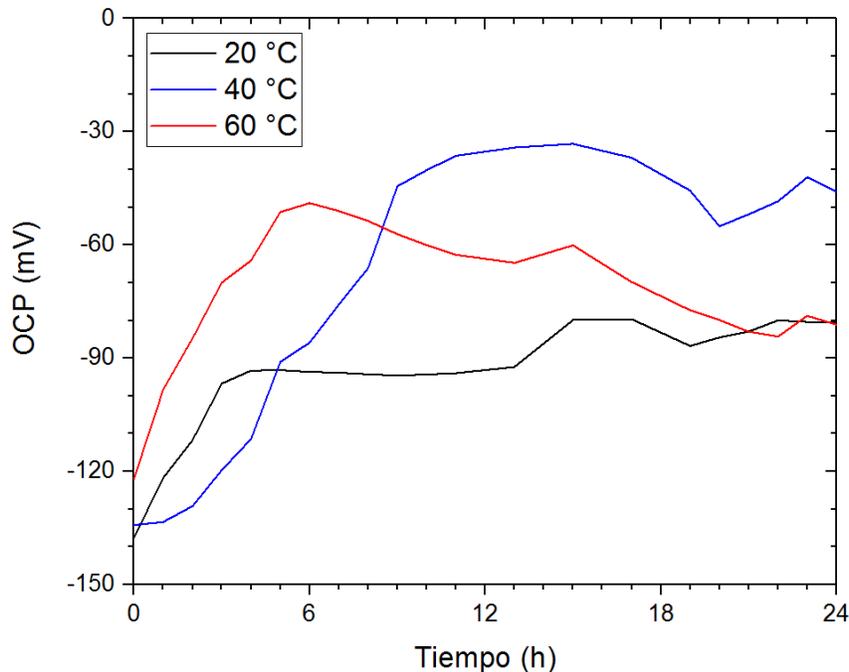


Fig.34 Potencial de circuito abierto en función del tiempo para el cobre evaluado en una solución de NaCl al 3.5% a diferentes temperaturas.

En la fig.35 se observa la evolución en función del tiempo del potencial de circuito abierto del cobre pre-oxidado evaluado en una solución de NaCl al 3.5% a las diferentes temperaturas. A 20 °C se observa un abrupto decremento en los valores de OCP en la primera hora de inmersión para posteriormente mostrar un lento y constante incremento hasta el final del ensayo. Este comportamiento puede ser debido a la presencia de defectos superficiales en el óxido preformado. Sin embargo, a 40 °C se observó un rápido incremento en los valores de OCP desde el inicio del ensayo hasta las 4 horas de inmersión para posteriormente mostrar un ligero incremento y un comportamiento cuasi-estable en las últimas horas de inmersión, esto sugiere que el óxido protector preformado incrementó su capacidad protectora debido posiblemente a que su superficie se autoselló o incrementó el espesor del óxido protector. A 60 °C se observa un decremento en los valores de OCP en la primera hora de inmersión y posteriormente un comportamiento similar al observado a 40 °C [46, 47]. Los comportamientos anteriormente sugieren que el tratamiento por plasma no fue capaz de desarrollar óxidos protectores libres de defectos. Es interesante observar que en el caso particular de los ensayos a 40 y 60 °C sus valores de OCP tienden al mismo valor alcanzado por el cobre sin tratamiento por plasma a 20 y 60 °C al final del ensayo (figura 3). Es posible que a 20 °C se alcancen los mismos valores a mayores tiempos de inmersión, este comportamiento sería el esperado ya que la capa protectora formada o preformada es la misma.

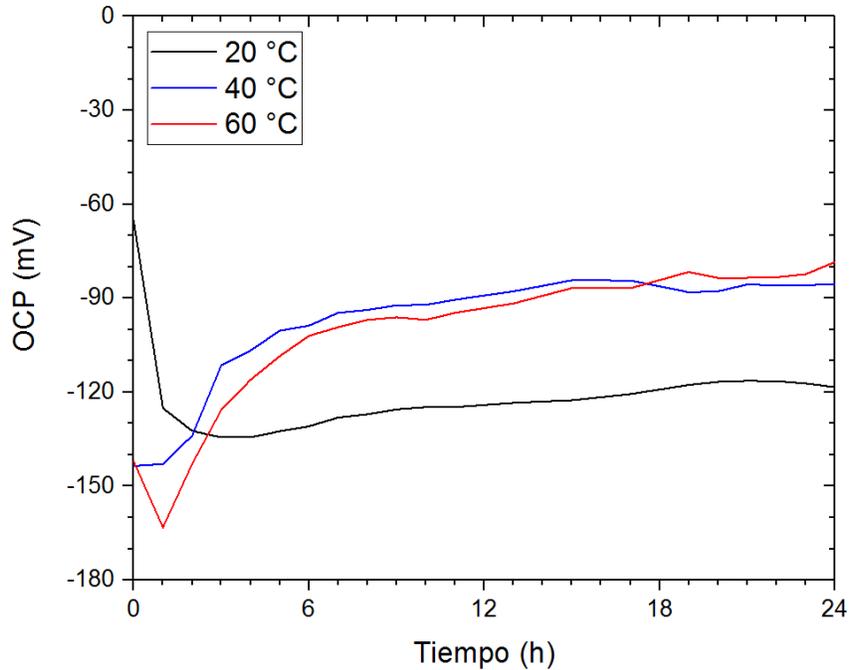


Fig.35 Potencial de circuito abierto en función del tiempo para el cobre pre-oxidado por plasma, evaluado en una solución de NaCl al 3.5% a diferentes temperaturas.

IV.4- Resistencia a la Polarización Lineal

En la fig.36 se muestra la variación de la resistencia a la polarización lineal en función del tiempo del cobre evaluado en una solución NaCl al 3.5% a diferentes temperaturas. A 20 °C el cobre muestra un comportamiento activo en la primera hora de inmersión y posteriormente sus valores de R_p muestran un gran incremento hasta las 12 horas y a tiempos mayores se observa un decremento y una tendencia inestable. Lo anterior puede estar asociado a un proceso de disolución metálica inicial y la posterior formación de un óxido superficial. A 40 °C el cobre muestra un incremento constante en sus valores de R_p hasta las 10 horas de inmersión y posteriormente fluctuante en sus valores de R_p . A 60 °C, no obstante que los valores de R_p son los más bajos, su comportamiento fue más estable [55,56].

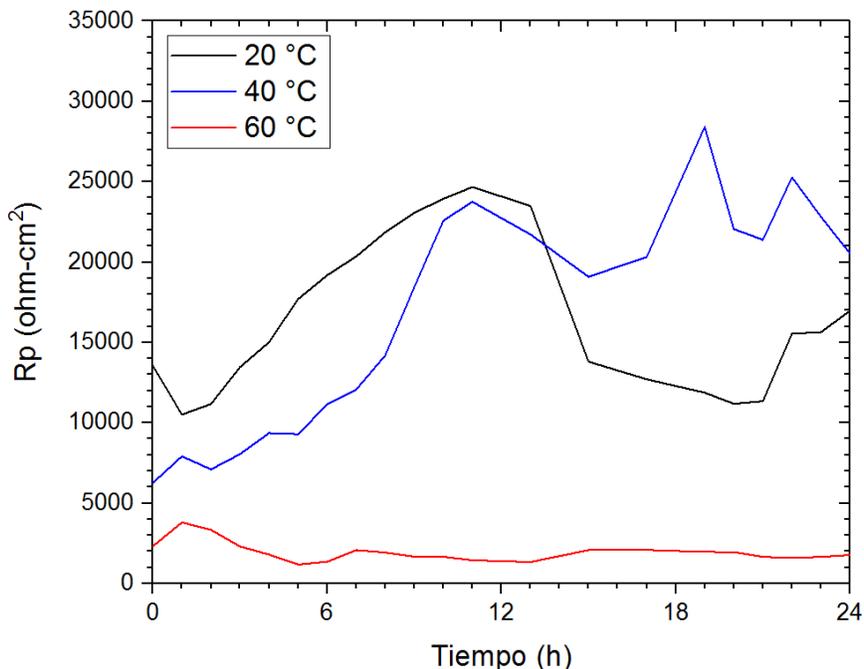


Fig.36 Resistencia a la polarización lineal en función del tiempo para el Cu evaluado en una solución de NaCl al 3.5% a diferentes temperaturas.

En la fig.37 se muestra la variación de la resistencia a la polarización lineal en función del tiempo del Cu con tratamiento de pre-oxidación por plasma en una solución NaCl al 3.5% a las diferentes temperaturas de ensayo. A 20 °C se observa un decremento inicial en los valores de Rp y posteriormente un comportamiento cuasi estacionario, esto sugiere la posible presencia de defectos superficiales en el óxido preformado que permitió el contacto cobre-electrolito y el posterior auto sellado de la capa protectora. A 40 °C en la primera hora de inmersión se observa un ligero incremento en los valores de Rp y a tiempos mayores un constante decremento hasta el final del ensayo, este comportamiento puede estar asociado a un intento inicial de autosellar los defectos superficiales del óxido preformado y posiblemente a una constante disolución del óxido protector. Sin embargo, a 60 °C el comportamiento observado indica un constante incremento en los valores de Rp hasta el final del ensayo, esto sugiere un incremento constante en el espesor del óxido preformado o un autosellado más eficiente de los defectos superficiales del óxido preformado. En general se puede observar que el comportamiento del cobre con tratamiento de pre-oxidación mostró un comportamiento más estable que el observado con el Cu sin tratamiento.

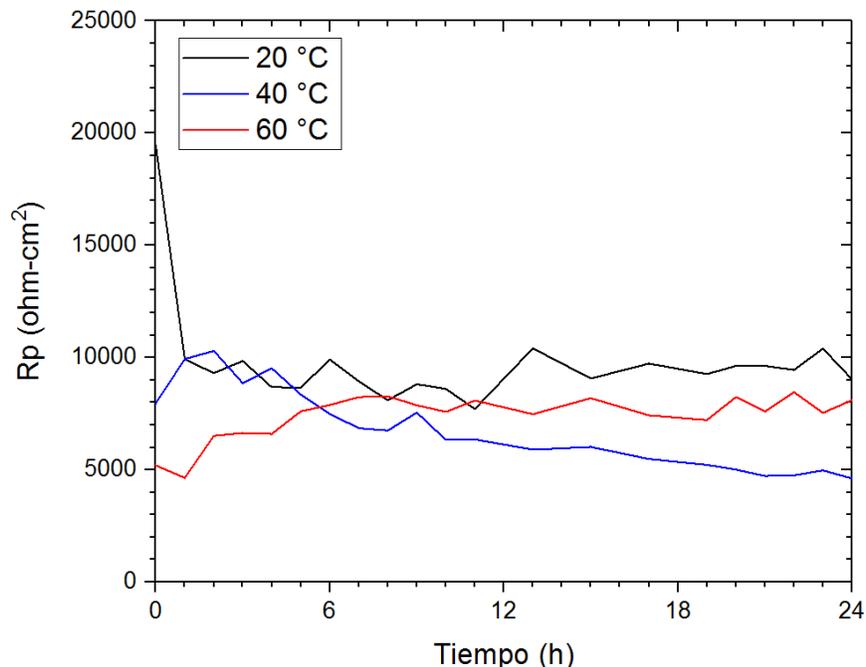


Fig.37 Resistencia a la polarización lineal en función del tiempo para el Cu con tratamiento de pre-oxidación por plasma evaluado en una solución de NaCl al 3.5% a diferentes temperaturas.

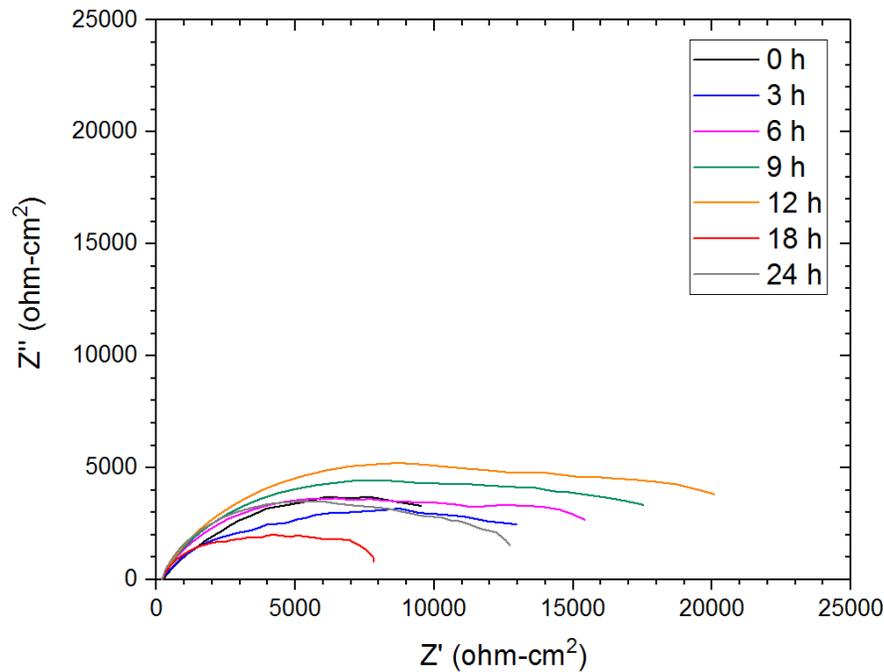
IV.5- Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

En la fig.38 se muestran los espectros de impedancia del cobre evaluado en una solución NaCl al 3.5% a 20 °C. Del diagrama de Nyquist en todos los espectros se observa la presencia aparente de al menos dos semicírculos capacitivos cuyos diámetros en general tienden a incrementar hasta las 12 horas de inmersión y posteriormente muestran un decremento hasta las 18 horas hasta alcanzar un comportamiento similar al observado a las cero horas. Esta variación fluctuante en el diámetro de los semicírculos capacitivos puede ser asociado a un proceso de corrosión dinámico donde la resistencia a la transferencia de carga cambia en función del tiempo debido al proceso de corrosión. Por otro lado, la posible presencia de al menos dos semicírculos capacitivos puede ser debido a la existencia o formación de capas superficiales o procesos de superficie (difusión, adsorción) que afectan el proceso de corrosión.

La interpretación de los diagramas de Bode permite definir con mayor precisión los procesos de superficie que ocurren sobre el electrodo de trabajo. Ha sido sugerido que su interpretación sea basada por intervalos de frecuencia; siendo que la región de alta frecuencia (>1000Hz) se asocia a la resistencia del electrolito, la región de frecuencia intermedia (10-1000Hz) a los procesos de transferencia de carga, y la región de baja frecuencia (<1-10Hz) los procesos de superficie antes señalados. Con base a lo anterior, del diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia se observa la aparente formación del plateau de alta frecuencia lo cual sugiere la ausencia de capas superficiales (compuestos tipo hidróxidos metálicos). A frecuencias menores (región de frecuencia baja e intermedia) en todos los casos es visible la presencia de dos relaciones lineales $\log f$ - $\log |Z|$, es decir la presencia de dos pendientes y la ausencia del plateau de baja frecuencia. Debido a ello se puede asumir que el módulo de impedancia y con ello la resistencia a la transferencia de carga es mayor al último valor registrado. La magnitud del módulo de impedancia en la región de baja frecuencia es congruente con la variación del diámetro de los semicírculos capacitivos observados

en el diagrama de Nyquist. La presencia visible de dos pendientes sugiere al menos la existencia de dos constantes de tiempo y por tanto la presencia de al menos dos semicírculos capacitivos en el diagrama de Nyquist.

Del diagrama de Bode es su formato de ángulo de fase, en la región de alta frecuencia se observa que el ángulo de fase tiende a cero a frecuencias mayores a 1,000 Hz. En la región de frecuencia intermedia se observa la evolución de la primera constante de tiempo debido a la respuesta capacitiva de la superficie metálica. Es posible observar que el máximo del ángulo de fase tiende a incrementar en función del tiempo desde un valor inicial de alrededor de 45° a alrededor de 57° a las 12 horas, posteriormente se observa un decremento y a las 24 horas de inmersión se alcanza un valor máximo alrededor de los 60° . Lo anterior sugiere un incremento en las propiedades capacitivas de la superficie metálica debido a la formación de un óxido protector. Es interesante observar que el ángulo de fase de esta constante de tiempo se desplaza desde la región de baja frecuencia (0.3 Hz) a la región de frecuencia intermedia (20 Hz). Algunos estudios sugieren que este desplazamiento e incremento del máximo de ángulo de fase es debido a un incremento en el espesor del óxido protector desarrollado. Finalmente, en la región de baja frecuencia se observa la presencia de una segunda constante de tiempo con un máximo de ángulo de fase entre $10-20^\circ$ en la misma posición de frecuencia. Esto puede ser asociado a algún proceso de difusión o adsorción de especies sobre la superficie metálica.



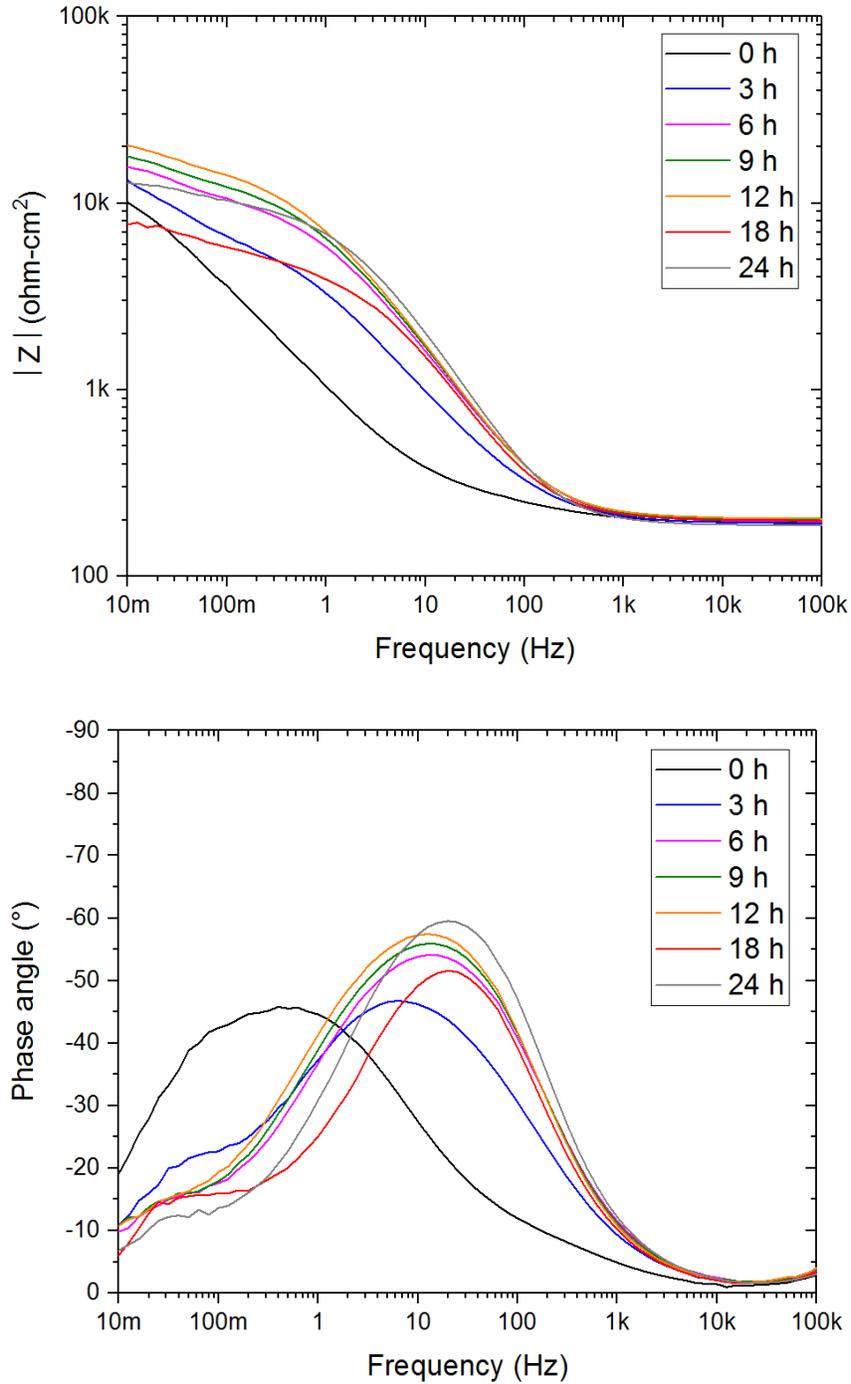
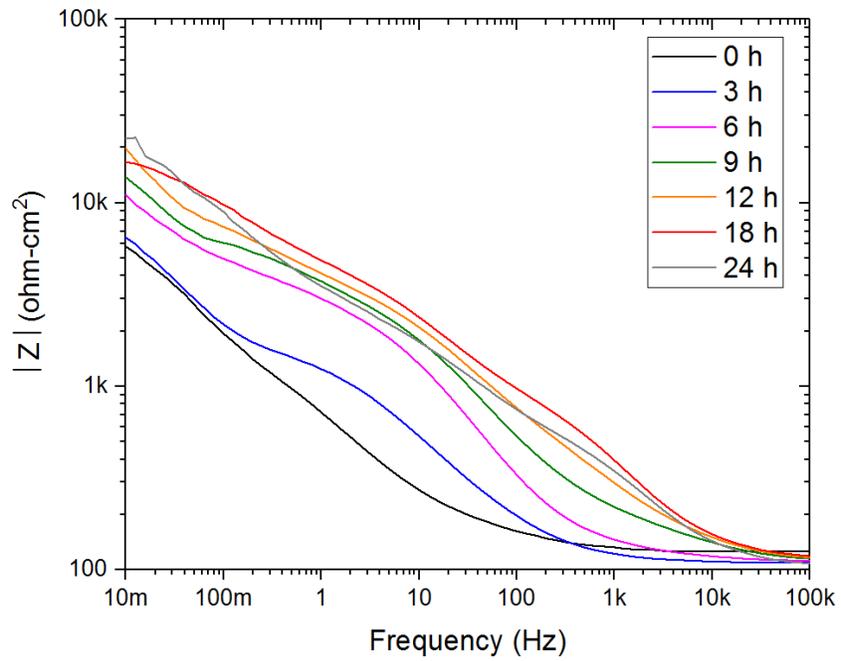
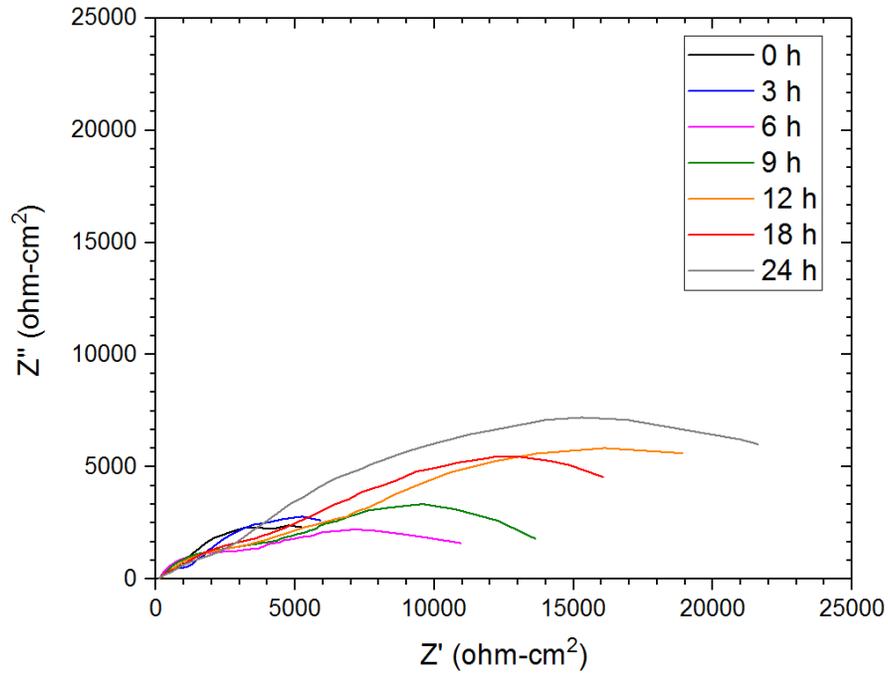


Fig.38 Evolución de los diagramas de Nyquist y Bode para el Cu evaluado en una solución de NaCl al 3.5% a 20 °C.

En la fig.39 se muestran los espectros de impedancia del cobre evaluado en una solución NaCl al 3.5% a 40 °C. Del diagrama de Nyquist en todos los espectros se observa la presencia aparente de dos semicírculos capacitivos cuyos diámetros incrementan con el tiempo de inmersión. Este incremento constante puede asociarse a un incremento en la resistencia a la transferencia de carga de la superficie del electrodo.

El diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia en la región de alta frecuencia se observa que el plateau de alta frecuencia se forma a frecuencias mayores al incrementar el tiempo de inmersión siendo que a tiempos mayores a 6 horas su presencia se detecta a frecuencias mayores a 30,000 Hz, esto sugiere la formación y evolución de una constante de tiempo. Esto puede asociarse a la presencia de películas superficiales del tipo hidróxidos u oxi-hidróxidos metálicos. A frecuencias menores es clara la formación de dos relaciones lineales $\log f$ - $\log |Z|$ lo cual es indicativo de la presencia de dos constantes de tiempo. La ausencia del plateau de baja frecuencia indica que el valor del módulo de impedancia es mayor al último valor registrado. La evolución de los valores del módulo de impedancia en la región de baja frecuencia es acorde con la evolución del diámetro del semicírculo capacitivo observado en el diagrama de Nyquist.

En el diagrama de Bode en su formato ángulo de fase, en la región de alta frecuencia se observa la formación de una constante de tiempo cuyo máximo de ángulo de fase incrementa con el tiempo de inmersión, llegando a valores entre 35° y 40° al final del ensayo. La presencia y evolución de esta constante de tiempo es congruente con el desplazamiento del plateau de alta frecuencia discutido anteriormente. La presencia de esta constante de tiempo fortalece la hipótesis de la formación de capas superficiales tipo hidróxidos u oxi-hidróxidos metálicos. En la región de frecuencia intermedia se observa la presencia de una segunda constante de tiempo la cual se desplaza desde una frecuencia de 3Hz al inicio del ensayo hasta una frecuencia de 30-40 Hz a tiempos mayores. Se observa que el máximo del ángulo de fase se alcanza a las 6 horas de inmersión (aproximadamente 50°) y posteriormente tiende a disminuir hasta 30° al final del ensayo. El desplazamiento de esta constante de tiempo a frecuencias mayores puede asociarse a un crecimiento en el espesor del óxido protector y la disminución en su ángulo de fase puede ser el indicativo de una disminución en las propiedades capacitivas del óxido desarrollado. En la región de baja frecuencia se observa claramente la formación y evolución de una tercer constante de tiempo alrededor de 0.5 Hz cuyo máximo de ángulo de fase permanece fluctuante durante todo el tiempo de experimentación. Esta constante de tiempo puede estar asociada a procesos de difusión o adsorción de especies como consecuencia de la formación de la primera constante de tiempo.



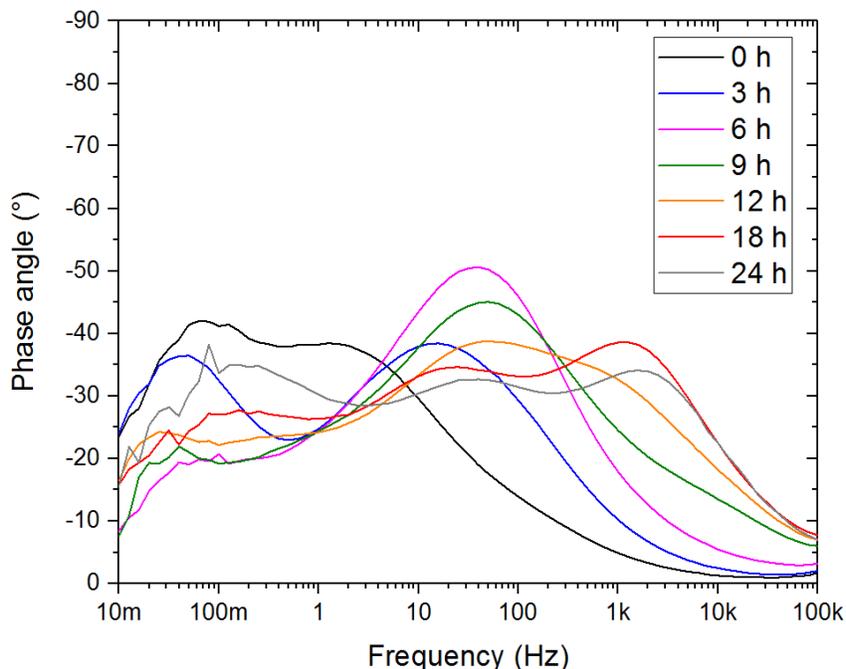


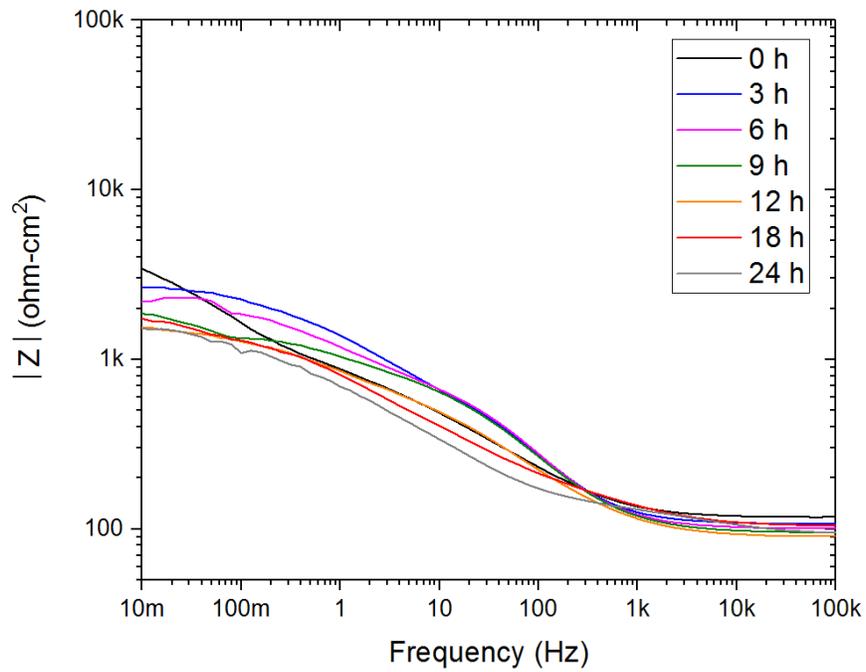
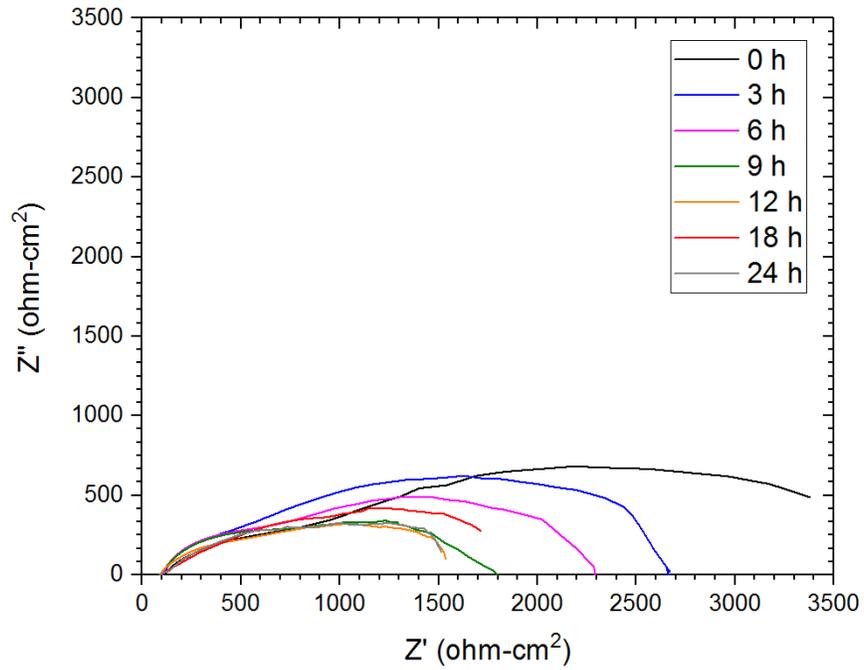
Fig.39 Evolución de los diagramas de Nyquist y Bode para el Cu evaluado en una solución de NaCl al 3.5% a 40 °C.

En la fig.40 se muestran los espectros de impedancia del cobre evaluado en una solución NaCl al 3.5% a 60 °C. Del diagrama de Nyquist se observa de nueva cuenta la presencia aparente de dos semicírculos capacitivos cuyos diámetros disminuyen con el tiempo de inmersión hasta las 9 horas y a tiempos mayores muestran poca variación. Este comportamiento sugiere una disminución en la resistencia a la transferencia de carga desde el inicio del ensayo hasta las 9 horas de inmersión para posteriormente permanecer prácticamente constante.

A partir del diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia en la región de alta frecuencia se observa que el plateau de alta frecuencia se forma a frecuencias mayores al incrementar el tiempo de inmersión. En la región de frecuencia baja e intermedia se observa la presencia de dos relaciones lineales $\log f$ - $\log |Z|$ lo cual sugiere la formación de dos constantes de tiempo. De nueva cuenta no se observa la presencia del plateau de alta frecuencia, la evolución del módulo de impedancia en la región de baja frecuencia es acorde con la evolución del semicírculo capacitivo observado en el diagrama de Nyquist.

A partir del diagrama de Bode en su formato ángulo de fase en la región de alta frecuencia se observa que el ángulo de fase tiende a 0 a frecuencias mayores a 10,000 Hz esto es congruente con el desplazamiento del plateau de alta frecuencia discutido previamente. En la región de frecuencia intermedia alrededor de los 100 Hz se observa la presencia de una constante de tiempo cuyo máximo de ángulo de fase incrementa de 25° a 37° aproximadamente en las primeras 3 horas de inmersión y permanece constante hasta las 9 horas de inmersión para posteriormente disminuir y desplazarse hasta alrededor de los 25° y 3 Hz. Este comportamiento sugiere la formación de un óxido protector el cual permaneció estable hasta las 9 horas de inmersión y posteriormente su espesor y propiedades capacitivas disminuyeron. En la región de baja frecuencia se observa la formación y evolución de una segunda constante de tiempo alrededor de 0.1-0.5 Hz con un ángulo

máximo de fase fluctuando entre 20° - 10° . Como ya se indicó esta constatación de tiempo puede estar asociada a un proceso de superficie como difusión o adsorción de especies.



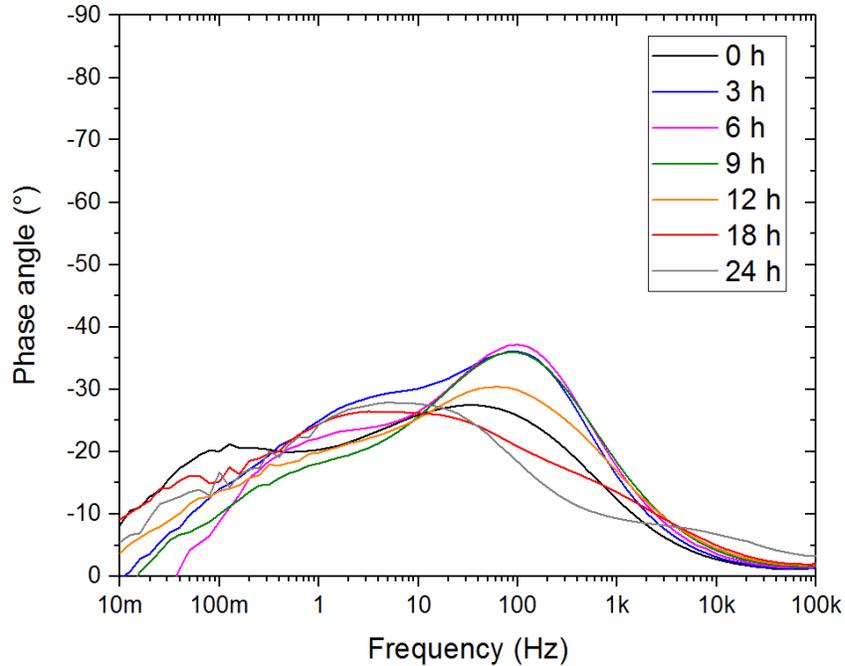


Fig.40 Evolución de los diagramas de Nyquist y Bode para el Cu evaluado en una solución de NaCl al 3.5% a 60 °C.

Basado en lo discutido anteriormente, es posible establecer los circuitos equivalentes mostrados en la fig.38 para el modelado de los espectros de impedancia del Cu en la solución de NaCl al 3.5% a las diferentes temperaturas de ensayo.

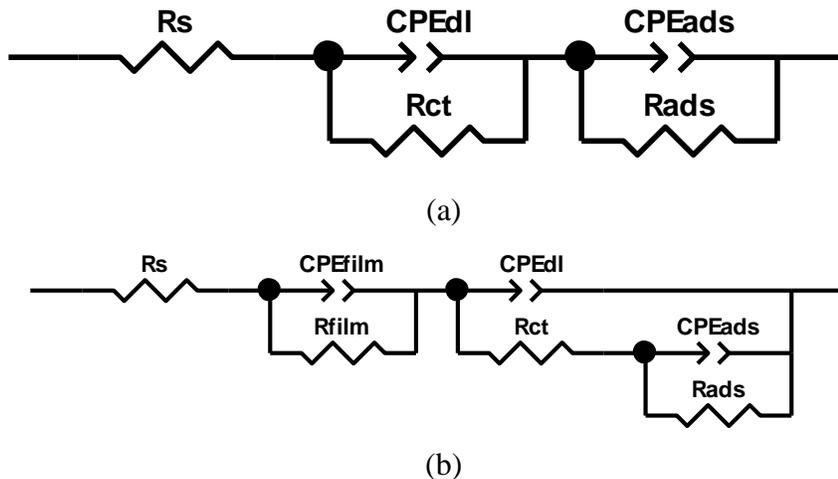


Fig.41 Circuitos equivalentes propuestos para modelar los espectros de impedancia del Cu evaluado en una solución de NaCl al 3.5%: 20 °C, circuito equivalente (a), 40 °C, circuito equivalente (b), 60 °C, circuito equivalente (a).

En todos los casos se hizo uso del elemento de fase constante (CPE) en lugar de la capacitancia debido a que los semicírculos obtenidos se encuentran deprimidos y para compensar las irregularidades de la superficie como rugosidad o distribución irregular de la transferencia de

carga. Su valor de impedancia es una función de la frecuencia y la fase es independiente de la frecuencia:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y(j\omega)^n} \quad (3.4)$$

Donde Y es un factor proporcional que combina propiedades relacionadas a la superficie y especies electroactivas y es independiente de la frecuencia; j es el número imaginario ($\sqrt{-1}$); ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$), siendo f la frecuencia; y n está relacionado con la pendiente del $\log|Z|$ vs $\log|f|$. Si n es igual a 1, el CPE es un condensador ideal, donde Y es igual a la capacitancia; sin embargo, si $0.5 < n < 1$ entonces el CPE describe una distribución de dieléctrico tiempos de relajación en el espacio de frecuencias, y si $n = 0.5$ entonces el CPE representa la impedancia de Warburg.

El modelado de los espectros de impedancia fue realizado con el software Zview y las tablas siguientes presentan los parámetros de ajuste.

Tabla 14. Valores del circuito equivalente de muestras de cobre evaluado en la solución de NaCl al 3.5% a 20 °C a diferentes horas de inmersión.

Tiempo (hrs)	$R_s(\text{ohm-cm}^2)$	$R_{ct}(\text{ohm-cm}^2)$	$Y_{ct}(\mu\text{F/cm}^2)$	n_{ct}	$R_{ads}(\text{ohm-cm}^2)$	$Y_{ads}(\mu\text{F/cm}^2)$	n_{ads}
0	191	201	3.97E-8	0.68	15233	3.27E-4	0.62
3	189	5562	1.14E-3	0.98	6873	6.53E-5	0.68
6	195	8570	4.51E-4	0.74	8850	2.89E-5	0.76
9	199	10088	4.06E-4	0.77	10315	2.66E-5	0.77
12	202	11287	3.29E-3	0.74	11700	2.54E-5	0.78
18	197	5088	4.74E-4	0.66	3882	2.46E-5	0.81
24	186	6075	4.26E-3	0.71	8187	1.67E-5	0.83

Tabla 15. Valores del circuito equivalente de muestras de cobre evaluado en la solución de NaCl al 3.5% a 40 °C a diferentes horas de inmersión.

Tiempo (hrs)	$R_s(\Omega\text{-cm}^2)$	$R_{ct}(\Omega\text{-cm}^2)$	$Y_{ct}(\mu\text{F/cm}^2)$	n_{ct}	$R_{ads}(\Omega\text{-cm}^2)$	$Y_{ads}(\mu\text{F/cm}^2)$	n_{ads}	$R_{film}(\Omega\text{-cm}^2)$	$Y_{film}(\mu\text{F/cm}^2)$	n_{film}
0	125	8.09E-9	4.40E-6	0.80	4052	4.86E-4	0.58	5084	5.59E-4	1.16
3	108	8.09E-9	4.40E-6	0.80	1689	1.16E-4	0.66	6367	1.09E-3	0.89
6	114	8.09E-9	4.40E-6	0.80	3604	3.12E-5	0.73	6864	4.94E-4	0.75
9	114	8.09E-9	4.40E-6	0.80	6219	4.44E-5	0.59	6929	7.77E-4	0.97
12	102	10.75	3.41E-6	1.15	6635	4.24E-5	0.53	16239	3.18E-4	0.77
18	112	720.2	5.84E-6	0.71	3092	1.45E-5	0.79	20944	1.43E-4	0.55
24	100	246.4	4.02E-6	0.80	3586	3.91E-5	0.60	23548	1.27E-4	0.71

Tabla 16. Valores del circuito equivalente de muestras de cobre evaluado en la solución de NaCl al 3.5% a 60 °C a diferentes horas de inmersión.

Tiempo (hrs)	R_s ($\Omega\text{-cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega\text{-cm}^2$)	Y_{ct} ($\mu\text{F/cm}^2$)	n_{ct}	R_{ads} ($\Omega\text{-cm}^2$)	Y_{ads} ($\mu\text{F/cm}^2$)	n_{ads}
0	113	2329	1.20E^{-3}	0.78	818.4	1.53E^{-4}	0.59
3	104	2389	2.15E^{-4}	0.61	289.9	2.98E^{-5}	0.85
6	98	1399	3.56E^{-4}	0.81	697.1	3.84E^{-5}	0.74
9	93	1134	5.78E^{-4}	0.58	560.9	4.53E^{-5}	0.74
12	88	1243	6.12E^{-4}	0.54	366.5	1.00E^{-4}	0.68
18	97	1465	4.48E^{-4}	0.52	192.0	5.16E^{-5}	0.79
24	92	1604	4.64E^{-4}	0.50	15.6	2.92E^{-6}	0.91

A efecto de comparar la resistencia a la corrosión con los valores obtenidos con las mediciones de resistencia a la polarización lineal (Figura 36) es común emplear la relación $R_p = R_{ct} + R_{film} + R_{ads}$. En la figura siguiente se muestra el comportamiento obtenido.

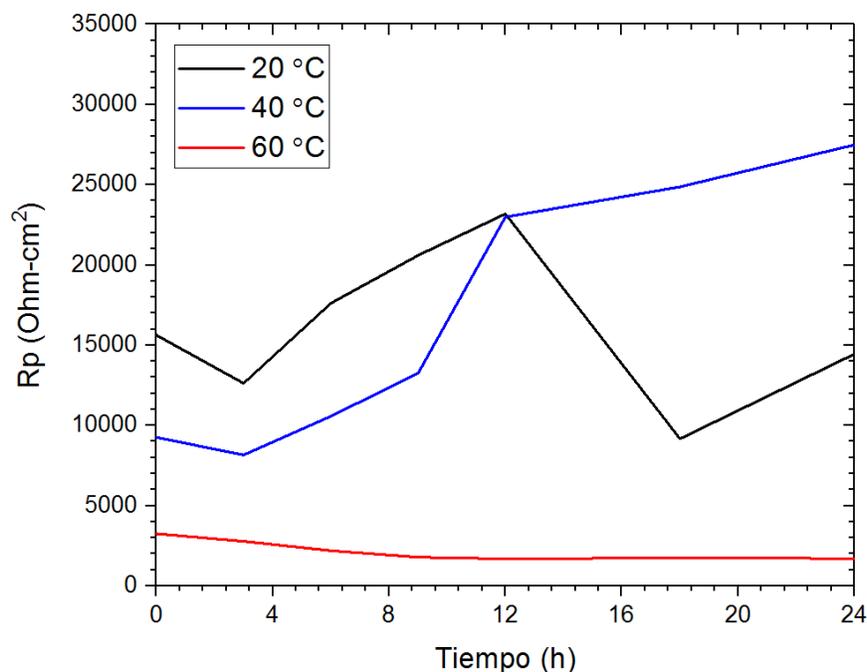


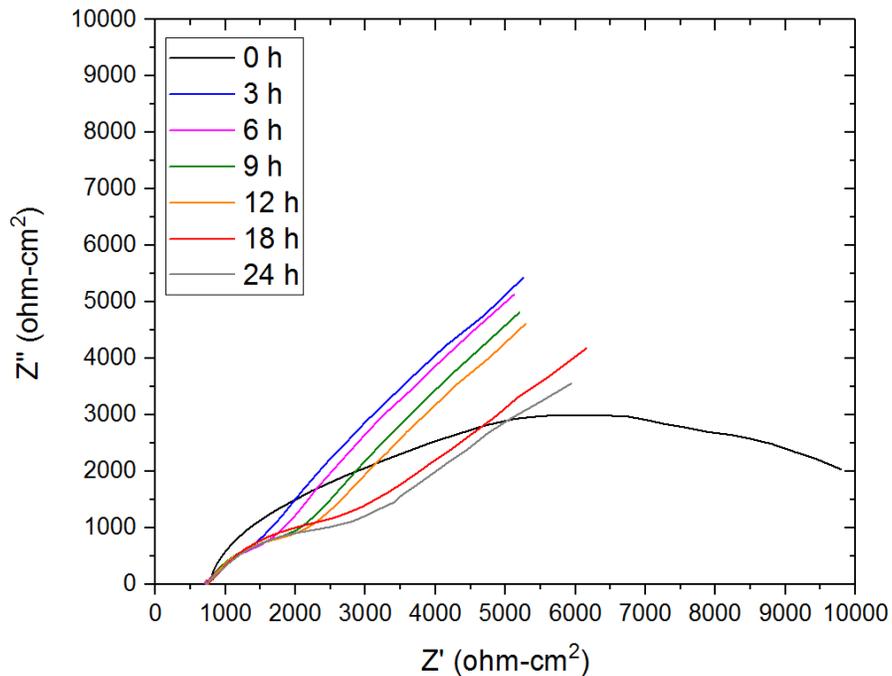
Fig.42 Gráficas de la suma de las resistencias para cada condición de temperatura del material base.

Como se puede visualizar los valores máximos y la tendencia de las Figura 36 y 42, son los mismos. Lo cual demuestra una correcta simulación de los circuitos de impedancia electroquímica.

En la fig.43 se muestran los espectros de impedancia del cobre pre-oxidado por plasma evaluado en una solución NaCl al 3.5% a 20 °C. Del diagrama de Nyquist a las 0 horas se observa la presencia de dos semicírculos capacitivos y a tiempos mayores el semicírculo de baja frecuencia desaparece. A partir de las 3 horas es clara la presencia de un semicírculo capacitivo a altas frecuencias y la aparente formación de un proceso de difusión de Warburg cuya pendiente tiende a disminuir con el tiempo de inmersión.

En el diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia en la región de alta frecuencia se observa la formación del plateau de alta frecuencia, el cual inicia aproximadamente desde los 100 Hz. A frecuencias menores, excepto al tiempo 0, se observa la presencia de dos relaciones lineales $\log f$ - $\log |Z|$. Esto sugiere la presencia de dos constantes de tiempo. En la región de baja frecuencia no se observa la formación del plateau correspondiente sugiriendo que la resistencia a la transferencia de carga es mayor al último valor registrado.

A partir del diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase en la región de alta frecuencia se observa que el ángulo de fase tiende a 0 a frecuencias mayores a 100 Hz. A frecuencias menores se observa la presencia y evolución de dos constantes de tiempo, la primera entre 1-10 Hz y la segunda a frecuencias menores a 0.02 Hz. La primera constante de tiempo presenta una disminución en su máximo de ángulo de fase de 37° a alrededor de 22° - 27° a partir de las 3 horas de inmersión, la segunda constante de tiempo muestra un incremento en su máximo de ángulo de fase a las 3 horas de inmersión alcanzando un valor de 45° típico de un proceso de difusión. A tiempos mayores aparentemente el máximo de ángulo de fase tiende a desplazarse a frecuencias menores a 0.01 Hz. Es posible que la presencia de la primera constante de tiempo corresponda a la respuesta capacitiva del óxido de cobre pre-formado por el tratamiento de plasma y la segunda constante de tiempo corresponda a la respuesta a un proceso de difusión debido posiblemente a la presencia de porosidad en el óxido preformado. Lo anterior justificaría el decremento del máximo de ángulo de fase de la primera constante de tiempo.



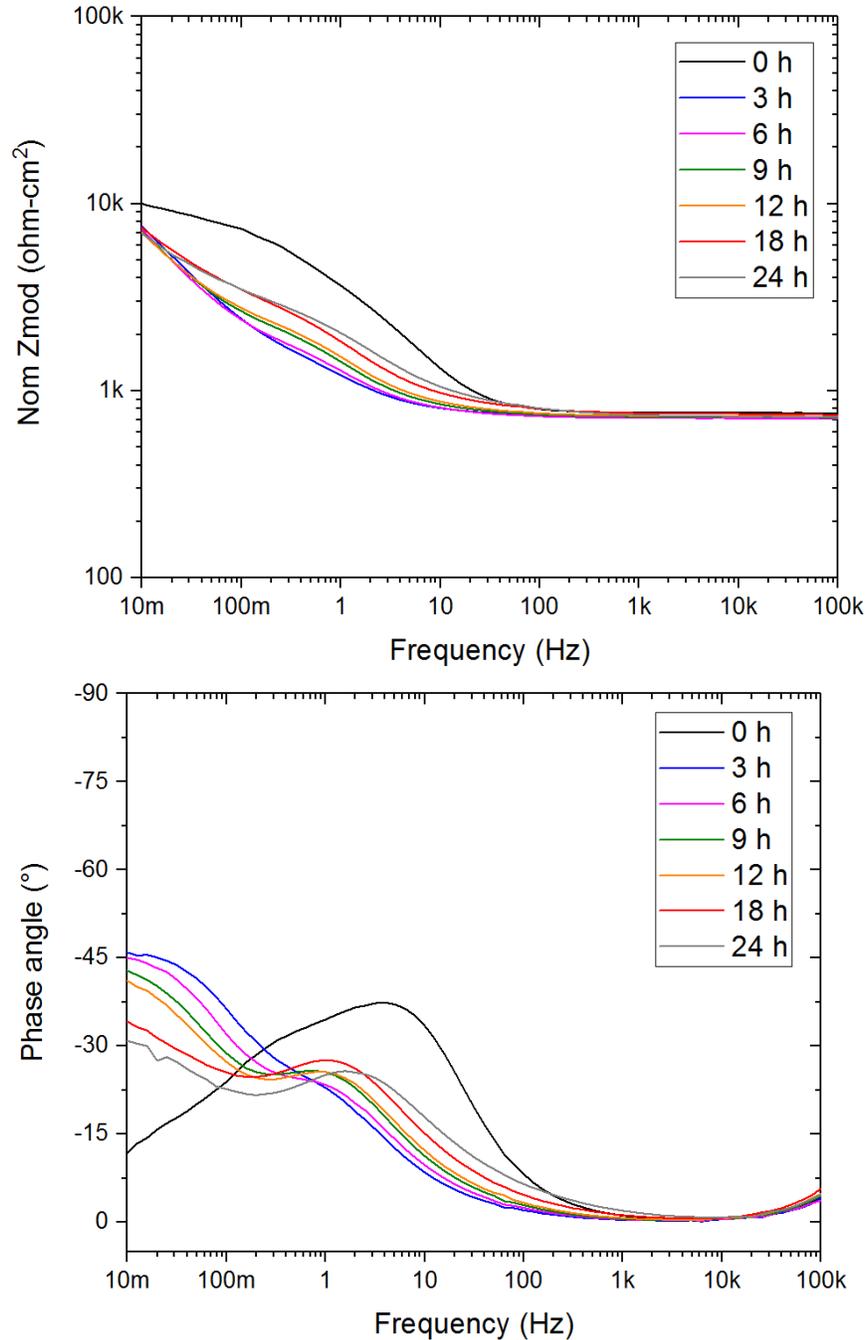


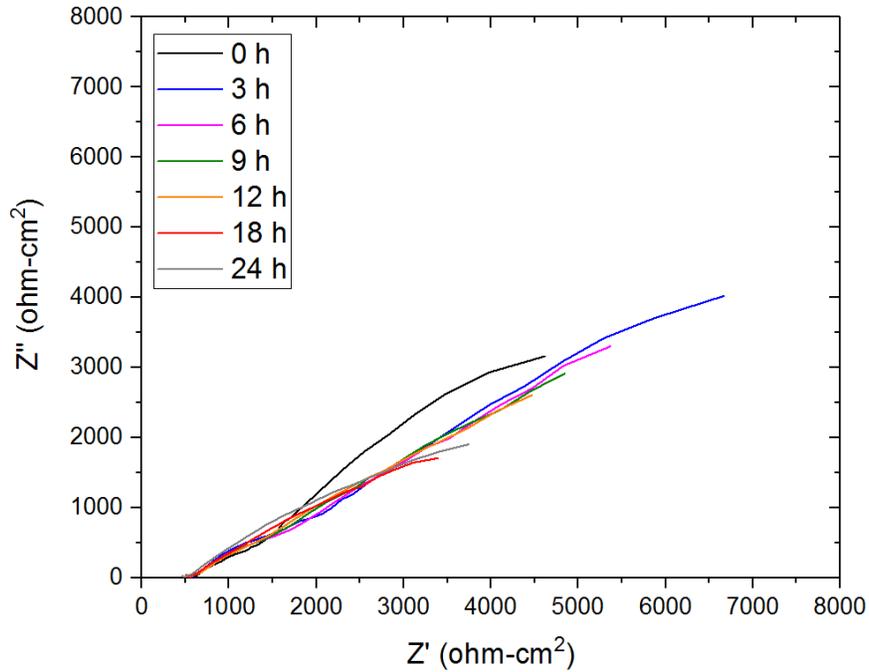
Fig.43 Evolución de los diagramas de Nyquist y Bode para el Cu, pre-oxidado por plasma, evaluado en una solución de NaCl al 3.5% a 20 °C.

En la fig.44 se muestran los espectros de impedancia del cobre pre-oxidado por plasma evaluado en una solución NaCl al 3.5% a 40 °C. Del diagrama de Nyquist se observa la presencia de al menos dos semicírculos capacitivos, donde el semicírculo de baja frecuencia muestra una disminución constante en su diámetro al incrementar el tiempo de inmersión.

En el diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia, se observa un comportamiento similar al descrito a 20 °C, es decir en la región de alta frecuencia se visualiza la formación del

plateau correspondiente y a frecuencias menores, se observa la presencia de dos relaciones lineales $\log f$ - $\log |Z|$. De nueva cuenta esto sugiere la presencia de dos constantes de tiempo y la ausencia del plateau de alta baja frecuencia.

A partir del diagrama de Bode en su formato ángulo de fase de nueva cuenta se observa un comportamiento similar a descrito a 20 °C, es decir un ángulo de fase que tiende a 0 a frecuencias mayores de 100 Hz, la presencia y evolución de dos constantes de tiempo, la primera alrededor de 50 Hz y la segunda a alrededor de 0.02 Hz. El significado de estas constantes de tiempo puede ser el mismo descrito a 20 °C.



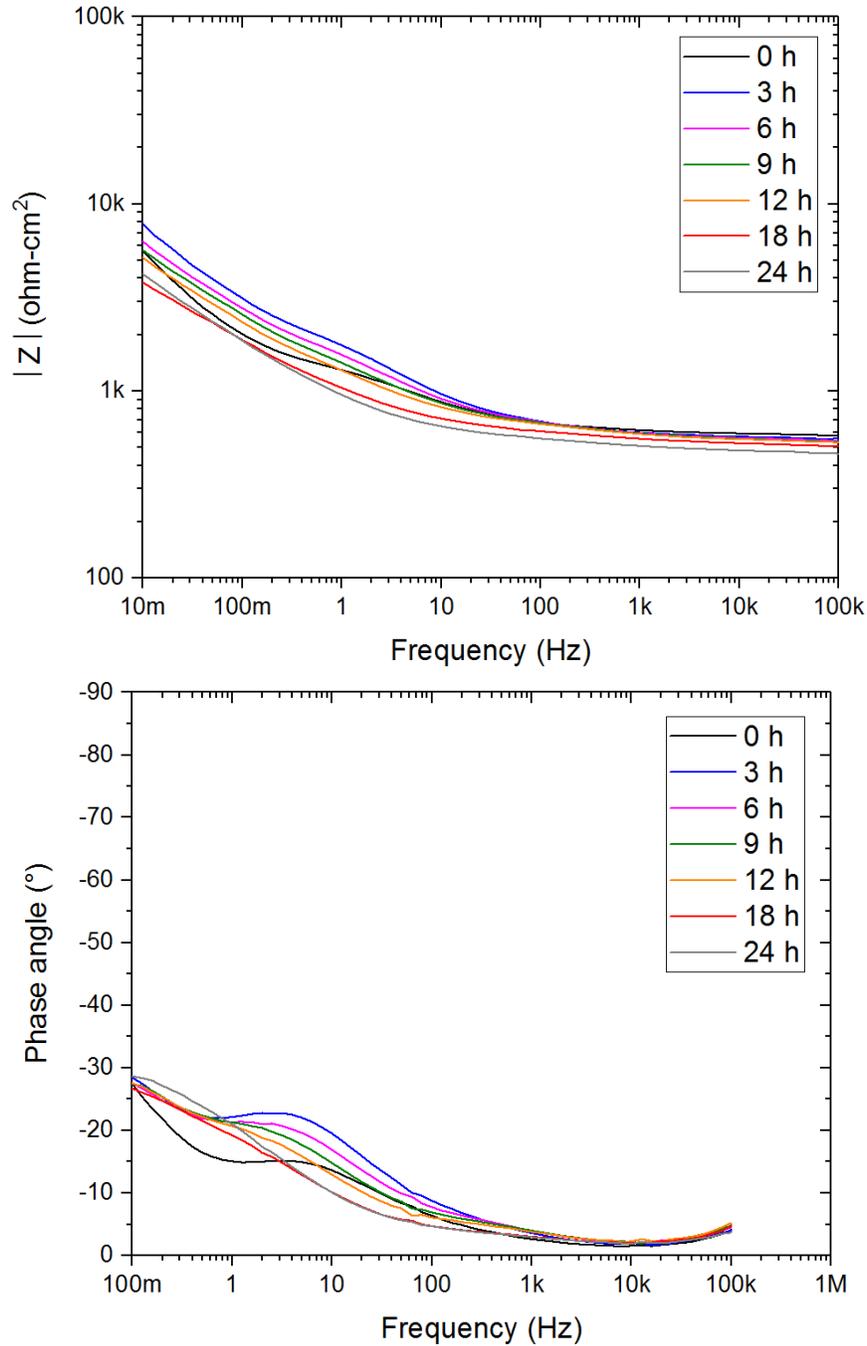
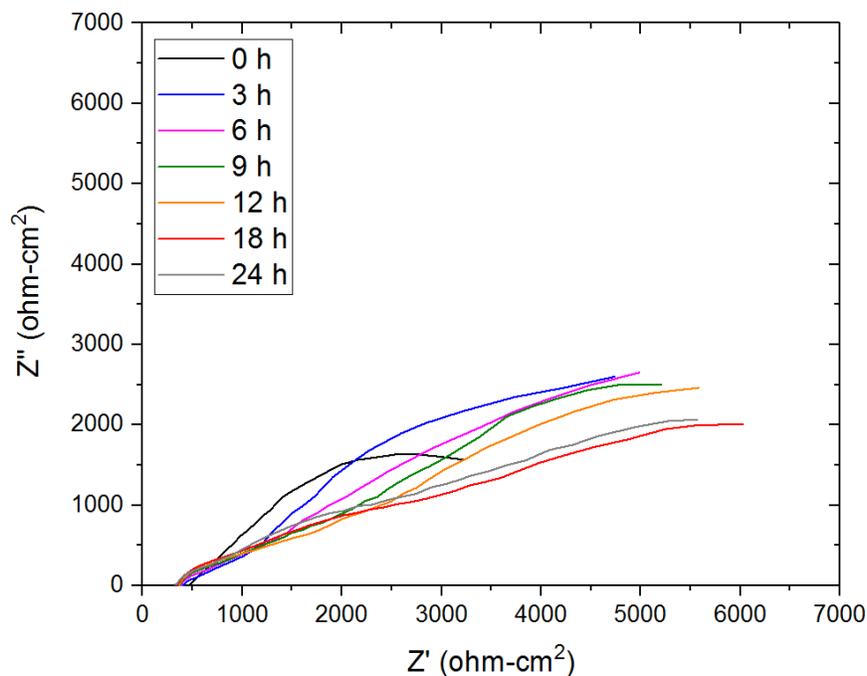


Fig.44 Evolución de los diagramas de Nyquist y Bode para el Cu, pre-oxidado por plasma, evaluado en una solución de NaCl al 3.5% a 40 °C.

En la fig.45 se muestran los espectros de impedancia del cobre pre-oxidado por plasma evaluado en una solución NaCl al 3.5% a 60 °C. Del diagrama de Nyquist, al igual que en los casos anteriores, también se observa la presencia de al menos dos semicírculos capacitivos, donde el semicírculo de baja frecuencia muestra una disminución constante en su diámetro al incrementar el tiempo de inmersión.

En el diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia, en la región de alta frecuencia se observa que a tiempos mayores a 3 horas el plateau correspondiente se forma a frecuencias mayores a los 100 Hz, a frecuencias menores y a tiempos mayores a 3 horas se observa la formación de tres relaciones lineales $\log f$ - $\log |Z|$ y tampoco es visible la formación del plateau de baja frecuencia.

A partir del diagrama de Bode en su formato ángulo de fase es clara la presencia y evolución de tres constantes de tiempo. La primera constante de tiempo se ubica alrededor de los 100 Hz, la segunda alrededor de 2 Hz y la tercera a frecuencias menores a 0.1 Hz. El máximo del ángulo de fase de la primera constante de tiempo incrementa con el tiempo de inmersión y se mantiene alrededor de los 25° a partir de las 12 horas, la segunda constante de tiempo también incrementa con el tiempo de inmersión hasta alcanzar un valor de 25° y la tercera constante de tiempo disminuye al incrementar el tiempo de inmersión de 40° a 20° . Las características de la primera constante de tiempo, ausente al tiempo 0 y evolucionando al incrementar el tiempo de inmersión, sugiere que su presencia es debido a la formación de una capa de productos de corrosión superficiales del tipo oxi-hidróxidos metálicos, y la segunda constante de tiempo corresponda a la respuesta capacitiva del óxido de cobre pre-formado por el tratamiento de plasma y tercer constante de tiempo corresponda a la respuesta a un proceso de difusión debido posiblemente a la presencia de una capa superficial de productos de corrosión.



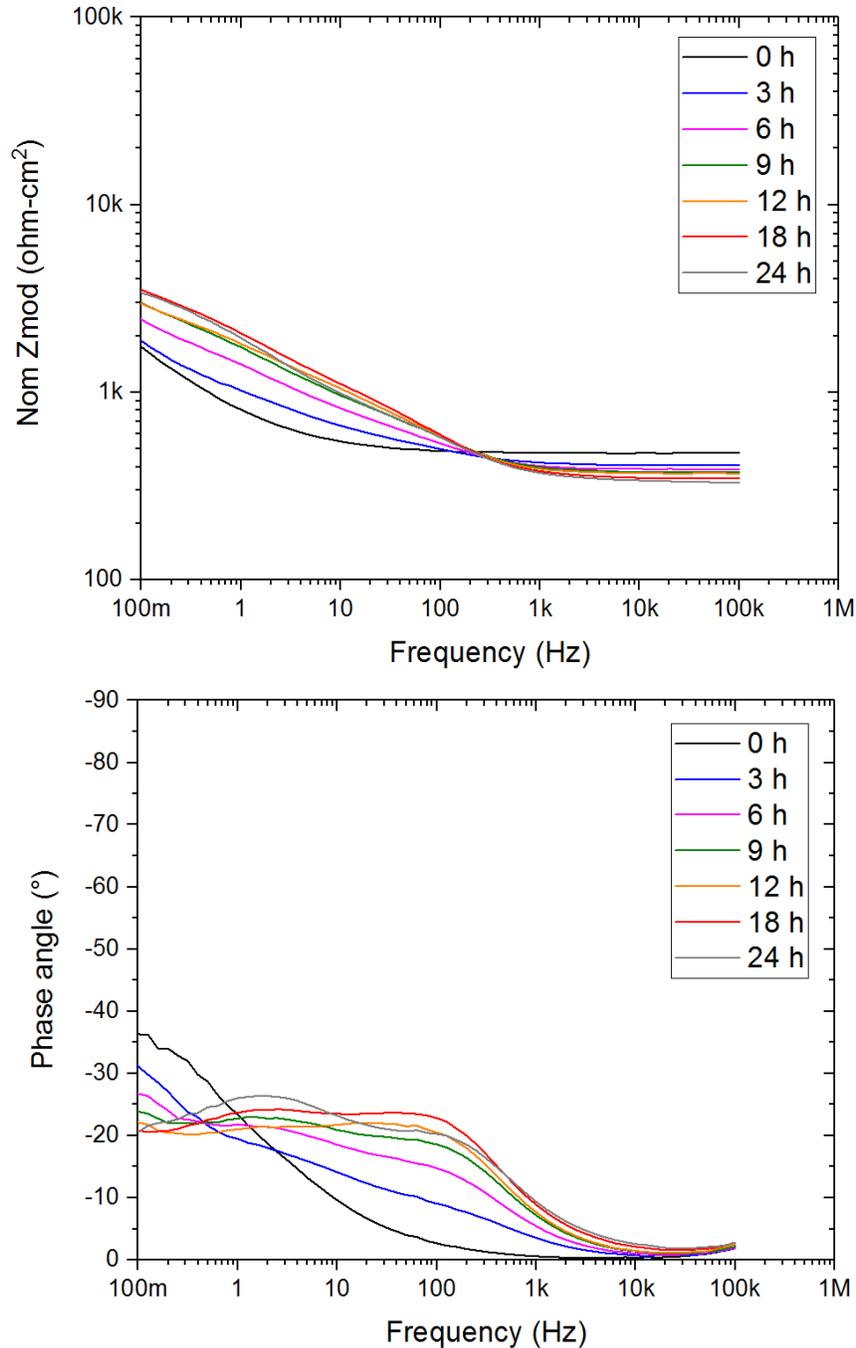


Fig.45 Evolución de los diagramas de Nyquist y Bode para el Cu, pre-oxidado por plasma, evaluado en una solución de NaCl al 3.5% a 60 °C.

De acuerdo con la interpretación de los espectros de impedancia, los circuitos equivalentes propuestos para el modelado de los espectros de impedancia del Cu pre-oxidado por plasma evaluado en la solución de NaCl al 3.5% a las diferentes temperaturas de ensayo son mostrados en la figura 15.

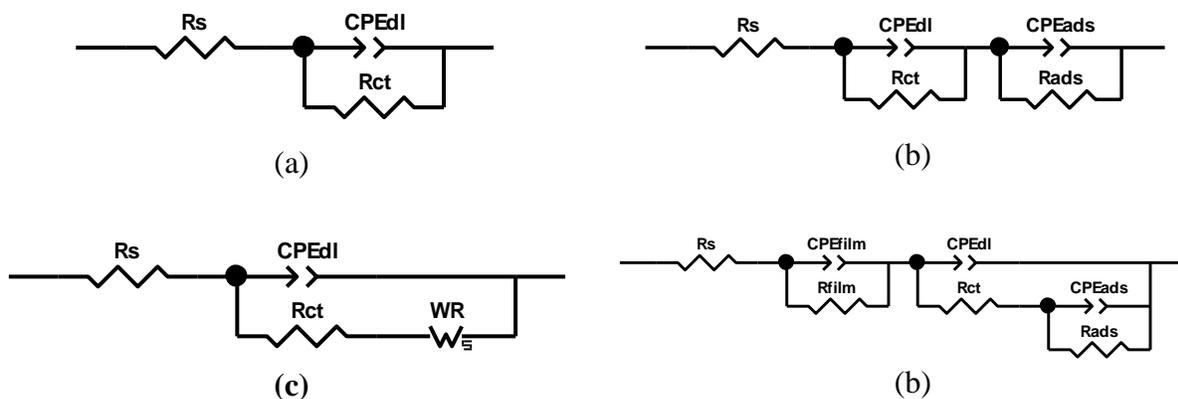


Fig.46 Circuitos equivalentes propuestos para modelar los espectros de impedancia del Cu pre-oxidado por plasma evaluado en una solución de NaCl al 3.5%: 20 °C, circuito equivalente (b) para la hora 0 y circuito equivalente (c) para los demás tiempos, 40 °C, circuito equivalente (c), 60 °C, circuito equivalente (a) para la hora 0 y circuito equivalente (c) para los demás tiempos

La definición de los elementos de los circuitos es la misma establecida en la sección previa. El único elemento nuevo es elemento de Warburg de longitud finita elemento de Warburg finito generalizado cuya impedancia está definida como:

$$Z_W = \frac{R_W \tanh\left((\sqrt{-1} T_W \omega)^{P_W}\right)}{(\sqrt{-1} T_W \omega)^{P_W}} \quad (3.4)$$

Donde R_W es la resistencia, $T_W = L^2/D$ (L es el espesor de difusión efectivo y D es el coeficiente de difusión efectivo), y P_W es un parámetro que varía entre 0 y 1. El modelado de los espectros de impedancia fue realizado con el software Zview y las tablas siguientes presentan los parámetros de ajuste.

Tabla 17. Valores de los elementos del circuito equivalente empleado para modelar los espectros de impedancia para cobre pre-oxidado por plasma evaluado en la solución de NaCl al 3.5% a 20 °C.

Tiempo (hrs)	R_s ($\Omega\text{-cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega\text{-cm}^2$)	Y_{dl} ($\mu\text{F/cm}^2$)	n	R_{ads} ($\Omega\text{-cm}^2$)	Y_{ads} ($\mu\text{F/cm}^2$)	n_{ads}	W_R ($\Omega\text{-cm}^2$)	W_T ($\mu\text{F/cm}^2$)	W_P
0	753	4250	4.51E^{-5}	0.80	8,914	2.62E^{-4}	0.50	--	--	--
3	727	922	2.71E^{-4}	0.77	--	--	--	15,962	190	0.58
6	714	1,034	2.41E^{-4}	0.76	--	--	--	13,147	50	0.56
9	727	1,470	2.06E^{-4}	0.76	--	--	--	12,683	56	0.57
12	733	1,653	1.95E^{-4}	0.74	--	--	--	11,699	54	0.57
18	753	2,756	1.75E^{-4}	0.68	--	--	--	11,784	66	0.53
24	729	2,687	1.45E^{-4}	0.64	--	--	--	10,221	67	0.52

Tabla 18. Valores de los elementos del circuito equivalente empleado para modelar los espectros de impedancia para cobre pre-oxidado por plasma evaluado en la solución de NaCl al 3.5% a 40 °C.

Tiempo (hrs)	R_s ($\Omega\text{-cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega\text{-cm}^2$)	Y_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	W_R ($\Omega\text{-cm}^2$)	W_T ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	W_P
0	586	895	2.18E^{-4}	0.55	7,379	31.71	0.56
3	562	2,178	1.85E^{-4}	0.54	10,661	64.18	0.49
6	545	3,381	3.26E^{-4}	0.45	14,318	43.80	0.48
9	438	1,822	2.01E^{-4}	0.34	14,273	100.00	0.44
12	331	262.5	7.59E^{-5}	0.23	14,228	155.60	0.41
18	316	296.1	2.01E^{-4}	0.18	26,788	410.60	0.47
24	200	620.7	1.58E^{-4}	0.10	15,067	76.27	0.51

Tabla 19. Valores de los elementos del circuito equivalente empleado para modelar los espectros de impedancia para cobre pre-oxidado por plasma evaluado en la solución de NaCl al 3.5% a 60 °C.

Tiempo (hrs)	R_s ($\Omega\text{-cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega\text{-cm}^2$)	Y_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	R_{ads} ($\Omega\text{-cm}^2$)	Y_{ads} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n_{ads}	R_{film} ($\Omega\text{-cm}^2$)	Y_{film} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n_{film}
0	469	8108	8.59E^{-4}	0.56						
3	408	6260	1.52E^{-3}	0.82	140.6	3.01E^{-5}	0.80	898.4	5.05E^{-4}	0.51
6	387	9241	1.10E^{-3}	0.68	311.9	2.11E^{-5}	0.81	948.9	2.73E^{-4}	0.62
9	374	17394	8.53E^{-4}	0.55	381.2	1.44E^{-5}	0.83	1130.0	2.37E^{-4}	0.62
12	367	6020	1.85E^{-3}	0.82	416.2	1.20E^{-5}	0.83	2352.0	2.32E^{-4}	0.49
18	345	4336	2.34E^{-3}	0.86	702.0	1.88E^{-5}	0.76	2856.0	1.92E^{-4}	0.56
24	330	6168	1.80E^{-3}	0.74	576.7	2.32E^{-5}	0.72	2516.0	1.73E^{-4}	0.62

A efecto de comparar la resistencia a la corrosión con los valores obtenidos con las mediciones de resistencia a la polarización lineal (Figura 37) es común emplear la relación $R_p = R_{ct} + R_{film} + R_{ads} + R_w$. En la figura siguiente se muestra el comportamiento obtenido.

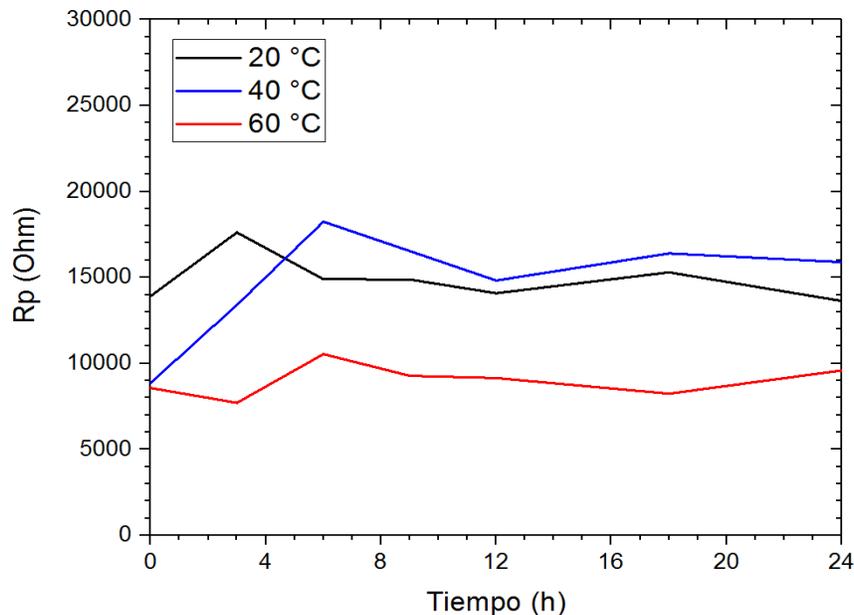


Fig.47 Gráficas de la suma de las resistencias para cada condición de temperatura del material pre-oxidado.

Como se puede visualizar en la figura 37 y 47. Los valores de R_p muestra valores ligeramente más altos, esto puede deberse dado a que el gráfico de impedancia es una pequeña porción del semicírculo el cual al interpolarse con el software Zview realiza el gráfico del posible semicírculo formado, el cual puede finalizar en una posición final la cual puede variar en valor ligeramente.

IV.6- Análisis morfológico de la superficie del Cu corroída

La figura 48 muestra el aspecto de la superficie del Cu después del ensayo de corrosión a 20 °C. Los aspectos morfológicos observados no permiten definir la formación de un óxido superficial, por el contrario, se observa que el cobre experimentó un proceso de disolución similar a un ataque químico que reveló su microestructura.

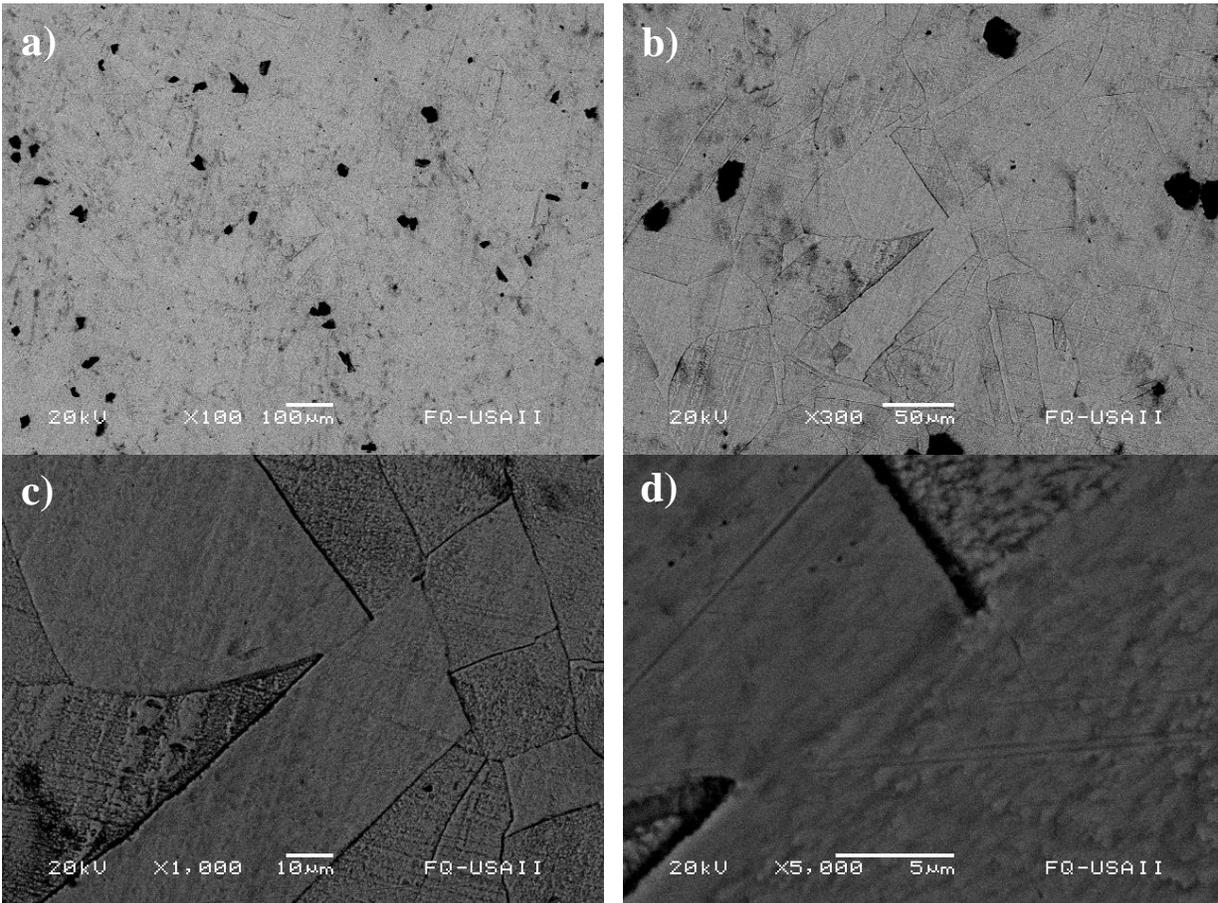


Fig.48 Aspectos morfológicos de la superficie del Cu después del ensayo de corrosión a 20 °C en una solución NaCl al 3.5%. (a) X100, (b) X300, (c) X1000, (d) X5000.

La figura 49 muestra el aspecto de la superficie del Cu después del ensayo de corrosión a 40 °C. De las micrografías es posible visualizar la presencia de un óxido superficial continuo y homogéneo. No obstante, lo anterior, es posible observar la presencia de un bajorrelieve que permite definir la microestructura. Esto sugiere que inicialmente el Cu experimentó una disolución metálica, como la observada a 20 °C, y la posterior formación del óxido protector.

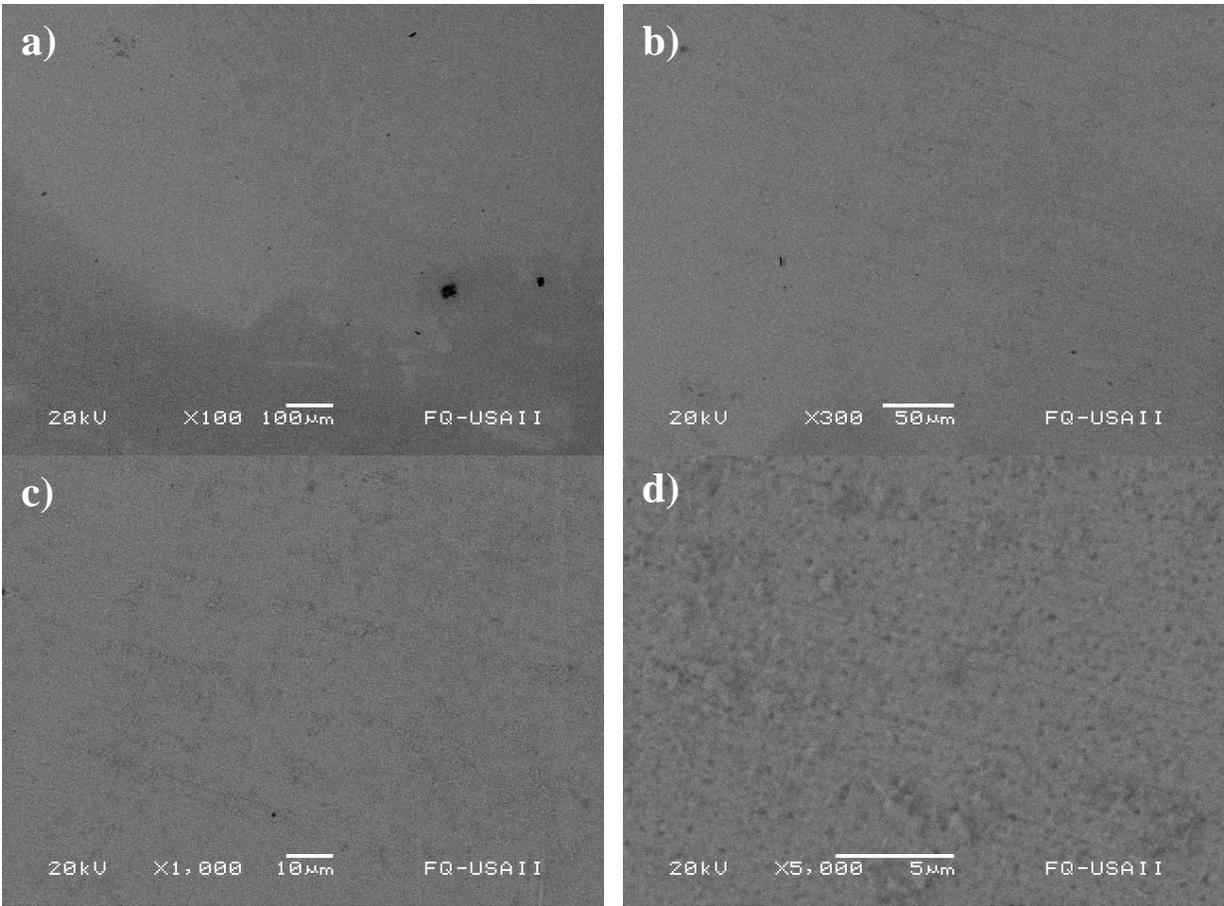
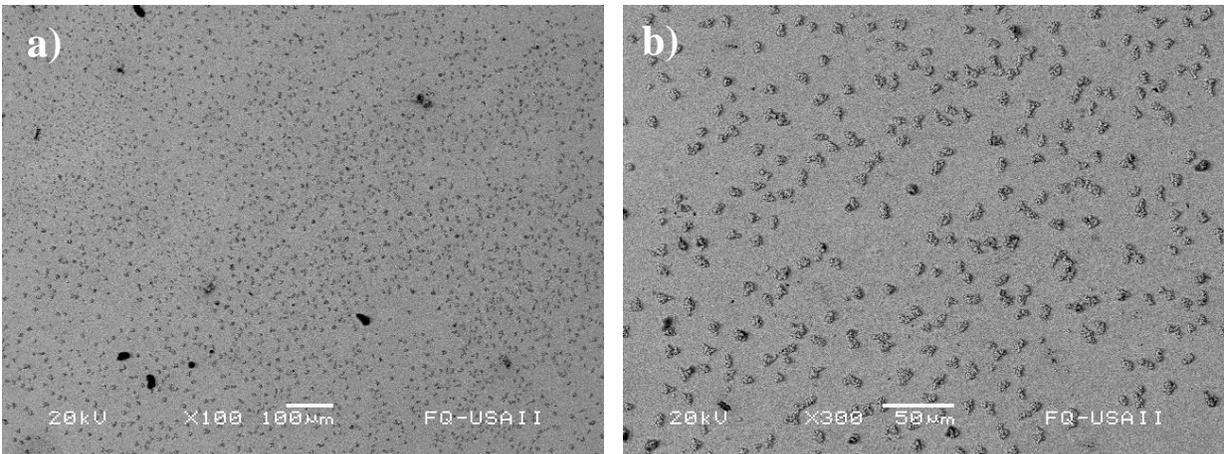


Fig.49 Aspectos morfológicos de la superficie del Cu después del ensayo de corrosión a 40 °C en una solución NaCl al 3.5%.(a) X100, (b) X300, (c) X1000, (d) X5000.

La figura 50 muestra el aspecto de la superficie del Cu después del ensayo de corrosión a 60 °C. De las micrografías se observa la formación de un óxido superficial continuo y homogéneo, sin embargo, es posible definir en crecimiento de pequeños nódulos sobre toda la superficie. Es posible que la formación de estos nódulos sea consecuencia de ataque localizado debido a la presencia de defectos desarrollados en la primera capa superficial desarrollada.



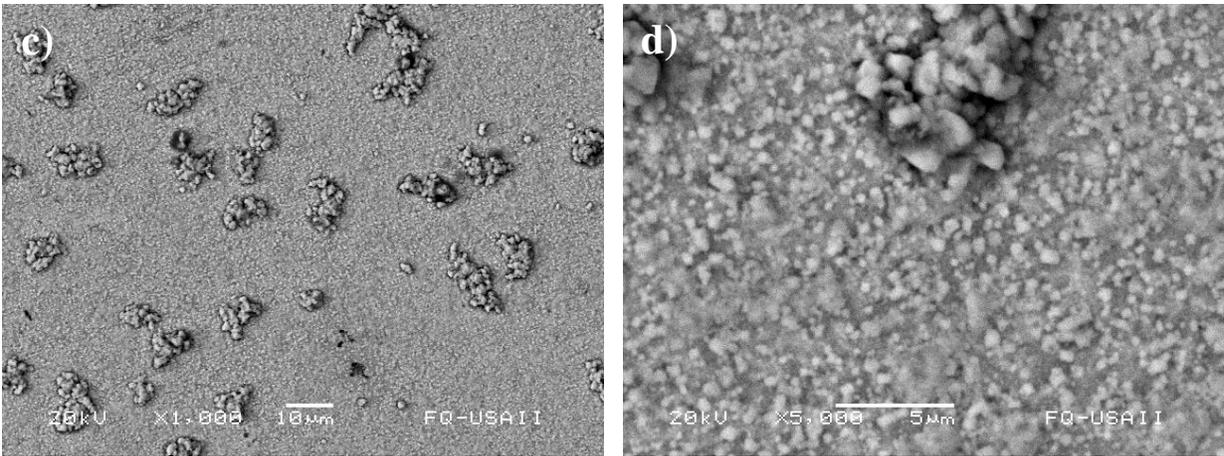
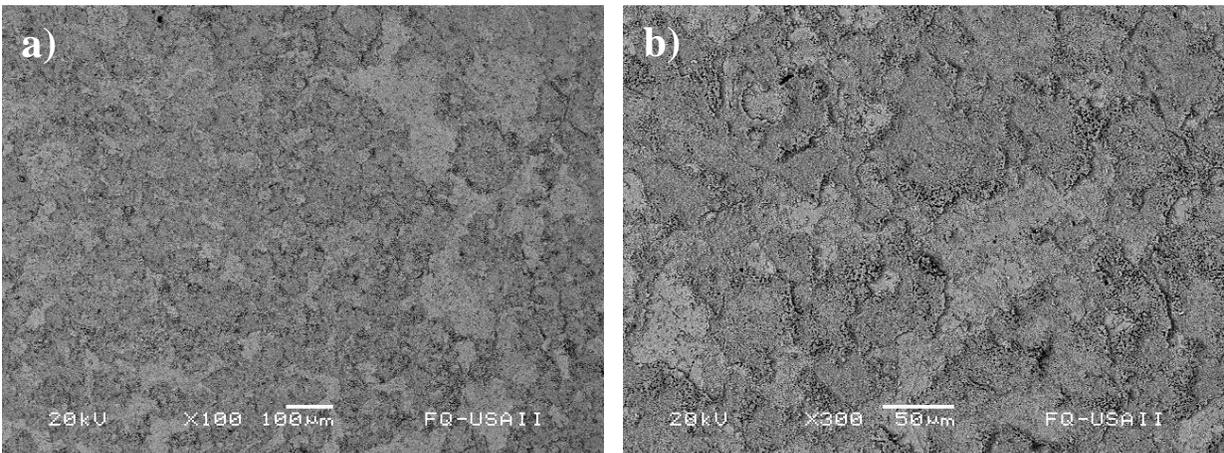


Fig.50 Aspectos morfológicos de la superficie del Cu después del ensayo de corrosión a 60 °C en una solución NaCl al 3.5%. (a) X100, (b) X300, (c) X1000, (d) X5000.

IV.7- Análisis morfológico de la superficie del Cu pre-oxidada corroída

La figura 51 muestra el aspecto de la superficie del Cu pre-oxidado después del ensayo de corrosión a 20 °C. Una comparación del aspecto superficial del óxido formado por el tratamiento por plasma (figura 29) y el aspecto superficial después del ensayo de corrosión permite observar que la microporosidad del óxido permitió la penetración del electrolito y su aparente disolución y reprecipitación en forma de cristales con estructura poliédrica (Fig.51 d).



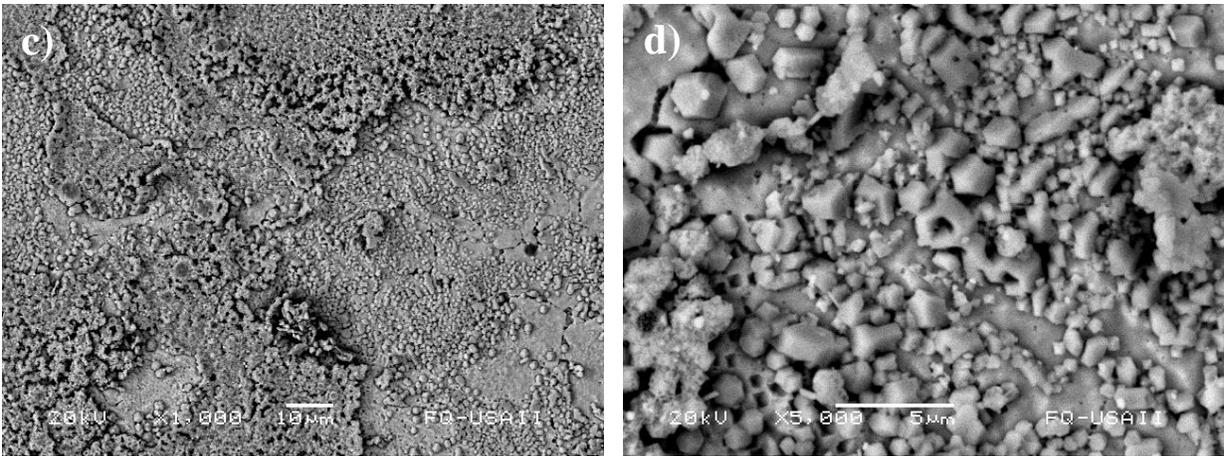


Fig.51 Aspectos morfológicos de la superficie del Cu pre-oxidado después del ensayo de corrosión a 20 °C en una solución NaCl al 3.5%. (a) X100, (b) X300, (c) X1000, (d) X5000.

La figura 52 muestra el aspecto de la superficie del Cu pre-oxidado después del ensayo de corrosión a 40 °C. De las micrografías es posible observar un aspecto superficial similar al observado a 20 °C. Sin embargo, debido al incremento de la temperatura es posible observar una mayor cobertura a formación de óxido reprecipitado debido posiblemente a un incremento en la velocidad de disolución metálica.

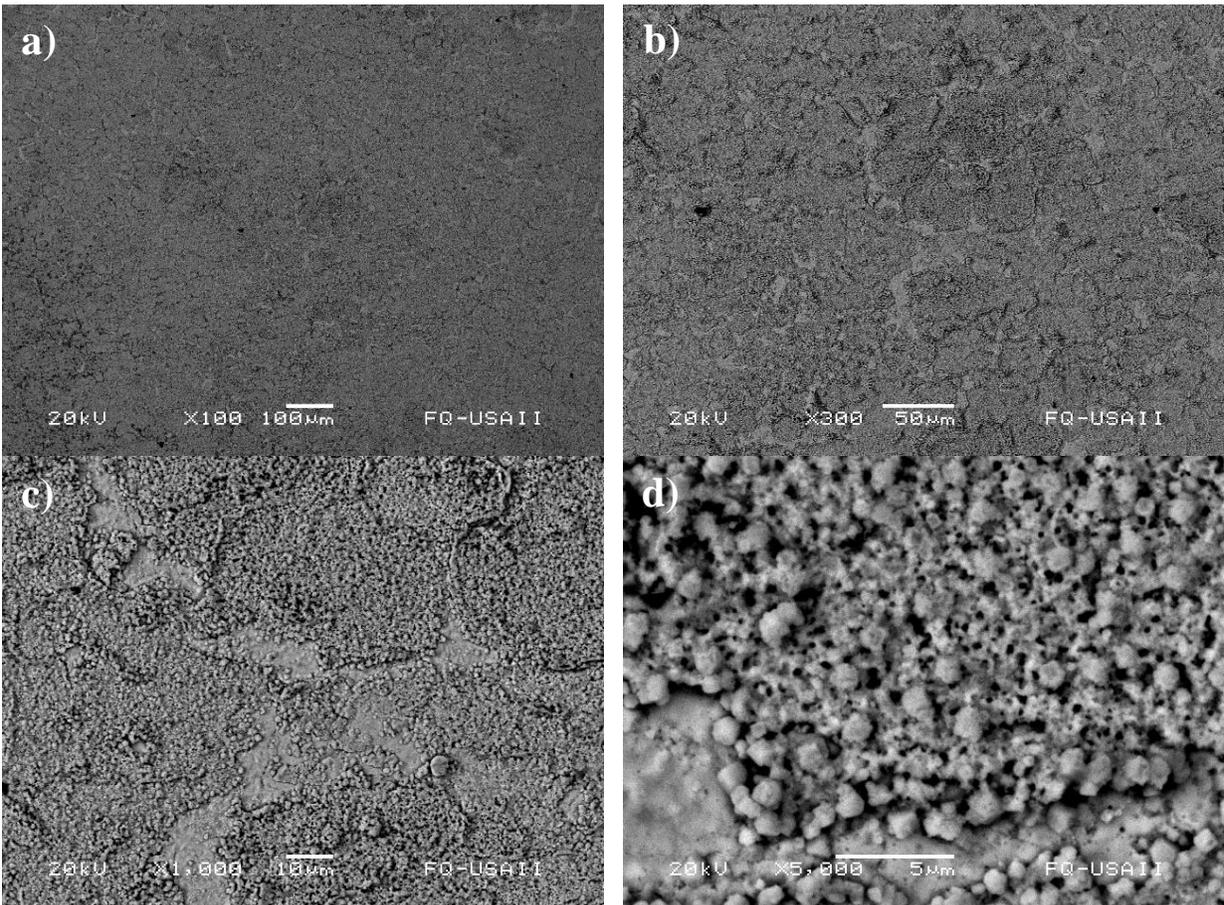


Fig.52 Aspectos morfológicos de la superficie del Cu pre-oxidado después del ensayo de corrosión a 40 °C en una solución NaCl al 3.5%. (a) X100, (b) X300, (c) X1000, (d) X5000.

La figura 53 muestra el aspecto de la superficie del Cu pre-oxidado después del ensayo de corrosión a 60 °C. Los aspectos morfológicos muestran aspectos similares a los examinados a 20 y 40 °C, sin embargo, es notoria la presencia de una capa de óxido de estructura poliédrica adherida a la superficie, y sobre ésta restos del óxido preformado posiblemente reprecipitado.

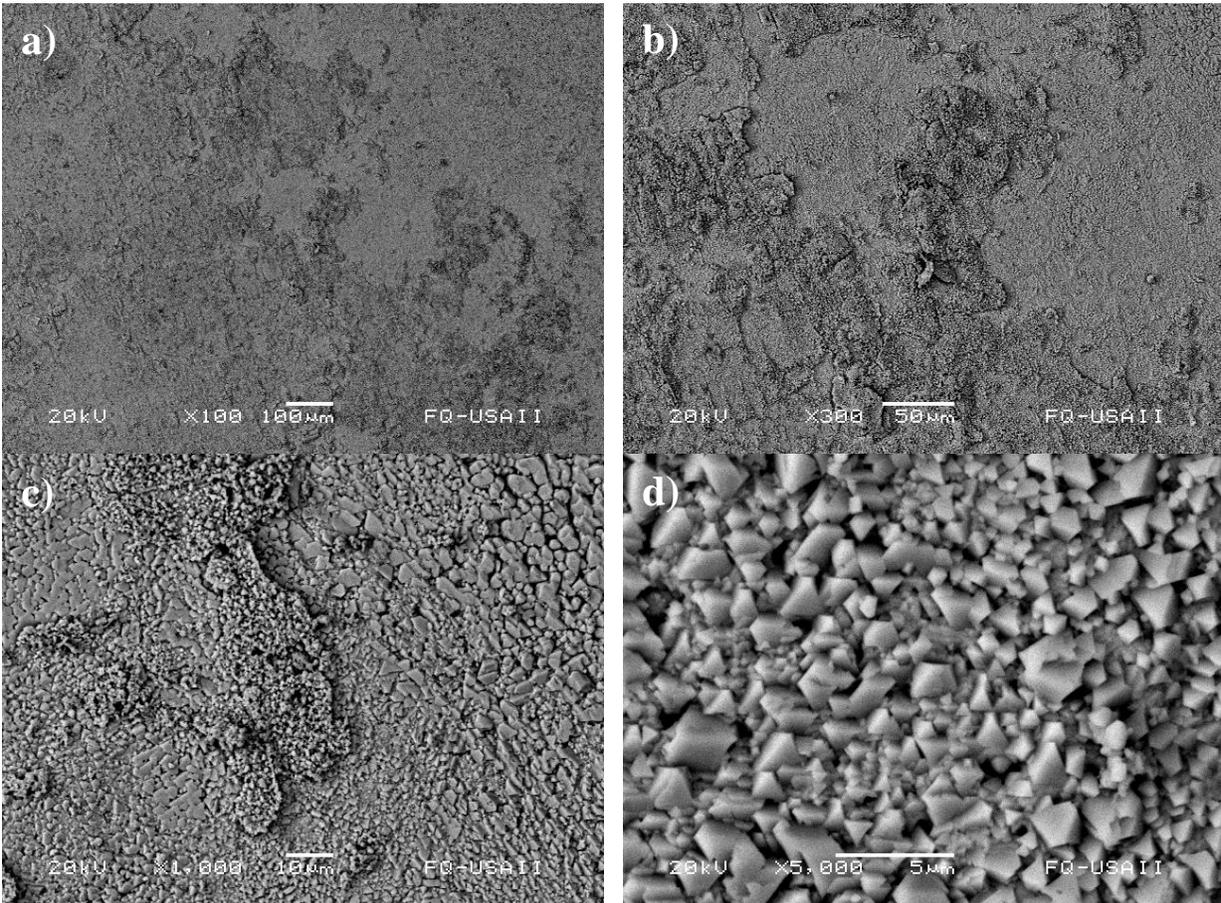


Fig.53 Aspectos morfológicos de la superficie del Cu pre-oxidado después del ensayo de corrosión a 60 °C en una solución NaCl al 3.5%. (a) X100, (b) X300, (c) X1000, (d) X5000.

IV.8- Análisis Raman de las superficies de las muestras corroídas

En la Fig.55 se muestran los espectros Raman de las muestras después de las pruebas electroquímicas en la solución de NaCl al 3.5% y 20°C del cobre (Cu PE 20 °C) y material pre-oxidado (Cu PO PE 20 °C). En el caso de Cu PE 20 °C podemos visualizar la formación del óxido cuproso Cu_2O (109 cm^{-1} , 150 cm^{-1} y 520 cm^{-1}) y óxido cúprico CuO (625 cm^{-1}). En el caso de Cu PO PE 20 °C se visualiza únicamente como se formó adicionalmente el óxido cúprico CuO (625 cm^{-1}), ya el Cu PO ya había formado el óxido cuproso Cu_2O (109 cm^{-1} , 150 cm^{-1} y 520 cm^{-1}).

Una vez realizado el análisis comparativo se puede observar que el Cu PE 20 °C formo óxido cuproso Cu_2O (109 cm^{-1}) el cual tiene un pico de la misma intensidad que el Cu PO PE 20 °C y Cu

PO pero se observa la aparición de los tres picos, dos de óxido cuproso Cu_2O (150 cm^{-1} y 520 cm^{-1}) y uno de óxido cúprico CuO (625 cm^{-1}) los cuales se pueden observar también en el Cu PO PE $20\text{ }^\circ\text{C}$ sin embargo están de mayor intensidad en el Cu PO.

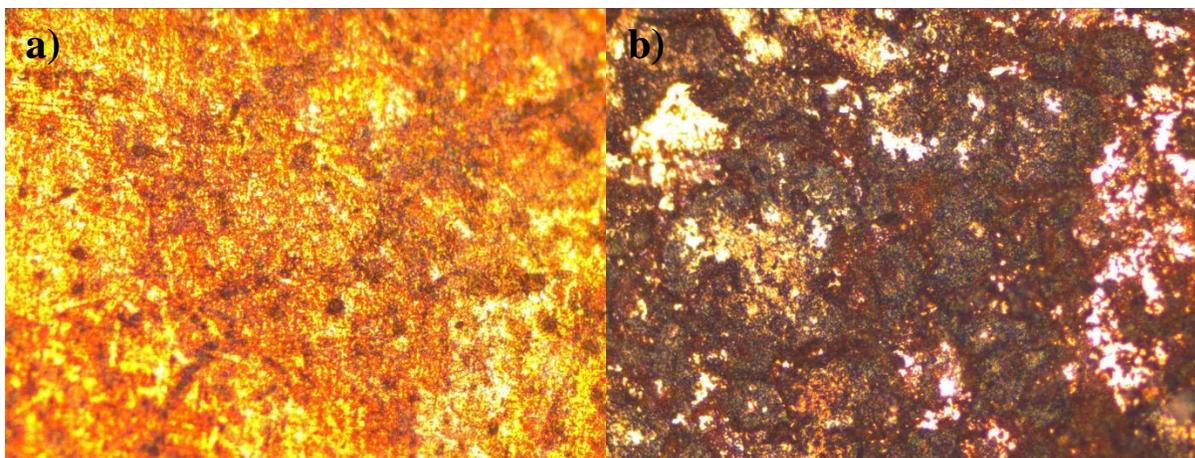


Fig.54 Imágenes de las muestras después de las pruebas electroquímicas en la solución de NaCl al 3.5% y $20\text{ }^\circ\text{C}$ del cobre (a) y cobre pre-oxidado por plasma (b). Imagen capturada con la lente objetiva de 20 X del equipo de espectroscopía Raman.

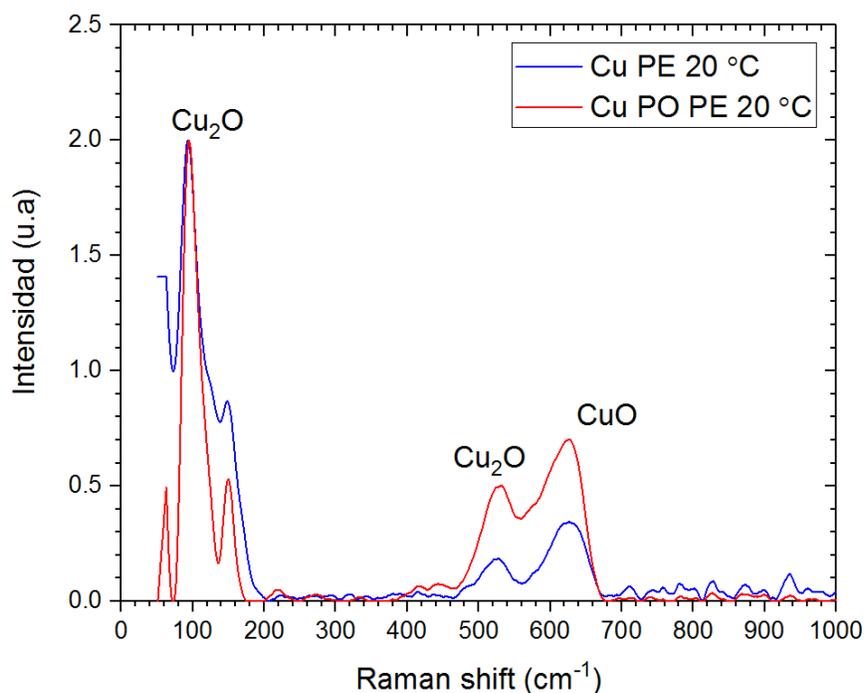


Fig.55 Imagen del espectro Raman de las muestras después de las pruebas electroquímicas en la solución de NaCl al 3.5% y $20\text{ }^\circ\text{C}$ cobre y cobre pre-oxidado por plasma.

En la Fig. 57 se muestran los espectros Raman de las muestras después de las pruebas electroquímicas en la solución de NaCl al 3.5% y $40\text{ }^\circ\text{C}$ del cobre y cobre pre-oxidado . En el caso de Cu PE $40\text{ }^\circ\text{C}$ se observan los picos de los óxidos característicos formados, Cu_2O (109 cm^{-1} , 150 cm^{-1} y 520 cm^{-1}) y CuO (625 cm^{-1}). Para el caso del Cu PO $40\text{ }^\circ\text{C}$ se observan los picos de los

óxidos característicos formados, Cu_2O (109 cm^{-1} , 150 cm^{-1} y 520 cm^{-1}) y CuO (625 cm^{-1} y 686 cm^{-1}).

El análisis comparativo de los espectros indica que los picos de la muestra Cu PE 40°C muestran Cu_2O (109 cm^{-1} , 150 cm^{-1}) con la misma intensidad que Cu PE 20°C , pero Cu PE 40°C Cu_2O (520 cm^{-1}) y CuO (625 cm^{-1}) con mayor intensidad que Cu PE 20°C . En cambio, el Cu PO PE 40°C se incrementa Cu_2O (150 cm^{-1}) pero disminuye Cu_2O (520 cm^{-1}) y CuO (625 cm^{-1}) con respecto a Cu PO PE 20°C .

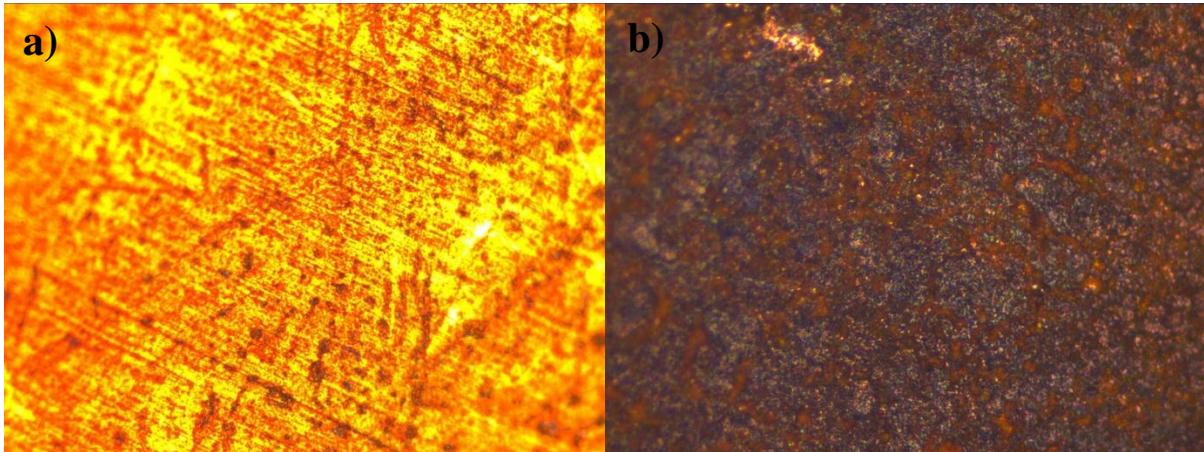


Fig.56 Imágenes de las muestras después de las pruebas electroquímicas en la solución de NaCl al 3.5% y 40°C del cobre (a) y cobre pre-oxidado (b). Imagen capturada con la lente objetiva de 20 X del equipo de espectroscopía Raman.

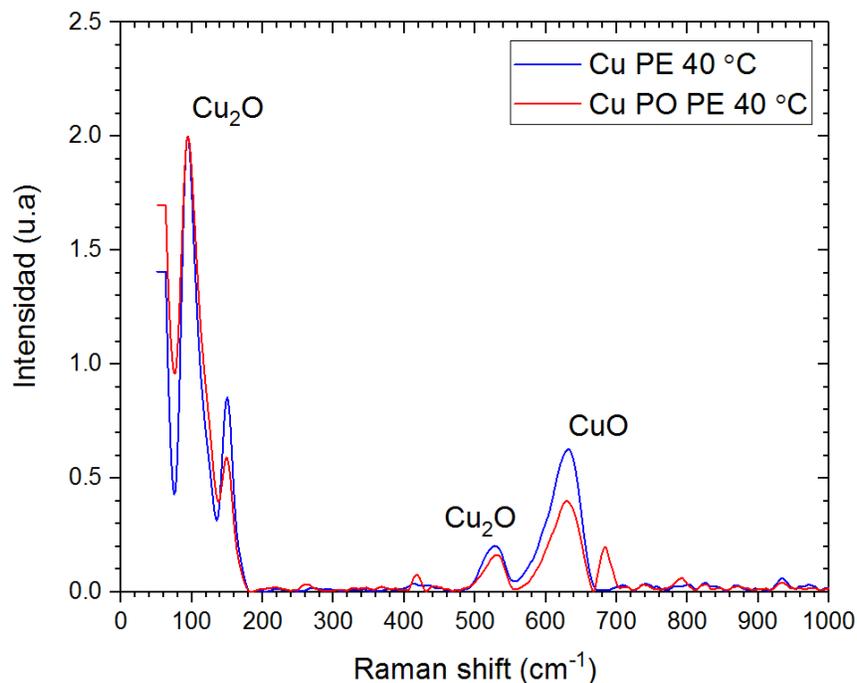


Fig.57 Imagen del Espectro Raman de las muestras de cobre y cobre pre-oxidado después de las pruebas electroquímicas en la solución de NaCl al 3.5% a 40°C .

En la Fig.59 muestra los espectros Raman de las muestras después de las pruebas electroquímicas en la solución de NaCl al 3.5% y 60°C del cobre y cobre pre-oxidado. En el caso de Cu PE 60°C se observa cómo se mantiene constante Cu₂O (109 cm⁻¹ y 520 cm⁻¹) y CuO (625 cm⁻¹) pero disminuye Cu₂O (150 cm⁻¹) con respecto a MB40. Para el caso de Cu PO PE 60°C de forma similar se observa una disminución en Cu₂O (150 cm⁻¹) pero un incremento en Cu₂O (520 cm⁻¹) y CuO (625 cm⁻¹) con respecto a Cu PO PE 40°C.

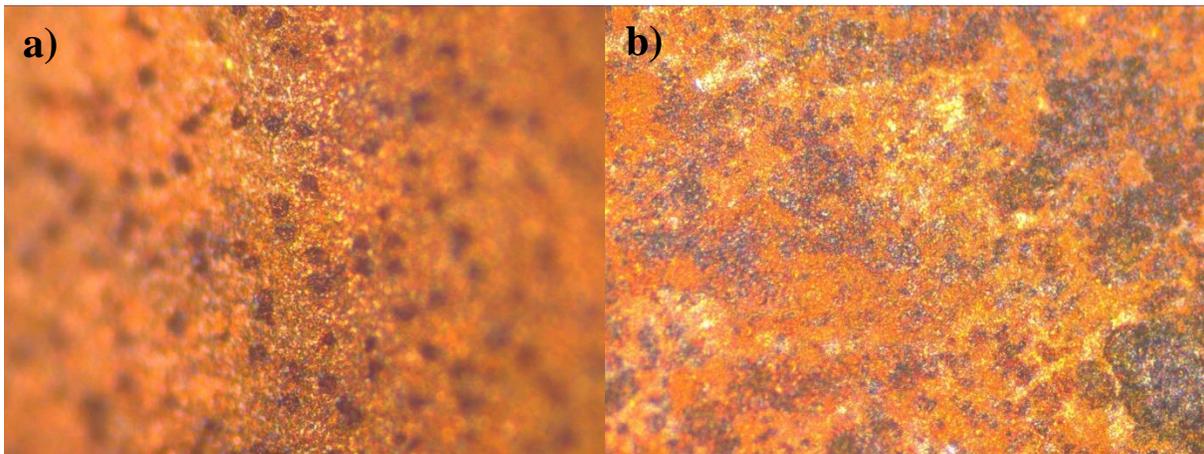


Fig.58 Imágenes de las muestras después de las pruebas electroquímicas en la solución de NaCl al 3.5% y 60°C del cobre (a) y cobre pre-oxidado por plasma (b). La imagen fue capturada con una lente objetiva de 20 X con el equipo de espectroscopía Raman.

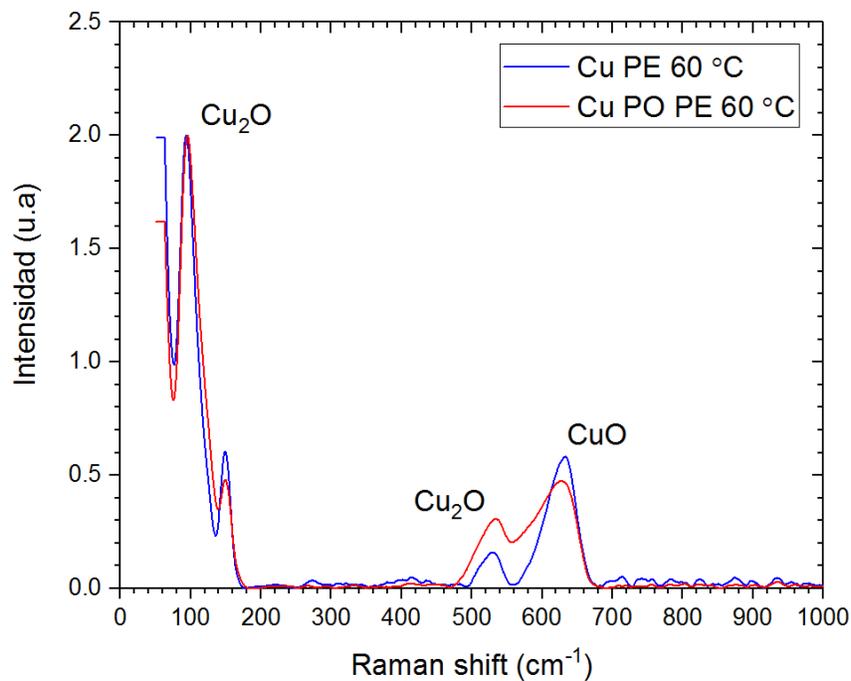


Fig.59 Imagen del Espectro Raman de las muestras de cobre y cobre pre-oxidado después de las pruebas electroquímicas en la solución de NaCl al 3.5% y 60°C.

El análisis comparativo de los diversos espectros indica que el material pre-oxidado por plasma protege satisfactoriamente al material en comparación con el material base ya que el pico de Cu₂O (109 m⁻¹) no cambia y los picos de Cu₂O (150 m⁻¹, 520 m⁻¹) y CuO (625m⁻¹) cambian ligeramente [58,59,60,61].

Tabla.20 Picos característicos del espectro Raman de los óxidos formados en el cobre

Óxido (fórmula química)	Raman (cm ⁻¹)
Oxido cuproso (Cu ₂ O)	109 cm ⁻¹
	150 cm ⁻¹
	520 cm ⁻¹
Oxido cúprico (CuO)	625 cm ⁻¹

Capitulo V.- Conclusiones

Los resultados de microscopía electrónica de barrido para el material pre-oxidado muestran la irregularidad de la superficie (porosidad y formación filiforme de óxido superficial).

En el caso de microscopía Raman de las muestras del tratamiento de pre-oxidación por plasma, mostraron la formación del óxido cuproso y cúprico en la superficie del cobre.

A través de las curvas de polarización se visualiza que para el cobre puro los valores de la velocidad de corrosión incrementaron con el aumento de la temperatura de 20°C a 40°C subió un 3.36% y para 60°C se incrementó un 9.33% con respecto a 20°C, de forma similar en el material pre-oxidado, pero se observó una reducción de la velocidad de corrosión del material pre-oxidado con respecto al material base de aproximadamente un orden de magnitud (87% para 20°C y 60°C, mientras que un 49% para 40°C) y una disminución en la pendiente anódica en comparación al material base.

En el potencial de circuito abierto para el cobre desnudo muestra que los valores de OCP incrementaron conforme pasa el tiempo durante las primeras horas de la prueba para posteriormente tener una tendencia diferente la cual se mantiene de forma activa-pasiva para 20°C y 40°C, pero a 60°C pudimos examinar como los valores de OCP tienden a disminuir al final de la prueba.

Para el material pre-oxidado por plasma observamos como los valores de OCP caen a 20°C para posteriormente mantenerse constantes, pero para 40°C y 60 °C los valores de OCP tienden a incrementar durante las primeras horas de la prueba para después mantenerse constantes, esto sugiere que el óxido preformado no es libre de defectos superficiales, sin embargo, muestra una capacidad protectora debido a que se autósello o incremento el espesor del óxido protector.

Para el caso de resistencia a la polarización lineal, se notó que los valores de Rp para el material base a 20°C y 40°C que incrementan conforme pasa el tiempo de inmersión para después tener comportamiento fluctuante, solo a 60°C se mantuvieron estables lo valores de Rp. Para el caso del material pre-oxidado a 20°C podemos observar que la tendencia de los valores de Rp disminuye las primeras horas de la prueba y después se mantienen los valores de Rp constantes, para 40°C se

observa como decrecieron los valores de R_p hasta el final de la prueba y para 60°C se muestra como el valor de R_p incrementa conforme pasa el tiempo. Esto sugiere un incremento constante en el espesor del óxido preformado o un autosellado más eficiente de los defectos superficiales del óxido preformado. En general se puede observar que el comportamiento del cobre con tratamiento de pre-oxidación mostró un comportamiento más estable que el observado con el Cu sin tratamiento.

Para el caso de impedancia del material base, se pudo percatar como los valores de la impedancia incrementan al incrementar la temperatura de 20°C a 40°C, pero disminuye de forma abrupta para la condición de 60°C. Lo cual nos puede indicar que el material tiene una mayor resistencia a la transferencia de carga a 40°C mostrando un mejor comportamiento por parte del material a esa temperatura.

En el material pre-oxidado los valores de impedancia disminuyen de 20 a 40°C, pero a 60°C muestra los mismos valores que a 40°C. El material pre-oxidado muestra un comportamiento similar a 20°C y a 60°C muestra una mayor resistencia a la transferencia de carga en comparación con el material base.

Los estudios de microscopía electrónica de barrido muestran que el material base muestra disolución continua en las pruebas electroquímicas para 20°C, para 40°C se muestra la formación de óxido continuo y homogéneo, para 60°C se muestra el crecimiento de nodos debido a un ataque de corrosión localizada debido a la presencia de defectos superficiales.

Para el material pre-oxidado después de las pruebas electroquímicas, muestra que a 20°C se formó microporocidad en el óxido preformado la cual permitió penetrar al electrolito permitiendo disolución continua, para 40°C tiene un comportamiento similar, pero con mayor cobertura a formación de óxido reprecipitado y un incremento de la disolución metálica, para el material a 60°C se mostró una capa de óxido de estructura poliédrica adherida a la superficie y sobre el resto del óxido preformado.

Los estudios complementarios de Raman muestran que el tratamiento protege satisfactoriamente el material, solo se observó un ligero cambio en el pico de CuO (625m^{-1}) después de las pruebas electroquímicas.

Bibliografías

1. Serope Kalpakjian, Steven R. Schmid (2015). Manufactura, ingeniería y tecnología Volumen 1, Paginas 576, 7ed.
2. Zaklina Z., Tasic. Marija B., Petrovic Mihajlovic, Milan B. Radovanovic, Milan M. Antonijevic (2019). New Tends in corrosion protection of cooper. Chemical Papers. Vol.73 No.12, Pages 2103-2132. DOI:10.1007/s11696-019-00774-1
3. I.Q. Mara Isabel Franco Tronco (2017). Estudio electroquímico de las interacciones formadas por el extracto activo de hojas de Morinda citrifolia en la inhibición de la corrosión del acero estructural, Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencia de los Materiales, UARMex.
4. Evert D.D. Durning (1997). Corrosión Atlas third Expanded and revised edition Compiled by Editorial EL SERVIER.
5. Ing. Virginia Lidia Gómez Chacón (2016). Eficiencia de un inhibidor verde extraído de cascara de manzana mediante el sistema soxhlet en la corrosión del acero 1018 en medio acido. Tesis para obtener el grado de maestría en ciencias y tecnología ambiental. CIMAV.
6. Marcelo Vázquez (2018). La corrosión El peor villano cuando dominan los metales. Editorial EUDEM.
7. Fundamentos de Ciencia de Materiales, Cap.12, Universidad Politécnica de Valencia.
8. Jan W. Gooch, John K. Daher (2007). Electromagnetic Shuelding and Corrosion Protection for Aerospace Vehicles. Editorial Springer.
9. S. K. Dhawan, Hema Bhandari, Gazala Ruhi, Brij Mohan Singh Bisht and Pradeep Sambyal (2020). Corrosion Preventive Materials and Corrosion Testing. Editorial CRC Press Taylor and Fancis Group.
10. Brenda J. Little and Jason S. Lee (2007). Microbiologically Influenced Corrosion. editorial WILEY.
11. Reza Javaherdashti (2008). Microbiologically Influenced Corrosion. editorial Springer.
12. David García Sanoguera (2015). Fundamentos de Ciencias de los Materiales, Facultad de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia.
13. Bautista, A., Garcés, P., González, J. A., & Morcillo, M. (1996). Corrosión filiforme del aluminio lacado. Revista De Metalurgia, 32(5), 329–333. DOI:10.3989/revmetalm.1996.v32.i5.899
14. George L. Lai (2008). High Temperature Corrosion and Materials Applications. editorial ASM.
15. Jose Alberto Salazar-Jimenez (2015). Introduction to Corrosion Phenomena: Types, Influencing Factors and Control for Material's Protection. Tecnologia en Marcha Vol. 28 N.3.
16. Denny A. Jones (1995). Principles and Prevention of Corrosion second edition. Editorial Prentice Hall.

17. Philip A. Schweitzer, P.E. 2003. *Metellic Materials Physical, Mechanical and Corrosion Properties*.
18. Daniela Rojas Seguel, Ronald Monsalve Helfant (2017). *Comision Chilena del Cobre, Direccion de Estudios y Politicas Publicas*.
19. James Gray (2013). *Corrosion Coupons and Weight Loss Analysis, Metal Samples Company*.
20. West Gonshohocken, PA, USA, (1999). *American Society for Testing and Materials "ASTM Report G5-94: Test Method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements"*.
21. Rafael Medina García (2008). *Implantación iónica por plasma en titanio y aceros inoxidable usados en prótesis e instrumentales médicos, tesis de grado Maestría en ciencia de los materiales. Universidad Autónoma del Estado de México*.
22. Juan Mendoza Flores, Ruben Duran Romero, Juan Genesca Llongueras. *Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión. Facultad de Quimica UNAM, Instituto Mexicano del Petroleo*.
23. Kavier Avila, Joan Genesca (1995). *Más allá de la herrumbre II Lucha contra la corrosión. Editorial Fondo de Cultura Económica. ISBN 968-16-3153-6*.
24. Donald R. Askeland (2012). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales. 6ed editorial CENGAGE Learning*.
25. Vicente Capote Luna (2011). *Tratamientos termoquímicos, Revista de temas para la educación. Paginas 1-10. ISSN:1989-4023*.
26. Hassein Aghajani and Sahnad Behrangi (2017). *Plasma Nitriding of Steels. editorial Springer*.
27. Zhing XU and Frank F. Xiong (2017). *Plasma Surface Metallurgy. editorial Springer*.
28. Veronica Vicuña Hernandez (2008). *Análisis espectroscópico y caracterización de un plasma por resplandor. tesis para obtener el grado de Físico UNAM*.
29. Laila Kazimierski Cristian Ferreyra (2011). *Descarga Glow, Universidad de Buenos Aires*.
30. Echlin P. (2009) *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer, New York*.
31. Goldstein J.I., Newbury D.E., Joy D.C., Lyman C.E., Echlin P., E.Lifshin, Sawyer L., Michael J. (2018). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Fourth Edition. Editorial Springer*.
32. Ipohorski M., Bozzano P.B., Versaci R.A. (2008). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Editorial Springer, Third Edition*.
33. *Microscopía Electrónica de Barrido. Instituto Sabato UNSAM-CNEA, IS/A-78/08, Buenos Aires, Argentina*.
34. Jesus Alberto Hernandez Mendez (2018). *Nanotecnología, Espectroscopia Raman editorial EAE*.
35. Marek Prochazka (2017). *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Editorial Springer*.
36. M. Aslan, O. Comakli, M. Yazici, A. F. Yetim, O. Bayrak and A. Celik (2017). *The effect of plasma oxidation and nitridation on corrosion behavior of CoCrMo alloy in SBF solution*.

- World Scientific. Vol.25, No.08, Pages 24-44. DOI:10.1142/S0218625X19500240
37. Vargas IT, Fischer DA, Alsina MA, Pavissich JP, Pasten PA, Pizzaro GE. (2017). Copper corrosion and biocorrosion events in premise plumbing. *Materials MDPI*. Vol.10, No.9, Pages 1036-1066. DOI:10.3390/ma10091036
 38. Bochuan Tan, Bin Xiang, Shengtao Zhang, Yujie Qiang, Lihui Xu, Shinjin Chen, Jiahong He (2021). Hojas de papaya extracto como un Nuevo inhibidor de la corrosion ecologica para Cu en el medio H₂SO₄. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 582, No.2, Pages 918-931. DOI:10.1016/j.jcis.2020.08.093
 39. N. Velazquez-Torres, H. Martínez, J. Porcayo-Calderon, E. Vazquez-Velez, JG Gonzalez-Rodriguez & L. Martinez-Gomez (2017). Use of an amide-type corrosion inhibitor synthesized from the coffee bagasse oil on the corrosion of Cu in NaCl, *Green Chemistry* Vol.11, No.1, Pages 1-11. DOI: 10.1080/17518253.2017.1404645
 40. Bochuan Tan, Bin Xiang, Shengtao Zhang, Yujie Qiang, Lihui Xu, Shijin Chen, Jiahong He (2021). *Jorunal of Colloid and Interface Science*. Vol. 582, No.2, Pages 918-931. DOI:10.1016/j.jcis.2020.08.093
 41. Huan Wei, Li-feng Hou, Yan-chao Cui, Ying-hui Wei, Effect of Ti content on corrosion behavior of Cu-Ti alloys in 3.5% NaCl solution (2018). *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. Vol.28, No.4, Pages 669-675. DOI: 10.1016/S1003-6326(18)64699-0.
 42. Alireza Hojabri, Fatemeh Hajakbrai, Nasrin Soltanpoor, Maryam Sadat Hedayati. June 2014. Annealing temperature effect on the properties of untreated and treated cooper film with oxygen plasma. *Journal of Theoretical and Applied Physics*. Vol.8, No.2, Pages 131-137. DOI:10.1007/s40094-014-0132-x
 43. O. Xosocotla, H. Martinez, B. Campillo (2021). Surface Modification of Polypropylene by Atmospheric Pressure Plasma. *Journal of Nuclear Physics, Material Sciences, Radiation and Applications*. Vol.8, No.2, Pages 97-104. DOI: 10.15415/jnp.2021.82011.
 44. Haibo Wu, Xiangyu Zhang, Xiaojing He, Meng Li, Xiaobo Huang, Ruiqiang Hang, Bin Tang (2014). Wear and corrosion resistance of antibacterial Ti-Cu-N coatings on titanium implants. *Applied Surface Science*. Vol.317, No.309, Pages 614-621. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.08.163.
 45. H. Hoche, H. Scheerer, D. Probst, E. Broszeit, C. Berger (2003). Development of a plasma surface treatment for magnesium alloys to ensure sufficient wear and corrosion resistance. *Surface and Caoting Technology*. Vol. 174-175, Pages 1018-1023. DOI:10.1016/S0257-8972(03)00634-0.
 46. F. Fracassi, R. d'Agostino, F. Palumbo, E. Angelini, S. Grassini, F. Rosalbino(2003). Appl ication of plasma deposited organosilicon thin films for the corrosion protection of metals. *Surface and Caoting Technology*. Vol.174-175, Pages 107-111. DOI:10.1016/S0257-8972(03)00422-5.
 47. N.W. Farro, L. Veleva, P. Aguilar (2009) Copper Marine Corrosion: I. Corrosion Rates in Atmospheric and Seawater Environments of Peruvian Port. *The Open Corrosion Journal*. Vol.2, Pages 130-138. DOI:10.2174/1876503300902010130.
 48. L. Núñez, E. Reguera, F. Corvo, E. González, C. Vázquez (2005). Corrosion of copper in seawater and its aerosols in a tropical island. *Corrosion Science*. Vol.47 461–484. DOI:10.1016/j.corsci.2004.05.015.
 49. G. Kear, B.D. Barker, F.F. Walsh (2004). Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media-a critical review. *Corrosion Science*. Vol.46, Pages 109-135. DOI:10.1016/S0010-938X(02)00257-3

50. Marija B, Petrović Mihajlović, Milan B, Radovanović, Žaklina Z. Tasić, Milan M. Antonijević (2017). Imidazole based compounds as copper corrosion inhibitors in seawater, *Journal of Molecular Liquids*. Vol.225, Pages 127-136. DOI:10.1016/j.molliq.2016.11.038.
51. Žaklina Z, Tasić, Marija B, Petrović Mihajlović, Milan B. Radovanović, Ana T. Simonović, Milan M. Antonijević (2017). Cephadrine as corrosion inhibitor for copper in 0.9% NaCl solution. *Journal of Molecular Structure*. Vol.1159, Pages 46-54. DOI:10.1016/j.molstruc.2018.01.031
52. Žaklina Z, Tasić, Marija B, Petrović Mihajlović, Milan B. Radovanović, Milan M. Antonijević (2018) Electrochemical investigations of copper corrosion inhibition by azithromycin in 0.9% NaCl. *Journal Molecular Liquids*. Vol.265, Pages 687-692. DOI:10.1016/j.molliq.2018.03.116
53. E.M. Sherif and Su-Moon Park (2005). Inhibition of Copper Corrosion in 3.0% NaCl Solution by N-Phenyl-1,4-phenylenediamine. *Journal of The Electrochemical Society*. Vol.152, Pages 428-433. DOI: 10.1149/1.2018254
54. N. Benzbiria, S. Echihi, M.E. Belghiti, A. Thoume, A. Elmakssoudi, A. Zarrouk, M.Zertoubi, M. Azzi (2020). Novel synthesized by benzodiazepine as efficient corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solution. *Materials Today: Proceedings*. Vol.37, No.3 Pages 3932-3939. DOI:10.1016/j.matpr.2020.09.030
55. Shiqian Cheng, Dung Zhang (2018). Study of corrosion behavior of copper in 3.5wt % NaCl solution containing extracellular polymeric substances of an aerotolerant sulphate-reducing bacteria. *Corrosion Science*. Vol.136, Pages 275-284. DOI:10.1016/j.corsci.2018.03.017
56. K. Rahmouni, M. Keddou, A. Srihiri, H. Takenouti (2005). Corrosion of copper in 3% NaCl solution polluted by sulphide ions. *Corrosion Science*. Vol.47, No.12, Pages 3249-3266. DOI:10.1016/j.corsci.2005.06.017
57. Helma Sadat Bahari and Hadi Savaloni (2019). Surface analysis of Cu coated with ALD Al₂O₃ and its corrosion protection enhancement in NaCl solutions: EIS and polarization. *Materials Research Express*. Vol.6, No.8, 55-101. DOI:10.1088/2053-1591/ab1abd
58. Percy J., Sephra, P., Baraneedharan, M. Sivakumar, T. Daniel Thangadurai & K. Nehru (2018). CuO/SiO₂ modified amine functionalized reduced graphene oxide with enhanced photocatalytic and electrochemical properties. *SN Applied Sciences*. Vol.1 Pages 24-38. DOI:10.1007/s42452-018-0074-z
59. Sourav Ghosh, Sukanya Kundu & Milan Kanti Naskar (2021). Mesoporous CuO nanostructures for low-temperature CO oxidation. *Bulletin of Materials Science*. Vol. 44, No.189, Pages 189-197. DOI:10.1007/s12034-021-02475-6
60. Lung Chieh Chen, Cheng Chiang Chen, Kai Chieh Liang, Sheng Hsiung Chang, Zhing Liang Tseng, Shih Chieh Yeh, Chin Ti Chen, Wen Ti and Chun Guey Wu (2016). Nanostructured CuO-Cu₂O Complex Thin Film for Application in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells. *Nanoscale Research Letters*. Vol.11, No.402, Pages 32-39. DOI:10.1186/s11671-016-1621-4
61. H. Solache-Carranco, G. Juarez-Diaz, J. Martinez-Juarez y R. Peña-Sierra (2009) Estudio de la cristalización de Cu₂O y su caracterización por difracción de rayos X, espectroscopia Raman y fotoluminiscencia. *Revista Mexicana de Física*. Vol.55 No.5, Pages 393-398. ISSN 0035-001X